

การพัฒนาหมึกพิมพ์เฟอร์โรอิเล็กทริกโดยเทคนิคการพิมพ์สกรีน



นางสาวอุษา แก้ววันเพ็ญ

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-4373-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DEVELOPMENT OF FERROELECTRIC PASTE BY  
SCREEN PRINTING TECHNIQUE



Miss Usa Kaeowanpen

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Ceramic Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2003

ISBN 974-17-4373-4

Thesis Title      DEVELOPMENT OF FERROELECTRIC PASTE BY SCREEN  
PRINTING TECHNIQUE

By                      Miss Usa Kaeowanpen


Field of Study      Ceramic Technology

Thesis Advisor      Associate Professor Supatra Jinawath, Ph.D.


Thesis Co-advisor Pavadee Aungkavattana, Ph.D.

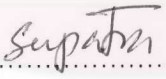
---


Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree


  
..... Dean of Faculty of Science  
(Professor Piamsak Menasveta , Ph.D.)


#### THESIS COMMITTEE

  
..... Chairman  
(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit)

  
..... Thesis Advisor  
(Associate Professor Supatra Jinawath, Ph.D.)

  
..... Thesis Co-advisor  
(Pavadee Aungkavattana, Ph.D.)

  
..... Member  
(Professor Shigetaka Wada, Ph.D.)

  
..... Member  
(Sirthan Jiemsirilers, Ph.D.)

อุษา แก้ววันเพ็ญ : การพัฒนาหมึกพิมพ์เฟอร์โรอิเล็กทริกโดยเทคนิคการพิมพ์  
 สกรีน. (DEVELOPMENT OF FERROELECTRIC PASTE BY SCREEN  
 PRINTING TECHNIQUE) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร.สุพัตรา จินาวัดณ์, อ. ที่ปรึกษา  
 ร่วม : ดร.ภาวดี อังค์วัฒนะ, 89 หน้า. ISBN 974-17-4373-4.

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาและพัฒนาสูตรหมึกพิมพ์เฟอร์โรอิเล็กทริกโดยใช้เทคนิคการพิมพ์  
 สกรีนในการขึ้นรูปฟิล์มหนา โดยมีการนำแผ่นเหล็กสแตนเลสมาใช้เป็นแผ่นรองแทนอะลูมินาและ  
 ซิลิกอน เนื่องจากราคาไม่สูงมากและหาได้ง่ายกว่า สำหรับวัตถุประสงค์ของงานวิจัยประกอบด้วย  
 การเตรียมหมึกพิมพ์ให้มีความสามารถสกรีนยึดติดกับแผ่นเหล็กสแตนเลสได้ดี การศึกษาผล  
 กระทบของการเติมฟritและสารช่วยกระจายตัวฟอสเฟตเอสเทอร์ที่มีต่อฟิล์มหนา ศึกษาอุณหภูมิ  
 และเวลาในการเผาผนึกที่เหมาะสมและตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของฟิล์มหนา จากการ  
 ทดลองพบว่าหมึกพิมพ์ที่เหมาะสมสำหรับการพิมพ์สกรีนได้แก่ หมึกพิมพ์สูตร UPB8EF1 โดย  
 พิจารณาจากความสามารถในการพิมพ์สกรีนได้ดี ลักษณะฟิล์มหนาหลังเผาผนึกที่อุณหภูมิ  
 750°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงและสมบัติทางไฟฟ้า สูตรหมึกพิมพ์ดังกล่าวประกอบด้วย ผงเซรามิก  
 ACL 4055 ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 1.46  $\mu\text{m}$  ฟrit สารละลายเทอไพนอล สารช่วยประสานเอทิล  
 เซลลูโลสและสารช่วยกระจายตัวฟอสเฟตเอสเทอร์ สำหรับการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์ม  
 หนาดังกล่าวที่ความถี่ 1 kHz พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกโดยเฉลี่ยเท่ากับ 350 และค่าสูญเสียทาง  
 ไดอิเล็กทริกโดยเฉลี่ยเท่ากับ 0.15 ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่วัดได้จากการศึกษานี้เป็นค่าที่ค่อนข้าง  
 สูงเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมาซึ่งมีค่าประมาณ 110 อย่างไรก็ตามฟิล์มหนาที่เตรียมได้  
 พบว่าเกิดเฟสของสารประกอบที่ไม่ต้องการขึ้นในเนื้อฟิล์มหนาและเกิดชั้นบาง ๆ ของสารประกอบ  
 ออกไซด์อยู่ระหว่างชั้นของฟิล์มหนาและแผ่นรองสแตนเลส ซึ่งสันนิษฐานว่าเป็นผลทำให้ฟิล์มหนา  
 ดังกล่าวมีค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกค่อนข้างสูง

ภาควิชาวัสดุศาสตร์  
 สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก  
 ปีการศึกษา 2546

ลายมือชื่อนิสิต ..... *Uv. Kras* .....  
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ..... *Supatra* .....  
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ..... *[Signature]* .....

## 4472511723 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEY WORD : FERROELECTRIC/ PASTE/ SCREEN PRINTING/ THICK FILM/  
FRIT/ ELECTRICAL PROPERTIES

USA KAEOWANPEN : DEVELOPMENT OF FERROELECTRIC PASTE BY  
SCREEN PRINTING TECHNIQUE. THESIS ADVISOR : ASSOCIATE  
PROFESSOR SUPATRA JINAWATH, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR :  
PAVADEE AUNGKAVATTANA, Ph.D. 89 pp. ISBN 974-17-4373-4.

In this research, ferroelectric paste formulations and fabrication into thick film by screen printing technique are studied. A stainless steel sheet is used as substrate to replace silicon and alumina because it is inexpensive and easily to find. The scope of this study is ferroelectric paste preparation, frit and phosphate ester effects, optimization of sintering temperature, and physical characterization of the film. From this experiment, the UPB8EF1 is the optimized ferroelectric paste formula considering its printability, physical appearance after firing at 750°C for 1 hour, and electrical properties. This formula is composed of ACL 4055 powder with the average particle size of 1.46  $\mu\text{m}$ , terpineol as a solvent, ethyl cellulose as a binder, phosphate ester as a dispersant, and frit as a sintering aid. The average dielectric constant of this thick film is about 350 and the average dissipation factor is about 0.15 at 1 kHz frequency. This dielectric constant is rather high compared to a previous research ( $K=110$ ); however, the dissipation factor is considered rather high due to the second phase and oxide layer occurred between the substrate and the thick film.

Department Materials Science  
Field of Study Ceramic Technology  
Academic year 2003

Student's signature ..... *Us Kaeo* .....  
Advisor's signature ..... *Supatra* .....  
Co-advisor's signature ..... *Pa* .....  
.....

## Acknowledgements

I would like to express my sincere gratitude to my advisor, Associate Professor Dr. Supatra Jinawath, for her kind guidance, encouragement, and helps through this course of study. Also, I wish to express my deepest appreciation to my co-advisor, Dr. Pavadee Aungkavattana, for her advice, encouragement, suggestions, and support given throughout this research.

I would like to thank my thesis committees, Assoc. Prof. Saowaroj Chuayjuljit, Prof. Dr. Shigetaka Wada, and Dr. Sirithan Jiemsirilers, for their times to review this thesis and their valuable comments. I also wish to thank the National Metal and Materials Technology Center (MTEC) for providing all the chemicals, laboratory facilities and characterization techniques for the entire study.

I wish to thank the staff of the National Metal and Materials Technology Center, especially Mr. Sombat Patakham, Mr. Bundit Putasang, Mr. Suparoek Henpraserttae, Miss Warunee Borwornkiatkaew, and Miss Hataithip Mahaudom for their technical assistances.

Furthermore, my thanks are also extended to my friends at the Department of Materials Science and the National Metal and Materials Technology Center, especially Miss Weenusarin Intiya, Miss Piyaporn Chaiyapak, and Miss Kannigar Dateraksa, for their friendship and supports.

Finally, I would like to express my sincere gratitude to my parents, for their unconditional love, encouragement, and understanding. Last but not least, I am deeply grateful to my sister for her encouragement and always being there for me throughout this study.

# Contents

|  | Page |
|--|------|
| Abstract (Thai) .....  | iv   |
| Abstract (English) .....   | v    |
| Acknowledgements .....   | vi   |
| Contents .....   | vii  |
| List of tables .....   | x    |
| List of figures .....  | xi   |
| Chapter 1 Introduction .....   | 1    |
| Chapter 2 Literature review .....  | 3    |
| 2.1 Basics of ferroelectrics .....   | 3    |
| 2.1.1 Introduction .....   | 3    |
| 2.1.2 Ferroelectricity and related properties (piezoelectricity and<br>dielectric) ..... | 3    |
| 2.1.2.1 Ferroelectricity .....   | 3    |
| 2.1.2.2 Piezoelectricity .....   | 6    |
| 2.1.2.3 Dielectric properties .....  | 8    |
| 2.1.3 Ferroelectric materials .....  | 9    |
| 2.1.3.1 Barium titanate .....  | 10   |
| 2.1.3.2 Lead titanate .....  | 11   |
| 2.1.3.3 Lead zirconate titanate .....  | 11   |
| 2.1.3.4 Relaxor ferroelectrics .....   | 13   |
| 2.1.4 Applications of ferroelectric materials .....                                      | 13   |
| 2.2 Screen printing technique for thick film technology .....                            | 14   |
| 2.2.1 Introduction .....   | 14   |
| 2.2.2 Principles .....   | 15   |
| 2.2.2.1 Screen .....   | 15   |
| 2.2.2.2 Squeegee .....   | 16   |
| 2.2.2.3 Paste .....  | 17   |
| 2.2.2.4 Substrate .....  | 20   |

## Contents (continued)

|  | Page      |
|--|-----------|
| 2.2.3 Screen printing parameter .....                                | 21        |
| 2.2.3.1 Snap off .....   | 21        |
| 2.2.3.2 Attack angle .....   | 22        |
| 2.2.3.3 Squeegee pressure .....                                      | 22        |
| 2.2.3.4 Squeegee speed .....   | 23        |
| 2.2.3.5 Squeegee hardness .....                                      | 23        |
| 2.2.3.6 Downstop .....   | 23        |
| 2.3 The previous researches .....                                    | 24        |
| <b>Chapter 3 Experimental work</b> .....                             | <b>28</b> |
| 3.1 Pb-based ferroelectric powder comminution .....                  | 28        |
| 3.2 Pb-based ferroelectric powder characterization .....             | 28        |
| 3.3 Pb-based ferroelectric paste .....                               | 29        |
| 3.3.1 Materials .....  | 29        |
| 3.3.2 Frit preparation .....   | 29        |
| 3.3.3 Organic vehicle preparation .....                              | 32        |
| 3.3.4 Ferroelectric paste preparation .....                          | 33        |
| 3.4 Ferroelectric thick film preparation by screen printing .....    | 34        |
| 3.5 Drying and firing condition .....                                | 35        |
| 3.6 Pb-based ferroelectric thick film characterization .....         | 35        |
| 3.6.1 Phase characterization .....                                   | 35        |
| 3.6.2 Microstructure characterization .....                          | 36        |
| 3.6.3 Electrical measurement .....                                   | 36        |
| 3.6.3.1 Thickness measurement .....                                  | 36        |
| 3.6.3.2 Dielectric constant and dissipation factor measurement ..... | 37        |
| 3.6.4 Surface roughness .....  | 38        |
| <b>Chapter 4 Results and discussion</b> .....                        | <b>39</b> |
| 4.1 Characterization of Pb-based ferroelectric powders .....         | 39        |
| 4.1.1 Particle size and particle size distribution .....             | 39        |
| 4.1.2 X-ray diffraction and SEM study .....                          | 40        |



## Contents (continued)

|  | Page |
|--|------|
| 4.2 Characterization of stainless steel substrates .....   | 43   |
| 4.3 Characterization of Pb-based ferroelectric thick films .....   | 44   |
| 4.3.1 Effect of Pb-based ferroelectric particle size and particle size<br>distribution on paste compositions ..... | 45   |
| 4.3.2 Effect of Pb-based ferroelectric particle size on electrical properties .....                                | 47   |
| 4.3.2.1 ACL 4040 ferroelectric thick films .....   | 47   |
| 4.3.2.2 ACL 4055 ferroelectric thick films .....   | 52   |
| 4.3.3 Effect of ethyl cellulose on paste compositions .....  | 57   |
| 4.3.4 Effect of phosphate ester and frit on ferroelectric thick films .....  | 58   |
| 4.3.5 Effect of sintering temperature on ferroelectric thick films .....   | 63   |
| Chapter 5 Conclusions .....  | 72   |
| Chapter 6 Future work .....  | 73   |
| References .....   | 74   |
| Appendices .....   | 77   |
| Appendix A .....   | 78   |
| Appendix B .....   | 84   |
| Biography .....  | 89   |

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## List of tables

|  | Page |
|--|------|
| Table 2.1 The 32 crystal point groups.....   | 5    |
| Table 3.1 Materials using in ferroelectric paste formulas .....  | 30   |
| Table 4.1 Particle size and particle size distribution of Pb-based ferroelectric powders<br>before and after milling ..... | 39   |
| Table 4.2 Main Pb-based ferroelectric paste formulas in this study .....   | 44   |
| Table 4.3 Optimum quantity of Pb-based ferroelectric powders in paste<br>compositions .....                                | 46   |
| Table 4.4 Organic vehicle compositions .....   | 57   |
| Table 4.5 Optimum organic vehicles in paste compositions .....   | 58   |



ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## List of figures

|   | Page |
|---|------|
| Fig. 2.1 Interrelationship of piezoelectric and subgroups on the basis of symmetry.....   | 4    |
| Fig. 2.2 A typical ferroelectric hysteresis loop .....  | 6    |
| Fig. 2.3 (a) piezoelectric material, (b) An electric field induces dimensional expansion, (c) Reverse polarity causes a corresponding contraction .....           | 8    |
| Fig. 2.4 The PZT crystal structure above Curie temperature .....  | 11   |
| Fig. 2.5 The sub-solid phase diagram of PZT ceramics .....  | 12   |
| Fig. 2.6 The basic screen print process .....   | 16   |
| Fig. 2.7 Squeegee shapes .....  | 17   |
| Fig. 2.8 Responses of fluid to shear.....   | 18   |
| Fig. 2.9 Thermal events in the thick-film firing process .....  | 20   |
| Fig. 2.10 Concentration profiles showing dissolution of $Al_2O_3$ in resistor and diffusion of PbO in substrate .....   | 21   |
| Fig. 2.11 Typical snap off distance .....   | 22   |
| Fig. 2.12 Three common attack angles (control transfer mechanism) .....   | 23   |
| Fig. 3.1 Flow diagram of frit preparation for ferroelectric paste formulas .....  | 31   |
| Fig. 3.2 Flow diagram of organic vehicle preparation .....  | 32   |
| Fig. 3.3 Flow diagram of Pb-based ferroelectric paste preparation .....   | 33   |
| Fig. 3.4 The home-made instrument for the paste-stirring machine .....  | 34   |
| Fig. 3.5 The Screen printing equipment .....  | 34   |
| Fig. 3.6 Firing condition for Pb-based ferroelectric thick films .....  | 35   |
| Fig. 3.7 The specimen for thickness measurement .....   | 37   |
| Fig. 4.1 XRD patterns of (a) ACL 4040 powder and (b) ACL 4050 powder.....   | 40   |
| Fig. 4.1 XRD patterns of (c) ACL 4055 powder .....  | 41   |
| Fig. 4.2 SEM micrographs of (a) ACL 4040, (b) ACL 4050, and (c) ACL 4055 powders .....  | 42   |
| Fig. 4.3 XRD patterns of stainless steel substrates before and after firing at $680^\circ C$ , $750^\circ C$ , $800^\circ C$ , and $850^\circ C$ for 1 hour ..... | 43   |
| Fig. 4.4 A defect of Pb-based ferroelectric thick films from too high viscosity pastes ...  | 45   |
| Fig. 4.5 Peeling after fired KPA and KPB thick films $750^\circ C$ for 1 hour (plane view) .....  | 47   |

## List of figures (continued)

|  | Page |
|--|------|
| Fig. 4.6 XRD patterns of APA, APB, and APC thick films screen-printed onto stainless steel substrates after firing at 750°C for 1 hour .....   | 48   |
| Fig. 4.7 Micrographs of the surface of (a) APA, (b) APB, and (c) APC thick films screen- printed onto stainless steel substrates after firing at 750°C for 1 hour .....  | 49   |
| Fig. 4.8 EDS spectroscopy of APB thick film: (a) matrix grains and (b) abnormally large grains (second phase) .....  | 50   |
| Fig. 4.9 Electrical properties of APA, APB, and APC thick films screen-printed onto stainless steel substrates after firing at 750°C for 1 hour; (a) dielectric constants and (b) dissipation factors .....        | 51   |
| Fig. 4.10 XRD patterns of UPA, UPB, UPC thick films screen-printed onto stainless steel substrates after firing at 750°C for 1 hour .....  | 52   |
| Fig. 4.11 SEM micrographs of (a-1,a-2) UPA, (b-1,b-2) UPB, and (c-1,c-2) UPC thick films screen-printed onto stainless steel substrates after firing at 750°C for 1 hour .....                                     | 53   |
| Fig. 4.12 SEM micrographs of UPC paste after firing at 750°C for 1 hour: (a) X5,000 and (b) X20,000 .....  | 54   |
| Fig. 4.13 EDS spectroscopy of the abnormal grain in the UPC thick film.....  | 54   |
| Fig. 4.14 Electrical properties of UPA, UPA1, UPB, and UPC thick films screen-printed onto stainless steel substrates after firing at 750°C for 1 hour; (a) dielectric constants and (b) dissipation factors ..... | 56   |
| Fig. 4.15 XRD patterns of UPB8E and UPB8F thick films screen-printed onto stainless steel substrates after firing at 750°C for 1 hour .....  | 59   |
| Fig. 4.16 SEM micrographs of the surface of (a) UPB8 and (b) UPB8E thick films screen-printed onto stainless steel substrates after firing at 750°C for 1 hour .....   | 60   |
| Fig. 4.17 SEM micrographs of the surface of (a) UPB8, (b) UPB8E, and (c) UPB8F thick films screen- printed onto stainless steel substrates after firing at 750°C for 1 hour .....                                  | 60   |

## List of figures (continued)

|   | Page |
|---|------|
| Fig. 4.18 Electrical properties of UPB8, UPB8E, and UPB8F thick films screen-printed onto stainless steel substrates after firing at 750°C for 1 hour; (a) dielectric constants and (b) dissipation factors .....           | 62   |
| Fig. 4.19 XRD patterns of UPB8EF1 thick films screen-printed onto stainless steel substrates after firing at 680°C, 750°C, 800°C, and 850°C for 1 hour .....  | 63   |
| Fig. 4.20 SEM micrographs of the surface of UPB8EF1 thick films screen-printed onto stainless steel substrates after firing at (a) 680°C, (b) 750°C, (c) 800°C, and (d) 850°C for 1 hour .....                              | 64   |
| Fig. 4.21 SEM micrographs of the surface of UPB8EF1 thick films screen-printed onto stainless steel substrates after firing at 850°C for 1 hour .....   | 65   |
| Fig. 4.22 SEM micrographs of UPB8EF1 paste after firing at 750°C and 800°C for 1 hour; (a-1) 750°C, x5,000, (a-2) 750°C, x20,000, (b-1) 800°C, x5,000, and (b-2) 800°C, x20,000 .....                                       | 66   |
| Fig. 4.23 EDS spectroscopy of UPB8EF1 thick film after firing at 800°C for 1 hour: (a) matrix grain and (b) abnormal grain (rod shape) .....  | 67   |
| Fig. 4.24 Electrical properties of UPB8EF1 thick films screen-printed onto stainless steel substrates after firing at 680°C, 750°C, 800°C, and 850°C for 1 hour; (a) dielectric constants and (b) dissipation factors ..... | 68   |
| Fig. 4.25 SEM micrographs of the cross-sectioned of UPB8EF1 thick film screen-printed onto stainless steel substrates after firing at 750°C for 1 hour .....  | 69   |
| Fig. 4.26 EDS spectroscopy of the cross-sectioned of UPB8EF1 after firing at 750°C for 1 h (Fig. 4.25): (a) UPB8EF1 thick film and (b) interfacial layer (oxide layer) .....  | 70   |
| Fig. 4.26 EDS spectroscopy of the cross-sectioned of UPB8EF1 after firing at 750°C for 1 h (Fig. 4.25): (c) stainless steel substrate .....   | 71   |