

알루미나 기판에 스크린 프린팅된 $\text{Ag}(\text{Ta,Nb})\text{O}_3$ 후막의 유전특성 및 초고주파 특성에 대한 연구

이규탁¹, 고중혁^{1,a}

¹ 광운대학교 전자재료공학과

An Investigation on the Dielectric and Microwave Properties of $\text{Ag}(\text{Ta,Nb})\text{O}_3$ Thick Films on the Alumina Substrates

Ku-Tak Lee¹ and Jung-Hyuk Koh^{1,a}

¹ Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received September 15, 2011; Revised September 23, 2011; Accepted September 27, 2011)

Abstract: Perovskite niobates and tantalates have been placed on a short list of functional materials for future technologies. This article was investigated ferroelectric materials $\text{Ag}(\text{Ta,Nb})\text{O}_3$ thick film. In this study, we have fabricated the $\text{Ag}(\text{Ta,Nb})\text{O}_3$ thick film on the Al_2O_3 substrates by screen printing method. The $\text{Ag}(\text{Ta,Nb})\text{O}_3$ thick film were fabricated by the mixed oxide method. The sintering temperature and time were 1,150°C, 2 hr. The electrical properties of $\text{Ag}(\text{Ta,Nb})\text{O}_3$ thick film were investigated at 30~100°C.

Keywords: $\text{Ag}(\text{Ta,Nb})\text{O}_3$, Thick films, XRD, NTCR

1. 서 론

최근 무선통신기술의 급속한 발전으로 마이크로파 대역의 주파수 이용이 급격히 증가되고 있으며, 통신용 전자 부품으로 사용되는 유전체 세라믹스의 저격화, 소형화, 고 기능화의 요구가 증대되고 있다. 이러한 경향은 저장매체의 개발을 촉진시킬 뿐만 아니라, 동시에 많은 정보를 전달할 수 있는 고주파대역을 이용하는 소자에 대한 연구를 활성화시켰다. 이러한 시스템에서 사용되는 기기에 유전체 재료를 이용한 공진기의 응용이 증가되고 있는데 유전체 공진기는 소형이면서 높은 신뢰도로 마이크로파 집적회로에 장치하기 쉽다는 장점이 있다. 이러한 고주파 수동소자를 제작하는 데는 $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ (BST), $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (BZT) 등과 같은 상온에서 상유전 특성을 보이는 강유전체

물질이 많이 사용된다. 강유전체로 상온에서 상유전성 특성을 보이는 물질을 사용하는 이유는 상유전체 물질보다 비교적 높은 유전율을 보이기 때문으로, ATN 물질도 상온에서 상유전성 특성을 보이기 때문에 초고주파 대역에서 우수한 특성을 보일 것으로 사료된다. 일반적으로 벌크 세라믹은 크기와 두께가 너무 크고 손실이 커 고주파 수동소자를 제작할 때 적합하지 않다. 따라서 이러한 고주파 소자에 응용하기 위해서 thick film과 thin film capacitor에 대한 연구가 많이 이루어 졌다. 특히, 후막은 박막에 비하여 비교적 낮은 비용 (lower processing cost), 빠른 공정 (fast processing) 때문에 집중적으로 연구되고 있다 [1,2]. 초고주파 수동소자에 적용하기 위해서 많이 연구되는 BST는 높은 유전율과 낮은 손실값을 갖는 물질로써 주로 사용되었으나, BST는 고주파 수동소자로써 사용하는데 있어 온도에 따라 유전특성이 변화하는 등 몇 가지 문제점이 있다 [3]. 따라서 본 연구

a. Corresponding author: jhkoh@kw.ac.kr

에서는 고주파 대역에서 우수한 특성을 갖으며, 고주파 수동 소자로써 사용하기에 적합한 $\text{Ag}(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$ thick film의 유전적인 특성 및 고주파 특성을 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

각 시료는 기본 조성식 $\text{Ag}(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$ ($x=0.5$) (이하 ATN)에 따라 전자저울을 사용하여 편량하였으며, ATN분말을 만들기 위해서 99.9% 순도의 Ag_2O , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 의 분말을 원재료로 사용하였다. 에탄올과 혼합하여 습식 볼밀 공정을 24시간 동안 진행하였고 이 시료를 함수율을 3% 이내로 만들기 위해 120°C 의 micro-oven에서 24시간 동안 건조 후 전기로에 넣고 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 ATN 시료를 325 mesh로 분쇄한 후 MEK (methyl ethyl ketone)과 에탄올을 4:6으로 혼합한 용매와 분말을 4:6의 비율로 혼합하고 분산제를 분말의 1wt%의 무게로 첨가하여 24시간 동안 습식 볼밀 공정을 시행하였다. 그 뒤에 결합제를 분말의 6 wt%의 무게로 첨가하여 12시간, 가소제를 분말의 3 wt%의 무게로 첨가하여 다시 12시간의 습식 볼밀 공정을 시행하여 슬러리를 만들었다. 볼 밀링한 ATN 슬러리를 점성을 높이고 ATN 슬러리의 다공성을 줄이기 위하여 20분 정도 탈포 과정을 진행하였다. 적절히 점도가 향상된 ATN 슬러리를 manual screen printer를 이용하여 Al_2O_3 기판에 screen printing하였다. screen printing한 ATN thick film을 다시 전기로에 넣고 $1,150^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소결하였다. 소결한 기판에 IDC pattern 마스크를 부착한 후 squeeze를 이용하여 silver paste를 printing하였다. 완성된 ATN thick film을 약 2시간 동안 120°C 의 micro-oven에 넣어 annealing하였다. 제작한 ATN thick film의 두께를 측정하기 위하여 α -step을 이용하여 측정해본 결과 thick film의 두께는 약 6 μm 로 측정되었다. 먼저, ATN thick film의 구조적인 분석을 하기 위해 Rigaku x-ray diffractometer를 사용하여 XRD 분석과 FE-SEM을 이용하여 시편의 단면의 미세 구조를 분석하였다. 또한 ATN thick film의 유전적 특성을 측정하기 위해 HP 4284A precision LCR meter와 Cascade Rel 4500 Probe station를 사용하여 1 kHz부터 1 MHz까지 주파수에 따른 유전적 특성을 분석하였다. 또한 온도에 따른 인가전계에 따른 누설 전류

를 측정하기 위해 Keithley 6517A electrometer/high resistance meter를 사용하여 ATN thick film의 전기적인 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 $1,150^\circ\text{C}$ 에서 소결된 ATN thick film의 x-ray diffraction pattern을 나타낸 그래프이다. 그림 1에 보이는 것과 같이 기판인 산화알루미늄 기판 (Al_2O_3)과 ATN thick film peak을 제외하고 약간의 pyro phases가 발견되었다. $1,150^\circ\text{C}$ 에서 소결된 ATN thick film은 perovskite 구조를 가지는 것을 XRD 패턴으로 부터 확인하였다. 우리는 이 XRD 패턴으로 부터 ATN thick film의 격자상수를 계산해 내었다.

ATN thick film의 격자상수를 계산하기 위해서 Nelson-Riley extrapolation 함수를 사용하였다. 식은 다음과 같다.

$$\frac{C_{\cos\theta} - C_0}{C_0} = A \cdot \cos^2\theta \left(\frac{1}{\sin\theta} + \frac{1}{\theta} \right) \quad (1)$$

위 식으로부터 계산된 격자상수는 $a=b=3.927 \text{ \AA}$, $c=3.907 \text{ \AA}$ 이다 [4]. 이 계산된 격자상수를 통하여 우리는 이 ATN thick film pseudo-cubic 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

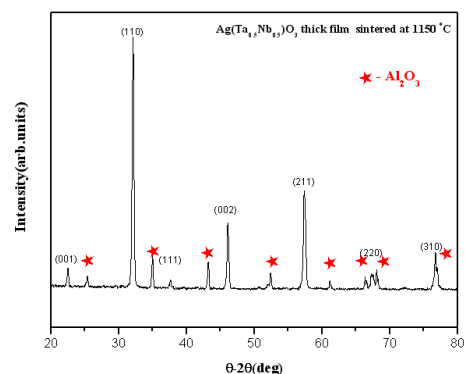


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of ATN thick film.

그림 2는 $1,150^\circ\text{C}$ 에서 소결된 ATN thick film의 온도에 따른 누설전류를 측정하기 위하여 Keithley 6517A electrometer/high resistance meter를 사용하여

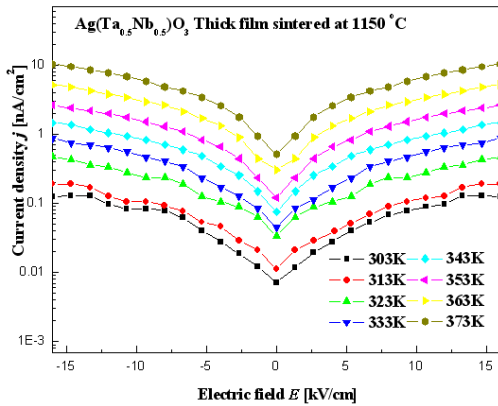


Fig. 2. The current-voltage characteristics of ATN thick film.

- 15 kV/cm부터 +15 kV/cm까지의 전계를 인가하였다. 또한 온도의 범위는 30~100°C의 범위에서 측정하였다. 누설전류를 측정할 때, 인가전압에 따른 transient current의 영향을 줄이기 위해서 각 바이어스를 인가한 후 10초의 시간 지연을 주었다. ATN thick film은 인가한 전계가 증가함에 따라 누설전류 역시 증가하는 NTCR (negative temperature coefficient of resistance) 특성을 보였다.

그림 3은 1,150°C에서 소결된 ATN thick film의 주파수에 따른 비유전율과 유전손실을 나타낸 그래프이다. ATN thick film의 주파수에 따른 유전적 특성을 분석하기 위해서 HP 4284A precision LCR meter를 사용하여 1 kHz부터 1 MHz까지 측정하였다. ATN thick film의 비유전율은 1 kHz부터 1 MHz까지 5% 감소하였다. 또한 ATN thick film의 유전율이 ATN ceramic [5]에 비해 상당히 낮은 것을 볼 수 있는데 이는 후막의 porous한 특성 때문에 ATN thick film 입자 내의 grain size가 줄어들어 비유전율이 ATN ceramic에 비해 감소한 것으로 사료된다. 또한 ATN thick film은 주파수가 증가할수록 비유전율이 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 ATN 내의 분극들이 교류전기장의 주파수에 대응하여 진동을 하게 되는데 주파수가 증가하게 되면 분극의 dipole들이 주파수의 변화를 따라가지 못하게 된다. 즉 비유전율이 감소하게 된다. 1 MHz에서 측정된 ATN thick film의 비유전율은 162이며, 유전 손실은 0.00417이다. 그림에서 보는 바와 같이 측정된 유전율은 175 (1 kHz)로 벌크 세라믹과 비교해서 비교적 낮은 값을 갖는데, 그 이유는 우선 측정방식이 상·하부 전극이 아닌 planner한

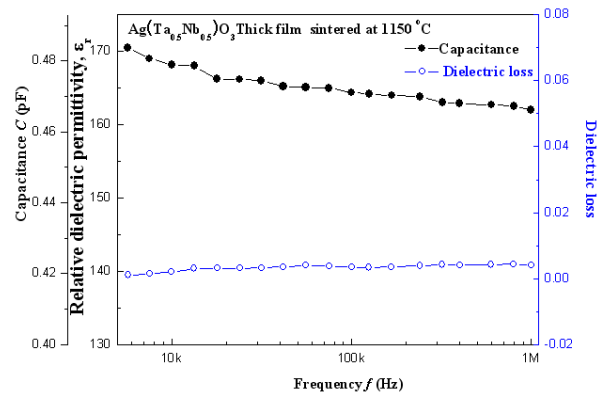


Fig. 3. Frequency dependent relative dielectric permittivity and dielectric loss of ATN thick film.

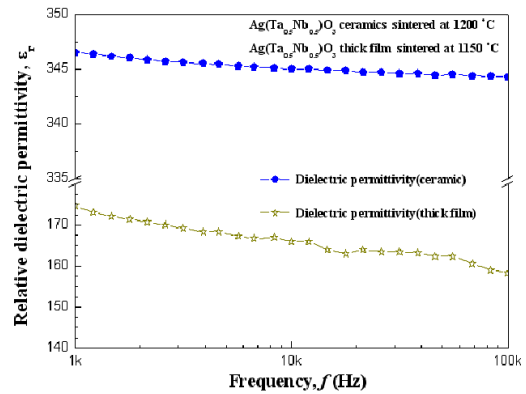


Fig. 4. Frequency dependent relative dielectric permittivities of ATN bulk ceramic and ATN thick film.

형태의 interdigital 전극으로 측정하여 유전율이 낮은 Al₂O₃ 기판의 영향을 받기 때문이고, 또한 후막이 벌크에 비해서 porous 하기 때문에 유전율이 상대적으로 감소한 것으로 사료된다.

그림 4는 ATN 후막과 벌크 세라믹의 주파수에 따른 비유전율을 나타낸 그림이다. ATN 벌크세라믹의 비유전율은 346 (1 kHz)으로 ATN 후막의 유전율 175 (1 kHz) 보다 큰 것을 알 수 있다. ATN 벌크 세라믹의 비유전율이 후막보다 더 높은 것은 측정방식의 차이로서 벌크 세라믹은 상·하부 전극의 수직구조로 측정을 하였고, ATN후막은 전계가 잘 집중되지 못하는 planner 방식으로 측정하였다. 또한 이 방식은 Al₂O₃ 기판의 낮은 유전율을 포함하는 측정방식이기 때문에 벌크 세라믹의 유전율이 상대적으로 높은 것으로 판단된다.

그림 5는 FE-SEM을 이용하여 1,150°C에서 소결된

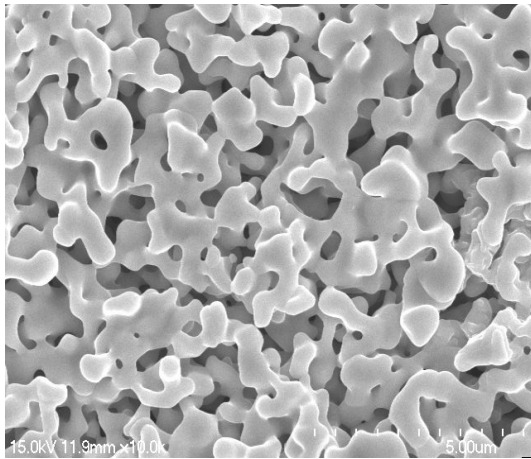


Fig. 5. The SEM image of ATN thick film.

ATN thick film의 표면의 미세구조를 분석한 자료이다. ATN thick film의 결정구조는 고르게 형성된 것으로 보아 1,150°C에서 소결이 잘 이루어진 것으로 판단하였다. 또한 자료에서 보는 바와 같이 porosity가 상당히 큰 것을 볼 수 있는데 이는 ATN thick film을 제작하는 과정에서 첨가하였던 분산제, 결합제, 가소제 등의 첨가물들이 소결과정에서 모두 증발하면서 ATN thick film 내에 porosity의 크기를 증가시켰다고 분석하였다.

4. 결론

고주파 수동 소자 응용을 위해 본 실험을 통하여 ATN thick film을 screen printing 방법을 사용하여 1,150°C에서 소결하였다. XRD 회절 패턴을 분석해본 결과 ATN thick film은 perovskite구조를 가진 것을 확인하였다.

그리고 FE-SEM을 이용하여 ATN thick film의 미세구조를 분석해본 결과, porosity가 상당히 큰 것을 볼 수 있는데 이는 ATN thick film을 제작하는 과정에서 첨가하였던 분산제, 결합제, 가소제 등의 첨가물들이 소결과정에서 모두 증발하면서 ATN thick film 내에 porosity의 크기를 증가시켰다고 분석하였다. 또한 303 K에서 373 K의 온도범위에서 ATN thick film은 NTCR (negative temperature coefficient of resistance) 특성을 가진 것을 확인할 수 있었다. 상온에서 ± 12 kV/cm의 전계에서 ± 0.113 nA/cm²의 누설 전류밀도를 보였다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20103030010040)

REFERENCES

- [1] N. Nanakorna, P. Jalupooma, N. Vaneesorna, and A. Thanaboonsombut, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 2641 (2001).
- [2] T. Tick, J. Peräntiea, H. Jantunena, and A. Uusimäki, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 837 (2008).
- [3] A. Kania, *Phase Transit.*, **3**, 131 (1983).
- [4] S. H. Kim and J. H. Koh, *J. Phys. Chem. Solids*, **71**, 219 (2010).
- [5] K. T. Lee and J. H. Koh, *J. Kor. Phys. Soc.*, **59**, 2478 (2011).