2002년도 대한전기학회 하계학술대회 논문집 2002.7.10-12

$BaTiO_3$계 후막의 유전특성에 관한 연구

이성갑*, 김지헌**, 이영희**
(*서남대 전기전자공학부, **광운대 반도체 및 신소재공학과)

A Study on the Dielectric Properties of BSCT Thick Films

LEE Sung-Gap*, KIM Ji-Heon**, LEE Young-Hie**
(*Seonam University, **Kwangwoon University)

Abstract - $(Ba_{0.6-x}Sr_{0.4}Ca_x)TiO_3$ (x=0.10, 0.15, 0.20, y=0.0~3.0) powders were fabricated by the sol-gel method, and BSCT thick films were fabricated by the silk-screen printing method. Their structural and dielectric properties were investigated with variation of composition ratio. All BSCT thick films showed a homogeneous structure without presence of the second phase. BSCT film thickness, obtained by three cycle of printing, was approximately 80μm. The dielectric constant and dielectric loss of the 3-coated BSCT(50/40/10) thick film were approximately 1700 and 0.07%, respectively.

1. 서 론

페로브스카이트형 결정구조를 갖는 강유전성 $BaTiO_3$계 세라믹은 적층 세라믹 커패시터, PTC 서미스터, 압전 변환소자 등의 다양한 응용분야를 가진 재료로서 현재까지 널리 연구되어오고 있는 전자 세라믹 재료중의 하나이다.[1] 특히 $BaTiO_3$계 세라믹은 소량의 불순물 첨가와 소결조건을 변화시킴에 따라 강유전특성에서부터 반도체 특성에 이르기까지 다양한 전기적 특성을 나타내며, 최근에는 우수한 전자기적 특성을 이용하여 반도체 DRAM 소자의 유전체재료, 비냉각 고감도 적외선 검출기 및 초고주파 대역의 유전체 공진기로서 널리 응용되고 있다.[2-4] $BaTiO_3$ 강유전성 세라믹은 DC 전압인가에 따라 유전상수가 변화하는 독특한 특성을 가지고 있으며, 원리적으로 이러한 특성을 이용하여 위상 배열 안테나의 위상 변위기로 응용할 수 있다. 위상 변위기는 마이크로파 영역에서 낮은 유전상수와 유전손실 그리고 높은 tunability 특성이 요구된다.[5]

본 연구에서는 박막의 제작과 패턴 형성이 동시에 진행되어 재료의 손실이 없으며, 높은 재현성과 제조단가가 저렴한 장점을 가진 스크린 프린팅법을 이용하여 $(Ba,Sr,Ca)TiO_3$ 후막을 제작하고자 하며, 조성비와 소결조건에 따른 구조적, 전기적 특성을 측정하여 전자기 소자로서의 응용 가능성을 조사하고자 한다.

2. 실 험

본 연구에서는 상온에서 상유전상이며, 낮은 유전손실을 갖는 조성식 $(Ba_{1-x}Sr_{0.4}Ca_x)TiO_3$ (x=0.10, 0.15, 0.20)을 선택한 후, 솔-겔법을 이용하여 분말을 합성하였다. 먼저, 고순도의 Ba-acetate, Sr-acetate, Ca-acetate 시료를 3-neck 플라스크를 이용하여 acetic acid에 완전 용해시킨 후, 2-MOE와 혼합한 Ti-isopropoxide 용액을 첨가한다. 그 후, 2-MOE와 H2O 혼합용액을 서서히 첨가하여 가수분해 반응을 시킴에 따라 혼합용액은 점차 젤화되며, 100℃의 오븐에서 7일간 충분히 건조시킨 후 분쇄하였으며, 1100℃에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말은 알루미나 유발을 이용하여 분쇄한 후, 고분자(Ferro, B75001)와 적정 비율로 혼합하여 paste상을 만든 후, 스크린 프린팅법을 이용하여 후막을 제작하였다. 후막의 소결은 1290~1380℃에서 2시간동안 행하였으며, 기판은 알루미나를 사용하였으며, 백금 paste를 스크린 프린팅법으로 알루미나 기판상에 도포하여 하부전극으로 사용하였다. 제작된 BSCT 후막의 조성 및 소결조건에 따른 결정상의 형성과 변화를 관찰하기 위해 X-선 회절분석을 하였으며, 전자현미경을 이용하여 시편의 표면과 단면의 미세구조를 관찰하였다. 그리고 Ag-paste를 이용하여 상부전극을 형성시킨 후, BSCT 시편의 조성비와 소결조건에 따른 전기적 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 하소된 BSCT 분말과 1350℃에서 2시간 동안 소결한 BSCT 후막의 X-선 회절분석 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 하소된 분말과 소결된 시편에서 전형적인 다결정성의 BSCT상이 형성되었음을 관찰할수 있었으며, BSCT 후막의 경우에는 기판으로 사용한 알루미나의 피크가 검출되었다.

그림 2는 1350℃에서 2시간 동안 소결한 BSCT 후막의 표면 및 단면의 미세구조를 나타낸 것이다. 평균 결정립의 크기는 BSCT 시편의 조성비에 대한 의존성을 나타내지 않았으며, 모든 시편에서 미세한 결정립과 거대한 결정립이 혼재되어 분포한 미세구조를 나타내었으며, 약 2~7μm의 평균 결정립의 크기를 나타내었다. 그러나 본 연구에서 제작한 BSCT 후막에서 많은 기공이 관찰되었으며, 전기적 특성 측정시 단락현상을 방지하기 위해 3번 스크린 프린팅하였으며, 이때 BSCT 후막의 평균 두께는 약 85μm이었다.

그림 3은 BSCT 후막의 온도에 따른 유전상수 및 유전손실을 나타낸 것이다. 제작된 모든 시편에서 온도가 증가함에 따라 유전상수는 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 시편의 상전이온도가 실온이하이기 때문이며, 선행 실험결과에서 나타난 바와 같이 Ca의 조성비가 증가할수록 상전이온도는 더욱 감소하는 특성을 나타내었다.[6] 그리고 제작된 모든 시편의 유전손실 특성은 실온에서 120℃의 온도범위에서 약 0.2% 이하의 매우 우수한 특성을 나타내었다. 그리고 BSCT(50/40/10) 시편의 경우 BSCT(45/40/15) 시편보다 약간 큰 유전손실을 나타내었으며, 이는 일반적으로 유전상수가 클수록 유전손실이 큰 강유전체 세라믹의 공통된 특성이다.

그림 4는 BSCT(50/40/10) 후막의 C-V 특성을 나타낸 것이며, 인가전압은 -20~+20[V]이었다. 인가전압이 증가함에 따라 정전용량은 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 큐리온도 이상의 상유전상태인 BSCT 결정립에 대해 인가한 DC 전압이 계면분극의 형성에 의한 강유전상 결정립을 유기시키기 때문으로 사료된다.

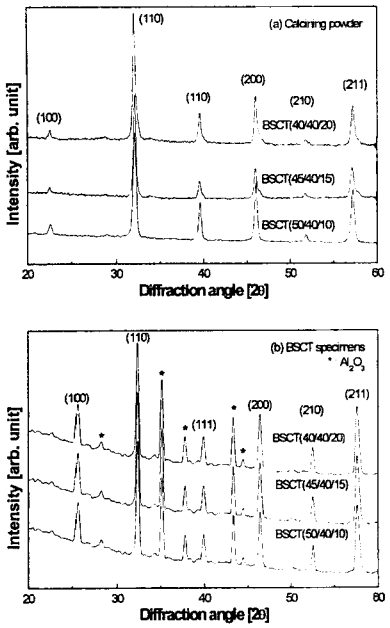

그림 1. BSCT 시편의 X-선 회절모양: (a) 하소 분말, (b) 소결 시편

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of BSCT specimens: (a) calcined powders and (b) sintered thick films.

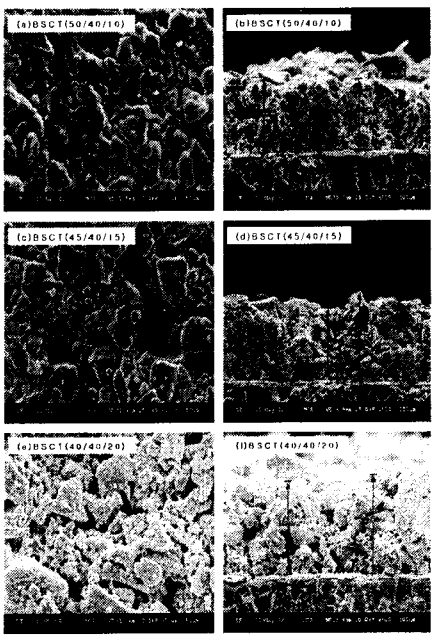

그림 2. BSCT 후막의 미세구조: (a) BSCT (50/40/10) 후막 표면, (b) BSCT(50/40/10) 후막 단면, (c) BSCT(45/40/15) 후막 표면, (d) BSCT (45/40/15) 후막 단면, (e) BSCT (40/40/20) 후막 표면, (f) BSCT(40/40/20) 후막 단면.

Fig. 2. Microstructure of BSCT thick films: (a) BSCT(50/40/10) surface, (b) BSCT(50/40/10) cross-section, (c) BSCT(45/40/15) surface, (d) BSCT(45/40/15) cross-section, (e) BSCT(40/40 /20) surface, (f) BSCT(40/40/20) cross-section.

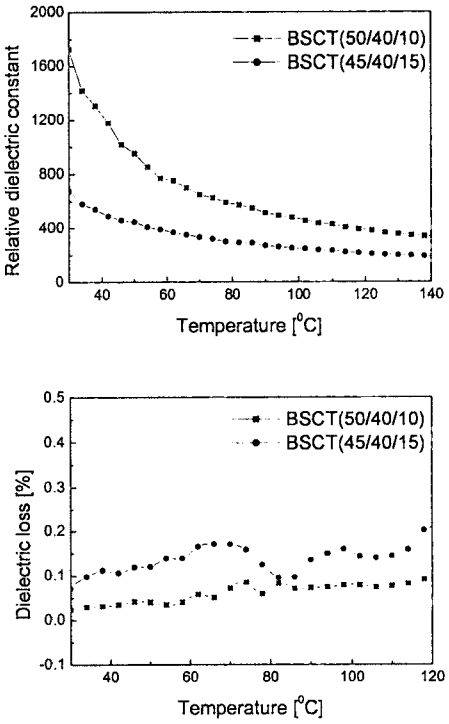

그림 3 온도변화에 따른 BSCT 후막의 유전상수 및 유전손실

Fig. 3 Dielectric constant and dielectric loss of BSCT thick films with a variation of temperature.

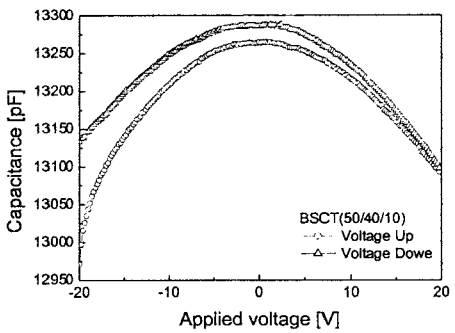

그림 4. BSCT(50/40/10) 후막의 C-V 특성

Fig. 4 C-V characteristics of the BSCT(50/40/10) thick film.

4. 결 · 론

본 연구에서는 $(Ba_{1-x}Sr_{0.4}Ca_x)TiO_3$ (x=0.10, 0.15, 0.20) 분말을 솔-젤법으로 제작한 후, 스크린 프린팅법을 이용하여 알루미나 기판위에 BSCT 후막을 제작하였다. 모든 시편에서 전형적인 다결정상의 BSCT X-선 회절모양을 나타내었으며, 하부 기판으로 사용한 알루미나의 피크가 관찰되었다. 미세구조는 모든 시편에서 미세한 결정립과 거대한 결정립이 혼재되어 분포한 미세구조를 나타내었으며, 약 2~7μm의 평균 결정립의 크기를 나타내었다. 전기적 특성 측정시 단락현상을 방지하기 위해 3번 코팅한 후막의 평균 두께는 약 80μm이었다. BSCT(50/40/10) 후막의 상온에서의 유전상수 및 유전손실은 각각 약 1700과 0.07%이었으며, 특히 매우 우수한 유전손실 특성을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음.(KGF-2001-042-E00042)

[참 고 문 헌]

[1] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, p.159, 1971.

[2] T. Horikawa, N. Mikami, T. Makita, J. Tanimura, M. Kataoka, K. Sato and M. Nunoshita, "Dielectric properties of (Ba,Sr)TiO3 thin films deposited by rf sputtering", Jpn. J. Appl. Phys., vol.32, pp.4126-4130, 1993.

[3] L. Wu, Y. C. Chen, Y. P. Chou, Y. T. Tasi and S. Y. Chu, "Dielectric Properties of Al2O3-doped Barium Strontium Titanate for Application in Phased Array Antenna", Jpn. Appl. Phys. Soc., vol.38, pp.5154-5161, 1999.

[4] R. R. Romanofsky, J. T. Bernhard, F. W. Van Keuls and F. A. Miranda, "K-band Phased Array Based on Ba0.6Sr0.4TiO3 Thin Films Phase Shifters", IEEE Trans. on Microw. Theory, vol.48, pp.2504-2510, 2000.

[5] L. C. Sengupta and S. Sengupta, "Novel Ferroelectric Materials for Phased Array Antennas", IEEE Trans. on Ultrason. Ferr., vol.44, pp.792-797, 1997.

[6] 이성갑, 이영희, 배선기, "(Ba,Sr,Ca)TiO3의 소결조건에 따른 구조적, 유전적 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회지, 14권, pp.460-465, 2001.