

Pr₂O₃ 첨가량에 따른 BSCT 세라믹의 미세구조 특성

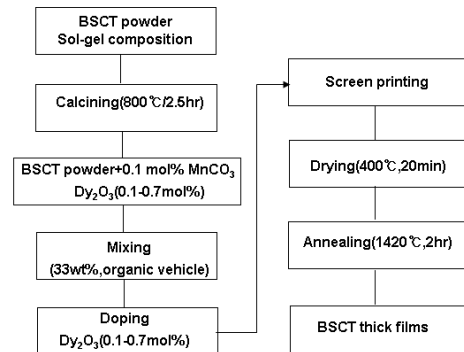
노현지¹, 이성갑^{1*}, 박상만¹, 윤상은¹, 김지은¹, 이영희²
 경상대학교¹, 광운대학교²

Microstructure properties with variation of doped amount Pr₂O₃ of BSCT ceramics

Hyun-Ji Noh¹, Sung-Gap Lee^{1*}, Sang-Man Park¹, Sang-Eun Yun¹, Ji-Eun Kim¹, Young-Hie Lee²
 Gyeongsang National University¹, Kwangwoon University²

Abstract - The barium strontium calcium titanate((Ba,Sr,Ca)TiO₃) powders prepared by the sol-gel method and MnCO₃ as acceptor were mixed oxide method. The microstructure was investigated with variation of Pr₂O₃ amount. The BSCT powder and Pr₂O₃ were mixed with organic vehicle(Ferro. B75001). BSCT thick films were fabricated by the screen-printing method on alumina substrates. The bottom electrode was Pt and upper electrode was Ag, respectively. All BSCT thick films were sintered at 1420°C, for 2h. The result of the differential thermal analysis(DTA), exothermic peak at around 654°C due to the formation of the polycrystalline perovskite phase. In the X-ray diffraction(XRD) patterns, all BSCT thick films showed the typical perovskite polycrystalline structure and no pyrochlore phase was observed. The microstructure investigated by scanning electron microscope(SEM). Pore and grain size of BSCT thick films were decreased with increasing amount of Pr₂O₃ dopant. And the average grain size and thickness of BSCT thick films doped with 0.1 mol% Pr₂O₃ was 3.09µm, 60µm, respectively. The relative dielectric constant decreased and dielectric loss decreased with increasing amount of Pr₂O₃ dopant, the values of the BSCT thick films no doped with Pr₂O₃ were 7443 and 4 % at 1 kHz, respectively.

과 함께 혼합탈포기로 혼합하여 페이스트를 준비하였다. Pt 하부 전극을 도포한 알루미늄 기판에 준비된 페이스트를 screen-printing한다. 치밀화를 위해 0.5 ton/cm² 으로 일축가압하고 1420°C에서 2시간동안 소결하여 후막을 제작하였다. 소결을 마친 시편에 상부전극으로 Ag 페이스트를 도포하여 전기적 특성을 측정하였다. 혼합된 BSCT 분말의 온도변화에 따른 물리적, 화학적 특성을 관찰하기 위해 TG-DTA 분석을 하였으며, 소결된 BSCT 후막의 결정상을 확인하기 위하여 X-ray diffraction (XRD) 패턴을 관찰하였다. 그리고 scanning electron microscopy (SEM) 으로 시편의 미세구조를 관찰하였다. 그림 1은 Pr₂O₃가 첨가된 BSCT후막의 제작공정을 나타낸 것이다.



<그림 1> BSCT(60/30/10) 후막의 제작 공정

1. 서 론

ABO₃ 구조의 강유전체는 전자재료용 세라믹으로서 가장 일반적으로 알려져 널리 응용되고 있다. 페로브스카이트형 구조의 강유전체 재료는 다양하고 뛰어난 전기적 특성을 가지고 있으며 이러한 특성으로 인해 Dynamic random access memories(DRAM), 압전 마이크로 액츄에이터, 초전형 적외선 검출기, 비선형 광학 소자 등에 응용 되고 있다[1-3].

다양한 강유전체 재료 중의 하나인 BaTiO₃는 120°C의 온도 부근에서 결정구조가 강유전상의 정방정계에서 상유전상의 입방정계로 변화하는 큐리 온도를 가지고 있다. 최근에는 우수한 전기적 특성을 적응형 세라믹 커패시터, PTC 서미스터, 압전 변환기, 비냉각 검출 소자와 가변 공진기에 응용하고 있다[4,5]. BaTiO₃의 결정립과 유전특성에 관해서는 fine-grained 다결정 세라믹이 단결정보다 높은 유전 상수를 가진다는 보고가 있다[6]. 조성을 조절하거나 불순물을 첨가하는 등의 실험 조건을 제한함으로써 재료의 구조적 특성이나 전기적인 특성에 영향을 줄 수 있다.

본 연구에서는 BaTiO₃에서 Ba²⁺ 자리에 Sr²⁺이온과 Ca²⁺이온을 치환시킨 (Ba,Sr,Ca)TiO₃ 세라믹 분말을 sol-gel 방법으로 합성하고, 제조된 BSCT 분말에 불순물의 Pr₂O₃를 첨가하여 그 영향에 따른 구조적 특성을 연구하였다.

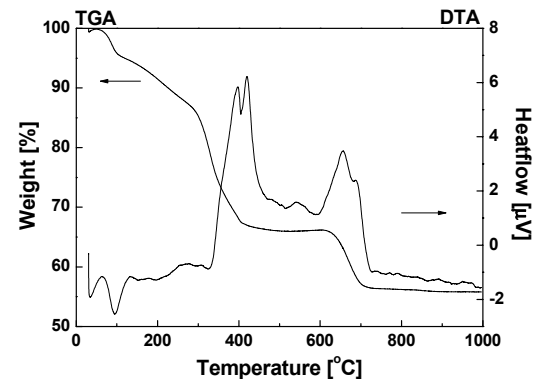
2. 실험 방법

본 연구에서는 다음의 (Ba_{0.6}Sr_{0.3}Ca_{0.1})TiO₃ + MnCO₃(0.1 mol%)+ Pr₂O₃(x mol%) (x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7) 조성식에 따라 후막을 제작하였다.

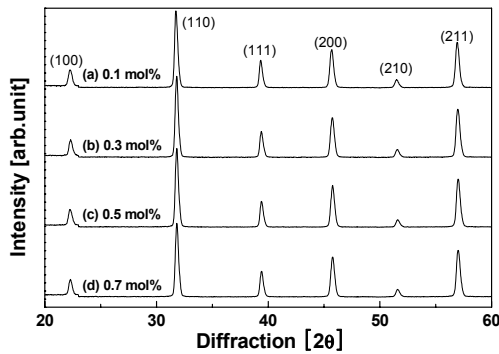
(Ba_{0.6}Sr_{0.3}Ca_{0.1})TiO₃ 분말은 sol-gel 법으로 합성하였다. Ba acetate, Sr acetate, Ca acetate 와 acetic acid (CH₃COOH)를 115°C에서 교반하여 수분을 제거하고 완전 용해시킨다. 반응조의 온도를 60°C까지 냉각한 후, 2-methoxyethanol 에 Ti iso-propoxide를 용해시킨 용액을 예 첨가하여 2시간동안 교반한다. 안정화와 가수 분해를 위해 미리 교반된 H₂O 와 2-methoxyethanol 혼합액을 상기 용액에 첨가한다. Gel화 된 상태의 BSCT 분말을 건조시키고 분쇄하여 알루미늄 도가니에 담고 800°C에서 2시간 30분 하소하였다. 하소된 분말에 0.1 mol%의 MnCO₃를 첨가하고 ethyl alcohol에 넣어 24시간 불밀 하였다. 불밀 된 분말을 건조하여 분쇄하고 Pr₂O₃를 각각 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 mol% 첨가하여 organic vehicle

3. 결과 및 고찰

그림 2는 Sol-gel 방법으로 합성된 BSCT(60/30/10) 분말의 TG-DTA 분석 결과를 그래프로 나타낸 것이다. 400~420°C에서 나타나는 발열피크는 유기물의 분해로 인한 것으로 판단되며 이때의 중량손실은 33.6%이다. 654°C에서 나타나는 발열피크는 산화물질인 BSCT가 perovskite 상을 형성하면서 잔존 유기물의 분해와 연소에 의해 무게가 감량되었으며, 각각의 이온들의 활성화 에너지가 최소가 되는 안정한 상태를 갖기 위해 에너지를 열로 방출한 것으로 사료된다. 열처리 공정이 진행되는 동안 BSCT 분말의 총 중량손실은 44%이다. 이러한 TG-DTA 결과로 인해 BSCT 분말의 하소온도를 반응이 완전히 완료되어 손실이 더 없는 800°C를 하소 온도로 설정하였다

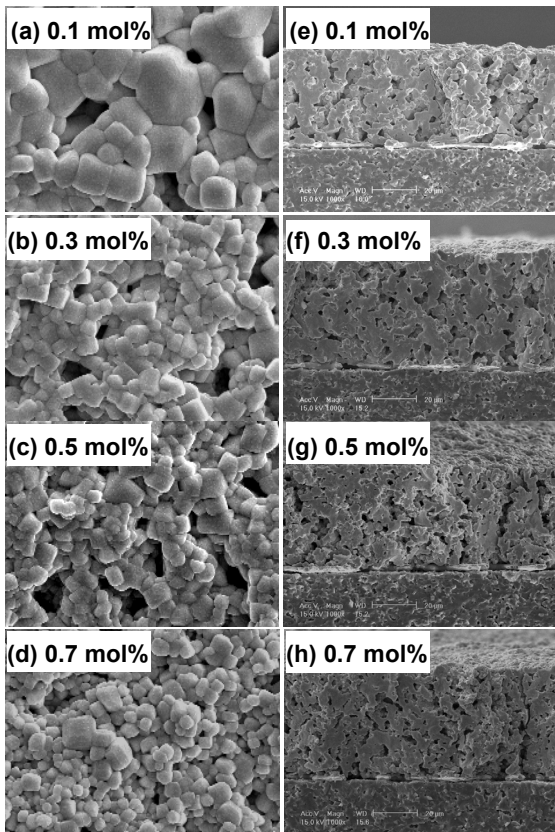


<그림 2> 건조된 BSCT(60/30/10) 분말의 TG-DTA 곡선상



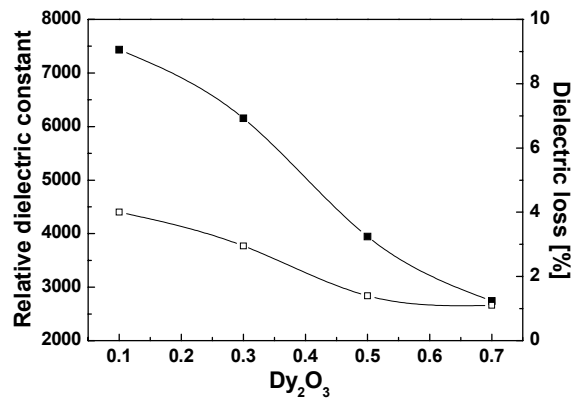
<그림 3> Pr₂O₃ 첨가량에 따른 BSCT(60/30/10) 후막의 X-ray 회절패턴

그림 3은 Pr₂O₃를 첨가한 BSCT(60/30/10) 후막의 표면과 단면의 미세 구조를 나타낸 것이다. 먼저, BSCT 후막의 표면을 관찰해보면 Pr₂O₃의 첨가량이 증가할수록 결정립내의 기공의 분포가 점차 증가함을 관찰할 수 있다. Pr₂O₃가 0.1 mol% 첨가된 시편의 평균 결정립 크기는 3.09 μm이었고, 0.7 mol% 첨가한 시편은 1.38μm으로 점차 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. BSCT 후막의 단면을 관찰한 결과, BSCT 후막의 단면은 Dy₂O₃의 첨가량에 따라 결정립의 크기와 기공의 분포는 점차 감소함을 관찰할 수 있다. Pr₂O₃의 첨가량에 따라 시편내의 기공의 분포는 감소하였고, 시편의 두께는 Pr₂O₃의 첨가량에 영향을 받지 않았고, 6회 코팅한 BSCT 후막시편의 평균 두께는 약 60μm이었다. 이는 Pr₂O₃ 이온이 BSCT 결정입계에 침투하여 결정립의 성장을 억제하여 grain size의 감소와 시편내의 기공의 분포를 점차 증가시키는 것으로 사료된다[8].



<그림 4> Pr₂O₃ 첨가량에 따른 BSCT(60/30/10) 후막의 표면과 단면의 미세구조

그림 4는 Pr₂O₃의 첨가량에 따른 1kHz 에서 측정된 BSCT 후막의 비유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. BSCT 후막의 비유전상수와 유전 손실은 Pr₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 나타내었다. Pr₂O₃가 0.1mol% 첨가된 시편의 경우, 비유전상수와 유전손실은 각각 7434, 4% 를 나타내었다.



<그림 4> Dy₂O₃ 첨가량에 따른 BSCT 후막의 비유전상수 및 유전손실

4. 결론

본 연구에서는 Sol-gel법으로 제작한 (Ba_{0.54}Sr_{0.96}Ca_{0.1})/TiO₃ (BSCT) 분말과 Acceptor (MnCO₃) + Donor (Pr₂O₃)을 첨가하여 유기물 결합제와 혼합한 후, screen printing법을 이용하여 후막을 제작하였으며 Pr₂O₃의 첨가량 변화에 따른 BSCT 후막의 구조적 특성을 분석하였다.

온도에 따른 합성반응의 분석결과, 분말의 합성이 완료되는 시점은 800℃임을 관찰할 수 있었다. X-선 회절 분석 결과, 모든 BSCT 후막은 이차상이 없는 입방정계의 페로브스카이트형 결정구조를 나타내는 것을 관찰하였다. 미세구조관찰 결과, Pr₂O₃ 첨가량이 증가할수록 결정립내의 기공과 결정립의 크기는 점차 감소함을 관찰하였고, Pr₂O₃가 0.1mol% 첨가된 시편의 경우, 평균 grain size와 두께는 각각 3.09μm, 60 μm로 관찰 되었다. 1kHz에서 측정된 비유전상수 및 유전손실은 Pr₂O₃의 첨가량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었고, Pr₂O₃가 0.1mol% 첨가된 시편의 경우, 비유전상수와 유전손실은 각각, 7434, 4 %를 나타내었다.

[참 고 문 헌]

- [1] T. Kuroiwa, Y. Tsunemine, T. Horikawa, T. Makita, J. Tanimura, N. Mikami, K. Sato, "Effects of IR electrodes on bafium strontium titanate thin-filmcapacitors for high-density memory application", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, p.5187, 1994.
- [2] M. W. Cole, P. C. Joshi, M. H. Ervin, M. C. Wood, R. L. Pfeffer, "The influence of Mg doping on the materials properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ thin films for tunable device applications", Thin Solid Films Vol. 374 , p.34, 2000.
- [3] P. C. Joshi, M. W. Cole, "Mg-doped Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin films for tunable microwave applications", Appl. Phys. Lett. Vol. 77, p.289, 2000.
- [4] Lee Sung Gap, Lim Sung Soo, Han Myung Soo, Hahn Suk Ryoung: Jap. J. Appl. Phys., Vol. 39, No. 8, p. 4835, 2000.
- [5] L. C. Sengupta: U. S. Patent, Vol. 5, p.486, 1996.
- [6] A. J. Bell, Proc. of the 11th IEEE Int. Symp. On Application of Ferroelectrics, p.14, 1995.
- [7] June Won Hyun and Gang Bae Kim, "Electric Properties of La-Modified Lead Titanate Thin Films Fabricated by Sol-Gel Processing", J. Korean Phys. Soc. 42,p. 139, 2003.
- [8] T. Hayashi, H. Shinozaki, K. Sasaki, "Preparation of (Ba_xSr_{1-x})TiO₃ Particles by Vapor-Phase Hydrolysis of Precursors Formed from Alkoxide-Hydroxide", Jap. J. Appl. Phys., Vol. 37, p. 5232, 1998.