

스크린 프린팅 기법으로 제작된 ZnBO 첨가 (Ba,Sr)TiO₃ 후막의 Planner Capacitor 특성분석

Screen Printed ZnBO Doped (Ba,Sr)TiO₃ Thick Film Planner Capacitors

문상호¹, 고중혁^{1,a}

(Sang-Ho Moon¹ and Jung-Hyuk Koh^{1,a})

Abstract

We have fabricated (Ba,Sr)TiO₃ thick films doped with various amount of ZnBO dopants (1, 3, and 5 wt%) by screen printing method on the alumina substrates, which were sintered at the temperature below 1200°C. With increasing the amount of ZnBO dopants, the relative dielectric permittivity of ZnBO doped (Ba,Sr)TiO₃ was decreased, while loss tangent was increased. 1 wt% ZnBO doped (Ba,Sr)TiO₃ thick film has relative dielectric permittivity of 759 at 1 MHz, while 3 and 5 wt% of ZnBO doped (Ba,Sr)TiO₃ thick films have 624 and 554, respectively. By introducing ZnBO dopants to the (Ba,Sr)TiO₃ thick films, leakage current densities were decreased. The decreased leakage current with increasing ZnBO dopants can be explained by increased density and grain size of thick film on alumina substrate. We believe this decreased leakage current density probably come from the increased grain size and increased density.

Key Words : BST, ZnBO, Screen printing

1. 서론

전자 제품의 소형화에 대한 요구로 인하여 강유전 물질에 대한 꾸준한 연구가 이루어졌다. 특히, 대표적인 강유전 물질 중에 하나인 (Ba,Sr)TiO₃ (BST)는 높은 유전율과 낮은 유전손실로 인하여 resonator 나 phase shifter와 같은 고주파 소자에 사용되어진다. 이러한 고주파 소자에 응용하기 위해서 BST 박막과 후막에 대한 연구가 많이 이루어졌다. 특히, 후막은 박막에 비하여 비교적 낮은 비용 (lower processing cost), 빠른 공정 (fast porcessing) 때문에 집중적으로 연구되고 있다[1]. 하지만 후막 공정의 공통적인 문제는 고온의 소결 온도이다. BST가 소결되기 위해서는 1350°C 이상의 높은 온도가 필요한데, 이렇게 높은 온도에서 소결할 경우, 내부전극 재료를 선택함에 있어서 많

은 제약에 따르게 된다. 따라서 많은 연구자들이 저온 이 문제를 해결할 수 있는 저온소결에 관심을 갖고 있다. 일반적으로 강유전 물질의 소결 온도를 낮추는 공통적인 방법은 B₂O₃, La₂O₃, Li₂CO₃, CuO, CuV₂O₆와 같은 첨가제를 BST에 첨가하는 것이다. T. Hu은 소결 온도를 낮추기 위해서 B₂O₃를 소결제로 첨가하였다[2]. 이 경우 소결 온도를 900°C 근처까지 낮추게 되었다. B₂O₃가 첨가된 BST는 순수 BST에 비해 소결온도는 감소되었으나 유전율이 감소하는 특성을 나타내었다. La₂O₃는 소결제로서 AlN 세라믹에 주로 사용된다. X. L-Li에 의해서 보고된 바에 따르면, La₂O₃를 첨가함으로써, AlN의 소결 온도를 약 300°C 가량 낮출 수 있다고 보고했다[3]. 또한 T. Tick et al.의한 보고에 따르면 소결제로서 Li₂CO₃의 효과는 소결온도가 1350°C인 BST 후막의 소결온도를 900°C까지 낮추는 것으로 알려졌다. 이때, 후막의 유전율과 유전손실은 10 kHz에서 각각 700, 0.55%로 나타났다[4]. 더욱이 소결제에 의한 저온 소결의 대한 연구는 압전체 분야에서도 활발하게 연구되었다.

1. 광운대학교 전자재료공학과

(서울시 노원구 월계동 447-1)

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

접수일자 : 2009. 6. 15

심사완료 : 2009. 7. 13

LiBiO₂가 첨가된 Pb,Ba[(Mg,Nb) Zr,Ti]O₃의 소결 온도가 1000°C 이하로 감소되는 것을 확인했다.[5] 이때에 60%의 전기기계 결합계수 (k_p) 가졌으며 이것은 순수 Pb,Ba[(Mg,Nb) Zr,Ti]O₃의 전기기계 결합계수와도 유사한 값이다. 따라서 우리는 이러한 이유 때문에, BST의 소결 온도를 낮추기 위해 소결제로서 ZnBO의 효과를 조사하였다. 이번 연구에서 우리의 목적은 고주파 소자 응용을 위한 ZnBO이 첨가된 BST 후막을 제작하고, 이 위에 planner capacitor를 제작하여 소자의 구조적인 특성과 유전특성을 조사하는 것이다.

2. 실험 방법

Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃를 만들기 위해 BaCO₃, SrCO₂, TiO₂를 출발 물질로 하여 일반적인 세라믹 공정을 하였다. 출발 물질의 분말은 ZrO₂ 불과 함께 24시간 동안 ball-milling을 실시하였다. 혼합된 분말을 건조한 후, 1200°C에서 하소하였다. 또한 ZnBO 분말을 준비하기 위해 ZnO과 B₂O₃를 각각 5:5로 ball-milling을 통해서 혼합한 후 건조되었다. 1, 3, 5 wt% ZnBO은 BST와 혼합되었다. ZnBO이 첨가된 BST는 MEK와 알코올이 4:6으로 혼합된 시약과 함께 24시간동안 ball-milling 되었다. 혼합된 시약은 분산제 1 wt%와 다시 24시간동안 혼합된 후 6 wt%의 결합제와 혼합되고 마지막으로 가소제 3 wt%와 함께 12시간동안 혼합되었다. 완성된 슬러리는 탈포 공정을 통해서 점성을 향상시키고 기공을 제거하였다. ZnBO가 첨가된 BST 후막은 알루미늄이나 기판위에 스크린 프린팅 기법을 통해서 제작되었고 1200°C에서 2시간동안 소결되었다. 그 후 은의 상부전극 물질을 BST 후막에 스크린 프린팅 기법으로 인쇄 하였다. 결정구조의 성장을 확인하기 위해 X-ray diffraction pattern (XRD) 분석을 하였고, grain의 성장을 확인하기 위해 FE-SEM (NOVA 200)을 측정하였다. 유전특성을 확인하기 위해서 HP 4284 precision LCR meter를 통해서 1 kHz에서 1 MHz의 주파수 범위에서 유전율과 유전손실을 분석하였다. 또한 6517A electrometer를 이용하여 ± 100 V의 범위에서 누설전류를 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1200 °C에서 소결된 1, 3, 5 wt% ZnBO이 첨가된 BST 후막의 XRD 그래프이다. XRD 회절 분석은 구조적인 특성을 확인하기

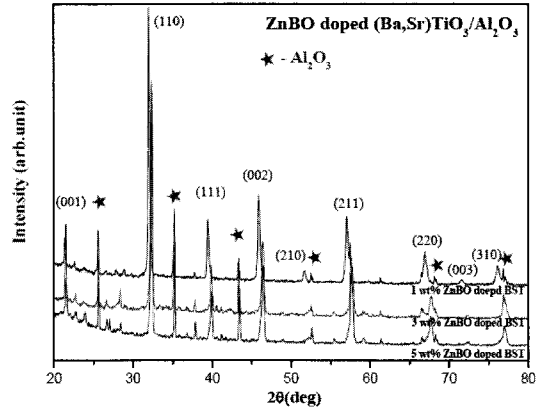


그림 1. ZnBO의 함양에 따른 BST 후막의 XRD pattern.

Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) 2theta patterns of 1, 3, and 5 wt% ZnBO doped BST thick films on the alumina substrates.

표 1. ZnBO가 첨가된 BST 후막의 격자상수.

Table 1. Lattice parameters of ZnBO doped BST thick films on the alumina substrate.

wt.% of ZnBO	Lattice parameter		Experimental density (g/cm ³)	Density, Theoretical (%)
	a	c		
1 wt%	3.972	3.959	4.801	84.57
3 wt%	3.971	3.955	4.869	85.77
5 wt%	3.967	3.952	5.050	88.96

위해서 수행되었다. XRD 회절 분석으로부터 BST가 perovskite의 격자구조를 가지고 있음을 알 수 있었고, 성막이 잘 형성되었음을 알 수 있었다. 또한 Nelson - Riley 방식을 통하여 격자상수를 계산할 수 있었고, 이 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1은 ZnBO이 첨가된 BST 후막의 격자상수와 계산된 후막의 density를 나타내었다. 후막의 density는 소결제인 ZnBO의 양이 늘어남에 따라서 증가하였다. 1, 3, 5 wt% ZnBO이 첨가된 후막의 density는 각각 4.801(이론적 density의 84.57%), 4.869(85.77%), 5.050 g/cm³(88.96%)으로 나타났다.

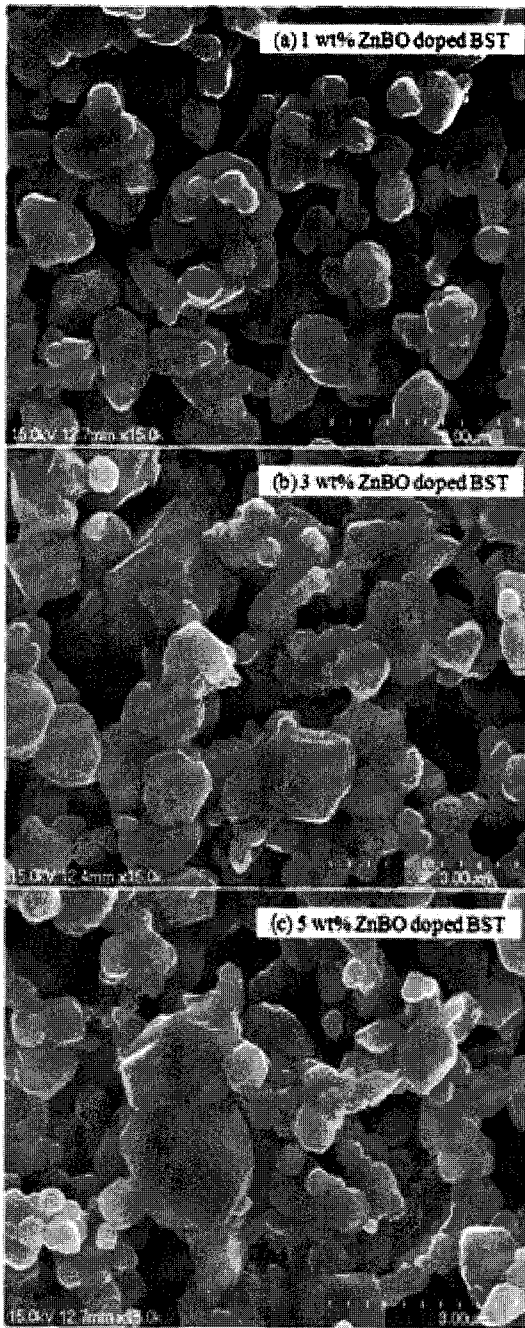


그림 2. ZnBO의 함량에 따른 BST 후막의 미세 구조.

Fig. 2. SEM images of ZnBO doped BST thick films sintered at 1200°C for 2 h (a) 1 wt%ZnBO, (b) 3 wt%ZnBO and (c) 5 wt%ZnBO.

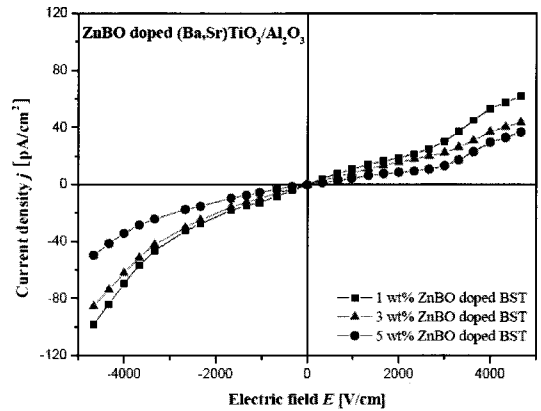


그림 3. ZnBO가 첨가된 BST 후막의 전류-전압 특성.

Fig. 3. Current density - Electric field characteristics for ZnBO doped BST thick films interdigital capacitors on the alumina substrates.

그림 2는 ZnBO의 함량에 따른 미세구조를 나타 내었다. 그림 2로부터 ZnBO의 양이 늘어남에 따라 서 ZnBO이 첨가된 BST 후막의 grain size가 증가 함을 확인할 수 있다. 가장 큰 grain의 size를 보여 주는 5 wt% ZnBO이 첨가된 BST의 평균 grain size는 1.8 μm 로 나타났다.

그림 3은 ZnBO이 첨가된 BST 후막의 전류-전 압 특성을 나타내었다. 측정은 $\pm 100\text{V}$ 의 범위에서 수행되었다. 그림 3으로부터 ZnBO의 함량이 증가 함에 따라 누설전류가 감소함을 알 수 있었다. 1, 3 wt%의 ZnBO이 첨가된 BST 후막은 4 kV/cm 의 외부 전계가 가해졌을 때 각각 59, 44 pA/cm² 의 누설전류가 나타낸 반면에, 5 wt% ZnBO이 첨 가된 BST 후막의 누설전류는 35 pA/cm²으로 비 교적 적게 나타났다. 우리는 감소된 누설전류는 ZnBO의 함량이 늘어남에 따라서 증가된 후막의 density와 grain size의 증가가 원인이라고 생각한 다. 표 1를 통해서 알 수 있듯이 후막의 density는 5 wt% ZnBO가 첨가된 경우에 이론적 density의 88.96% 까지 증가하게 된다. 또한 그림 2를 통해 서 ZnBO의 첨가량이 증가함에 따라 grain size가 증가함을 알 수 있었다. 따라서 후막의 density와 grain size가 증가하고 grain boundary가 감소함으 로서 누설전류의 양이 점차 감소하는 것으로 사료 된다.

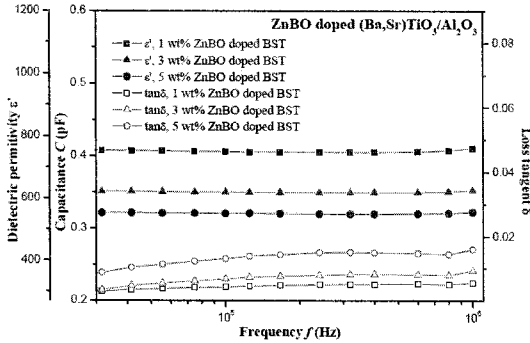


그림 4. 1 kHz부터 1 MHz의 범위에서 측정된 ZnBO이 첨가된 BST 후막의 유전율과 손실계수.

Fig. 4. Frequency dependent capacitance and loss tangent of 1, 3, and 5 wt% ZnBO doped BST thick films on the alumina substrates measured from 1 kHz to 1 MHz at room temperature range.

그림 4는 주파수 MHz의 영역에서 1, 3, 5 wt% ZnBO이 첨가된 BST 후막의 계산된 유전율을 보여주고 있다. ZnBO이 첨가된 BST 후막 planer capacitor의 유전율은 capacitor의 형상을 고려하여 계산되었다. 측정된 값으로부터 비유전율을 계산하기 위해 Conformal mapping 방법이 수행되었다. ZnBO의 함량이 증가함에 따라서 BST 후막의 유전율은 감소되었다. 3, 5 wt%의 ZnBO이 함유된 BST 후막의 유전율이 각각 624와 554로 나타난 반면에 1 wt% ZnBO이 첨가된 BST 후막의 유전율은 759로 가장 큰 값을 가졌다. 손실 계수의 경우는 ZnBO의 함량이 증가함에 따라서 손실 계수의 값이 증가되는 현상을 보였다. 1 MHz 에서 1 wt% ZnBO이 첨가된 BST 후막의 손실 계수가 0.56%인 반면에 3과 5 wt%의 손실 계수는 각각 0.93과 1.60%로 나타났다. 이러한 결과로부터 유전율과 품질 계수 ($1/\tan\delta$)는 ZnBO의 첨가량이 증가함에 따라서 감소됨을 알 수 있었다. 또한 100 kHz에서 0.42%의 유전손실을 보이는 1 wt% ZnBO이 첨가된 BST의 후막의 경우, 순수 BST의 손실값과 비교하여 더 작은 값을 가지는 특징을 나타내었다.

4. 결론

본 실험에서 우리는 스크린 프린팅 기법을 이용하여 알루미늄 기판 위에 ZnBO가 1, 3, 5 wt% 첨

가된 BST 후막을 제작하였다. XRD 분석으로 부터 BST의 고유 peak이 잘 나타나있는 것으로 보아 결정성장이 잘 이루어졌음을 알 수 있었다. 누설 전류는 ZnBO의 첨가량이 증가함에 따라서 감소되었다. 이것은 첨가된 ZnBO의 양이 늘어남에 따른 후막의 증가된 density와 grain size가 감소된 누설 전류의 원인으로 작용했기 때문으로 사료된다. BST에 첨가된 1, 3, 5 wt% ZnBO의 함량에 따라 유전율과 유전손실이 악화되는 현상을 보였다. 후막 유전율의 경우 ZnBO의 함량이, 1,3,5 wt%로 증가함에 따라서, 1 MHz에서 각각 759, 624, 554로 나타났으며 손실계수는 0.56, 0.93, 1.60%로 증가되는 경향을 보였다.

감사의 글

본 연구는 기초전력연구원(R-2008-28)의 지원 및 지식경제부의 소재원천기술개발사업에 의하여 이루어 졌습니다.

참고 문헌

- [1] B. Su and T. W. Button, "The processing and properties of barium strontium titanate thick films for use in frequency agile microwave circuit applications", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 21, Iss. 15, p. 2641, 2001.
- [2] T. Hu, H. Jantunen, A. Uusimaki, and S. Leppavuori, "Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ powders with B₂O₃ additive prepared by the sol-gel method for use as microwave materials", Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. 5, Iss. 2-3, p. 215, 2003.
- [3] X. L. Li, H. A. Ma, Y. J. Zheng, Y. Liu, G. H. Zuo, W. Q. Liu, J. G. Li, and X. Jia, "AlN ceramics prepared by high-pressure sintering with La₂O₃ as a sintering aid", J. Alloys and Compounds, Vol. 463, Iss. 1-2, p. 412, 2008.
- [4] T. Tick, J. Perantie, H. Jantunen, and A. Uusimaki, "Screen printed low-sintering-temperature barium strontium titanate (BST) thick films", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 28, Iss. 4, p. 837, 2008.
- [5] T. Hayashi and T. Hasehawa, "Piezoelectric properties of low-temperature sintered Pb_{0.95}Ba_{0.05}[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.125}Zr_{0.445}Ti_{0.43}]O₃ ceramics with chemically-added LiBiO₂ sintering aid", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 25, Iss. 12, p. 2437, 2005.