

Al₂O₃가 첨가된 BSCT 후막의 유전특성

이성갑, 김창일*, 김정필*

서남대학교, 중앙대학교*

Dielectric Properties of Al₂O₃-Doped BSCT Thick Films

Sung-Gap Lee, Chang-Il Kim*, Jeong-Phill Kim*

Abstract

(Ba_{1-x}Sr_{0.4}Ca_x)TiO₃ (x=0.10, 0.15, 0.20) powders were prepared by the sol-gel method and BSCT thick films were fabricated by the screen-printing method. Their structural and dielectric properties were investigated with variation of composition ratio and Al₂O₃ doping contents. As results of the X-ray diffraction and microstructure analysis, the grain size of BSCT thick films was decreased with increasing Al₂O₃ amount. The thickness of BSCT thick films by 4-coating/drying is about 110~120 μm. The tunability increased with decreasing Ca content, and the BSCT(50/40/10) specimen doped with 1.0wt% Al₂O₃ showed the highest value of 12.94% at 5kV/cm.

Key Words : (Ba,Sr,Ca)TiO₃, thick films, dielectric properties, tunability

1. 서 론

페로브스카이트형 결정구조를 갖는 강유전성 BaTiO₃ 세라믹은 적층 세라믹 커패시터, PTC 서어미스터, 압전 변환소자 등의 다양한 응용 분야를 가진 재료로서 현재까지 널리 이용되어오고 있는 재료중의 하나이다. 특히 BaTiO₃ 세라믹은 소량의 불순물 첨가와 열처리 조건의 변화에 의해 다양한 전자기적 특성을 나타내며, 최근에는 우수한 전자적 특성을 이용하여 고집적 DRAM 소자용 유전체 재료, 비냉각 고감도 적외선 검출기 및 마이크로파 대역의 유전체 재료로의 응용을 위해 활발히 연구되고 있다.[1,2]

지난 수십년동안 강유전성 후막에 대한 연구는 microelectronics와 microchemical 분야로의 응용을 위해 광범위하게 진행되어 왔으며[3,4], 이를 이용한 다양한 소자로의 응용이 이루어져 왔다. 이러한 후막재료는 bulk 재료와 박막재료의 장점을 모두 가지고 있으며, 특히 스크린 프린팅법은 후막의 제작과 패턴형성이 동시에 진행되어 재료의 손실이

없으며, 높은 재현성과 제조단가가 저렴한 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 BaTiO₃ 강유전성 세라믹이 DC 전압인가에 의해 유전상수가 변화한다는 독특한 특성을 이용하여 마이크로파 대역의 위상 배열 안테나의 위상 천이기로의 응용 가능성을 조사하고자 한다. 일반적으로 위상 천이기로의 응용을 위해서는 마이크로파 영역에서 낮은 유전상수와 유전손실 그리고 높은 tunability 특성이 요구된다. 따라서 전기적 특성을 제어하기 위해 BaTiO₃ 시편에 Sr과 Ca를 고용시켜 조성을 변화시켰으며, 불순물로 Al₂O₃를 첨가한 후, 솔-젤법을 이용하여 분말을 제작하였다. 그 후 vehicle과 혼합한 후 스크린 프린팅법을 이용하여 BSCT 후막을 제작하였으며, 조성비와 불순물 첨가에 따른 구조적, 유전적 특성을 측정하였다.

2. 실험

본 연구에서는 상온에서 낮은 유전상수와 유

전손실 특성을 갖는 조성식 ($Ba_{1-x}Sr_{0.4}Ca_x$)TiO₃ ($x=0.10, 0.15, 0.20$)을 선택한 후, 솔-젤법을 이용하여 분말을 합성하였다. 고순도의 Ba-acetate, Sr-acetate, Ca-acetate 시료를 3-neck 플라스크에 넣어 acetic acid에 완전히 용해시킨 후, 2-MOE와 혼합한 Ti-isopropoxide 용액을 첨가한다. 그 후 2-MOE와 증류수의 혼합용액을 서서히 첨가하여 가수분해 반응을 시킴에 따라 혼합용액은 점차 겔화되며, 100°C의 오븐에서 5일간 충분히 건조시킨 후 분쇄하였다. 이 분말을 1100°C에서 2시간동안 하소하였으며, 하소된 분말을 알루미늄 유막에 넣어 분쇄한 후, #300 메쉬로 체가름하여 미세 분말로 제작한 후, BSCT 분말과 vehicle(Ferro, B75001)의 혼합비를 70:30wt% 비율로 혼합하여 paste상을 만든 후 스크린 프린팅법으로 후막을 제작하였다. 기판은 고순도의 알루미늄을 사용하였으며, 하부전극으로 백금 페이스트를 사용하였다. 제작된 BSCT 후막의 조성비와 Al₂O₃ 불순물의 첨가량에 따른 구조적 특성을 관찰하기 위해 X-선 회절분석과 표면과 단면의 미세구조를 관찰하였다. 그리고 Ag-paste를 이용하여 상부전극을 형성시킨 후, 온도, 주파수 및 인가전압에 따른 유전특성의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Al₂O₃ 첨가에 따른 X-선 회절모양을 나타낸 것이며, 모든 시편에서 전형적인 다결정성의 페로브스카이트형 결정구조를 나타내었다. Al₂O₃가 첨가된 BSCT 후막의 경우 첨가량이 증가함에 따라 $2\theta=35^\circ$ 부근에서 2차상의 피크가 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 BSCT 후막과 알루미늄 기판과의 반응에 기인한 것이며, 불순물로 첨가된 Al₂O₃의 첨가량이 증가할수록, Ca의 조성비가 증가할수록 기판과의 반응이 증가하는 것으로 사료된다.

그림 2는 BSCT 후막의 Al₂O₃ 첨가에 따른 표면과 단면의 미세구조를 나타낸 것이다. Al₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 결정립의 크기는 감소하는 경향을 나타내었으며, 특히 3wt% 첨가된 시편의 경우는 결정립의 모양이 둥글고 많은 기공이 존재하는 것으로 보아 액상소결에 기인한 현상으로 사료된다. 일반적으로 BaTiO₃ 세라믹에 액체 불순물을 첨가할 경우, 전기적 중성을 유지하기 위해 형

성된 산소 공격자에 의해 결정격자의 찌그러짐 현상이 발생하며, 또한 일부의 불순물은 결정 입계층에 분포함에 따라 결정립의 성장이 억제된다. 제작된 후막의 두께는 불순물의 첨가량에 관계없이 약 110~120 μm이었다.

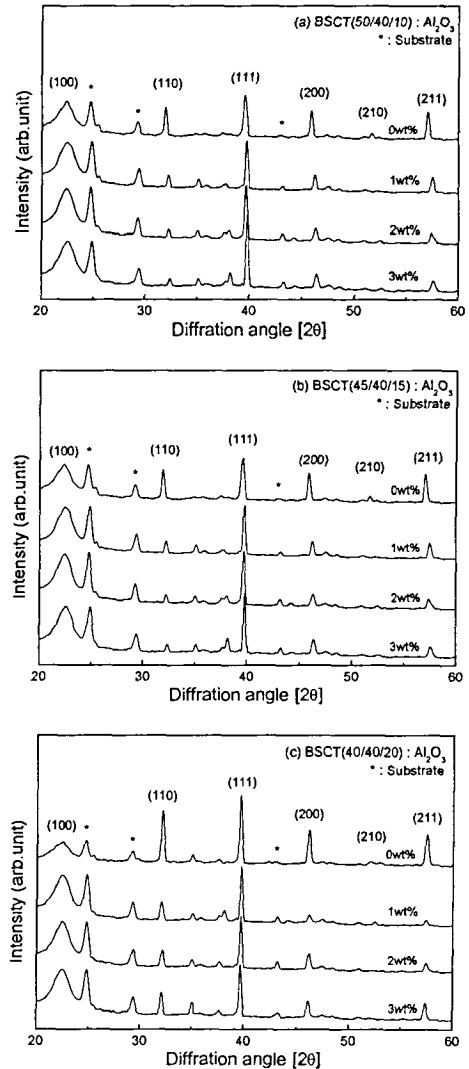


그림 1. Al₂O₃ 첨가에 따른 BSCT 후막의 X-선 회절모양

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of BSCT thick films with various Al₂O₃ contents.

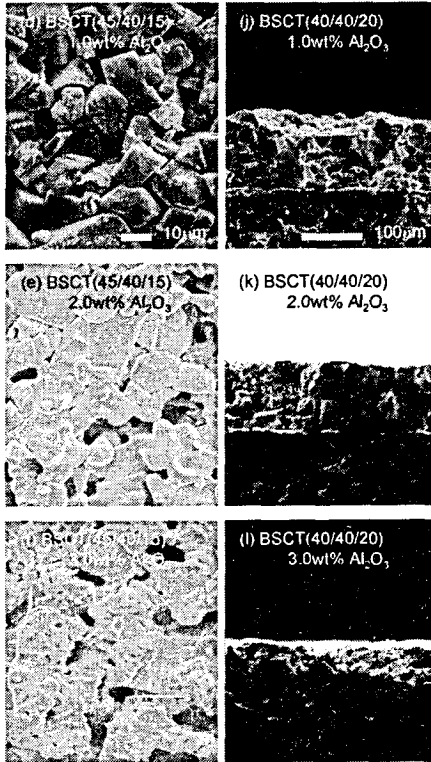


그림 2. BSCT 후막의 Al_2O_3 첨가에 따른 표면과 단면 미세구조

Fig. 2. Surface and cross section microstructure of BSCT thick films with various Al_2O_3 contents.

그림 3은 BSCT 후막의 Al_2O_3 첨가 및 주파수 변화에 따른 비유전상수를 나타낸 것이다. 모든 시편의 비유전상수는 0.5GHz~1.0GHz의 측정 주파수 범위내에서 감소하였으며, 1GHz 부근에서 포화되는 특성을 나타내었다. 이것은 모든 시편의 쌍극자 분극의 완화 주파수가 약 0.7GHz 부근인 것을 의미하며, 첨가한 불순물의 첨가량에 대해서는 영향을 받지 않은 것으로 사료된다. 그리고 불순물의 첨가량이 증가할수록 주파수의 변화에 대해 유전상수가 완만하게 변화하는 특성을 나타내었으며, 이는 시편내 미시적 조성의 불균일성의 증가에 기인한 현상으로 고려된다.

그림 4는 BSCT 후막의 Al_2O_3 첨가에 따른 tunability 특성을 나타낸 것이다. Al_2O_3 가 1wt% 첨가된 BSCT(50/40/10) 시편에서 12.94%의 최대

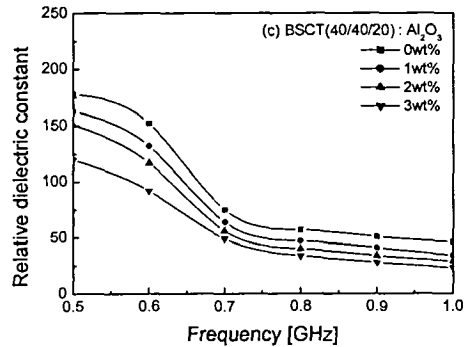
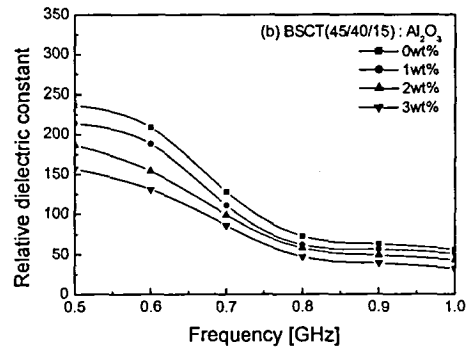
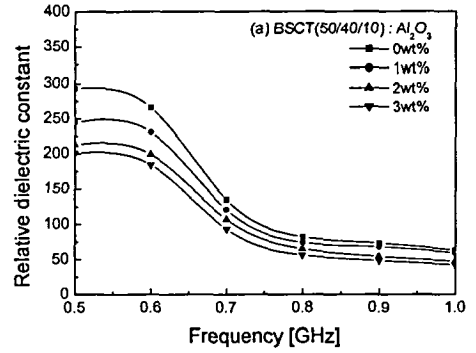


그림 3. BSCT 후막의 Al_2O_3 첨가 및 주파수 변화에 따른 비유전상수

Fig. 3. Relative dielectric constant as function of the frequency for BSCT thick films with various Al_2O_3 contents.

tunability 값을 가진 후 감소하는 특성을 나타내었다. 이는 억셉터 불순물로 첨가된 Al_2O_3 가 1wt% 첨가된 시편의 경우 전기적 중성을 유지하기 위해 형성된 $\text{M}_a\text{-V}_o(\text{M}_o)$: 억셉터 이온, V_o : 산소 공극자) 방향성 결합 중심에 의한 자발분극의 증대에 의해 전계에 따른 유전상수의 변화가 커졌기 때문이며

[5], 2wt% 이상 첨가된 시편의 경우에는 과잉 첨가에 의한 결정립 성장의 억제 및 단위체적의 왜곡증대에 의해 DC 전계 인가에 따른 이온의 변위 폭이 감소하였기 때문에 사료된다.

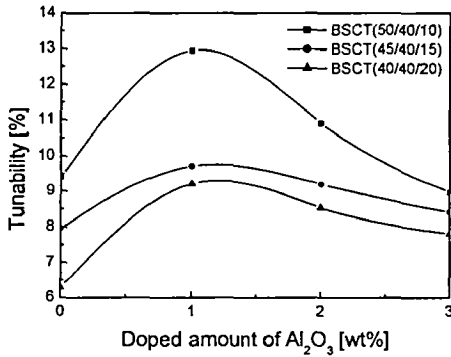


그림 4. BSCT 후막의 Al₂O₃ 첨가에 따른 tunability
 Fig. 4. Tunability of BSCT thick films with various Al₂O₃ contents.

4. 결론

본 연구에서는 솔-젤법을 이용하여 (Ba_{1-x}Sr_{0.4}Ca_x)TiO₃ (x=0.10, 0.15, 0.20) 분말을 제조한 후, 스크린 프린팅법으로 후막을 제작하였으며, 조성비와 Al₂O₃ 불순물 첨가에 따른 구조적, 유전적 특성을 관찰하였다. Al₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 결정립의 크기는 감소하였으며, 3wt% 첨가된 시편에서는 액상소결을 나타내었다. 후막의 두께는 불순물의 첨가량에 관계없이 약 110~120 μm 이었다. Al₂O₃ 가 1wt% 첨가된 BSCT(50/40/10) 시편에서 12.94%의 최대

tunability 값을 가진 후 감소하는 특성을 나타내었다. 이는 구조적 특성과 관계하여 분석하면 tunability 특성이 결정립의 크기에 의존한다는 것을 의미한다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음. (KRF-2001-042-E0042)

참고 문헌

- [1] G. W. Dietz, M. Schumacher, R. Waser, S. K. Streiffer, C. Basceri, C. Basceri, and A. I. Kingon, "Leakge Currents in Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ Thin Films for Ultrahigh Density Dynamic Random Access Memories", *J. Appl. Phys.*, 82 [5] 2359-64.
- [2] R. W. Whatmore, P. C. Osbond, and N. M. Shorrock, "Ferroelectric Materials for Thermal IR Detctors", 76, 351-67 (1987).
- [3] M.E. Bialkowski and N.C. Karmakar, "A Two-Ring Circuit Phased-Array Antenna for Mobile Satellite Communications" *IEEE Antennas Propag.*, Vol. 41, pp. 14-23, 1999.
- [4] Tomoaki Futakuchi, Yoshinari Matsui and Masatoshi Adachi, "Preparation of PbZrO₃-PbTiO₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Thick Films by Screen Printing", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.38(1999) 5528-5530.
- [5] Y. Matsuo, M. Tujimura and H. Sasaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48 (1965) 111.