

Dy₂O₃가 첨가된 (Ba,Sr,Ca)TiO₃ 후막의 구조 및 유전 특성

윤상은¹, 이성갑¹, 박상만¹, 노현지¹, 이영희², 배선거³
경상대학교¹, 광운대학교², 인천대학교³

Structural and Dielectric Properties of (Ba,Sr,Ca)TiO₃ Thick films Doped with Dy₂O₃

Sang-Eun Yun¹, Sung-Gap Lee^{1*}, Sang-Man Park¹, Hyun-Ji Noh¹, Young-Hie Lee², Seon-Gi Bae³
Gyeongsang National University¹, Kwangwoon University², Incheon University³

Abstract - For fabrication of BaTiO₃ system Ferroelectric thick films, (Ba,Sr,Ca)TiO₃ (BSCT) powders, prepared by using the alkoxide-based sol-gel method, were doped MnCO₃ as acceptor and Dy₂O₃ as donor. MnCO₃ and Dy₂O₃-doped (Ba,Sr,Ca)TiO₃ thick films were fabricated by screen printing techniques on high purity alumina substrates. The structure and dielectric properties were investigated with variation of Dy₂O₃ amount. As a result of the differential thermal analysis(DTA), exothermic peak was observed at around 670 C due to the formation of the polycrystalline perovskite phase. All the BSCT thick films, sintered at 1420 C for 2h, showed the typical XRD patterns of perovskite polycrystalline structure and no pyrochlore phase was observed. The average grain size and thickness of specimens no doped with Dy₂O₃ was 1.32μm, 52nm, respectively. The relative dielectric constant decreased and dielectric loss increased with increasing amount of Dy₂O₃ dopant, the values of the BSCT thick films no doped with Dy₂O₃ were 4043 and 0.4 % at 1 kHz, respectively. The relative dielectric constant gradually decreased in the measured frequency range from 0.1 to 100 kHz

1. 서 론

지난 수십년 동안 강유전성 후막에 대한 연구는 Microelectronic 와 Micromechanical 분야로의 응용을 위해 광범위하게 진행되어 왔으며[1], 우수한 유전성, 압전성 그리고 초전성을 이용하여 SAW 필터, 초음파 변환기, Microelectro-Mechanical System 소자 및 습도 센서와 같은 다양한 전자기 소자로서 응용되고 있다[2]. 이러한 후막 소자는 bulk와 박막소자의 장점을 모두 가지고 있으며, 또한 저전압과 고주파 동작뿐만 아니라 반도체 집적회로에 적용 가능하며, bulk 소자의 특성에 근접한 우수한 특성을 나타낸다. 강유전성 후막을 제작하는 방법으로는 테이프 캐스팅법, 진공 증착법 및 스크린 프린팅법 등이 이용되고 있으며, 특히 스크린 프린팅법은 박막의 제작과 패턴형성이 동시에 진행되어 재료의 손실이 없으며, 높은 재현성과 제조단가가 저렴한 장점을 가지고 있다[3].

고유전율 세라믹스 유전체 물질로서 널리 알려진 BaTiO₃는 넓은 온도 범위에서 상전이로 인한 급격한 유전율의 상승점을 가지고 있다. 이러한 BaTiO₃의 온도 의존성은 120°C의 온도 부근에서 결정구조가 강유전상의 정방정계에서 상유전상의 입방정계로 변화하는 상전이 온도를 가지고 있다. 또한 0°C 부근에서는 정방정계에서 사방정계로 결정구조가 변화하는 전이 온도를 가지고 있어 온도에 따른 전기적 특성의 변화가 큰 단점을 가지고 있다[4]. 따라서 BaTiO₃에 소량의 불순물을 첨가하여 BaTiO₃의 온도에 따른 유전율의 변화를 안정화시키는 연구가 지속적으로 진행되어 오고 있다[5]. (Ba,Sr)TiO₃ (BST)는 Ba/Sr의 조성비에 따라 강유전상에서 상유전상으로 변화가 가능하며, 이에 따라 캐패시터, 압전 변환기, 광 신호 처리 등 다양한 분야의 응용에 사용되어 질 수 있다[6]. 특히 BST는 Pb 계열의 강유전체와 비교하여 상유전상을 만들기 쉽고, 중금속인 Pb를 사용하지 않으므로 최근에 그 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 전기적 특성이 온도변화에 따라 크게 영향을 받는 특성을 개선하기 위해 Sr²⁺과 Ca²⁺ 이온을 Ba²⁺ 이온자리에 치환시켜 sol-gel 법으로 (Ba,Sr,Ca)TiO₃ (BSCT) 분말을 제조하였으며, 유기물 결합제와 혼합하여 페이스트상으로 만든 후, screen-printing법으로 BSCT 후막을 제작하였으며, Dy₂O₃의 첨가량 변화에 따른 BSCT 후막의 구조 및 유전적 특성을 측정하였다.

2. 실험 방법

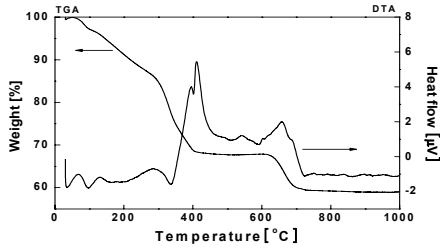
본 실험에서는 BSCT 시편을 Sol-gel method와 산화물 혼합법을 이용하여 분말을 제조하였다. 출발물질로 (Ba,Sr,Ca) acetate를 acetic acid을 용매로 하여 three neck flask에 넣고 교반하면서 115°C까지 가열하여 (Ba,Sr,Ca)acetate에 함유된 H₂O기 및 결정수와 부산물을 제거시킨 후, 증류가 끝난 용액을 60°C로 냉각시킨다. 이때 미리 준비된 Ti iso-propoxide 와 2-Methoxyethanol의 혼합용액을 three neck flask에 첨가하였다. 이 용액을 다시 교반하면서 각각의 성분들이 반응하도록 2시간 동안 유지하였다. 그 후, 용액의 안정화와 가수분해를 위해 H₂O와 2-Methoxyethanol의 혼합용액을 첨가하여 gel화 반응을 시켰으며, 이를 100°C의 오븐에서 완전 건조시킨 후, 알루미나 도가니에 넣어 800°C에서 하소시켰다. 하소된 분말을 알루미나 유발에 넣어 재분쇄하고, Acceptor로서 BSCT세라믹의 소결이 진행되는 동안 산소 결핍 현상으로 인한 유전 손실의 증가를 보상에 주는 역할로 MnCO₃ (0.1mol%)를, ethanol을 분산매로 하여 지르코니아 볼로 24시간 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄한 시료를 100°C의 오븐에서 72시간동안 건조시킨 후, 알루미나 유발에 넣어 다시 재분쇄하였다. 이상의 방법으로 제작한 BSCT + MnCO₃ 분말과 Donor로 Dy₂O₃를 organic vehicle(Ferro. B75001)과 함께 혼합 탈포기를 이용하여 분말을 paste 상으로 만든 후, Pt 하부전극을 형성시킨 고순도 알루미나 기판 위에 Screen printing법을 이용하여 6회 코팅하여 BSCT 후막을 제작하였다.

Sol-gel 법으로 제작된 분말의 온도변화에 따른 물리적, 화학적 특성을 관찰하기 위해 TG-DTA 분석을 하였으며, 후막의 결정상을 관찰하기 위해 X-선 회절분석을 하였다. 그리고 Dy₂O₃의 첨가량 변화에 따른 미세구조를 관찰하기 위해서 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 시편의 표면 및 단면을 관찰하였다. 또한 시편의 정전용량과 유전손실은 LCR meter를 이용하여 측정하였다.

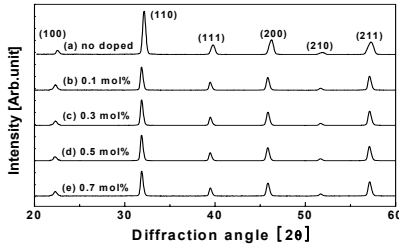
3. 결과 및 고찰

그림 1은 Sol-gel method로 합성한 후 100°C에서 건조시킨 (Ba,Sr,Ca)TiO₃ (BSCT)분말의 TG-DTA 그래프이다. 80-90°C 부근에서의 발열피크는 증류수의 증발과 부산물로 생성된 알코올기의 휘발에 의한 것으로, 약 4% 정도의 1차 무게감량을 수반하였으며, 또 약 14%의 무게감량을 수반하는 280°C 부근과 약 30%의 무게감량을 수반하는 350°C 부근에서의 발열피크는 유기화합물의 분해로 사료된다. 1차 단계에서 대부분의 유기물이 소거되고, 2차 단계에서 잔여 유기물이 제거되는 것으로 사료되어진다. 또한 약 40%의 무게감량이 일어나는 3차 단계인 650°C 부근에서의 발열피크는 산화물결정인 BSCT가 perovskite 상을 형성하면서 잔존 유기물의 완전분해와 연소에 의해 무게가 감량되었으며, 각각의 이온들의 활성화 에너지가 최소가 되는 안정한 상태를 갖기 위해 에너지를 열로 방출한 것으로 사료되어진다. 이러한 BSCT 분말의 총 무게 감량은 약 40% 정도로 관찰되어졌다. 이러한 TG-DTA 결과로 인해 BSCT 시편의 하소 온도를 perovskite 상이 형성되는 650°C보다 다소 높은 800°C를 하소온도로 설정하였다.

그림 2는 Dy₂O₃의 첨가량 변화에 따른 BSCT 후막의 X-ray 회절 패턴을 나타낸 것이다. 모든 시편은 Dy₂O₃의 첨가량 변화에 따라 1420°C에서 2시간 동안 소결하였다. 제작된 모든 시편에서 이차상 또는 pyrochlore상이 없는 입방정계의 페로브스카이트 구조를 나타내었다. Dy₂O₃의 첨가량 변화에 따른 회절 패턴의 변화는 관찰되지 않았으며, 이는 Dy₂O₃의 첨가량이 소량이어서 결정상에는 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.

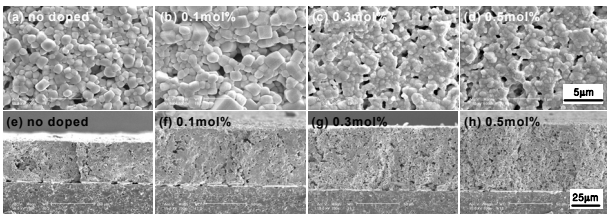


〈그림 1〉 건조된 BSCT (54/36/10) 분말의 TG-DTA 곡선

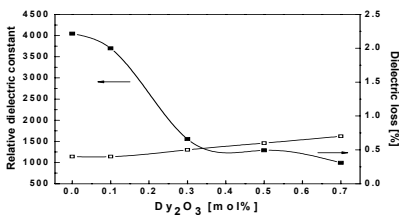


〈그림 2〉 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 BSCT 후막의 X-ray 회절 패턴

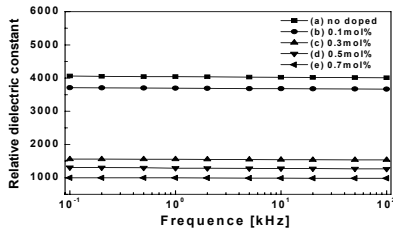
그림 3는 Dy₂O₃ 첨가량 변화에 따른 BSCT 후막의 표면 및 단면의 미세구조를 관찰한 결과이다. 먼저 Dy₂O₃가 첨가된 BSCT 후막의 표면을 관찰한 결과, Dy₂O₃의 첨가량이 증가할수록 결정립들은 다소 증가하는 경향을 보였으나, Dy₂O₃가 0.3mol% 이상 첨가된 시편의 경우, 결정립들의 급격한 감소와 함께 결정립내의 기공의 분포가 점차 증가함을 관찰할 수 있다. Dy₂O₃가 첨가되지 않은 시편의 경우에는 비교적 치밀하고 균일한 크기의 결정립 구조를 나타내었고, 평균 grain size는 약 1.32 μ m 임을 관찰할 수 있었다. Dy₂O₃의 첨가량에 따른 BSCT 후막의 단면을 관찰한 결과, Dy₂O₃의 첨가량이 증가할수록 시편의 두께는 점차 증가함을 관찰할 수 있고, Dy₂O₃를 첨가하지 않은 시편의 경우, 52 μ m로 가장 낮은 두께를 나타내었다. 이는 Dy₂O₃가 BSCT 후막내의 결정립들의 성장을 억제함으로써, 시편내의 결정립을 감소시키고 기공의 분포를 증가시키는 것으로 사료된다. 또한 이러한 Dy₂O₃의 영향으로 시편의 밀도가 점차 감소하여 BSCT 후막의 두께가 점차 증가함을 관찰할 수 있다.



〈그림 3〉 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 BSCT 후막의 표면 및 단면 미세구조



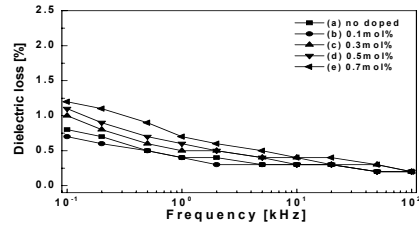
〈그림 4〉 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 BSCT 후막의 비유전상수 및 유전손실



〈그림 5〉 Dy₂O₃ 첨가량과 주파수 변화에 따른 BSCT 후막의 비유전상수

그림 4는 Dy₂O₃의 첨가량에 따른 1kHz 에서 측정된 BSCT 후막의 비유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. BSCT 후막의 비유전상수는 Dy₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 나타내었고, Dy₂O₃가 0.3mol% 이상 첨가된 시편에서 급격한 비유전상수의 감소를 나타내었다. Dy₂O₃가 첨가되지 않은 시편의 비유전상수와 유전손실은 4043, 0.4%로 가장 우수한 특성을 나타내었다.

그림 5 와 6은 주파수 변화와 Dy₂O₃ 첨가량의 변화에 따른 비유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. 상온에서의 측정 주파수 범위는 0.1kHz에서 100kHz 이었으며, 주파수가 점차 증가함에 따라 비유전상수는 다소 감소하는 경향을 나타내었고, Dy₂O₃가 첨가되지 않은 시편에서 최대의 비유전상수를 나타내었다. 또한 주파수가 증가함에 따라 유전손실은 점차 감소하는 경향을 나타내었으며, 100kHz의 주파수에서는 모든 시편에서 0.2 %로 가장 낮은 유전손실 값을 나타내었다. 이러한 주파수 변화에 따른 전형적인 유전 특성은 Dy₂O₃의 첨가량에 대해 민감한 변화를 나타내지 않았다. 이는 전형적인 유전체의 분산 특성을 나타내고 있으며, 동주파수에서의 유전손실은 Dy₂O₃ 첨가량에 거의 영향을 받지 않음을 관찰할 수 있다.



〈그림 6〉 Dy₂O₃ 첨가량과 주파수 변화에 따른 BSCT 후막의 유전손실

4. 결 론

본 연구에서는 screen printing법을 이용하여 후막을 제작하였으며, Dy₂O₃의 첨가량 변화에 따른 BSCT 후막의 구조 및 유전적 특성을 분석하였다.

sol-gel법으로 제조한 분말을 TG-DTA 분석을 한 결과 650°C 부근에서 페로브스카이트 상의 형성에 기인한 발열 피크가 관찰되었다. Dy₂O₃ 첨가량에 관계없이 모든 시편에서 입방정계의 페로브스카이트 구조가 관찰되었고, pyrochlore상과 같은 이차상은 관찰되지 않았다. 시편의 표면 및 단면의 관찰 결과, Dy₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 결정립들의 평균 grain size는 감소하는 경향을 보였고, Dy₂O₃가 첨가되지 않은 시편의 평균 grain size와 두께는 각각 1.32 μ m, 52 μ m로 관찰되었다. 1kHz에서 측정된 유전상수 및 유전손실은 Dy₂O₃의 첨가량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었고, Dy₂O₃가 첨가되지 않은 시편에서 4043, 0.4 %로 가장 우수한 유전적 특성을 나타내었다. 주파수변화와 Dy₂O₃첨가량의 변화에 따른 비유전상수와 유전손실은 주파수가 증가함에 따라 전형적인 유전체의 분산특성으로 점차 감소하는 경향을 나타내었다.

[참 고 문 헌]

- [1] M. E. Bialkowski and N. C. Karmakar, "A Two-Ring Circuit Phased-Array Antenna for Mobile Satellite Communications, IEEE Antennas Propag., vol. 41, pp. 14-32, 1999.
- [2] G. W. Dietz, M. Schumacher, R. Waser, S. K. Streiffer, C. Basceri, and A. I. Kingon, "Leakage Currents in Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ Thin films for Ultrahigh Density Dynamic Random Access Memories", J. Appl. Phys., vol. 82, 2359-2364, 2000
- [3] D. A. Barrow, T. E. Petroff and M. Sayer, "Thick Ceramic Coatings Using a Sol Gel Based Ceramic 0-3 Composite "Surface and Coatings Technology, pp. 76-77, 113-118, 1995.
- [4] T. R. Armstrong and R. C. Buchanan, "Influence of Core-shell Grains on the Internal Stress state and Permittivity Response of Zirconia-Modified Barium Titanate", J. Am. Ceram. Soc., 73, 1268-73, 1990.
- [5] D. Hennings and G. Rosenstein, "Temperature Stable Dielectrics Based on Chemically Inhomogeneous BaTiO₃", J. Am. Ceram. Soc., 73, 3562-68, 1990.
- [6] D. Tahan, A. Safari, and L. C. Klein, "Sol-Gel Preparation of Barium Strontium Titanate Thin Films", Proceedings of the Ninth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, pp.427-430, 1994.