

Dy₂O₃를 첨가한 (Ba,Sr,Ca)TiO₃ 후막의 구조 및 전기적 특성 연구

Structural and Electrical Properties of (Ba,Sr,Ca)TiO₃ Thick Films doped with Dy₂O₃

노현지¹, 박상만¹, 윤상은¹, 이성갑^{1,a}
(Hyun-Ji Noh¹, Sang-Man Park¹, Sang-Eun Yun¹, and Sung-Gap Lee^{1,a})

Abstract

In this study, we investigated the effects of structural and electrical properties of (Ba_{0.6}Sr_{0.3}Ca_{0.1})TiO₃ thick films with variation Dy₂O₃ contents. (Ba_{0.6}Sr_{0.3}Ca_{0.1})TiO₃ powders, prepared by the sol-gel method, were mixed organic vehicle. The BSCT thick films doped with 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 mol% Dy₂O₃ were fabricated by the screen-printing techniques on the alumina substrates and the structural and dielectric properties were investigated with variation of Dy₂O₃ doping contents. All BSCT thick films were sintered at 1420 °C, for 2 hr. In the TG-DTA analysis, the formation of the polycrystalline perovskite phase was observed at around 670 °C. In the XRD analysis, all BSCT thick films showed the cubic perovskite structure. The average thickness of BSCT thick films was approximately 65 μm. The Curie temperature decreased with increasing Dy₂O₃ amount. The relative dielectric constant and dielectric loss of BSCT thick films doped with Dy₂O₃ 0.1 mol% were 6267 and 2.6 %, respectively.

Key Words : Ferroelectric, Perovskite, (Ba,Sr,Ca)TiO₃, Screen-printing

1. 서 론

ABO₃ 구조의 페로브스카이트형 물질은 전자재료용 세라믹으로써 가장 일반적으로 알려져 있는 재료이다. 페로브스카이트 구조가 가지는 고유전율 특성을 이용하여 커패시터, DRAMs, 압전 액츄에이터, 적외선 검출기, 비선형 광학 소자 등에 응용되고 있다[1-4].

특히 강유전성의 BaTiO₃ 세라믹은 다양하고 우수한 전기적 특성을 활용하여 적층형 세라믹 커패시터, PTC 서미스터, 압전 변환재료, 비냉각 적외선 검출소자, 가변 공진기 등의 다양한 분야에 응용되는 재료이다[5,6].

한편, 유전 특성과 결정립 크기의 영향에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며, 결정립의 크기는 실험 조건과 합성 방법 등에 따라 영향을 받기가 쉽다. BaTiO₃의 유전특성에 관하여 fine-grained 다결정 세라믹이 단결정보다 높은 유전 상수를 가진다는 보고가 있다[7].

본 연구에서는 BaTiO₃의 Ba²⁺ 이온자리에 Sr²⁺ 이온과 Ca²⁺이온을 치환시킨 (Ba,Sr,Ca)TiO₃ 분말에 불순물 Dy₂O₃의 양을 변화하여 첨가하고 그에 따른 구조적 특성과 전기적 특성을 연구하였다.

2. 실험

본 연구에서는 다음의 (Ba_{0.6}Sr_{0.3}Ca_{0.1})TiO₃ + 0.1 mol% MnCO₃ + x mol% Dy₂O₃ (x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7) 조성식에 따라 후막을 제작하였다.

(Ba_{0.6}Sr_{0.3}Ca_{0.1})TiO₃(BSCT(60/30/10))분말은 sol-gel 법에 따라 합성하였다[8]. Ba acetate, Sr acetate, Ca acetate 와 acetic acid (CH₃COOH) 를 117 °C

1. 경상대학교 공학연구원 세라믹공학과, *i*-cube 사업단
(경남 진주시 가좌동 900)
a. Corresponding Author : lsgap@gnu.ac.kr
접수일자 : 2007. 6. 4
1차 심사 : 2007. 7. 6
심사완료 : 2007. 7. 13

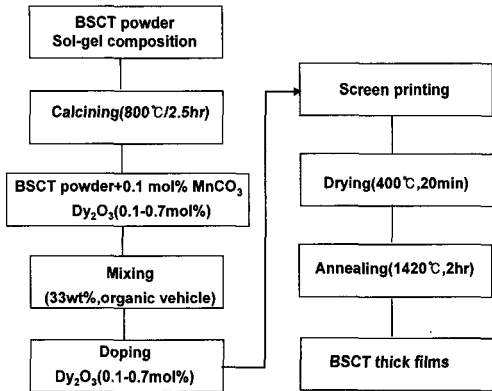


그림 1. BSCT(60/30/10) 후막의 제작 공정도.
 Fig. 1. The preparations flowchart of the BSCT(60/30/10) thick films.

에서 교반하여 수분을 제거하고 완전 용해시킨다. 60 °C까지 냉각후 2-methoxyethanol 에 Ti iso-propoxide를 용해시킨 용액을 상기 용액에 첨가하여 2시간동안 교반한다. 안정화와 가수 분해를 위하여 교반된 H₂O와 2-methoxyethanol 혼합액을 상기 용액에 첨가한다. Gel화 된 상태의 BSCT 용액을 건조시키고 분쇄하여 알루미늄 도가니에 담고 800 °C에서 하소하였다. 하소 된 분말에 Acceptor로서 0.1 mol%의 MnCO₃ 를 첨가하고 ethyl alcohol 에 넣어 24시간 불밀 하였다. 불밀 된 분말을 건조하여 분쇄하고 Dy₂O₃ 를 Donor로서 각각 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 mol% 첨가하여 organic vehicle 과 함께 무거품 혼합기(NBK-1, Kyoto Electro)에서 혼합하여 페이스트를 준비하였다. Pt 하부 전극을 도포한 알루미늄 기판에 준비된 페이스트를 screen-printing 한다. 치밀화를 위해 0.5 ton/cm²으로 일축가압하고 1420 °C에서 2시간동안 소결하여 후막을 제작하였다. 소결을 마친 시편에 상부전극으로 Ag 페이스트를 도포하여 전기적 특성을 측정하였다.

sol-gel 법으로 혼합된 BSCT 분말의 열처리에 따른 변화를 관찰하기 위하여 시차 열분석/열중량분석(TG-DTA)을 진행하였으며, 소결된 BSCT 후막의 결정상을 확인하기 위하여 X-ray diffraction (XRD) 패턴을 관찰하였다. 그리고 scanning electron microscopy (SEM) 을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. Dy₂O₃ 첨가에 따른 BSCT 후막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 LCR meter(FLUKE PM6306)를 이용하여 유전 상수와 손실율을 측정하였으며, Electrometer(KEITHLEY 619)를 이용하여 손실전류 밀도와 유전 강도를 측정하였다. 그림 1은 BSCT(60/30/10) 후막의 제작 공정을 나타낸 모식도이다.

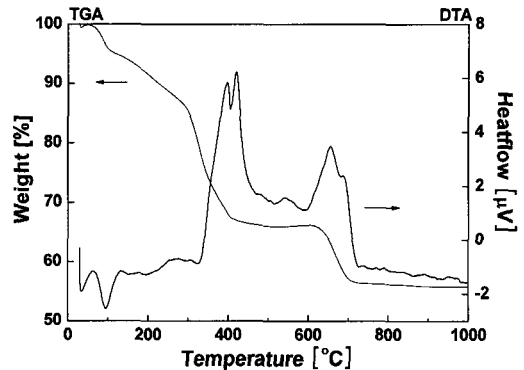


그림 2. BSCT(60/30/10) 분말의 TG-DTA 열분석 곡선.
 Fig. 2. TG-DTA curve of the BSCT(60/30/10) powder.

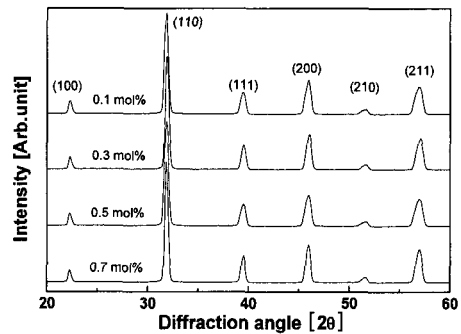


그림 3. Dy₂O₃ 첨가량에 따른 BSCT(60/30/10) 후막의 XRD 패턴.
 Fig. 3. XRD patterns of BSCT(60/30/10) thick films with various Dy₂O₃ contents.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 Sol-gel 방법으로 제작된 BSCT(60/30/10) 분말의 TG-DTA 분석 결과를 나타낸 그래프 이다. TG-DTA 열분석 결과를 보면 1000 °C에서 건조한 분말의 총 중량손실은 약 44 %이었다. 390~420 °C에서 나타나는 발열피크는 유기물의 분해로 인한 것으로 판단되며 34 %의 중량 손실이 발생한다. 670 °C에서 나타나는 발열 피크는 열처리 공정이 진행되는 동안 잔여 유기물이 완전 분해되고 BSCT 분말의 합성이 완료되어 나타나는 것으로 사료된다. 이로써 분말 합성 반응이 완전히 완료되어 손실이 더 이상 없는 800 °C에서 하소온도를 결정하였다.

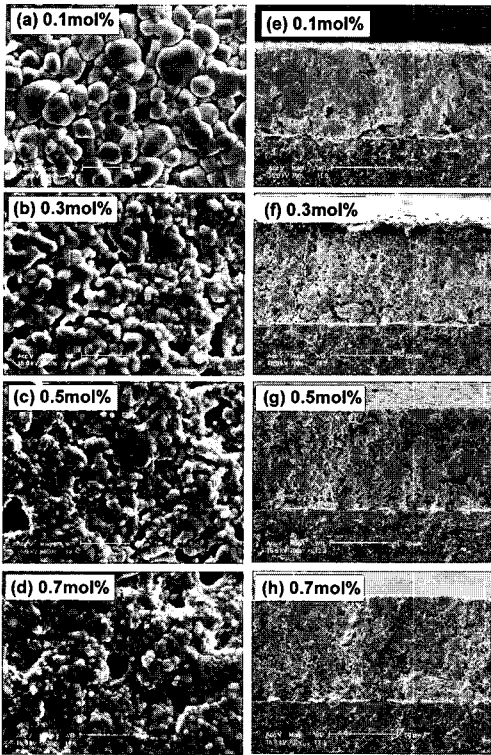


그림 4. Dy₂O₃ 첨가량에 따른 BSCT(60/30/10) 후막의 표면과 단면의 미세구조.

Fig. 4. Surface and cross-sectional SEM micrographs of BSCT(60/30/10) thick films with various Dy₂O₃ contents.

그림 3은 소결을 마친 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 BSCT(60/30/10) 후막 시편의 XRD 분석 결과이다. 시편의 결정상 형성을 살펴보면 모든 후막에서 전형적인 입방정계의 페로브스카이트 구조를 나타내었다. 이차상이 없는 다결정성의 회절패턴을 나타내며 이것으로 보아 첨가된 Dy³⁺ 이온이 BSCT 구조에 완전히 고용되어 소결이 일어난 것으로 판단된다.

그림 4는 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 BSCT 후막의 표면과 단면의 미세구조를 나타낸 것이다. 표면의 미세구조를 살펴보면 비교적 치밀하고 균일한 크기의 결정립 구조를 나타내고 있다. Dy₂O₃의 첨가량에 따른 영향을 비교해 보면 첨가량이 증가함에 따라 결정립의 크기가 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 첨가된 Dy³⁺ 이온의 일부가 입계로 이동하여 입자의 성장을 방해하는 요소가 된 것으로

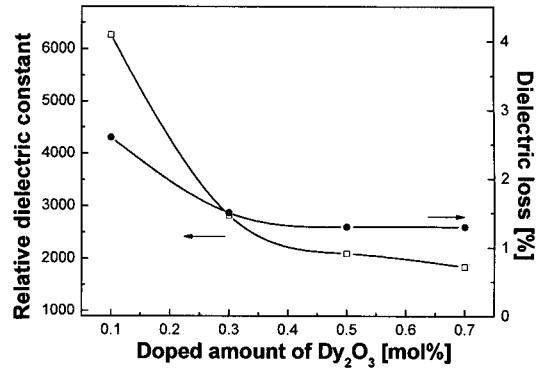


그림 5. 상온, 1 kHz 에서의 BSCT 후막의 유전 상수와 유전 손실.

Fig. 5. Relative dielectric constant and dielectric loss of BSCT thick films at room temperature, 1 kHz.

사료되며 입자의 평균 크기는 감소하였다. 단면의 미세구조를 살펴보면 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 후막의 두께변화는 불순물의 영향을 받지 않았으며, 표면 구조와 마찬가지로 기공의 수가 적고 치밀한 구조를 보인다. 0.1 mol% Dy₂O₃를 첨가한 BSCT 후막의 평균 두께는 65 μm이며, 평균 grain size는 2.29 μm이었다.

그림 5는 상온, 1 kHz에서 Dy₂O₃를 첨가한 BSCT후막 시편의 유전 상수와 유전 손실을 나타낸 그래프이다. 유전 상수는 Dy₂O₃ 첨가량이 증가할수록 감소한다. 이 특성은 결정의 크기와 후막의 치밀함이 영향을 주는 것으로 이해 할 수 있다. 그림 3의 SEM 단면을 살펴보면 Dy₂O₃ 첨가량이 증가할수록 기공이 증가하고 치밀하지 못한 것을 관찰 할 수 있다. 이것은 Dy³⁺ 이온이 치환되어 입자간의 결합력이 줄어들고 결정립의 크기에 영향을 주어서 결과적으로 BSCT 후막의 전기적 특성에 영향을 준 것으로 판단된다. grain size와 유전 상수의 변화값을 비교하여 보면, 입자의 크기가 감소할수록 유전 상수 값도 감소하는 것을 알 수 있다. 0.1 mol% Dy₂O₃를 첨가한 시편의 유전 상수는 6267 이었으며 0.7 mol% 첨가한 경우 약 2000 이었다.

유전 손실이 나타내는 경향을 살펴보면 Dy₂O₃ 첨가량이 증가 할수록 유전 손실 값은 작아진다. Dy₂O₃를 0.3 mol% 이상 첨가한 시편의 유전 손실은 1.3 %이하의 값을 나타내었다.

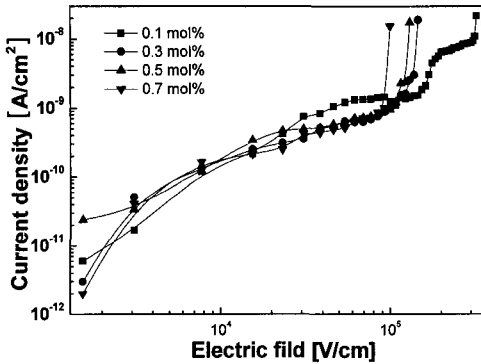


그림 6. Dy₂O₃ 첨가량에 따른 BSCT(60/30/10) 후막의 전류밀도.

Fig. 6. Current densities of BSCT(60/30/10) thick films as a function of Dy₂O₃ contents.

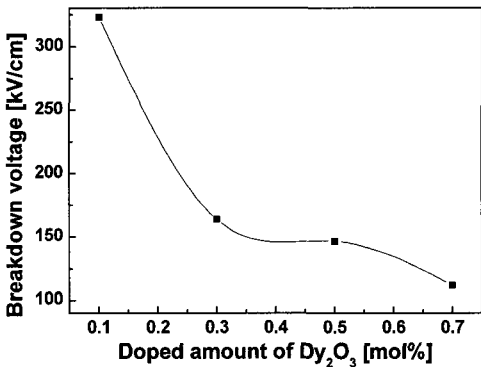


그림 7. Dy₂O₃ 첨가량에 따른 BSCT(60/30/10) 후막의 유전 강도.

Fig. 7. Dielectric breakdown strength of BSCT (60/30/10) thick films with various Dy₂O₃ contents.

그림 6은 Dy₂O₃ 를 첨가한 BSCT 후막 시편의 누설전류밀도 특성을 나타낸 것이다. 인가전압이 0-300 kV/cm의 범위에서 2.0×10⁻⁸ A/cm²보다 낮은 전류밀도 값을 나타내었다.

그림 7은 Dy₂O₃ 의 첨가에 따른 BSCT 후막시편의 유전파괴강도를 나타낸 것이다. 파괴전압은 Dy₂O₃ 첨가량에 따라 감소하며 이것은 그림 3에서 단면의 기공을 증가와 관련되는 것으로 판단된다. 기공이 증가 할수록 파괴전압 값은 감소하는 것을 알 수 있다. 하지만, 모든 BSCT 후막 시편은 100 kV/cm 이상의 우수한 유전파괴전압 값을 나타낸다.

4. 결 론

본 연구에서는 BSCT 분말에 Dy₂O₃ 를 첨가하여 후막을 제작하고, Dy₂O₃ 첨가량에 따른 특성을 고찰하였다.

1. TG-DTA 분석 결과, BSCT 분말의 합성 반응은 800 °C에서 완료되는 것으로 나타났으며 적정 하소온도는 800 °C임을 알 수 있었다.
2. 소결한 BSCT 후막의 X-선 회절 분석 결과 모든 시편이 이차상이 없는 입방정 페로브스카이트 결정 구조를 나타내었다.
3. Dy₂O₃ 첨가량이 증가 할수록 기공이 증가하였으며 결정립의 크기는 감소하였다. 0.1 mol%의 평균 입자 크기는 2.29 μm이고 후막의 두께는 65 μm이었다.
4. 유전 상수는 grain size와 마찬가지로 Dy₂O₃ 첨가량이 증가 할수록 감소하였다. 유전 손실 또한 Dy₂O₃ 첨가량이 증가 할수록 감소하였다. 0.1 mol% 첨가한 시편의 유전 상수와 유전 손실 값은 각각 6267, 1.3 %이었다.
5. Dy₂O₃ 를 첨가한 모든 BSCT 후막 시편은 인가전압이 0-300 kV/cm인 범위에서 2.0×10⁻⁸ A/cm²보다 낮은 누설전류밀도 값을 나타내었다.
6. Dy₂O₃ 0.1 mol% 첨가한 BSCT 후막시편의 유전 강도는 약 320 kV/cm의 값을 나타내었다.

감사의 글

This work has been supported by KEI (R-2005-7-094), which is funded by MOCIE (Ministry of commerce, industry and energy).

참고 문헌

- [1] T. Kuroiwa, Y. Tsunemine, T. Horikawa, T. Makita, J. Tanimura, N. Mikami, and K. Sato, "Dielectric properties of (Ba_xSr_{1-x})/TiO₃ thin films prepared by RF sputtering for dynamic random access memory application", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, p. 5187, 1994.
- [2] M. W. Cole, P. C. Joshi, M. H. Ervin, M. C. Wood, and 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 and M. W. Cole, "Mg-doped $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ thin films for tunable microwave applications", Appl. Phys. Lett., Vol. 77, p. 289, 2000.
- [4] 홍경진, 김태성, 김준학, S. Hishita, "BaTiO₃ 박막 커패시터의 유전특성", 전기전자재료학회 논문지, 8권, 5호, p. 580, 1995.
- [5] Lee S. G., Lim S. S., Han M. S., and Hahn S. R., "Dielectric and pyroelectric properties of (Ba,Sr,Ca)TiO₃ ceramics for uncooled infrared detectors", Jap. J. Appl. Phys., Vol. 39, No. 8, p. 4835, 2000.
- [6] L. C. Sengupta, U. S. Patent, Vol. 5, p. 486, 1996.
- [7] A. J. Bell, Proc. of the 11th IEEE Int. Symp. On Application of Ferroelectrics, p. 14, 1995.
- [8] 이성갑, 이영희, 이상현, "소결온도에 따른 BSCT 후막의 구조적, 유전적 특성", 전기전자재료학회논문지, 16권, 4호, p. 304, 2003.