

Dielectric Properties of BaTiO₃ System Ferroelectric Thick Films Doped with Dy₂O₃

盧 炫 志* · 尹 相 恩** · 朴 尙 萬* · 李 成 甲† · 安 秉 立***
(Hyun-Ji Noh, Sang-Eun Yun, Sang-Man Park, Sung-Gap Lee, Byeong-Lib Ahn)

Abstract - (Ba,Sr,Ca)TiO₃ powders, which were prepared by sol-gel method using a solution of Ba-, Sr- and Ca-acetate and Ti iso-propoxide, were mixed with organic vehicle and the BSCT thick films were fabricated by the screen-printing techniques on high purity alumina substrates. The structural and dielectric properties were investigated for various Dy₂O₃ doping contents. As a result of thermal analysis, the exothermic peak was observed at around 670°C due to the formation of the polycrystalline perovskite phase. All 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 of the specimens decreased with increasing amount of Dy₂O₃. The average grain size and thickness of the BSCT specimens doped with 0.1 mol% Dy₂O₃ were approximately 1.9μm and 70μm, respectively. The relative dielectric constant decreased and dielectric loss increased with increasing amount of Dy₂O₃, the values of the BSCT thick films doped with 0.1 mol% Dy₂O₃ were 3697 and 0.4% at 1 kHz, respectively. The leakage current densities in all BSCT thick films were less than 10⁻⁹ A/cm² at the applied electric field range of 0-20 kV/cm.

Key Words : BaTiO₃, Screen-printing, Thick Films, Dielectric Properties

1. 서 론

페로브스카이트형 결정구조를 가지고 있는 BaTiO₃ 세라믹은 불순물의 첨가 및 제작방법의 변화에 의해 유전성, 압전성, 반도체 등 다양한 전자기적 특성을 나타내는 재료로서, 현재 다양한 응용 분야에 대해 많은 연구, 개발이 진행되고 있다. BaTiO₃ 세라믹에 대한 연구는 일반적으로 반도체성을 이용한 PTC 서미스터 소자로서의 연구, 높은 유전상수 특성을 이용한 고유전율 커패시터 소자 및 반도체 유전체 박막으로서의 연구 그리고 잔류분극 특성을 이용한 비냉각 적외선 검출기로서의 응용을 위한 연구가 주류를 이루고 있다 [1-3]. 그러나 BaTiO₃ 결정은 -90°C, 0°C 및 120°C 부근에서 온도에 따라 결정구조가 변화하는 상전이 특성을 가지고 있어 이러한 전이온도 부근에서는 온도 변화에 따른 전기적 특성의 변화가 큰 단점을 가지고 있다. 따라서 BaTiO₃ 세라믹의 온도에 따른 전기적 특성의 안정성에 대한 연구는 최근까지도 활발히 이루어지고 있다.

지난 수십년 동안 강유전성 세라믹을 이용하여 제작한 후막에 대한 연구는 일반 전자기 소자는 물론 Microelectronic

와 Micromechanical 분야로의 응용을 통해 광범위하게 진행되어 왔으며, 이와 같은 강유전성 후막의 우수한 유전, 압전 및 초전특성을 이용하여 고유전율 커패시터, 초고주파용 유전체 재료, SONAR, SAW 필터, 초전형 적외선 검출기 및 Microelectro-Mechanical Systems 소자 등 다양한 전자기 소자로서 응용되고 있다[4,5]. 특히 강유전성 후막 소자는 bulk 와 박막 재료의 장점을 모두 가지고 있으며, 또한 저전압과 고주파 동작뿐만 아니라 하이브리드형 반도체 집적회로에 적용이 가능한 우수한 특성을 나타낸다. 일반적으로 강유전성 세라믹 재료를 이용하여 후막을 제작하는 방법으로는 테이프 캐스팅법, 진공 증착법 및 스크린 프린팅법 등이 이용되고 있으며, 특히 스크린 프린팅법은 박막의 제작과 패턴 형성이 동시에 진행되어 재료의 손실이 없으며, 높은 재현성과 제조단가가 저렴한 장점을 가지고 있어[6], 현재 가장 일반적으로 이용되고 있는 제작 방법이다.

따라서 본 연구에서는 BaTiO₃ 세라믹의 온도에 따른 전기적 특성의 안정성을 얻기 위해 Ba²⁺ 이온(A-자리)에 대해 Sr²⁺과 Ca²⁺ 이온을 치환하여 상전이온도를 상온부근으로 낮추었으며, 다양한 전자기적 소자로서의 응용을 위해 스크린 프린팅법을 이용하여 후막으로 시편을 제작하였다. 특히 불순물로 첨가한 Dy₂O₃의 첨가량에 따른 구조적, 유전적 특성을 조사하여 전자기적 소자로서의 응용 가능성을 조사하였다.

2. 실 험

본 연구에서 BaTiO₃ 세라믹의 상전이 온도를 실온 부근으로 낮추기 위해 Ba 이온에 대해 Sr과 Ca 이온을 고용시

† 교신저자, 正會員 : 慶尙大 工學研究院 세라믹工學科 副教授
E-mail : lsgap@gnu.ac.kr

* 學生會員 : 慶尙大工大 나노·新素材工學科 碩士課程

** 學生會員 : 慶尙大工大 세라믹工學科

*** 正 會 員 : 漢陽大 大學院 電氣工學科 博士課程

接受日字 : 2007年 6月 13日

最終完了 : 2007年 7月 6日

킨 ($Ba_{0.54}Sr_{0.36}Ca_{0.1}$)TiO₃ (BSCT) 분말을 솔-젤법으로 제작하였으며, 엑셉터와 도너 불순물로서 각각 0.1 mol% MnCO₃, 0.1- 0.7 mol% Dy₂O₃를 첨가하였다. 원료로는 Ba acetate [Ba(CH₃COO)₂], Sr acetate hemihydrate [Sr(CH₃COO)₂·0.5H₂O], Ca acetate monohydrate [Ca(CH₃COO)₂·H₂O], Ti iso-propoxide {Ti(OCH(CH₃)₂)₄}를, 그리고 용매로 acetic acid (CH₃COOH)와 2-Methoxyethanol을 이용하여 솔-젤법으로 분말을 제작하였다. 먼저 Ba-, Sr-, Ca-acetate와 acetic acid을 3구 플라스크에 넣고 교반하면서 115℃까지 가열하여 각 시료에 함유된 H₂O기 및 결정수와 불순물을 제거시킨 후, 증류가 끝난 용액을 60℃로 냉각시킨다. 그 후 미리 준비된 Ti iso-propoxide와 2-Methoxyethanol의 혼합 용액을 3구 플라스크에 첨가한 후, 이 혼합 용액을 다시 교반하면서 각각의 성분이 반응하도록 2시간 동안 유지하였다. 또한 용액의 안정화와 가수분해 반응을 위해 H₂O와 2-Methoxyethanol의 혼합용액을 첨가하였으며, 100℃의 오븐에서 72시간 동안 완전 건조시켜 BSCT 분말을 제작하였다. 이와 같이 솔-젤법으로 제작한 BSCT 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 800℃에서 2시간 동안 하소하였으며, 하소된 분말을 알루미늄 유발을 이용하여 분쇄하였다. 이렇게 제작된 BSCT 미분말에 MnCO₃와 Dy₂O₃를 혼합한 후, 에탄올을 분산매로 하여 지르코니아 볼로 24시간 혼합 분쇄한 후, 100℃의 오븐에서 완전 건조시킨 후, 알루미늄 유발에 넣어 다시 재분쇄하고, 체가름(#325)을 통해 입도를 균일하게 하였다. 이상의 방법으로 합성한 BSCT 분말과 organic vehicle (Ferro. B75001)을 혼합시켜 페이스트상으로 만든 후, 프린팅과 건조를 6회 반복하여 BSCT 후막을 제작하였으며, 시편의 소결온도와 시간은 각각 1420℃와 2시간으로 하였다.

솔-젤법으로 제작된 BSCT 분말의 온도변화에 따른 물리적, 화학적 특성을 관찰하기 위해 DTA/TGA 열분석을 하였으며, 후막의 결정상을 관찰하기 위해 X-선 회절분석을 하였다. 그리고 Dy₂O₃의 첨가량 변화에 따른 미세구조를 관찰하기 위해 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 시편의 표면 및 단면을 관찰하였다. BSCT 후막의 유전 및 I-V 특성은 각각 LCR-meter (Fluke, PM6306)와 electrometer(Keithley 6514)를 이용하여 측정하였다. 그림 1은 BSCT 후막의 제작공정을 나타낸 것이다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 건조시킨 BSCT(54/36/10) 분말의 TGA/DTA 열분석 결과이다. 1000℃의 열처리온도에서 약 42%의 중량 변화를 나타내었다. 80-90℃부근에서의 흡열피크는 수분수의 증발과 시료에 포함된 알코올기의 휘발에 의한 것으로 사료되며, 많은 중량감소를 수반한 280℃부근과 400℃부근에서의 발열피크는 유기물의 분해에 기인한 것으로 판단된다. 그리고 600-700℃의 온도범위에서 발생한 중량변화는 Ba carbonate 물질의 열분해[7]에 따른 것이며, 660℃에서의 발열피크는 다결정성 페로브스카이트상의 형성에 기인한 것이다. 이와 같은 열분석 결과를 바탕으로 솔-젤법으로 합성한 BSCT 분말의 하소를 800℃에서 2 시간 동안 행하였다.

그림 3은 1420℃에서 2시간 동안 소결시킨 BSCT 후막의

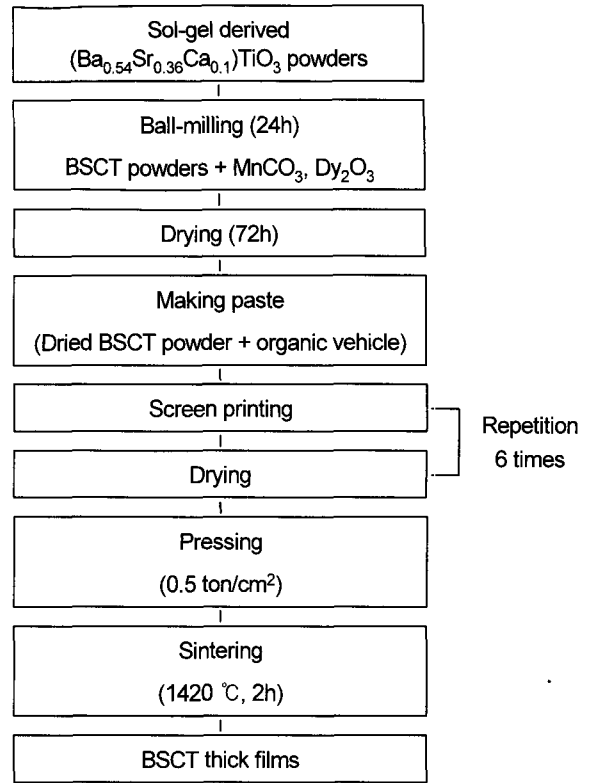


그림 1. BSCT 후막의 제작공정
Fig. 1. Fabrication process of BSCT thick films

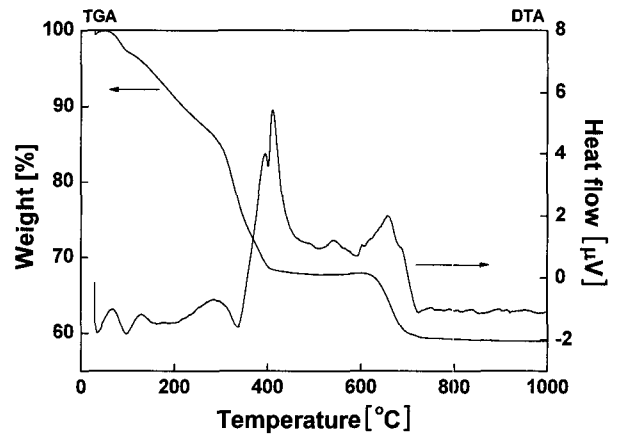


그림 2. 건조된 BSCT(54/36/10) 분말의 TGA-DTA 곡선
Fig. 2. TGA-DTA curves of the dried BSCT(54/36/10) powder

Dy₂O₃의 첨가량에 따른 X-ray 회절 패턴을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 이차상 또는 pyrochlore상이 없는 입방정계의 페로브스카이트 구조를 나타내었으며, Dy₂O₃의 첨가량 변화에 따른 회절 패턴의 의존성은 관찰되지 않았다. 이는 첨가된 Dy³⁺ 이온이 페로브스카이트 격자의 A-자리에 모두 고용되어 분포하기 때문으로 사료된다.

그림 4는 Dy₂O₃ 첨가량 변화에 따른 BSCT 후막의 표면

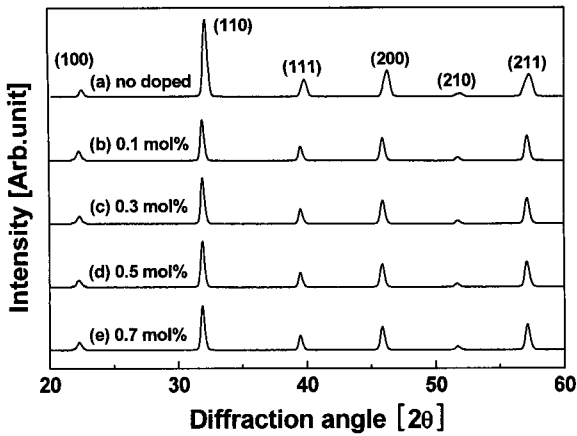


그림 3. Dy₂O₃ 첨가량에 따른 BSCT 후막의 X-ray 회절 패턴
 Fig. 3. X-ray diffraction patterns of BSCT thick films with the variation of Dy₂O₃ amount

및 단면의 미세구조를 관찰한 결과이다. Dy₂O₃가 0.1 mol% 첨가된 시편의 경우 평균 결정립의 크기는 약 2 μm이었으며, 비교적 균일하고 치밀한 미세구조를 나타내었다. 그러나 Dy₂O₃의 첨가량이 증가할수록 BSCT 후막의 평균 결정립 크기와 시편 내부의 치밀도는 점차 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 불순물로 첨가한 Dy³⁺ 이온이 결정입계층에 분포함에 따라 결정립들의 성장을 억제하였기 때문으로 판단된다. BSCT 후막의 평균 두께는 약 70 μm이었다.

그림 5는 BSCT 후막의 Dy₂O₃의 첨가량에 따른 비유전상수와 유전손실 특성을 나타낸 것이다. Dy₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 BSCT 후막의 비유전상수는 점차 감소하는 경향을, 그리고 유전손실은 완만하게 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 그림 4의 미세구조에서 고찰한 바와 같이, Dy₂O₃의 첨가량이 증가할수록 높은 유전상수를 갖는 결정립의 크기의 감소와 기공의 분포가 증가하였기 때문으로 판단된다.

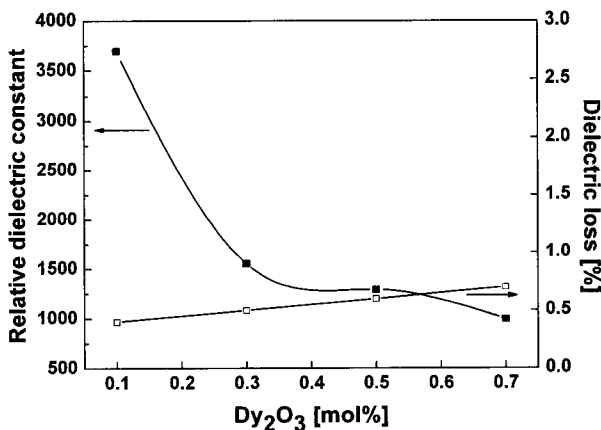


그림 5. Dy₂O₃ 첨가량에 따른 BSCT 후막의 비유전상수와 유전손실
 Fig. 5. Relative dielectric constant and dielectric loss of BSCT thick films with the variation of Dy₂O₃ amount

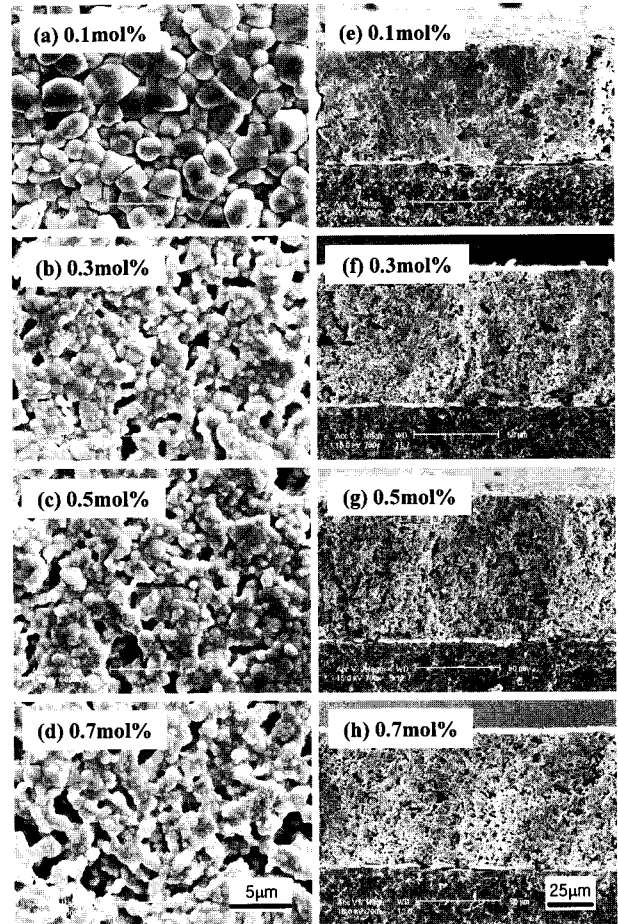


그림 4. Dy₂O₃ 첨가량에 따른 BSCT 후막의 표면과 단면의 미세구조
 Fig. 4. Surface and cross sectional microstructure of BSCT thick films with the variation of Dy₂O₃ amount

Dy₂O₃가 0.1 mol% 첨가된 시편에서 3697의 최대 유전상수 특성을 나타내었으며, 모든 시편에서 유전손실은 1% 이하의 우수한 특성을 나타내었다.

그림 6은 주파수 변화에 따른 BSCT 후막의 비유전상수와 유전손실 특성을 나타낸 것이다. 0.1-100 kHz의 측정 주파수 범위에서, 주파수가 증가함에 따라 비유전상수와 유전손실이 감소하는 전형적인 유전분산특성을 나타내었다. 특히 본 연구에서 제작한 BSCT 후막의 경우 주파수 변화에 따른 비유전상수의 매우 안정한 특성과 낮은 유전손실 특성을 이용한다면 향후 초고주파 소자로의 응용이 가능할 것으로 기대된다.

그림 7은 Dy₂O₃의 첨가량과 인가 전계의 변화에 따른 BSCT 후막의 누설전류밀도를 나타낸 것이다. Dy₂O₃의 첨가량에 따른 누설전류밀도의 의존성은 관찰되지 않았으며, 시편내의 많은 기공분포에도 불구하고 0-70 kV/cm 인가전계의 범위에서 10⁻⁹A/cm² 이하의 양호한 누설전류밀도를 나타내었다. 이러한 특성은 고전압용 유전소자로의 응용을 가능하게 하며, 현재 강유전체 후막의 절연특성에 관한 연구가 매우 부족한 실정을 감안하면, 향후 이에 대한 깊이 있는 연구가 필요할 것으로 생각된다.

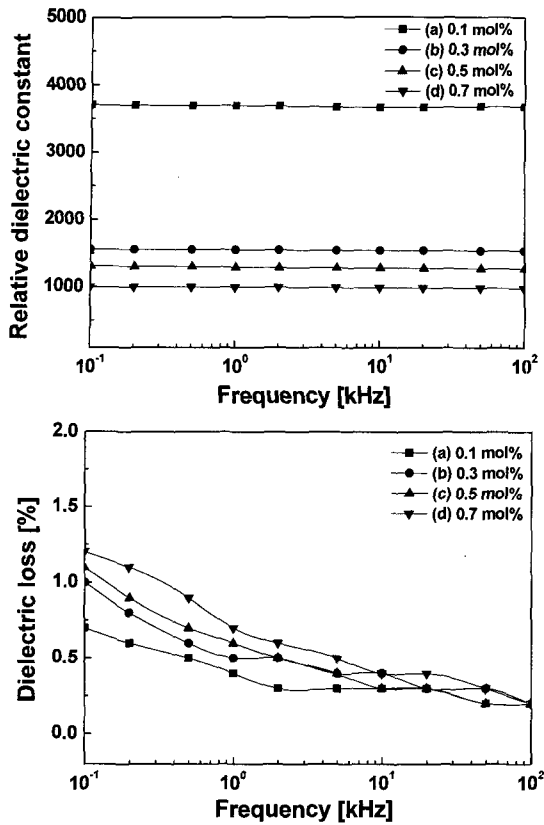


그림 6 Dy₂O₃ 첨가량과 주파수 변화에 따른 BSCT 후막의 비유전상수와 유전손실
 Fig. 6 Relative dielectric constant and dielectric loss as a function of frequency for BSCT thick films with various Dy₂O₃ contents.

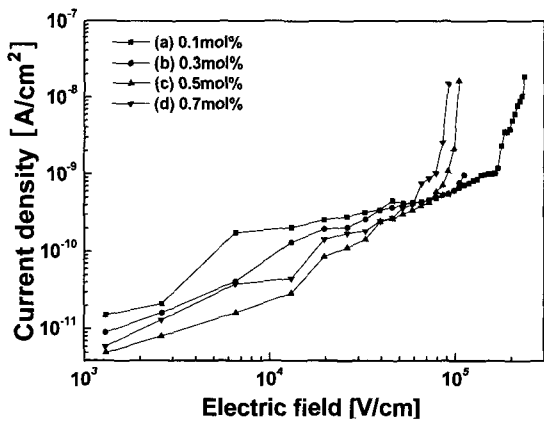


그림 7. Dy₂O₃ 첨가량과 주파수 변화에 따른 BSCT 후막의 전류밀도
 Fig. 7. Current densities of BSCT thick films with the variation of the amount of Dy₂O₃ dopant

4. 결 론

본 연구에서는 솔-젤법으로 제작한 (Ba_{0.54}Sr_{0.36}Ca_{0.1})TiO₃

분말에 불순물로 MnCO₃와 Dy₂O₃를 첨가한 후, 스크린 프린팅법을 이용하여 BSCT 후막을 제작하였으며, Dy₂O₃의 첨가량 변화에 따른 후막의 구조적, 유전적 특성을 조사하였다. 솔-젤법으로 제조한 분말을 TGA-DTA 분석을 한 결과 650°C 부근에서 페로브스카이트 상의 형성에 기인한 발열 피크가 관찰되었으며, Dy₂O₃ 첨가량에 관계없이 모든 시편에서 입방정계의 다결정성 페로브스카이트 구조를 나타내었다. 시편의 미세구조 관찰 결과, Dy₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정립의 크기는 감소하는 경향을 나타내었으며, Dy₂O₃가 0.1 mol% 첨가된 시편의 평균 결정립 크기와 후막의 두께는 각각 약 2 μm와 70 μm를 나타내었다. 상온에서 측정된 Dy₂O₃의 첨가량에 따른 BSCT 후막의 비유전상수는 감소하는 경향을, 유전손실은 증가하는 경향을 나타내었다. 모든 시편에서 인가 주파수가 증가함에 따라 유전상수가 감소하는 전형적인 유전분산 특성을 나타내었으며, 0-70 kV/cm 인가 전계의 범위에서 10⁻⁹A/cm² 이하의 양호한 누설전류밀도 특성을 나타내었다.

감사의 글

This work has been supported by KESRI (R-2005-7-094) which is funded by MOCIE (Ministry of commerce, industry and energy). Ms. Noh and Mr. Park are grateful to the second stage of BK 21 program for supporting a fellowship.

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, pp. 2359-2364, 2000
- [3] R. W. Whatmore, P. C. Osbond, and N. M. Hhorrocks, "Ferroelectric Materials for Thermal IR Detectors", Vol. 76, pp. 351-67, 1987.
- [4] 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*, Vol. 76-77, pp. 113-118, 1995.
- [5] 김상중, 최형욱, 백동수, 최지원, 김태승, 윤석진, 김현재, "Screen Printing법을 이용한 PMN-PZT 후막의 제조 및 특성연구", *한국전기전자재료학회논문지*, 13권, p. 921, 2000.
- [6] 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, pp. 5528-5530, 1999.

- [7] D. Hennings and G. Rosenstein, "Temperature-Stable Dielectrics Based on Chemically Inhomogeneous BaTiO₃", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, pp. 3562-3568, 1990.

저 자 소 개



노 현 지 (盧 炫 志)

2007년 경상대학교 세라믹공학과 졸업.
현재 경상대학교 나노·신소재공학과 석사과정.

Tel : 055-751-5333

E-mail : nhji@gnu.ac.kr



이 성 갑 (李 成 甲)

1985년 광운대학교 전자재료공학과 졸업.
1987년 광운대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(석사), 1992년 광운대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(박사). 현재 경상대학교 세라믹공학과 부교수.

Tel : 055-751-5333

E-mail : lsgap@gnu.ac.kr



윤 상 은 (尹 相 恩)

2007년 경상대학교 세라믹공학과 졸업.

Tel : 055-751-5333

E-mail : yseun@gnu.ac.kr



안 병 립 (安 秉 立)

1960년 6월 30일생. 2002년 한양대 공학대학원 전기공학과 졸업. 2003년~현재 한양대 대학원 전기공학과 박사과정. 현재 엔텍월드(주) 대표이사

Tel : 02-6670-5230

Fax : 02-6670-5239

E-mail : ahn21c@unitel.co.kr



박 상 만 (朴 尙 萬)

2006년 경상대학교 세라믹공학과 졸업.
현재 경상대학교 대학원 나노·신소재공학과 석사과정

Tel : 055-751-5333

E-mail psman:@gnu.ac.kr