

스크린 프린팅법을 이용한 BaTiO₃/SrTiO₃ 이종층 후막의 유전특성

권현율, 이상철, 김지현, 이성갑, 이영희
광운대학교, 서남대학교*

Dielectric Properties of the BaTiO₃/SrTiO₃ multilayered thick films by Screen-Printing Method

Hyun-Yul Kwon, Sang-Chul Lee, Ji-Heon Kim, Sung-Gap Lee*, Young Hie Lee
Kwangwoon University, Seonam University*

Abstract

The dielectric properties of BaTiO₃/SrTiO₃ multilayered thick films with printing times were investigated. The BaTiO₃/SrTiO₃ thick films were deposited by Screen-printing method on alumina substrates. The obtained films were sintered at 1400°C with bottom electrode(Pt) for 2hours. The structural and the dielectric properties were investigated for various printing times. The BST phase appeared in all of the BaTiO₃/SrTiO₃ multilayered thick films. The BaTiO₃/SrTiO₃ multilayered thick film thickness, obtained by one printings, was 50 μ m. The dielectric constant and dielectric loss of the BaTiO₃/SrTiO₃ multilayered thick film, obtained by five printings, were about 266, 0.8% at 1Mhz, respectively.

Key Words : BaTiO₃/SrTiO₃, heterolayered thick film, Dielectric Properties

1. 서론

최근 SrTiO₃, BaTiO₃, (Ba,Sr)TiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃와 같은 페로브스카이트형 결정구조를 갖는 강유전 및 상유전 물질들은 적층 세라믹 캐패시터, 각종 센서, 메모리 전하축적물질 등의 다양한 응용분야를 가진 재료로서 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히 BaTiO₃계 세라믹은 소량의 불순물 첨가와 소결조건을 변화시킴에 따라 다양한 전기적 특성을 나타내며, 최근에는 우수한 전자기적 특성을 이용하여 비냉각 적외선 검출기 및 마이크로파 대역의 유전체 공진기로 응용되고 있다.[1,2] 또한 SrTiO₃계 세라믹은 BaTiO₃계 세라믹에 비해 유전율은 낮

지만 상유전 물질로서 강유전 물질의 분극반전에 의한 피로특성등이 나타나지 않으며 우수한 온도 의존성 등에 의하여 복합기능을 갖는 캐피시터등에 응용되고 있고, 최근 대용량, 저손실, 우수한 정전용량을 확보하기 위하여 활발한 연구가 이루어지고 있다.[3] 이와 같은 물질 특성의 개선 이외에도 높은 유전율, 개선된 누설 전류등의 특성을 얻기 위한 방법으로 PbTiO₃/PbZrO₃와 Pb(Zr,Ti)O₃/(Pb,La)TiO₃와 같은 2중구조 및, buffer layer와 같은 하부전극과의 반응을 막기 위한 방법이 제안되고 있다.[4-8] 그러나 두가지 다른 막의 적층시 각 계면에서의 확산과 응력 등에 의해 발생하는 구조적, 전기적 현상에 대한 측정 및 분석은 아직 미비

한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 솔-젤법으로 제조한 BaTiO₃ 분말과 SrTiO₃ 분말을 유기물 결합제와 혼합하여 페이스트상으로 만든 후, 스크린 프린팅 방법으로 BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막을 제작하였으며, 구조적, 전기적 특성을 측정하였다.

2. 실험

2.1. 실험 방법

본 연구에서는 강유전상을 갖는 BaTiO₃와 상유전상을 갖는 SrTiO₃를 선택한 후, 솔-젤법을 이용하여 분말을 합성하였다. 먼저 고순도의 Ba-acetate와 Sr-acetate 시료를 각각 acetic에 용해시킨후 2-MOE와 혼합한 Ti-isopropoxide 용액을 첨가한다. 그후 60℃에서 가수분해 반응을 시킴에 따라 혼합용액은 점차 젤화되기 시작하였으며, 100℃ 오븐에서 5일간 충분히 건조시켰다. 그 후 건조된 분말을 지르코니아 유발을 이용하여 분쇄하였으며, 각각 900℃, 1100℃에서 하소하였다. 하소된 분말을 미분쇄한 후 #325 메쉬로 체가름 하였으며, 유기물 결합제(Ferro. B75001)와 50:50%의 비율로 혼합하여 페이스트상을 만든 후, 스크린 프린팅법을 이용하여 BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막을 적층 횟수를 달리하여 시편을 제조하였다. 기관으로는 고순도 알루미늄 기관을 사용하였으며 전기적 특성을 측정하기 위하여 스크린 프린팅법을 이용하여 Pt 전극을 코팅하였다. 제작된 시편은 1400℃에서 2시간 동안 소결하였다.

2.2 측정

솔-젤법으로 제작된 분말과 BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막의 결정구조 및 결정성에 대해 조사하기 위해서 X-선 회절분석을 하였으며, 표면에서의 결정립의 형태, 결정립계 및 기공 등의 미세구조는 전자현미경으로 분석하였다. 전기적 측정을 위하여 스크린 프린팅법을 이용하여 Ag 상부전극을 형성시킨 후, BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막의 주파수에 따른 유전 특성은 Impedance Analyser (HP4192A)를 사용하여 측정한 값과 박막의 두께 값을 이용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 BaTiO₃/SrTiO₃의 적층 횟수에 따른 이

중층 후막의 X-선 회절 모양이다. 적층 횟수가 증가할수록 BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막에서는 BaTiO₃와 SrTiO₃의 상과 이차상이 줄어드는 현상이 나타났다. 그리고 새로운 (200), (210), (110), (311) 회절 피크들이 나타났다. 이 회절 피크들은 적층 횟수가 증가할수록 회절 강도가 줄어드는 현상을 나타내었다. 이는 BaTiO₃와 SrTiO₃의 소결은 도보다 높은 1400℃의 온도에서 소결을 함으로써 서로 확산이 일어나 계면에서 (Ba,Sr)TiO₃ 계의 물질을 형성하였기 때문으로 생각된다. 또한 적층횟수가 증가함에 따라 계면간 확산이 활발히 일어나 BaTiO₃와 SrTiO₃의 회절패턴이 줄어드는 현상이 나타난 것으로 생각된다.

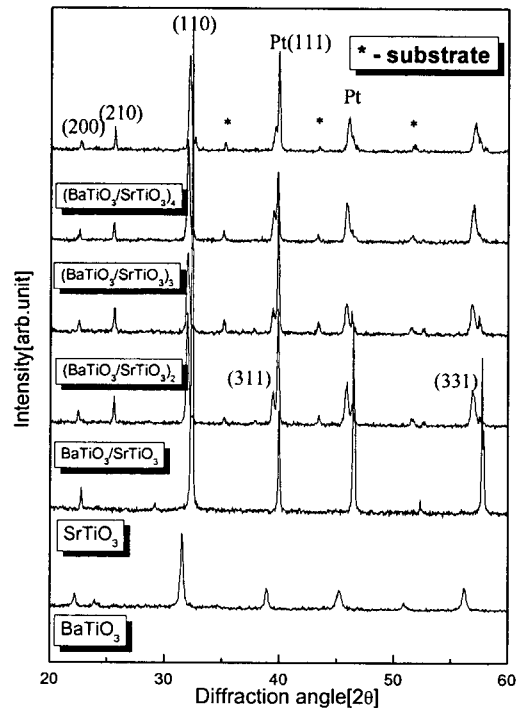
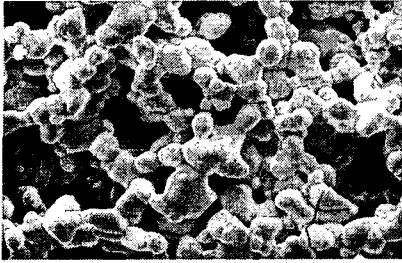
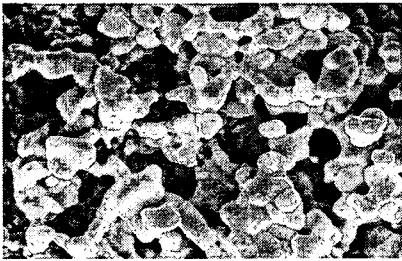


그림 1. 적층 횟수에 따른 BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막의 회절 패턴

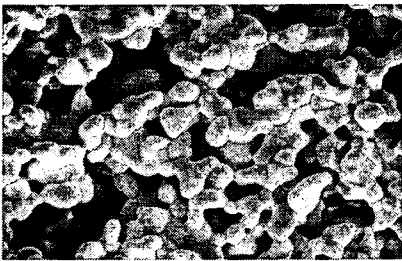
그림 2는 적층 횟수에 따른 BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막의 표면 및 단면의 미세구조이다. 적층 횟수가 증가할수록 각 계면의 응력에 따라 더 치밀한 표면상태 및 단면상태를 볼수 있고, BaTiO₃/SrTiO₃의 계면에서 확산이 일어난 것을



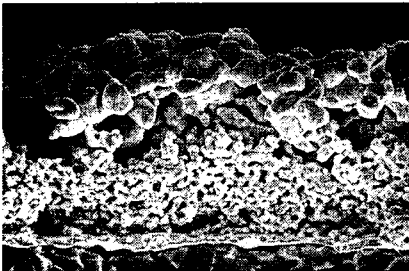
(1) $(\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3)_1$



(2) $(\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3)_3$



(3) $(\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3)_5$



(4) $(\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3)_1$ 의 단면

그림 2. 적층 횟수에 따른 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 이중층 후막의 표면 및 단면사진

알 수 있다. 그러나 소결된 시편의 많은 기공과 둥근 결정립의 형태로 보아 과잉소결이 이루어진 것으로 보이며 두꺼운 두께로 인하여 막의 양끝에서만 반응이 일어난 것으로 생각된다.

그림 3은 적층 횟수에 따른 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 이중

층 후막의 유전율을 나타낸 것이다. X-선 회절과 미세구조에서 관찰한 바와 같이 2번 적층한 시료와 그 이상 적층한 시료는 큰차이를 보이는 것을 알 수 있다. 이는 적층 횟수가 증가함에 따라 이차상 또는 단일 BaTiO_3 와 SrTiO_3 의 상이 줄어들고 BST계 상이 증가하는 현상과 기공이 줄어드는 현상에 의한 것으로 생각된다.

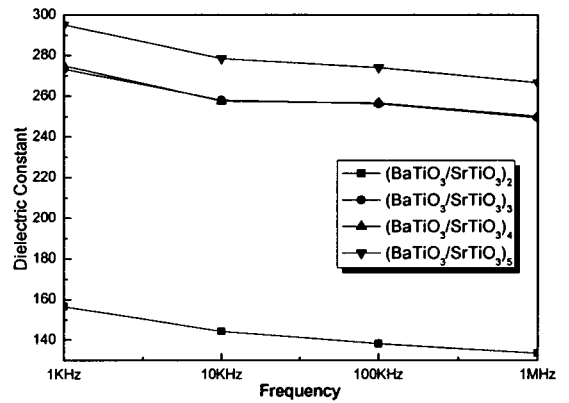


그림 3. 적층 횟수에 따른 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 이중층 후막의 유전율

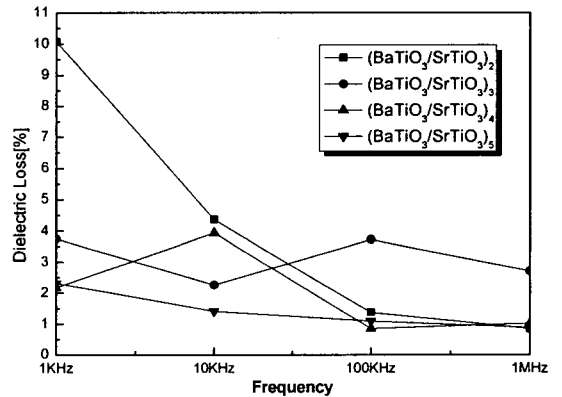


그림 4. 적층 횟수에 따른 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 이중층 후막의 유전손실

그림 4는 적층 횟수에 따른 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 이중층에서 유전 손실이 높은 것층 후막의 유전손실을 나타낸 것이다. 2번 적층된 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 이중층

후막의 경우 낮은 주파수는 많은 기공에 의한 것으로 생각된다. 적층 횟수가 증가함에 따라 유전손실은 줄어드는 현상을 나타내었으나, 기공의 영향을 제외한 적층 횟수에 따른 영향은 미미한 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 솔-겔법으로 제조한 BaTiO₃와 SrTiO₃의 분말을 유기물과 결합제와 혼합한 후, 스크린 프린팅법을 이용하여 알루미늄 기판위에 BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막을 형성시켰으며, 적층 횟수에 따른 구조적, 유전적 특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. (BaTiO₃/SrTiO₃)_n 이중층 후막에서는 (200), (210), (110), (331)의 BST계 회절 패턴이 나타났다.
2. 부분적인 상호 확산에 의하여 새로운 상이 형성되었으며, 많은 기공이 관찰되었다.
3. 1MHz의 주파수에서 5회 적층된 BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막은 266의 유전율과 0.8%의 유전손실을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력공학공동연구소(R-2004-B-124) 주관으로 수행된 과제에 일부임.

참고 문헌

- [1] Lee Sung Gap, Lim Sung Soo, Han Myung Soo, and Hahn Suk Ryoung. "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
- [2] L. C. Sengupta, "Ceramic ferroelectric composite material - ZrO₂". U. S. Patent, 5, 486, 491, 1996
- [3] G. Teowee, D.R.uhlmann "medeling of a thin pyroelectric pixel", Integrated Ferroelectrics. Vol.22, pp.421-429, 1998
- [4] L. Li and X. M. Chen, "Ferroelectric/

antiferroelectric layered ceramics in PbZrO₃-PbTiO₃ system", Materials Science and Engineering B, Vol. 108, Issue 3, pp.200-205, 2004

- [5] 김준사. 소병문, 이준웅, "SrTiO₃계 세라믹의 전기적인 특징", J. Korea. Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 11. NO.1, pp.41-47, 1998
- [6] Can Wang, "Dielectric properties of Pb(Zr₂₀Ti₈₀)O₃/Pb(Zr₈₀Ti₂₀)O₃ multilayered thin films prepared by rf magnetron sputtering", Appl. Phys. Lett., Vol. 82 No. 17, pp.2880-2882, 2003
- [7] Hedekazu Doi, Tsutomu Atsukil, "Influence of Buffer Layers and Excess Pb/Zr+Ti Ratios on Fatigue Characteristics of Sol-Gel Derived Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34, pp.5105-5112, 1995
- [8] Katsuhiko Aoki, Yukio Fukuda, Ken Numata and Akitoshi Bishimura, "Electrode Dependences of Switching Endurance Properties of Lead-Zirconate-Titanate Thin-Film Capacitors", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35, p.2210-2215, 1996