

논문 16-4-7

### 소결온도에 따른 BSCT 후막의 구조적, 유전적 특성

## Structural and Dielectric Properties of BSCT Thick Films with Various Sintering Temperature

이성갑\*, 이영희\*\*, 이상현\*\*\*  
(Sung-Gap Lee\*, Young-Hie Lee\*\*, and Sang-Heon Lee\*\*\*)

#### Abstract

(Ba<sub>0.6-x</sub>Sr<sub>0.4</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> (BSCT) (x=0.10, 0.15, 0.20) powder, prepared by the sol-gel method, were mixed with organic binder and then BSCT thick films were fabricated by the screen printing techniques on alumina substrates using the BSCT paste. The structural and the dielectric properties were investigated for various composition ratio and sintering temperature. The second phase appeared in BSCT(40/40/20) thick film sintered at 1450°C. BSCT thick film thickness, obtained by four printings, was approximately 110~120 μm. The Curie temperature and dielectric constant at room temperature were decreased with increasing Ca content. The relative dielectric constant, dielectric loss and tunability of the BSCT(50/40/10) specimen, which was sintered at 1420°C and measured at 1MHz, were about 910, 0.46% and 9.28% at 5kV/cm, respectively.

**Key Words** : Barium strontium calcium titanate ceramics, Thick film, Dielectric properties, Tunability

#### 1. 서론

페로브스카이트형 결정구조를 갖는 강유전성 BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹은 적층 세라믹 커패시터, PTC 서미스터, 압전 변환소자 등의 다양한 응용분야를 가진 재료로서 현재까지 널리 연구되어오고 있는 유용한 전자 세라믹 재료중의 하나이다. 특히 BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹은 소량의 불순물 첨가와 소결조건을 변화시킴에 따라 다양한 전기적 특성을 나타내며, 최근에는 우수한 전자기적 특성을 이용하여 반도체 DRAM 소자의 유전체 재료, 비냉각 적외선 검출기 및 마이크로파 대역의 유전체 공진기로

응용되고 있다[1,2]. 특히 최근에는 BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹의 전계 인가에 따른 유전상수의 변화 특성을 이용하여 위상 배열 안테나의 위상 변위기로의 응용을 위한 연구가 진행되고 있다[3].

지난 수십년 동안 강유전성 후막에 대한 연구는 microelectronic와 micromechanical 분야로의 응용을 위해 광범위하게 진행되어 왔으며, 우수한 유전성, 압전성 그리고 초전성을 이용하여 SAW 필터, 초음파 변환기, microelectro-mechanical system 소자 및 습도센서와 같은 다양한 전자기 소자로서 응용되고 있다[4-6]. 이러한 후막 소자는 벌크와 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 제조단가

\* : 서남대학교 전기전자멀티미디어공학부  
(전북 남원시 광치동 720,  
Fax: 063-620-0211  
Corresponding Author : lsgap@tiger.seonam.ac.kr)  
\*\* : 광운대학교 반도체 및 신소재공학과  
\*\*\* : 선문대학교 전자정보통신공학과  
2002년 11월 12일 접수, 2002년 12월 10일 1차 심사완료,  
2003년 1월 20일 최종 심사완료

가 저렴한 장점을 가지고 있다[7].

본 연구에서는 솔-젤법으로 제작한 강유전성 (Ba,Sr,Ca)TiO<sub>3</sub> (BSCT) 분말을 유기물 결합제와 혼합하여 페이스트상으로 만든 후, 스크린 프린팅 방법으로 BSCT 후막을 제작하였으며, 마이크로파 소자로의 응용을 위해 구조적, 전기적 특성을 측정하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 상온에서 상유전상이며, 낮은 유전손실을 갖는 조성식 (Ba<sub>0.6-x</sub>Sr<sub>0.4</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> (x=0.10, 0.15, 0.20)을 선택한 후, 솔-젤법을 이용하여 분말을 합성하였다. 먼저, 고순도의 Ba-acetate, Sr acetate, Ca-acetate 시료를 3-neck 플라스크를 이용하여 acetic acid에 완전 용해시킨 후, 2-MOE와 혼합한 Ti-isopropoxide 용액을 첨가한다. 그 후, 2-MOE와 H<sub>2</sub>O의 혼합용액을 서서히 첨가하여 60℃에서 가수분해 반응을 시킴에 따라 혼합용액은 점차 젤화되기 시작하였으며, 100℃의 오븐에서 5일간 충분히 건조시켰다. 그 후 건조된 분말을 알루미늄 유막을 이용하여 분쇄하였으며, 900℃에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 미분쇄한 후 #325 메쉬로 제가분쇄하였으며, 유기물 결합제(Ferro. B75001)와 70:30wt%의 비율로 혼합하여 페이스트상으로 만든 후, 스크린 프린팅법으로 4회 코팅하여 BSCT 후막을 제작하였다. 기판으로는 스크린 프린팅법으로 백금전극을 형성시킨 고순도의 알루미늄을 사용하였으며, 소결온도를 2시간으로 고정시킨 후, 소결온도를 1350~1450℃로 변화시켜 BSCT 시편을 제작하였다.

솔-젤법으로 제작된 분말의 온도변화에 따른 물리적, 화학적 특성을 관찰하기 위해 DTA/TGA 열분석을 행하였으며, 후막의 결정상 형성을 관찰하기 위해 X-선 회절분석을 하였다. X-선 회절은 CuK<sub>α1</sub>(λ=1.542Å)을 사용하였으며, 스텝 폭과 주사속도는 각각 0.02deg., 4deg./min으로 하였다. 전자현미경을 이용하여 시편의 표면과 단면 미세구조를 관찰하였으며, 스크린 프린팅법으로 은 전극을 이용하여 상부전극을 형성시킨 후, 시편의 조성비와 소결온도에 따른 전기적 특성을 측정하였다. 유전특성은 impedance/gain analyzer(HP 4194A)와 impedance material analyzer(HP 4294)를 이용하여 측정하였다. Tunability 특성은; % *tunability* = {  $\epsilon_r(0) - \epsilon_r(V_{appl.}) / \epsilon_r(0)$  }의 식을 이용하여 계산하였다.

며[8], 여기서  $\epsilon_r(0)$ 은 DC 전계를 인가하지 않은 상태에서의 비유전상수,  $\epsilon_r(V_{appl.})$ 은 5kV/cm의 전계를 인가한 상태에서의 비유전상수이다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 솔-젤법으로 합성한 후 100℃에서 건조시킨 BSCT(50/40/10) 분말의 DTA/TGA 열분석 결과이다. 1000℃에서 건조한 분말의 중량손실은 약 44%이었다. 200℃ 부근에서의 흡열피크는 흡수된 수분 또는 용제의 기화에 기인한 것이며, 400℃ 부근에서의 발열피크는 유기물의 연소에 기인한 것이다. 700℃ 부근에서의 중량감소는 열처리 공정 중 형성된 BaCO<sub>3</sub>의 분해에 기인한 것으로 사료되며[9], 이 온도에서의 발열피크는 다결정성 페로브스카이트상의 형성에 기인한 것이다.

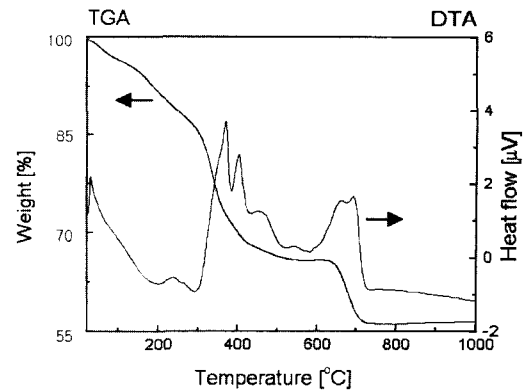


그림 1. 건조된 BSCT(50/40/10) 분말의 DTA/TGA 열분석.

Fig. 1. DTA/TGA curves of the dried BSCT (50/40/10) powder.

그림 2는 소결온도에 따른 BSCT 후막의 X-선 회절모양이며, 1380℃ 이하의 온도에서 소결한 시편의 경우 전형적인 페로브스카이트 결정구조를 갖는 다결정성의 회절모양을 나타내었다. 그러나 소결온도가 증가함에 따라  $2\theta=35^\circ$  부근에서의 2차상의 피크가 증가하는 경향을 나타내었으며, 특히 1450℃에서 소결한 Ca 조성비가 가장 큰 BSCT(40/40/20) 시편의 경우 2차상의 피크가 매우 크게 발생하였다. 이는 기판의 Al 이온이 후막으로 확산함에 의해[10] BSCT 후막의 Ca 성분과 반응

하여  $\text{CaAl}_2\text{O}_7$ 계의 2차상 물질을 형성하였기 때문으로 생각된다.

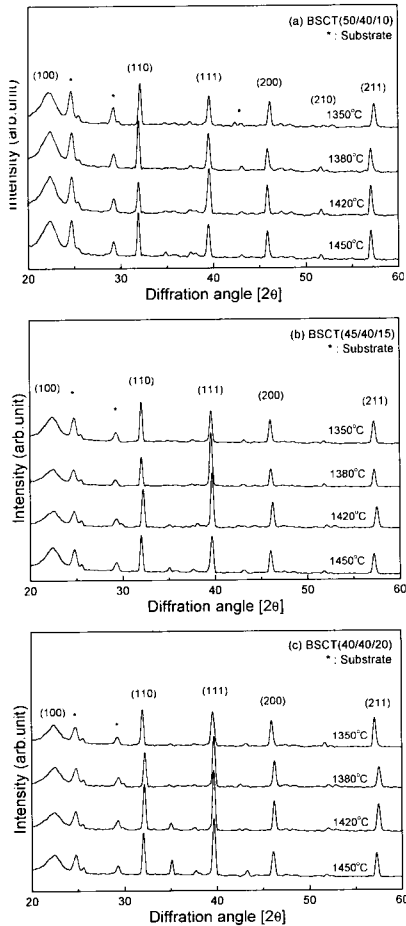


그림 2. 소결온도에 따른 BSCT 후막의 X-선 회절모양.

Fig. 2. XRD patterns of BSCT thick films with various sintering temperature.

그림 3은 소결온도에 따른 BSCT(50/40/10) 후막의 표면과 단면의 미세구조를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가함에 따라 결정립의 성장이 이루어졌으며, 소결온도가 1380°C 이하의 경우에는 불완전한 소결에 기인한 많은 기공과 미세 결정립과 거대 결정립이 혼재한 미세구조를 나타내었다. 그러나 1420°C에서 소결한 시편의 경우 비교적 치밀하고 균일한 크기의 결정립 구조를 나타내었으며, 1450°C에서 소결한 시편에서는 과잉 소결에 의해 기공의 증가와 결정립이 둥근 형태로 성장하는 것으로 생각된다. BSCT 후막의 평균 두께는 소결온

도에 대해 영향을 받지 않았으며, 약 110~120  $\mu\text{m}$  이었다.

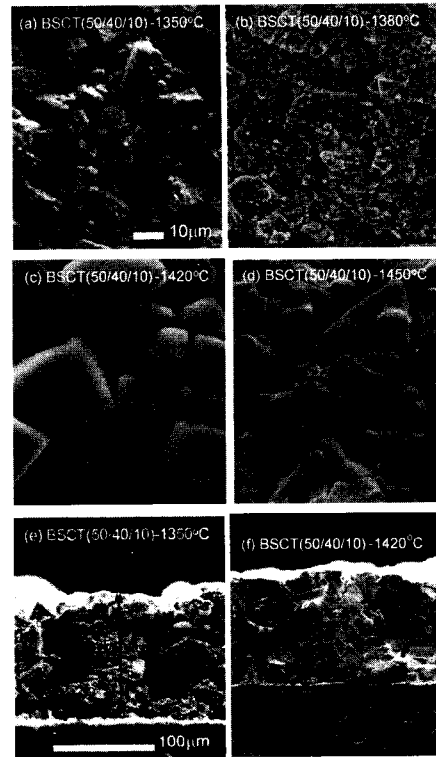


그림 3. 소결온도에 따른 BSCT(50/40/10) 후막의 표면[(a)~(d)]과 단면[(e)~(f)]의 미세구조.

Fig. 3. SEM micrographs of surface morphologies[(a)~(d)] and cross sections[(e)~(f)] in the BSCT(50/40/10) thick films with various sintering temperature.

그림 4는 1MHz에서 측정한 BSCT 후막의 온도에 따른 비유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. Ca의 조성비가 증가함에 따라 최대 유전상수를 나타내는 큐리온도는 감소하는 특성을 나타내었으며, BSCT(50/40/10) 시편의 경우 약  $-15^\circ\text{C}$  이었다. Ba 원자에 대해 Sr 원자를 고용할 경우,  $\text{ABO}_3$  페로브스카이트 구조의 산소 8면체에서 A-자리와 산소 이온간의 결합력은 증가한다. 이는  $\text{Ba}^{+2}$  이온의 반경(0.135nm)이  $\text{Sr}^{+2}$  이온(0.113nm) 보다 크기 때문에 Ti-O(Ba) 결합보다 Ti-O(Sr) 결합의 결합력이 약화되기 때문이며[11], Ti-O 결합의 약화는 산소 8면체 구조의 변형을 야기하여 결정구조의 c/a 비

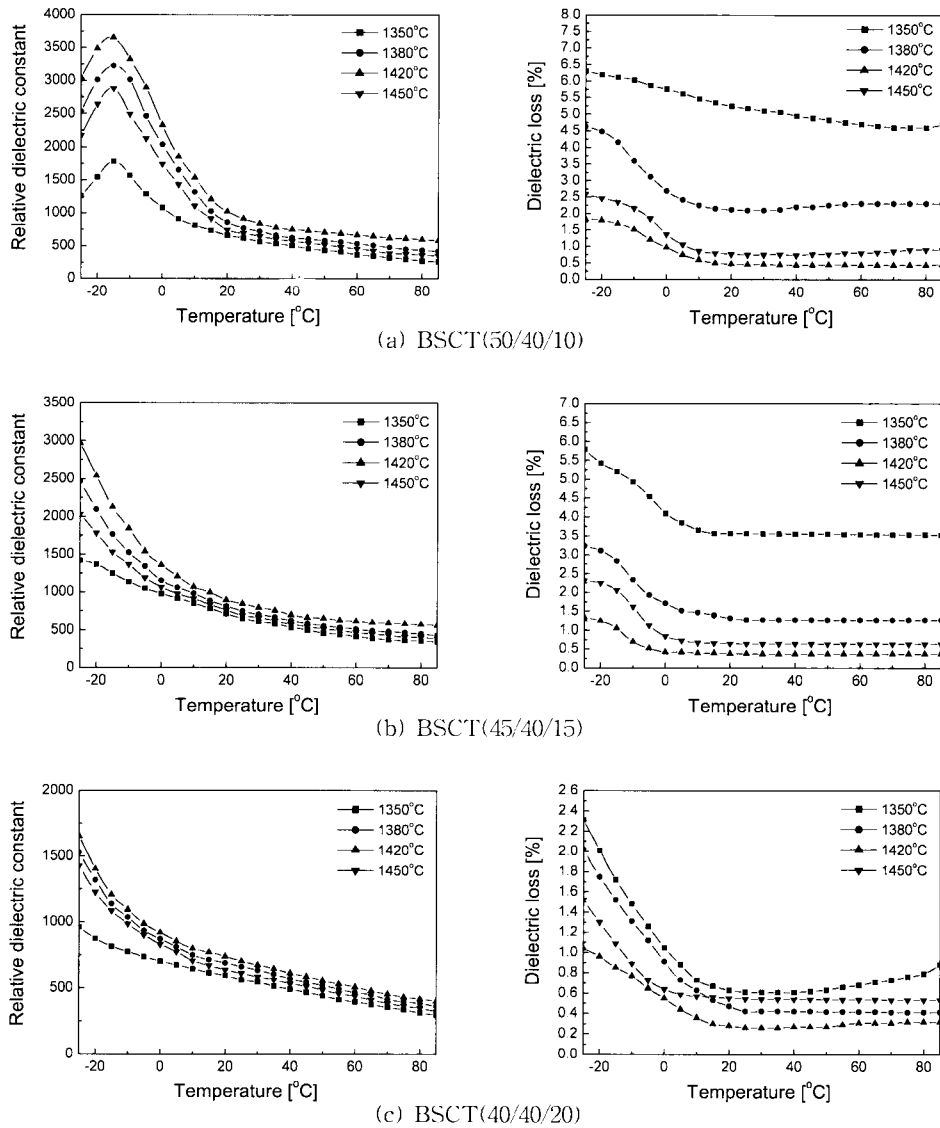


그림 4. BSCT 후막의 온도에 따른 비유전상수와 유전손실(1MHz).

Fig. 4. Relative dielectric constant and dielectric loss at 1MHz of BSCT thick films with variation of the ambient temperature.

의 감소와 큐리온도를 낮추는 역할을 한다. 본 연구에서의  $Ca^{2+}$  이온의 첨가량이 증가할수록  $Ba^{2+}$  이온에 대한  $Sr^{2+}$  이온의 상대적인 고용량이 증가하기 때문에 큐리온도가 감소하는 것으로 사료된다. 비유전상수는 소결온도가 증가함에 따라 증가하며 1420°C에서 최대값을 나타낸 후, 1450°C에서는 감소하는 특성을 나타내었다. 이는 X-선 회절 분석과 미세구조에서 관찰한 바와 같이 소결온도

가 증가함에 따라 고유전율의 균질한 결정립의 성장에 기인하며, 1450°C에서 소결한 시편의 경우에는 파임 소결에 의한 기공의 증가와 하부 기판과 후막과의 반응에 기인한 저유전율의 계면상이 형성되었기 때문으로 사료된다. 1420°C에서 소결한 BSCT(50/40/10) 후막의 비유전상수와 유전손실은 각각 910, 0.46%의 우수한 특성을 나타내었다.

그림 5는 BSCT 후막의 주파수 변화에 따른 비

유전상수를 나타낸 것이다. 측정 주파수 범위는 0.5GHz에서 1GHz이었으며, 비유전상수는 0.6GHz 부근에서 점차 감소한 후, 0.8GHz 부근에서 포화되는 특성을 나타내었다. 이는 시편의 쌍극자 분극의 완화 주파수가 약 0.7GHz 부근이기 때문으로 생각된다.

그림 6은 1MHz에서 측정된 BSCT 후막의 DC

인가 전계에 따른 비유전상수를 나타낸 것이다. 인가 전계가 증가함에 따라 비유전상수는 감소하는 특성을 나타내었으며, 이는 인가한 DC 전계가 비강유전성 결정립에 대해 강유전상태를 유지하는 방향으로 작용하거나, 또는 이온들의 변위를 억제하였기 때문으로 사료된다[11]. 또한 인가 전계에 대한 유전상수의 비선형적 변화는 다결정성 시편

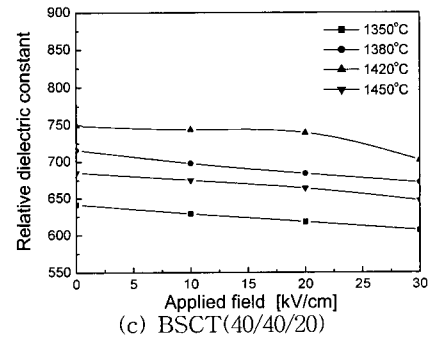
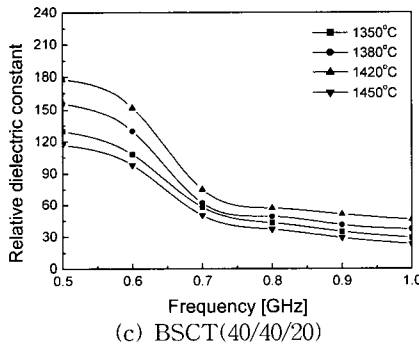
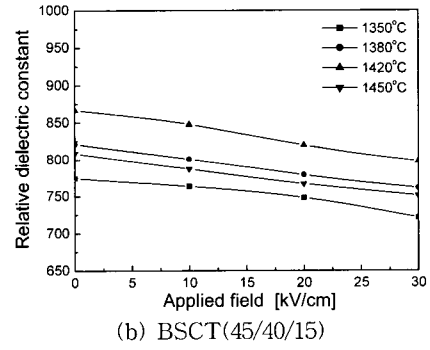
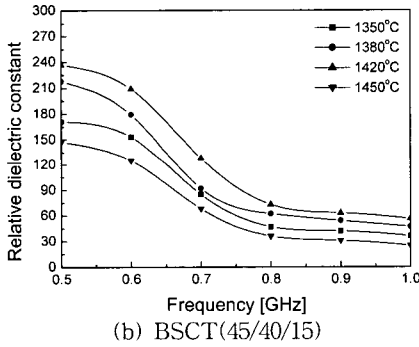
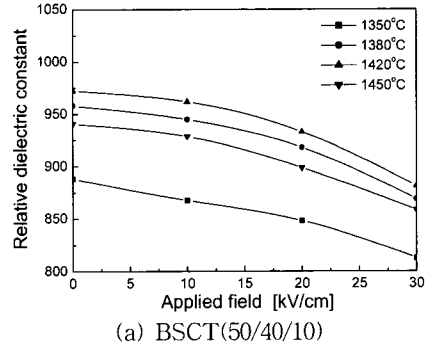
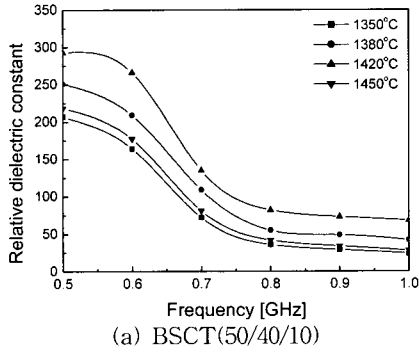


그림 5. BSCT 후막의 주파수 변화에 따른 비유전상수.

Fig. 5. Relative dielectric constant as a function of the frequency for BSCT thick films.

그림 6. BSCT 후막의 DC 인가 전계에 따른 비유전상수.

Fig. 6. Relative dielectric constant as a function of the DC bias field for BSCT thick films.

의 결정립과 결정립계 사이의 응력 및 화학적 조성의 비균일성에 기인한 것으로 생각된다[12].

그림 7은 1MHz에서 측정된 BSCT 후막의 소결 온도에 따른 tunability를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가함에 따라 tunability는 증가하여 1420°C에서 소결시킨 BSCT(50/40/10) 시편에서 9.28%의 가장 우수한 특성을 나타내었으며, 1450°C에서 소결시킨 경우에는 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 소결온도가 1380°C 이하의 경우에는 그림 4의 유전특성에서 고찰한 바와 같이 불안정한 결정립 성장과 기공의 분포에 기인하여, 그리고 1450°C에서 소결한 시편의 경우에는 과잉 소결에 의한 기공의 증가와 BSCT 후막과 기판과의 계면에 상유전상의 2차상 형성으로 인해 쌍극자 능력이 감소하였기 때문에 tunability 특성이 감소한 것으로 사료된다. 그리고 BSCT 후막의 Ba 조성이 증가할수록 높은 tunability 특성을 나타내었다. 일반적으로 강유전체 세라믹은 온도가 증가할수록 열 에너지에 의해 각 이온간의 결합력이 약화되며, 상전이 온도에서는 이온간의 변위가 최대가 된다. 따라서 큐리온도가 가장 높으며, 확산형 상전이 특성을 갖는 BSCT(50/40/10) 시편의 경우, 실온에서 각 이온간의 결합력 약화에 기인하여 유전상수가 인가 전계의 영향을 크게 받기 때문에 높은 tunability 특성을 나타낸 것으로 생각된다.

Tunability 특성은 유전체를 위상 배열 안테나용 위상 천이기로 응용할 경우 위상 변화의 능력을 나타내는 척도이며, 안테나의 삽입손실과는 반비례하는 특성을 가지고 있다. 일반적으로 최적의 tunability 특성은 유전상수와 유전손실을 고려하여 50~100kV/cm의 인가 전계하에서 약 10~50%의 값이 요구된다. 본 연구의 1420°C에서 소결한 BSCT(50/40/10) 후막은 5kV/cm의 전계를 인가한 경우 9.28%의 tunability 특성을 나타내었으며, 인가 전계를 증가시킴에 따라 일반적으로 요구되는 최적의 tunability 특성을 나타낼 수 있을 것으로 생각되며, 실용 소자로도 응용이 가능할 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 솔-젤법으로 제작한  $(\text{Ba}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$  ( $x=0.10, 0.15, 0.20$ ) 분말을 유기물 결합제와 혼합한 후, 스크린 프린팅법으로 후막을 제작하였으며, 시편의 소결온도에 따른 구조적, 유전적

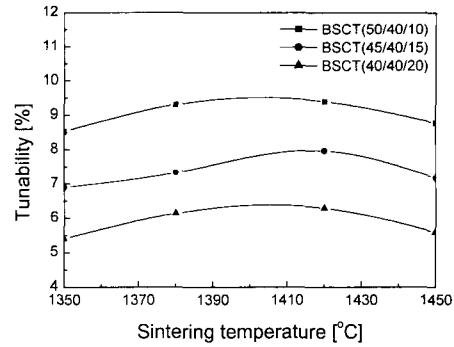


그림 7. BSCT 후막의 소결온도에 따른 tunability.  
Fig. 7. Tunability of BSCT thick films as a function of the sintering temperature.

특성을 고찰하였다. X-선 회절분석 결과, 1450°C에서 소결한 BSCT(40/40/20) 시편의 경우  $2\theta=35^\circ$  부근에서 2차상이 형성되었으며, 2차상은 소결온도와 Ca의 조성비에 대해 영향을 받는 것으로 사료된다. 1420°C에서 소결시킨 BSCT(50/40/10) 시편의 경우 평균 결정립의 크기는  $22.3\mu\text{m}$  이었으며, 모든 후막의 평균 두께는 약  $110\sim 120\mu\text{m}$  이었다. BSCT 시편의 Ca의 조성비가 증가함에 따라 큐리온도는 감소하는 특성을 나타내었으며, 1420°C에서 소결시킨 BSCT(50/40/10) 시편의 상온에서의 비유전상수와 유전손실은 각각 910, 0.46%의 우수한 특성을 나타내었다. 모든 시편에서 인가한 DC 전계가 증가할수록 비유전상수는 비선형적으로 감소하는 특성을 나타내었다. Tunability 특성은 Ba의 조성비가 증가할수록 증가하였으며, 1420°C에서 소결시킨 BSCT(50/40/10) 시편에서 9.28%의 최대값을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목격기초연구(2000 1-30200-016-2) 지원으로 수행되었음.

#### 참고 문헌

- [1] 이문기, 정장호, 이성갑, 이영희, "Sol-Gel법으로 제작한  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  박막의 구조 및 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 9권, p.711, 1998.

- [2] Lee Sung Gap, Lim Sung Soo, Han Myung Soo, and Hahn Suk Ryoung, "Dielectric and pyroelectric properties of (Ba,Sr,Ca)TiO<sub>3</sub> ceramics for uncooled infrared detectors", Jap. J. Appl. Phys., Vol. 39, No. 8, p. 4835, 2000.
- [3] L. C. Sengupta, "Ceramic ferroelectric composite material - ZrO<sub>2</sub>", U. S. Patent, 5, 486, 491, 1996.
- [4] R. P. Sion, J. K. Atkinson, and J. D. Turner, "A novel accelerometer using thick-film technology", Sensors and Actuators A, Vol. 37, p. 348, 1993.
- [5] J. E. Brignell, N. M. White, and A. W. J. Cranny, "Sensor application of thick film technology", IEE Proceedings, Part I, Vol. 35, p. 77, 1988.
- [6] J. K. Atkinson, "Hybrid chemical and physical sensor arrays", Hybrid circuits No. 32, p. 21, 1993.
- [7] 김상중, 최형욱, 백동수, 최지원, 김태송, 윤석진, 김현재, "Screen Printing법을 이용한 PMN-PZT 후막의 제조 및 특성연구", 전기전자재료학회논문지, 13권, p.921, 2000.
- [8] L. Wu, Y. C. Chen, Y. P. Chou, Y. T. Tsai, and S. Y. Chu, "Dielectric properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped barium strontium titanate for application in phased array antennas", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, p. 5154, 1999.
- [9] T. Hayashi, H. Shinozaki, and K. Sasaki, "Preparation of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> particles by vapor-phase hydrolysis of precursors formed from alkoxide-hydroxide", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, p. 5232, 1998.
- [10] 이태경, 남중희, 오재희, 이재춘, 최승철, "스크린 프린팅법에 의해 제조된 YIG계 후막의 특성", Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 37, p. 1001, 2000.
- [11] H. Diamond, "Variation of permittivity with electric field in perovskite-like ferroelectrics", J. Appl. Phys., Vol. 32, p. 909, 1961.
- [12] 이영희, 정장호, 이문기, 류기원, "Sol-Gel법으로 제조한 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 박막의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, Vol. 13, p. 592, 2000.