

Structural and Dielectric Properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ Thick Films Doped with MgO

姜元鉞[†] · 南成必^{*} · 高重赫^{**} · 李成甲^{***} · 李永熙[§]

(Won-Seok Kang · Sung-Pil Nam · Jung-Hyuk Koh · Sung-Gap Lee · Young-Hie Lee)

Abstract - Using the Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃(BST) powders prepared by the Sol-Gel method, the BST thick films were fabricated on the Al₂O₃ substrates coated with Pt by the screen printing method. Compared with pure BST thick films, the structural and dielectric properties of the BST thick films doped with 1~10 wt % MgO were investigated. It was observed that the Mg substitution into BST causes a shift in the cubic-tetragonal BST phase transition peak to a lower temperature. The microstructure of the BST substituted with Mg was homogeneous and dense. Mg substitution into BST had a significant effect on the grain size reduction. Dielectric constant was decreased with increasing the MgO content and temperature.

In the case of BST thick films doped with 1 wt% MgO, the relative permittivity and dielectric loss were 1581 and 1.4 % at 1 MHz.

Key Words : Sol-Gel, screen printing, BST, MgO, thick film

1. 서 론

최근에 고주파 유전체 소자에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 응용소자로는 가변용량 다이오드, 지연선, 필터, 위상 변환기, 전압제어발진기(VCO)등[1]이 있으며, 이런 응용을 위한 유전체 물질로는 SrTiO₃(ST), Ba_xSr_{1-x}TiO₃(BST) 등이 있다. 고주파 유전체 물질이 소자에 응용되기 위해 요구되는 특성으로는 높은 유전상수, tunability, 낮은 유전손실 등이 있다. BaTiO₃와 SrTiO₃는 모두 perovskite(ABO₃) 구조로서 가장 널리 이용되는 유전체 재료들이다. 그 중 SrTiO₃(ST)는 단결정에서는 유전율이 매우 높으나, 다결정이 되면서 유전율이 감소하고, 또한 저온에서는 높은 유전율 및 낮은 유전손실을 보이나, 상온으로 온도가 증가됨에 따라서 유전특성이 나빠지는 문제가 있다 [2-6]. BaTiO₃(BT)는 상전이 온도가 120 °C로서 상온에서 강유전성(ferroelectric phase)을 갖는 재료이다. 이러한 SrTiO₃의 특성과 BaTiO₃가 지니고 있는 우수한 전기적 특성이 동반되는 고용체는 많은 응용 분야에서 주목을 받고 있다.

전기기기의 다양화 및 전력수요의 증가와 전력시스템의 자동화에 따라서 기존의 소재보다 우수한 특성을 가진 신소

재의 개발이 필수적인 것으로 인식되고 있다. 또한, 전기기기의 소형화 및 경량화에 따라서 기존의 소자를 후막이나 박막으로 제작하고자 하는 연구도 관심이 높아지고 있고, 이에 대한 연구는 미국, 일본을 중심으로 강유전 박막[7-8]에 집중되고 있으며, 낮은 구동전압, 경제적인 제작, 디자인의 유연성, 집적화 등의 장점을 가지고 있는 박막에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다.

세라믹스를 박막화하는 방법에는 반도체 분야에서 주로 쓰이는 박막 제조방법인 sputtering method, CVD, Sol-Gel 법 등이 있으며, 방법에 따라 장단점이 있기 때문에 응용분야와 목적에 따라 적절한 제조방법이 선택되어야 한다. 특히, Sol-Gel법에 의한 박막의 제조는 금속 유기계 화합물 용액을 spin 코팅이나 dip 코팅에 의해 박막을 형성한 후, 열처리를 통해 박막의 결정화를 이루는 방법으로, 화학적 조성의 제어가 뛰어나고 균질성이 좋으며, 대규모 면적의 제작이 가능하고 다른 방법과 달리 고가의 장비가 요구되지 않는 장점이 있다.

본 연구에서는 유전손실을 개선하기 위하여 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃에 MgO를 첨가하여 Sol-Gel법으로 분말을 제작하였고 스크린프린팅법으로 후막을 제작하여 MgO 첨가량에 따른 구조적, 전기적 특성을 고찰하였다.

[†] 교신저자, 學生會員 : 光云大學 電子材料工學科 碩士課程

E-mail : wsnej@hotmail.com

^{*} 正會員 : 光云大學 電子材料工學科 博士課程

^{**} 正會員 : 光云大學 電子材料工學科 助教授 · 工博

^{***} 正會員 : 慶尙大學 세라믹工學科 副教授 · 工博

[§] 正會員 : 光云大學 電子材料工學科 教授 · 工博

接受日字 : 2006年 8月 31日

最終完了 : 2006年 11月 9日

2. 실험

2.1 실험방법

본 연구에서는 Budd [9] 등이 제시한 방법을 수정하여 강유전상을 갖는 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 분말을 제조하였다. 출발물질로

고순도의 Barium acetate((CH₃CO₂)₂Ba), Strontium acetate ((CH₃CO₂)₄Sr) 시료를 Acetic acid(CH₃COOH)에 용해시킨 후 2-methoxyethanol(CH₃OCH₂CH₂OH)과 혼합한 Ti-isopropoxide(Ti[OCH(CH₃)₂]₄)용액을 첨가하고 60℃에서 가수반응을 시켜 겔화시킨 후 100℃ 오븐에서 6일간 충분히 건조시켰다. 건조된 분말을 지르코니아 유발을 이용하여 분쇄하였고, 1100℃에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 재분쇄하고, MgO 분말을 첨가하여 알콜을 분산매로 하여 지르코니아볼로 24시간동안 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄한 분말을 120℃ 오븐에서 24시간동안 건조한 후 재분쇄하였고 325 mesh의 체를 이용하여 체가름을 하였다. 그 후 유기물 결합제(Ferro. B75001)와 혼합하여 페이스트상을 만들어 스크린프린팅법을 이용하여 시편을 제작하였다. 시편에 1.5 ton/cm² 압력을 가해 성형하였고, 성형한 시편을 1175℃에서 2시간동안 소결하였다. 하소 및 소결시 전기로의 온도 상승률은 유기물의 급격한 휘발을 방지하기 위하여 2℃/min.으로 하였다. 기판으로는 고순도 알루미늄 기판을 사용하였으며 전기적 특성을 측정하기 위하여 스크린프린팅법을 이용하여 하부전극으로 Pt, 상부전극으로는 Ag를 사용하였다.

2.2 측정방법

Sol-Gel법으로 제작된 분말과 BST 후막의 결정구조 및 결정성에 대해 조사하기 위해서 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuKα1(λ=1.542Å)을 사용하였으며, 스캔 폭과 주사 속도는 각각 0.05 deg., 5 deg./min.로 하였다. 표면에서의 결정립의 형태, 결정립계 및 기공 등의 미세구조는 전자현미경으로 분석하였다. 열 분석은 Thermal analyzer(TA-50)를 사용하였다. 전기적 특성의 측정을 위하여 스크린프린팅법을 이용하여 Ag 상부전극을 형성시킨 후, Impedance Analyzer(HP4192A)를 사용하여 측정된 값과 시편의 두께 및 면적을 이용하여 유전특성을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Sol-Gel법을 이용하여 제작한 1 wt% MgO가 첨가된 BST 분말을 20℃/min의 승온 속도로 측정된 DTA/TGA 곡선이다. 100℃ 부근의 흡열 피크와 중량 감소는 수분과 유기물의 증발로 인한 것으로 생각되며, 300℃ 부근의 흡열 피크와 중량 감소는 유기물의 연소에 따른 것으로 생각된다. 또한 900℃ 부근에서의 발열 피크와 급격한 중량 감소는 BST 결정의 생성에 따른 것으로 생각된다. 이러한 열 분석을 통하여 시료의 소결 온도를 1175℃로 정하였다.

그림 2는 순수한 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 후막과 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 후막에 1~10 wt% MgO를 첨가하여 1175℃에서 소결한 시편의 XRD 그래프이다. MgO가 첨가되지 않은 순수한 BST 후막은 1300℃에서 소결하였고 그 위로 BST에 MgO를 첨가한 후막을 1175℃에서 소결한 XRD 그래프이다. 순수한 BST와 모든 MgO의 첨가량에 따른 BST 후막에서 2차상이 없는 순수한 BST 페로브스카이트상이 나타났다. 이것은 Mg²⁺이온이 BST의 Ba²⁺나 Sr²⁺ 또는 Ti⁴⁺와 치환되어서, 상의 형성에 큰 영향을 주지 않아 변화가 나타나지 않은 것으

로 생각된다 [10].

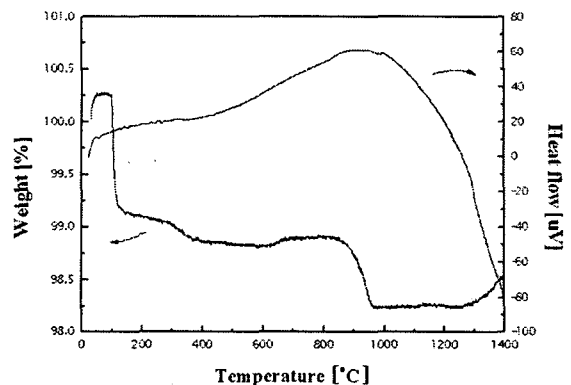


그림 1 1 wt% MgO가 첨가된 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 분말의 DTA/TGA 곡선

Fig. 1 DTA/TGA curves of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ powder doped with 1 wt% MgO

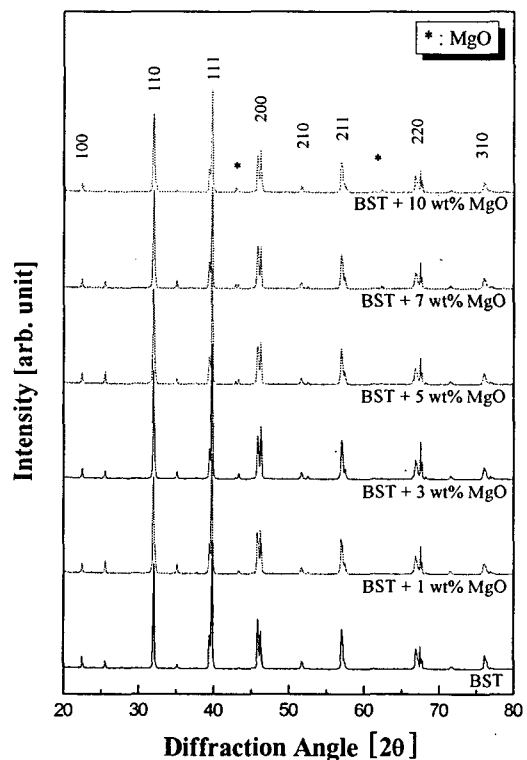


그림 2. MgO의 첨가량에 따른 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 후막의 XRD 패턴
Fig. 2 XRD patterns of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thick films doped with MgO

그림 3은 순수한 BST와 MgO가 첨가된 BST 후막의 미세 구조이다. MgO가 첨가된 BST 후막의 결정립의 크기는 약 1 μm 정도로, 순수한 BST 후막의 결정립의 크기(약 5 μm)와 비교했을 때 현저하게 감소한 것을 알 수 있었다. 이것은 MgO가 결정립의 성장을 억제하기 때문인 것으로 생각된다. 결정립의 크기는 다소 차이가 있지만 전체적으로 균일하게 분포하고 있고 균열이 없는 비교적 치밀한 구조를

나타내었다. 순수한 BST 후막과 MgO가 첨가된 BST 후막의 형태는 변화가 없음을 볼 수 있는데, 이는 그림 2에서 설명한 것과 마찬가지로 Mg²⁺이온이 BST의 Ba²⁺나 Sr²⁺ 또는 Ti⁴⁺와 치환되어 있음을 입증하는 것이다. 후막의 평균적인 두께는 약 50 μm이었다.

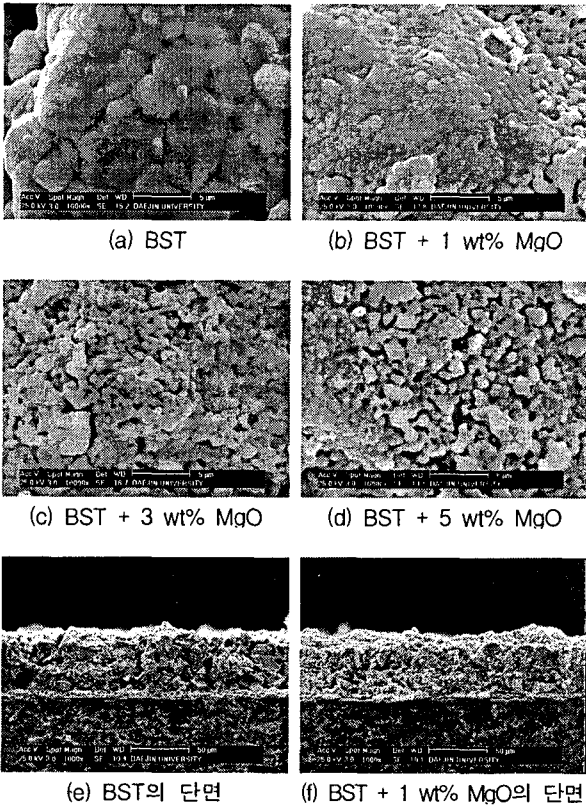


그림 3 MgO의 첨가량에 따른 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 후막의 미세구조
Fig. 3 SEM image of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thick films doped with MgO

그림 4는 MgO가 첨가된 BST 후막의 1 MHz에서의 유전율과 유전손실 값을 나타내고 있다. 유전율은 MgO의 첨가량이 1 wt% 일 때 가장 높은 1581을 얻을 수 있었고, MgO의 첨가량이 증가하면서 점차 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 Mg가 치환된 BST와 MgO 간의 혼합 효과로 설명된다 [10]. 유전손실은 0.8 % ~ 1.4 %의 비교적 낮은 값을 가졌다.

그림 5는 온도에 따른 MgO가 첨가된 BST 후막의 1 MHz에서의 유전율 값을 나타내고 있다. 온도가 높아짐에 따라 유전율이 점차 감소하는 것을 볼 수 있었다. 온도가 30 °C에서 130 °C 까지 상승하면서, 약 50 %의 유전율 감소가 나타났다. 이것은 기타 논문에서 보여주는 결과와 같이 MgO가 첨가된 BST 후막이 상온에서 상유전상이기 때문에 자발분극이 없어지게 되어 온도가 증가함에 따라 유전율이 감소하는 것으로 사료된다 [11]. 그림 4에서 본 것과 같이 MgO의 첨가량이 증가함에 따라 유전율은 감소하여, MgO의 첨가량이 10 wt%일 때 가장 낮은 값을 가졌다.

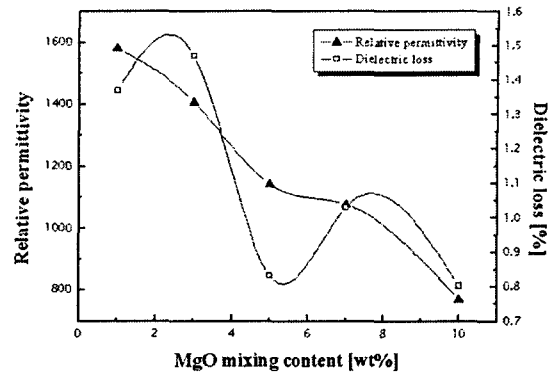


그림 4 MgO의 첨가량에 따른 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 후막의 유전 특성
Fig. 4 Dielectric properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thick films doped with MgO

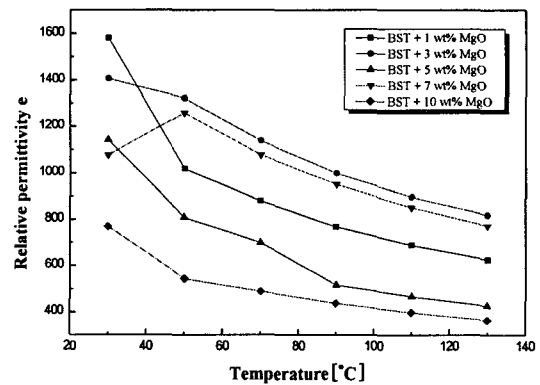


그림 5 온도에 따른 MgO가 첨가된 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 후막의 유전율
Fig. 5 Dielectric constant of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thick films doped with MgO as a function of temperature

4. 결 론

본 연구에서는 유전손실을 개선하기 위하여 Sol-Gel법으로 제작한 BST 분말에 1 ~ 10 wt% MgO를 첨가하여 스크린프린팅법으로 후막을 제작하고, 이 후막에 대한 구조적 특성과 유전적 특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Sol-Gel법으로 제작하고 1 wt% MgO가 첨가된 BST 분말을 열 분석한 결과, 100 °C 부근에서 유기물이 증발 하고, 900 °C 부근에서 BST 결정이 생성되어 소결 온도를 1175 °C로 정하였다.
2. 순수한 BST 후막과 1~10 wt% MgO를 첨가한 BST 후막의 X-선 회절 분석결과 모든 시편에서 2차상이 없는 순수한 BST 페로브스카이트상이 나타났다.
3. 모든 시편이 균일하고 치밀한 구조를 나타내었고, MgO가 첨가된 BST 후막의 결정립의 크기는 약 1 μm 정도로, 순수한 BST 후막의 결정립의 크기(약 5 μm)와 비교했을 때 크게 감소하였다. 후막의 평균적인 두께는 약 50 μm이었다.

4. MgO가 첨가된 BST 후막의 1 MHz에서의 유전율은 MgO의 첨가량이 증가하면서 점차 감소하고, MgO의 첨가량이 1 wt%일 때 가장 높은 1581의 유전율을 값을 가졌으며, 유전손실은 0.8 % ~ 1.4 % 이었다.

5. 온도에 따른 MgO가 첨가된 BST 후막의 1 MHz에서의 유전율을 값은, 온도가 높아지고 MgO의 첨가량이 증가함에 따라 감소하였다. 온도가 30 °C에서 130 °C 까지 상승하면서, 약 50 %의 유전율을 감소가 나타났다.

결과적으로 BST에 MgO 를 첨가함으로써 구조적 특성과 유전손실이 향상되었으며, MgO가 첨가된 BST 후막은 마이크로파 유전체 재료로의 응용이 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 서울시 산학연 협력사업 지원에 의해서 이루어졌습니다. (Grant No.10651)

참 고 문 헌

[1] Sea-Fue Wang, Jinn P. Chu, Chen Chun Lin, T. Mahalingamb, "Dielectric properties and microstructure of nano-MgO dispersed Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO₃ thin films prepared by sputter deposition" J. Appl. Phys. Vol. 98, 014107, 2005.

[2] Young-Ah Jeon, Eun-suck Choi, tae-suck Seo and Soon-Gil Yoon, "improvementa in Tunability of (Ba_{0.5}Sr_{0.54}TiO₃) thin films by use of metalorganic chemical vapor deposited (Ba,Sr)RuO₃ interfacial layers" Appl. Phys. Lett., Vol. 79, pp. 1012-1014, 2001.

[3] Howard Diamond, "Variation of permittivity with Electric Field in perovskite Like Ferroelectrics", J. Appl. Phys., Vol. 32, pp 909-915, 1961.

[4] Long wu, Yih-Chein Chen, Yi Ping Chou, Yuan-tu Tsai and Cheng-Yuan Chu, "Dielectric properties of Al₂O₃-doped Barium Strontium Titanate for Application in Phased Array Antennas", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, pp.5154-5161, 1999.

[5] Jih-Wei Liou, Bi-Shiou Chiou, "Dielectric properties of Al₂O₃-doped Barium Strontium titanate for Application in Phased Array Antenas", J. Mat. Sci.: Mater. in Electr., Vol. 11, pp. 645-651, 2000.

[6] Jih-Wei Liou, Bi-Shiou Chiou, "Dielectric properties of Al₂O₃-doped Barium Strontium titanate for Application in Phased Array Antenas", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, pp. 4359-4368, 1997.

[7] Palkar, V. R.,Purandare, S. C.,Pinto, R, "Ferroelectric thin films of PbTiO₃ on silicon" Journal of physics. D, Applied physics, Vol.. 32, No. 1, 1999.

[8] Park, Sang-Shik, Yang, Cheol-Hoon, "Characterization of ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ thin films deposited by a radio frequency" Journal of the Electrochemical

Society, Vol. 144, No. 8, 1997.

[9] K.D. Budd. S.U. Dye and D.A. Payne, "Sol-Gel Processing of PbTiO₃, PbZrO₃, PZT, PZLT Thin Film", Brit. Ceram. Proc., Vol. 36, p. 107, 1985.

[10] Wontae Chang, Louise Sengupta, "MgO-mixed Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ bulk ceramics and thin films for tunable microwave applications", J. Appl. Phys., Vol. 92, No. 7 pp.3941-3946, 2002.

[11] L. Radhapiyari Devi and Chandara Prakash, "Dielectric Properties of Mg doped Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃" International Conference on Smart materials Structures and System, ps-22~25, 2005.

저 자 소 개



강 원 석 (姜元錫)

1980년 5월 29일생.
2006년 광운대학교 전자재료공학과 졸업.
현재 동 대학원 전자재료공학과 석사과정.
Tel : 02-940-5164
Fax : 02-915-8084
E-mail : wsnej@hotmail.com



남 성 필 (南成必)

2002년 수원대학교 전자재료공학과 졸업.
2004년 광운대학교 전자재료공학과 졸업 (석사).
현재 광운대학교 전자재료공학과 박사과정.
Tel : 02-940-5164
Fax : 02-915-8084
E-mail : redheart@kw.ac.kr



고 중 혁 (高重赫)

1999년 8월~2002년 8월 Licentiate degree in Condensed Matter Physics
Ph.D. degree in Solid State Electronics
Royal Institute of Technology, Sweden.
2002년 9월~2002년 10월 Researcher at
Royal Institute of Technology, Sweden.
2002년 12월~2004년 9월 한국전기연구원 (KERI) 선임연구원.
현재 광운대학교 전자재료공학과 조교수.
Tel : 02-940-5162
E-mail : jhkoh@daisy.kw.ac.kr



이 성 갑 (李 成 甲)

광운대학교 전자재료공학과 졸업.
1987년 동 대학원 전자재료공학과 졸업
(석사).
1992년 동 대학원 전자재료공학과 졸업
(박사).
현재 경상대학교 세라믹 공학과 부교수.
Tel : 055-751-5333
E-mail : lsgap@gsnu.ac.kr



이 영 희 (李 永 熙)

1973년 연세대학교 전기공학과 졸업.
1975년 동 대학원 전기공학과 졸업(석
사). 1981년 동 대학원 전기공학과 졸업
(공학). 현재 광운대학교 전자재료공학과
교수.
Tel : 02-940-5164
Fax : 02-915-8084
E-mail : yhlee@kw.ac.kr