

BT/BNT 이종층 후막의 전기적 특성

논문

58-12-21

Electrical Properties of Heterolayered BT/BNT Thick Films

남성필* · 이승환* · 이성갑** · 배선기*** · 이영희§

(Sung-Pill Nam · Seung-Hwan Lee · Sung-Gap Lee · Seon-Gi Bae · Young-Hie Lee)

Abstract - The heterolayered BT/BNT thick films were fabricated by screen printing techniques on alumina substrates electrodes with Pt. We report the improved ferroelectric and dielectric properties in the heterolayered tetragonal/rhombohedral structure composed of the BT and the BNT thick films. We investigated the effects of deposition conditions on the structural and electrical properties of the heterolayered BT/BNT thick films. The dielectric properties of the heterolayered BT/BNT thick films were superior to those of single composition BNT, and those values for the heterolayered BT/BNT thick films were 1455, 0.025 and 12.63 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Key Words : Heterolayer, BT-BNT, Thick films, Dielectric properties

1. 서론

전자 산업의 발전은 그 구성 재료인 부품소재에 크게 의존하고 있으며, 부품소재의 발달이 전자산업을 이끌어 가고 있다. 그 중 압전 재료는 세라믹의 압전 현상을 이용하는 기술로써 전자분야에 다양한 응용성을 갖고 있어 많은 연구가 이뤄지고 있으며 그 활용은 레코데이터 등의 통신기기, 초음파 혈류계 등의 의료기기, LCD 백라이트용 트랜스포머, 초정밀 액츄에이터, 초음파 모터, 초음파 세척기, 센서뿐만 아니라, Energy harvesting 과 같은 에너지 분야등 우리 생활의 여러 분야에 매우 중요하게 응용 될 수 있고 따라서 이러한 압전 세라믹에 대한 연구개발이 지난 수십 년 간 계속 되어 왔다. (1-3) 그러나 현재 압전 세라믹스 물질로 널리 사용되고 있는 물질로는 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ [PZT], $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [PMN], $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [PZN] 등 납계 물질들은 약 65% (중량비) 이상의 납을 함유하고 있어 제조과정 중 납의 휘발은 환경 오염의 원인이 될 수 있으며, 최근 세계 각국에서 환경규제 대상 재료에 선정 될 정도로 인체에 치명적인 중독 문제를 일으킨다. 그리고 기존의 PZT계 재료의 경우 상유전상에서 강유전상으로의 상전이 과정에서 자발분극의 방향이 서로 90도가 되는 90도 분역(domain)이 생기게 되어 좋은 압전 특성이나 강유전 특성을 얻기 위해서는 높은 전압을 걸어주어 분역들을 정렬하는 분극처리(poling) 과정이 요

구된다. 이러한 환경적인 제약과 90도 분역 때문에 PZT를 대체 할 수 있는 비납계 소재 개발에 대한 관심이 고조되고 있다. 비납계 압전 물질로는 NaKNbO_3 [NKN], KNbO_3 [KN], $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ [BKT], BaTiO_3 [BT], $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ [BNT] 등과 같은 물질들이 있다.

현재 널리 연구되고 있는 비납계 압전 세라믹 물질로는 크게 NKN계와 BNT계가 있다. 그러나 NKN계는 이미 많은 연구가 진행되어왔다. 비 납계 압전 세라믹 물질중 BT는 가장 좋은 대체 물질중 하나로 기대되고 있지만, Curie temperature($T_c=135^\circ\text{C}$)로 매우 낮다. BNT는 상대적으로 높은 $T_c(320^\circ\text{C})$ 를 갖는 강유전 물질로 실온에서 상대적으로 큰 remanent polarization($P_r=38\text{mC}/\text{cm}^2$), coercive field($E_c=73\text{kV}/\text{cm}$)를 가지고 있다. 하지만 이러한 물질들의 특성은 PZT계 물질과의 차이가 큰 편이다. 따라서 이러한 비납계 압전 세라믹 물질들의 특성과 PZT계의 특성을 줄이고자 BNT-BT, BNT-BKT 그리고 BT-BKT 고용체들이 보고되어왔다. 그 중 BT-BNT system은 rhombohedral(BNT) 그리고 tetragonal (BT)상 사이에서 morphotropic phase boundary(MPB) 영역을 가지고 있다.(4-7) 그러나, 제조 공정에서 높은 온도는 Bi 휘발을 야기할 수 있고, 전극으로의 원자 확산과 손실을 유발할 수 있다. Sol-gel method, screen printing method, sputtering method ad hydrothermal synthesis method에 의한 BT-BNT 후막의 제작에 관한 보고가 있어왔다.(7-8)

그 중 screen printing method은 높은 생산성과 상업적인 대량생산에 적절한 비용 때문에 유용하다.(9-12) 이전의 연구에 따르면 Heterolayered thick films은 훌륭한 전기적 특성을 나타낸다.(13-15) 이 연구에서는, BNT thick films의 특성을 향상시키기 위하여 heterolayered BT-BNT thick films이 BT와 BNT paste를 교차적으로 screen printing하는 screen printing method로 고 순도 alumina 기판에 제작되었다. BT-BNT heterolayered 후막의 구조적, 유전적 특

* 교신저자, 준회원 : 경상대 공대 세라믹공학과 석사과정
E-mail : zuliana@nate.com

* 준 회원 : 광운대 전자정보대 전자재료공학과 석사과정

** 시니어회원 : 경상대 공대 세라믹공학과 교수

*** 정 회원 : 인천대 공대 전기공학과 교수

§ 펠로우회원 : 광운대 전자정보대 전자재료공학과 교수

접수일자 : 2009년 8월 25일

최종완료 : 2009년 9월 7일

성은 메모리 소자나 그 밖의 응용분야에 매우 적합한 값이라고 사료된다.

2. 시편의 제조 및 측정

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 Screen-printing method를 이용하여 $BaTiO_3$ - $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ (BT-BNT) 후막을 제조하였다. 출발 원료인 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , TiO_2 와 $BaCO_3$ (순도 99.9%)를 에틸 알코올을 분산매로 하여 일반소성법(conventional process)으로 다결정 BNT, BT 파우더를 제조하였다.

Screen-printable paste는 non-bubbling kneader (NBK-1, Kyoto Electro)에서 30wt%의 organic vehicle (Ferro B75001)과 BNT, BT 파우더를 반죽하여 제작하였고 기판으로는 고 순도 alumina substrate가 사용되었다. 하부 전극은 Screen-printing Pt paste를 1400°C에서 2시간동안 열처리하여 준비하였고, BT-BNT heterolayered pastes는 백금을 입힌 기판에 screen printing 하여 400°C에서 20분동안 건조하였다. printing과 drying 공정은 4번 반복하였고 상부 전극으로는 Ag를 사용하였다. 이러한 heterolayered BT/BNT 후막은 bismuth 휘발을 억제 하기 위하여 bismuth 분위기에서 975°C에서 2시간동안 소결하였다.

같은 공정으로 제작된 순수한 BNT와 BT/BNT 후막을 비교하였다. BT/BNT 후막과 heterolayered BT/BNT 후막 그리고 BNT 후막의 두께는 약 60µm로 동일하게 하였다.

2.2 측정

혼합 분쇄된 시료와 하소된 분말의 가열 및 냉각 과정 중에 발생하는 물리적, 화학적 변화를 고찰하여 이에 따른 시편의 제작 조건 및 특성 변화를 조사하기 위해 시차열분석(Differential Thermal Analysis: DTA)과 열중량분석(Thermal Gravimetric Analysis: TGA)을 열 분석기(Stanton Co., sta 1500)로 온도 상승률 3°C/sec 조건으로 공기중에서 측정하였다. 또한 각 후막의 결정구조의 변화 및 MPB (morphotropic phase boundary)영역의 존재를 고찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 $CuK\alpha_1$ ($\lambda=1.542 \text{ \AA}$)을 사용하였으며, 회절각(2θ) 20°~60°의 범위에서 스텝 폭과 주사속도는 각각 0.05deg., 5deg./min.로 하였다. 각 후막의 구조적 결함을 관찰하기 위해 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, JOEL, JSM 35CF, JAPAN)장비로 시편의 표면 및 단면의 미세구조를 관찰하였다. 후막의 유전특성을 측정하기 위하여 Impedance Analyzer(HP4192A)를 사용하여 측정할 값과 시편의 두께 및 면적을 이용하여 유전특성을 계산하였다. 후막의 누설 전류 측정은 HP4154A를 사용하여 측정하였다. 측정 시 유지시간(hold time)과 지연시간(delay time)은 각각 0.5초와 1초였다. Hysteresis loop 특성은 standard ferroelectric test system (model: RT-66A, Radiant Technology Co.)을 이용하여 virtual ground mode에서 측정 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 BNT, BT/BNT 그리고 heterolayered BT/BNT 후막의 X-선 회절 모양을 나타내고 있다. 모든 후막은 Perovskite 구조 단일 상을 나타내고 있고, 순수한 BNT 후막은 rhombohedral 상을 나타내는 것을 알 수 있다. heterolayered BT/BNT 후막은 $2\theta=47^\circ$ 부근에서 (202), (002) 피크가 관찰되는데, 두 개의 peak의 관찰에 의하여 heterolayered BT/BNT 후막은 BT의 첨가에 따라서 rhombohedral에서 tetragonal 상으로 상전이가 유발된다는 것을 보여주고 그로인해 heterolayered BT/BNT thick film에서 rhombohedral- tetragonal MPB (morphotropic phase boundary)가 존재 하는 것으로 사료된다. 또한 $2\theta=47^\circ$ 에서 heterolayered BT/BNT 후막의 피크는 순수한 BNT 후막의 피크와 비교해서 약간 저각도로 shift된 것을 알 수 있는데 shift 정도는 BT 후막에 비해한다. 그 결과 Bragg's Law인 $n\lambda=2d\sin\theta$ 에 따라 BT의 첨가에 따라 원자간 거리가 증가한다는 것을 알 수 있다.

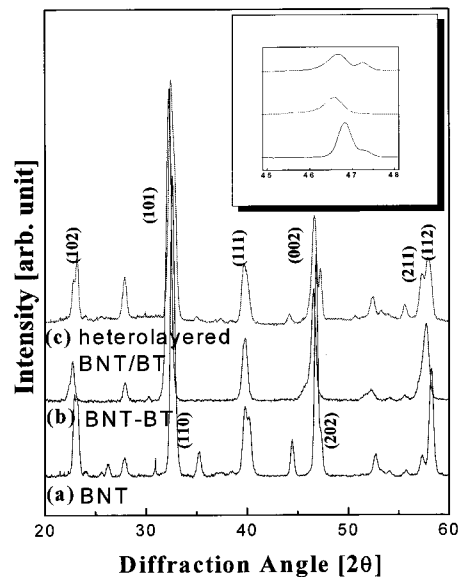


그림 1 BNT, BT/BNT, heterolayered BT/BNT 후막의 XRD 회절모양

Fig. 1 XRD patterns of the BNT, BNT/BT, BNT/BT heterolayered thick films

그림 2는 975°C로 2시간동안 소결한 BNT, BT/BNT 그리고 heterolayered BT/BNT 후막의 표면을 FE-SEM을 이용하여 나타냈다. BNT 후막의 grain 모양은 다양한 크기의 grain의 결합에 의해 직사각형에 가까운 모양을 나타내고 BT 후막은 그림 2(b)와 같이 상대적으로 큰 기공을 가지는 다공성 구조를 가진다. 그러나 heterolayered BT/BNT 후막은 상대적으로 작은 기공을 가지며 밀도가 훨씬 높은 미세 구조를 보여준다. 직사각형 모양의 grain들이 원형 모양의 grain들 사이에 발견된다. heterolayered BT/BNT 후막의 표면은 grain size가 BNT 후막보다 큰 약 60µm 이다.

그림 3은 1kHz에서 온도에 따른 BNT, BT/BNT, heterolayered BT/BNT 후막의 유전 상수와 유전 손실 값을

나타낸다. 1kHz 에서 같은 두께를 가지는 BNT와 heterolayered BT/BNT후막의 유전 상수 값은 각각 803, 1455를 갖는다. heterolayered BT/BNT후막의 증가된 유전 상수는 각각의 화합물의 결합에 의해 설명 될 수 있는데 heterolayered films의 전기적 특성의 향상은 tetragonal상과 rhombohedral상 사이의 계면의 존재의 영향이 있고 heterolayered BT/BNT 후막은 Bi³⁺ 휘발을 효과적으로 억제 할 수 있기 때문이다.

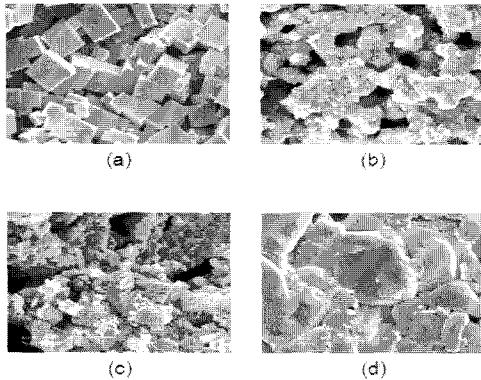


그림 2 BNT, BT, BT/BNT, heterolayered BT/BNT 후막의 표면구조

Fig. 2 FE-SEM micrographs of (a) BNT, (b) BT, (c) BT/BNT (d) BT/BNT thick films sintered at 975°C

그림 3은 1kHz에서 온도에 따른 BNT, BT/BNT, heterolayered BT/BNT 후막의 유전 상수와 유전 손실 값을 나타낸다. 1kHz 에서 같은 두께를 가지는 BNT와 heterolayered BT/BNT후막의 유전 상수 값은 각각 803, 1455를 갖는다. heterolayered BT/BNT후막의 증가된 유전 상수는 각각의 화합물의 결합에 의해 설명 될 수 있는데 heterolayered films의 전기적 특성의 향상은 tetragonal상과 rhombohedral상 사이의 계면의 존재의 영향이 있고 heterolayered BT/BNT 후막은 Bi³⁺ 휘발을 효과적으로 억제 할 수 있기 때문이다.

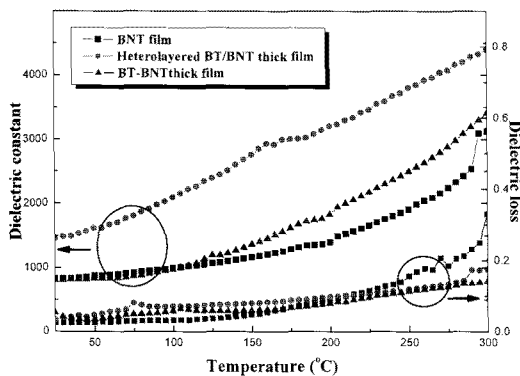


그림 3 BNT, BT/BNT, heterolayered BT/BNT 후막의 유전 특성

Fig. 3 Temperature dependence of the dielectric constant and loss of the BNT, BT-BNT, heterolayered BT/BNT thick films at frequency of 1 kHz

그림 4는 1kHz부터 1MHz까지의 주파수 범위에서 온도에 따른 heterolayered BT/BNT 후막의 유전 상수와 유전 손실을 나타낸다. 유전 상수는 주파수가 증가할수록 감소하고 heterolayered BT/BNT 후막은 전형적인 유전 분산 특성을 보여준다. Heterolayered BT/BNT 후막의 비 유전율은 강 유전성에서 반강유전성 상태로의 천이가 되는 T_d(depolarization temperature) 에서 증가한다. 소결 공정 중 BNT 후막에서 Bi³⁺는 휘발되며 격자에 공공을 형성하게 되는데 초과된 Bi₂O₃이 Bi³⁺에 의한 공공을 채울 것이다. Heterolayered BT/BNT 후막의 강유전성에서 반 강유전성으로의 천이 즉, T_d는 약 160°C 부근에서 관찰된다. 높은 온도와 낮은 주파수에서 유전상수의 현저한 증가는 공간전하 분극과 이온의 전도도에 의한 것으로 사료된다. 또한 Bi 휘발의 억제는 T_d를 감소시키고 heterolayered BT/BNT 후막의 유전 손실은 BNT 후막보다 더 작은 값을 갖는다. 이런 현상은 단위 cell을 왜곡하여 쌍극자 모멘트를 변화시키고 격자 변형을 야기하는 Na⁺, Bi³⁺ 이온을 Ba²⁺이온으로의 높은 치환으로부터 가능하다.

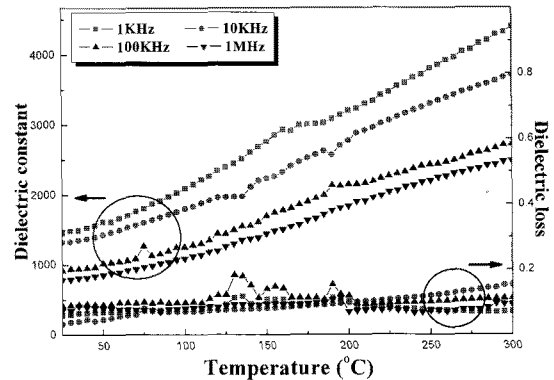


그림 4 주파수에 따른 heterolayered BT/BNT 후막의 유전 특성

Fig. 4 Temperature dependence of the dielectric constant and loss of the BT/BNT heterolayered thick films at frequency of 1, 10, 100 kHz and 1 MHz

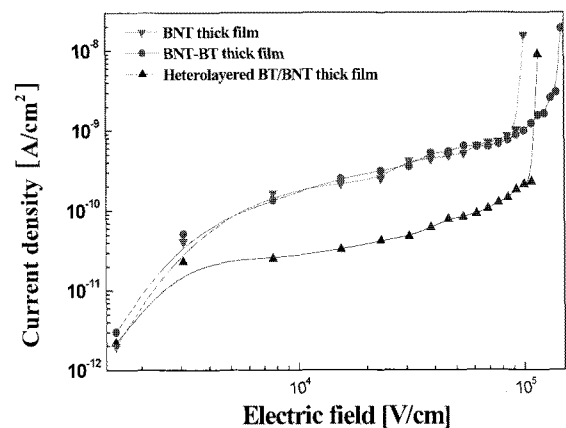


그림 5 BNT, BT/BNT, heterolayered BT/BNT 후막의 전류 밀도

Fig. 5 Current density versus electric field curves of the BNT, BT/BNT, heterolayered BT/BNT thick films

BNT, BT/BNT 그리고 heterolayered BT/BNT 후막의 전계에 따른 current densities를 그림 5에 나타냈다. 100kV/cm의 전계에서 BT/BNT, heterolayered BT/BNT 후막의 누설 전류 밀도는 각각 9.8×10^{-10} A/cm², 2.1×10^{-10} A/cm²를 갖는 반면에 BNT 후막은 1.5×10^{-8} A/cm²를 갖는다. BNT 후막의 누설 전류밀도와 비교했을 때, BT-BNT 후막과 heterolayered BT/BNT 후막의 누설 전류 밀도가 낮은 값을 갖는 원인으로는 A-site에 위치한 Bi³⁺가 BNT에서 더욱 많이 휘발되고 그 결과 전류가 많이 흐르는 것으로 사료된다.

BNT, heterolayered BT/BNT 후막의 P-E hysteresis loop를 그림 6에 나타냈다. 포화되었을 때 BNT와 heterolayered BT/BNT 후막의 P_r(remanent polarization)은 각각 4.28μC/cm², 13.04μC/cm²이다. BNT후막과 BT/BNT 후막의 P_r 이 heterolayered BT/BNT 후막의 P_r값보다 낮은 이유는 Bi³⁺ 휘발에 의해 격자 공공이 증가하는 것으로 설명할 수 있다. 이 결과는 그림 1의 X-선 회절 분석에서 다결정 페로브스카이트 구조의 회절 피크의 강도가 증가하는 것과 일치 하는 것을 나타낸다.

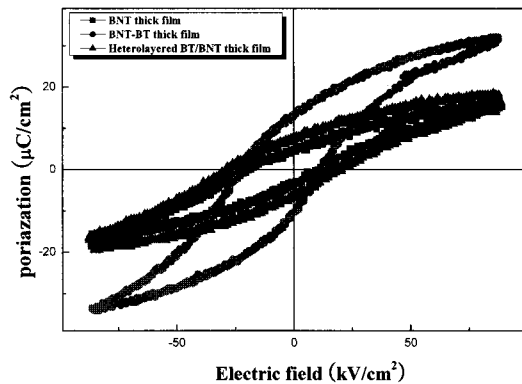


그림 6 BNT, BT/BNT, heterolayered BT/BNT 후막의 hysteresis loop
 Fig. 6 Hysteresis loop of the BNT, BT/BNT, heterolayered BT/BNT thick films

4. 결 론

본 연구에서는 전극으로 Pt를 사용한 alumina 기판에 screen printing method로 975°C에서 소결하여 BNT, BT/BNT, heterolayered BT/BNT 후막이 제작되었다. 약 60μm의 동일한 두께를 가지는 각 후막의 유전 및 구조적 특성에 대해 고찰하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. BNT 후막, BT/BNT 후막, heterolayered BT/BNT 후막의 X-선 회절 분석결과 heterolayered BT/BNT 후막은 rhombohedral상과 tetragonal상이 공존하는 MPB (morphotropic phase boundary)영역이 존재한다는 것을 알 수 있었다.

2. Heterolayered BT/BNT 후막은 BNT 후막, BT/BNT 후막에 비해 기공이 작아서 밀도가 증가하였다.

3. Heterolayered BT/BNT 후막의 유전상수와 손실은 각각 1455, 0.025 값을 갖는데 이러한 특성은 같은 조건에서 유전상수 803을 갖는 BNT 후막이나 BT/BNT 후막보다 높은 값을 나타내었다. 또한 Heterolayered BT/BNT 후막의 유전상수는 온도가 증가함에 따라 증가하였고 주파수가 증가할수록 감소하였다.

4. Heterolayered BT/BNT 후막은 100kV 에서 2.1×10^{-10} A/cm²의 누설전류 값을 갖는데 이 값은 BNT 후막, BT/BNT 후막에 비해 낮은 값을 나타내고, P-E hysteresis loop 결과에서도 13.04μC/cm²의 잔류분극 값을 갖는데 이 값은 4.28μC/cm²의 값을 갖는 BNT 후막보다 높은 값을 나타낸다.

이상의 결과로 Heterolayered BT/BNT 후막의 높은 유전 특성 및 밀도와 낮은 전류밀도를 확인하였고, 이것으로 비납계 강유전 세라믹 재료인 Heterolayered BT/BNT 후막의 경우 일반적인 유전 재료로 널리 사용되는 PZT계열에 비해 떨어지지만 캐패시터 소자의 유전특성을 증가시키기 위한 효율적인 방법이라고 제안한다.

참 고 문 헌

[1] Abicht, H., Völtzke, D., and Schmidt, H., Chem. Phys. Vol. 51, (1997). 35-41.
 [2] R. Xu, M. Shen, S. Ge, Z. Gan, and W. Cao, Thin Solid Films, Vol. 406, (2002). 113-117.
 [3] Ya. I. Alivov, F. Agara, B. Xiao, S. Chevtchenko, H. Morkoc and J. G. Yoon, J. Korean Phys. Soc., Vol. 53, (2008). 1982-1986.
 [4] J. G. Yoon, K. O. Jung, H. J. Kim, and K. S. Kim, J. Korean Phys. Soc. Vol. 53, (2008). 2033-2036.
 [5] Ping-Hua Xiang, Hiroaki Takeda, and Tadashi Shiosaki, Appl. Phys. Lett. Vol. 91, (2008). 162-164.
 [6] Kyoung-Tae Kim, Chang-II Kim, and Sung-Gap Lee, Microelectronic Engineering, Vol. 66, (2003). 662-669.
 [7] H. Takeda, W. Aoto, and T. Shiosaki, Appl. Phys. Lett. Vol. 87, (2005). 102-104.
 [8] X. X. Wang, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, Solid State Commun. Vol. 125, (2003). 395-399.
 [9] H. Nagata, M. Yoshida, Y. Makiuchi, and T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 42, (2003) 7401-7403.
 [10] C. Peng, J. F. Li, and W. Gong, Mater. Lett., Vol. 59, (2005). 1576-1580.
 [11] B. J. Chu, D. R. Chen, G. R. Li, and Q. R. Yin, J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 22, (2005). 2115-2121.
 [12] Lee Sung-Gap, Shim Young-Jae, Kim Cheol-Jin, and Chung Jun-Ki, J. Alloys and Compounds, Vol. 449, (2008). 73-76.
 [13] M. J. Han, and J. J. Yu, J. Korean Phys. Soc. Vol. 53, (2008). 1734.

- [14] S. G. Lee, and Y. H. Lee, Thin Solid Films, Vol. 353, (1999). 244.
 [15] Guifen Fan, Wenzhong Lu, Xiaohong Wang, and Fei Liang, Appl. Phys. Lett., Vol. 91, (2007). 202, 908.

저 자 소 개



이 승 환 (李 承 桓)

2008년 광운대학교 전자재료공학과 졸업.
 현재 광운대학교 대학원 전자재료공학과 석사과정.
 Tel : 02-940-5164
 E-mail : inyoungezz@nate.com



남 성 필 (南 成 必)

2009년 광운대학교 전자재료공학과 졸업.
 (박사)
 현재 경상대학교 대학원 세라믹 공학과 박사후 연구원
 Tel : 055-751-5333
 E-mail : redheart@kw.ac.kr



이 성 갑 (李 成 甲)

1985년 광운대학교 전자재료공학과 졸업.
 1987년 동 대학원 전자재료공학과 졸업
 (석사).
 1992년 동 대학원 전자재료공학과 졸업
 (박사).
 현재 경상대학교 세라믹 공학과 교수.
 Tel : 055-751-5333
 E-mail : lsgap@gsnu.ac.kr



배 선 기 (裴 善 基)

1976년 숭실대 전기공학과 졸업.
 1979년 연세대 산업대학원 졸업(석사).
 1989년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(공학박).
 현재 인천대 공대 전기공학과 교수.
 Tel : 032-770-8432
 E-mail : sgbae@incheon.ac.kr



이 영 희 (李 永 熙)

1973년 연세대 공대 전기공학과 졸업.
 1975년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사).
 1981년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박).
 현재 광운대 전자정보대 전자재료공학과 교수.
 Tel : 02-940-5164
 Fax : 02-915-8084
 E-mail : younghielee@kw.ac.kr