

## Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 (Ba,Sr,Ca)TiO<sub>3</sub> 후막의 치밀화와 유전특성

### Densification and Dielectric Properties of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped (Ba,Sr,Ca)TiO<sub>3</sub> Thick Films

박상만<sup>1</sup>, 이영희<sup>2</sup>, 남성필<sup>2</sup>, 이성갑<sup>1,a</sup>

(Sang-Man Park<sup>1</sup>, Young-Hie Lee<sup>2</sup>, Sung-Pil Nam<sup>2</sup>, and Sung-Gap Lee<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

(Ba<sub>0.57</sub>Sr<sub>0.33</sub>Ca<sub>0.10</sub>)TiO<sub>3</sub> (BSCT) powders, prepared by sol-gel method, were mixed with organic vehicle and the BSCT thick films were fabricated by the screen printing method. The structural and dielectric properties were investigated as a function of the Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping contents. As a result of the TG-DTA, exothermic peak was observed at around 670 °C due to the formation of the polycrystalline perovskite phase. All BSCT thick films showed the typical XRD patterns of a cubic polycrystalline structure. The average thickness of all BSCT thick films was about 70 μm. The grain size of the BSCT thick film doped with 0.7 mol% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was approximately 6.2 μm. The Curie temperature and relative dielectric constant at room temperature decreased with increasing Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amount. Relative dielectric constant and dielectric loss of the specimen doped with 0.1 mol% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were 4637 and 19 % at Curie temperature, respectively.

**Key Words** : Thick films, Dielectric, Screen-printing, (Ba,Sr,Ca)TiO<sub>3</sub>

#### 1. 서론

페로브스카이트형 결정구조를 갖는 강유전성 BaTiO<sub>3</sub>는 적층 세라믹 캐패시터, PTC 서미스터, 압전변환재료 등의 다양한 응용분야를 가진 재료로서 현재까지 널리 연구되어오고 있는 전자세라믹 재료중의 하나이다. 또한 BaTiO<sub>3</sub>은 소량의 불순물 첨가와 소결조건을 변화시킴에 따라 강유전 특성에서부터 반도체 특성에 이르기까지 다양한 전기적 특성을 나타내며, 최근에는 우수한 전기적 특성을 이용하여 반도체 DRAM 소자의 유전체 재료로서, 고주파 대역의 유전체 공진기로서도 널리 응용되고 있다[1,2]. 그러나 BaTiO<sub>3</sub>은 120 °C의 온

도 부근에서 결정구조가 강유전상의 정방정계에서 상유전상의 입방정계로 변화하는 상전이 온도를 가지고 있으며, 0 °C 부근에서는 정방정계에서 사방정계로 결정구조가 변화하는 전이온도를 가지고 있어 온도에 따른 전기적 특성의 변화가 큰 단점을 가지고 있다[3]. 최근에는 BaTiO<sub>3</sub>의 다양하고 우수한 전기적 특성을 응용하고자 하는 목적에 적합하도록 불순물의 첨가와 제조방법 및 제조조건을 변화시키는 등 여러 가지 방법을 이용하여 전기·전자소자로의 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 특히 상전이 온도에서 우수한 유전상수와 잔류분극이 급격히 변화하는 특성을 이용하여 고감도의 적외선 검출기로서의 응용을 위한 연구가 되고 있다[4].

전기적 특성이 크게 변화하는 큐리온도를 조절하기 위하여 본 연구에서는 Sr<sup>2+</sup>과 Ca<sup>2+</sup> 이온을 Ba<sup>2+</sup> 이온자리에 치환시켜 (Ba,Sr,Ca)TiO<sub>3</sub> (BSCT) 세라믹을 제조하였으며[3], Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 치밀화와 유전적 특성을 관찰하였다.

1. 경상대학교 세라믹공학과  
(경남 진주시 가좌동 900)  
2. 광운대학교 전자재료공학과  
a. Corresponding Author : psman@gnu.ac.kr  
접수일자 : 2007. 5. 9  
1차 심사 : 2007. 5. 17  
심사완료 : 2007. 6. 19

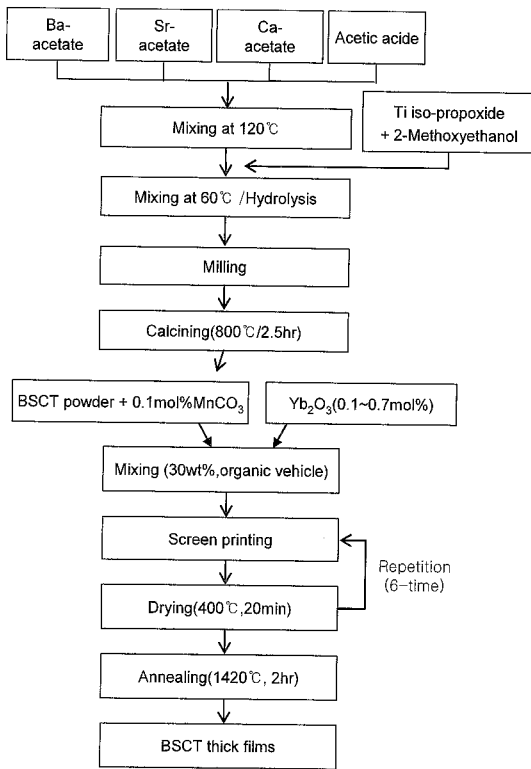


그림 1. BSCT 후막의 제작과 열처리 공정.  
 Fig. 1. Preparation and heating schedule of BSCT thick films.

## 2. 실험

본 실험에서는 조성식  $(\text{Ba}_{0.57}\text{Sr}_{0.33}\text{Ca}_{0.10})\text{TiO}_3$  분말을 솔-젤법으로 제작하였다. Ba-acetate 및 Sr-acetate, 와 Ca-acetate는 수분을 함유한 용매에 용해되기 때문에 아세테이트계의 용매로 초산을, Ti iso-propoxide의 용매로는 에틸렌글리콜의 인종인 2-Methoxyethanol (2-MOE)를 선택하여 용액을 제조하였다.

먼저 Ba-acetate와 Sr-acetate, Ca-acetate를 초산을 용매로 하여 Three neck flask에서 90 °C의 온도에서 용해시킨 후 시료에 포함된 소량의 수분을 제거하기 위해 온도를 약 120 °C로 증가시킨다. 이후 60 °C로 냉각을 시키고, 미리 준비한 2-MOE에 용해시킨 Ti iso-propoxide 용액과 혼합하여 60 °C에서 40분간 교반하였다. 이 혼합용액에 안정화와 가수분해를 위해 교반된 2-MOE와 H<sub>2</sub>O를 첨가하였다. 젤화된 시료를 완전건조를 시켰으며, 건조된 시료를 유발로 분쇄한 후 800 °C 2.5시간 동안 하소하였다. 하소된 시료는 다시 유발을 이용하여

분쇄하였다. 그리고 전기적 특성의 안정화를 위하여 MnCO<sub>3</sub>를 0.1 mol% 첨가하여 분말을 제작하였다[5]. 이상의 방법으로 제작한 BSCT 분말에 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량을 각각 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 mol%로 달리 하고 organic vehicle (Ferro B75001)와 혼합하여 paste상으로 만든 후, Pt 하부 전극을 도포시킨 고순도 알루미늄 기판 위에 screen printing 방법으로 6회 후막을 코팅하였다. 코팅시킨 후막은 1420 °C에서 2시간 소결하여 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 각각 다른 BSCT 후막 시편을 제작하였다.

솔-젤법으로 제작한 분말은 열처리에 따른 변화를 관찰하기 위하여 TG-DTA를 관찰하였으며, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 BSCT 후막의 결정상의 변화를 관찰하기 위하여 X-ray회절 분석을 하였다. 그리고 SEM을 이용하여 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 표면 및 단면의 미세구조의 변화를 관찰하였으며 평균 grain size는 표면의 SEM 이미지를 lineal intercept method을 이용하여 측정하였다[6]. 이때 grain size(*d*)를 구하는 식은 다음과 같다.

$$d = 1.56 \frac{L}{MN}$$

여기에서 *L*은 미세구조 그림에서 임의의 직선길이, *M*은 미세구조 그림의 배율, *N*은 임의의 직선에서의 grain boundary의 수이다. 전기적 특성을 측정하기 위하여 Ag paste를 스크린 프린팅법으로 도포한 뒤 열처리하여 상부전극을 제작하였다. 상온에서 주파수 변화에 따른 정전용량과 유전손실은 LCR meter (Fluke, PM6306, Germany)를 이용하여 측정하였으며, 온도변화에 따른 유전손 및 손실률은 시편을 온도챔버 (Delta Design, Delta 9023, USA)에 넣고 -20 °C에서 60 °C까지 1 °C단위로 각 온도에서 3분간 유지시킨 후 LCR메타를 이용하여 측정하였다. 그림 1은 BSCT후막의 제작 공정과 열처리 공정을 나타낸 것이다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 BSCT 분말의 TG-DTA곡선을 나타낸 것이다. 약 100 °C 부근에서 물 분자가 흡열반응으로 증발되어 1차 무게 감소가 나타났으며, 350-400 °C 부근에서는 발열반응과 2차 무게 감소는 분말 내에 잔존해 있는 유기물이 분해되는 것으로 판단된다. 그 후 약 670 °C 부근에서 발열반응은 열처리과정 중에 형성된 BaCO<sub>3</sub>가 분해되고[7], BSCT가 반응이 완료되어 결정상이 형성되면서 3차 무게

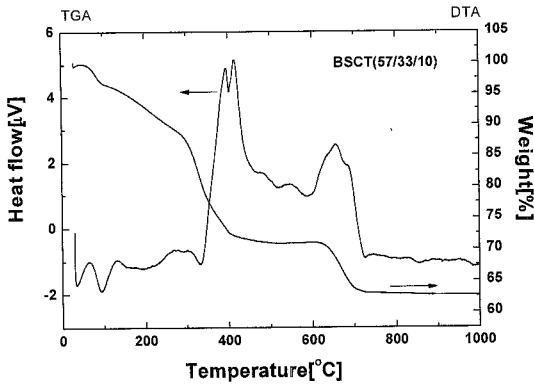


그림 2. 건조된 BSCT(57/33/10) 분말의 TG-DTA 곡선.

Fig. 2. TG-DTA curves of the dried BSCT (57/33/10) powder.

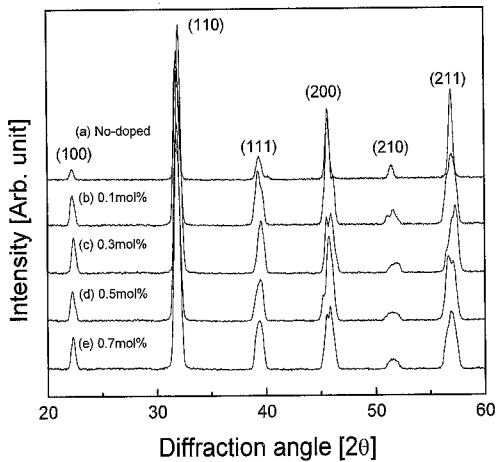


그림 3. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 BSCT 후막의 X-선 회절 모양.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the BSCT thick films with variation of the Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping.

감소가 일어나는 것을 알 수 있다. 이 분석결과로서 결정상의 형성이 충분히 이루어질 수 있는 800 °C를 하소온도로 설정을 하였다[8].

그림 3은 BSCT(57/33/10) 후막의 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 X-ray 회절 모양을 나타낸 것이다. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 관계없이 모든 시편이 입방정계의 페로브스카이트 구조를 가지는 것을 알 수 있으며, 이로서 큐리온도가 상온보다 이하의 온도인 것을 알 수 있다. 모든 시편에서 pyrochlore상과 같은

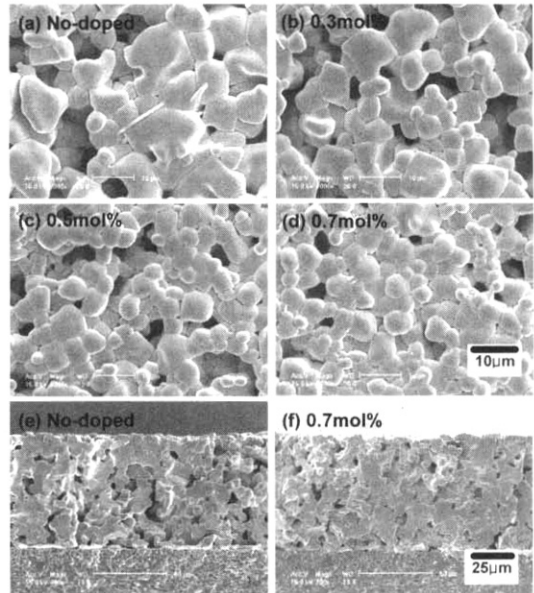


그림 4. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 BSCT 후막의 표면과 단면의 미세구조.

Fig. 4. Surface and cross-sectional SEM micrographs of the BSCT thick films with the variation of the Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping.

이차상은 발견되지 않았으며, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 회절패턴의 변화는 없었으며, 이는 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 아주 적어 결정상에는 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

그림 4는 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 BSCT 후막의 표면과 단면의 미세구조를 나타낸 그림이다. 우선 표면을 관찰해 보면, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 평균 grain size는 차츰 감소하는 경향을 살펴볼 수 있으며, 차츰 기공이 크기가 감소하며 치밀화되는 경향을 관찰할 수 있다. 이는 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 녹는점이 1097 K로서 소결온도보다 낮아 액상소결되어 후막이 치밀화 되는 것으로 판단된다. 단면을 살펴보면 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 관계없이 기공이 고루 분포하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 하지만 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가 할수록 기공의 크기가 작아져 치밀화되는 것을 관찰할 수 있으며, 이는 표면과 같은 경향을 가지는 것을 알 수 있다. 후막의 두께는 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 약간 감소하지만 6회 코팅한 후막의 평균 두께는 70 μm임을 관찰할 수 있다.

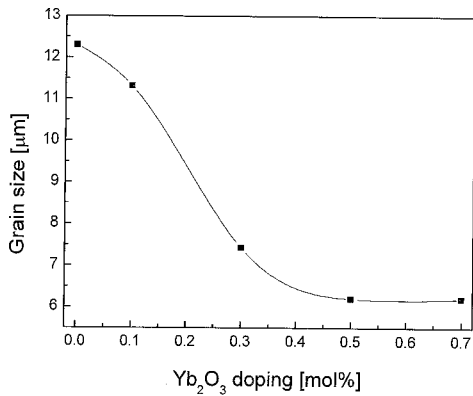


그림 5. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 BSCT 후막의 평균 grain size.

Fig. 5. Average grain size of the BSCT thick films with the variation of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping.

그림 5는 그림 4의 후막 표면의 미세구조로부터 평균 grain size의 변화를 나타낸 그래프이다. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 grain size는 감소하는 경향을 관찰할 수 있으며, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 0.7 mol% 첨가한 후막의 평균 grain size는 약 6.2 μm 로 가장 작음을 알 수 있다. 그리고 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 균질한 grain size 분포를 가지는 것을 관찰할 수 있다.

그림 6은 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량과 주파수에 따른 BSCT 후막의 유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. 상온에서의 주파수에 따른 유전상수는 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 관계없이 차츰 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 전형적인 유전체의 분산특성을 나타내고 있다. 상온 동주파수에서의 유전상수는 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 유전상수가 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 상온에서 주파수에 따른 유전손실은 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 관계없이 주파수가 증가함에 따라 차츰 감소하는 경향을 나타내며 약 100 kHz 이상의 고주파수에서는 유전손실이 차츰 증가하는 경향을 나타내었다.

그림 7은 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량과 온도에 따른 BSCT 후막의 유전상수와 유전손실을 나타낸 그래프이다. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 큐리온도가 낮아지는 것을 관찰할 수 있으며, 0 °C 이상에서 온도변화에 따라 유전상수가 급격하게 변화하는 것을 알 수 있다. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.1 mol% 첨가한 시편이 큐리온도 이후의 유전상수의 변화 기울기가 가장 높은 것을 관찰할 수 있으며, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록

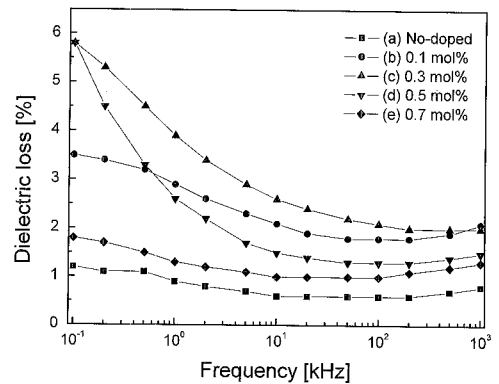
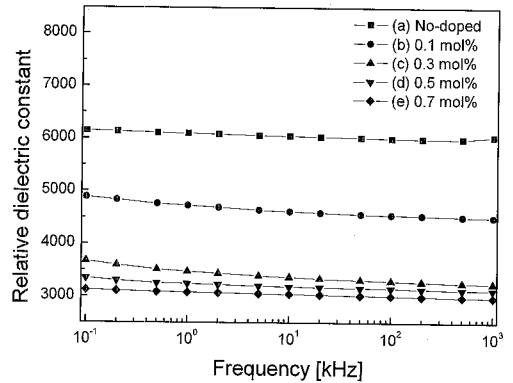


그림 6. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량과 주파수에 따른 BSCT 후막의 유전상수와 유전손실. (a) Relative dielectric constant, (b) Dielectric loss

Fig. 6. Relative dielectric constant and dielectric loss of BSCT thick films with the variation of the doping amount of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and frequency. (a) Relative dielectric constant, (b) Dielectric loss

기울기가 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 온도변화에 따른 유전특성변화의 기울기는 감소하는 것을 알 수 있다. 유전손실은 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 관계없이 0 °C 부근에서 급격히 증가하는 것을 관찰할 수 있다.

이는 온도가 상승함에 따라 정방정계에서 입방정계로 구조가 변화함에 따라 구조적 불안정하여 유전손실이 증가되는 것으로 사료된다. 유전손실은 상온에서 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 관계없이 5.0 % 이하의 비교적 양호한 값을 나타내었다.

그림 8은 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 BSCT 후막의 큐리온도를 나타낸 그래프이다. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 큐리온도는 감소하는 것을 관찰할 수 있으며, 이는 Yb<sup>3+</sup>의 이온반경이 Ba<sup>2+</sup>이온의 반경

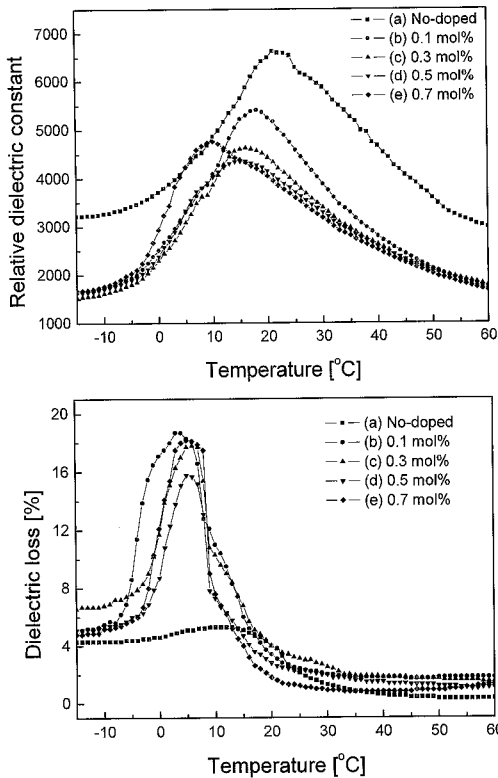


그림 7. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량과 온도에 따른 BSCT 후막의 유전상수와 유전손실. (a) Relative dielectric constant, (b) Dielectric loss

Fig. 7. Relative dielectric constant and dielectric loss of BSCT thick films with the variation of the doping amount of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and temperature. (a) Relative dielectric constant, (b) Dielectric loss

보다 작아 더 낮은 에너지에서 구조적으로 변화를 시키는 것으로 사료된다. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.7 mol% 첨가한 시편의 큐리온도는 11 °C로 가장 낮은 값을 나타내었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 sol-gel법을 이용하여 BSCT 분말 제조한 후 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 치밀화와 유전특성을 관찰하기 위해 스크린 프린팅법으로 후막을 제작하였다.

1. DTA 분석 결과, BSCT 분말의 적정 하소 온도는 약 800 °C임을 알 수 있다.

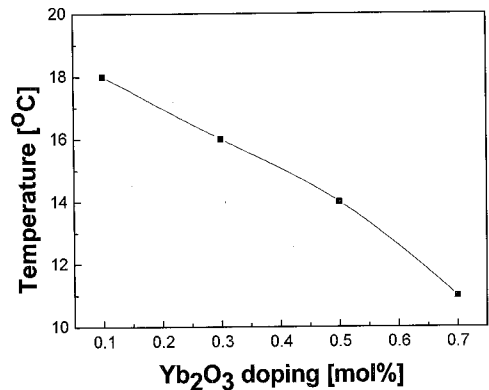


그림 8. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 BSCT 후막의 큐리온도.

Fig. 8. Curie temperature of BSCT thick films with the variation of the doping amount of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

2. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 결정상의 변화는 관찰되지 않았으며, 모든 시편에서 입방정계 구조의 페로브스카이트상을 나타내었다.
3. 미세구조의 관찰결과, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 grain size가 증가고, 차츰 치밀화 되는 경향을 나타내었다.
4. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 상온에서의 유전상수는 차츰 감소하였으며, 유전손실은 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 대한 의존성을 나타내지 않았다.
5. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 큐리온도가 저온으로 이동하였으며, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 0.1 mol%인 시편의 온도변화에 따른 유전특성변화가 가장 큰 것을 관찰할 수 있었다.

Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 BSCT후막의 전기적 특성은 저하되는 반면, 미세구조는 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 높을수록 후막의 치밀도는 높아지는 것을 알 수 있다.

#### 감사의 글

This work has been support by KESRI (R-2005-7-094), which is funded by MOCIE (Ministry of Commerce, Industry and Energy).

#### 참고 문헌

- [1] R. C. Buchanan, "Ceramic Materials for Electronic", Dekker, 1986.

- [2] 박인걸, 류기원, 배선기, 이영희, "BSST계 세라믹스의 마이크로파 유전특성에 미치는  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  첨가효과", 전기전자재료학회논문지, 9권, 5호, p. 439, 1996.
- [3] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, 1971.
- [4] S. S. Lim, M. S. Han, S. R. Ha, and S. G. Lee, "Dielectric and pyroelectric properties of (Ba,Sr,Ca)TiO<sub>3</sub> ceramics for uncooled infrared detectors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 39, No. 8, p. 4835, 2000.
- [5] S. G. Lee, C. I. Kim, J. P. Kim, and S. H. Lee, "Structural and dielectric properties of barium strontium calcium titanate thick films modified with  $\text{MnO}_2$  for phased array antennas", Materials Letters, Vol. 58, p. 110, 2003.
- [6] J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Lineal intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 55, No. 97-12, p. 109, 1972.
- [7] 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, 2000.
- [8] 임성수, 한명수, 김태훈, 정민석, 한석룡, 이성갑, 이영희, "산화물 혼합법과 Sol-gel법으로 제작된 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> ceramics의 유전 및 초전 특성", 새물리, 41권, p. 210, 2000.