

스크린 프린트된 후막의 Impedance Spectroscopy 특성 분석

함용수¹, 문상호¹, 남송민¹, 이영희¹, 고종혁^{1,a}, 정순종², 김민수², 조경호³

¹ 광운대학교 전자재료공학과

² 한국전기연구원 에너지반도체센터

³ 국방과학연구소 제4기술연구본부

Impedance Spectroscopy Analysis of the Screen Printed Thick Films

Yong-Su Ham¹, Sang-Ho Moon¹, Song-Min Nam¹, Young-Hie Lee¹, Jung-Hyuk Koh^{1,a},
Soon-Jong Jyoung², Min-Soo Kim², and Kyung-Ho Cho³

¹ Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

² Research Center of Energy semiconductor, Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-120, Korea

³ Research Headquarter of the Fourth Technology, Agency for Defense Development, Daejeon 305-152, Korea

(Received February 25, 2010; Revised April 23, 2010; Accepted May 22, 2010)

Abstract: In this study, we fabricate 3 wt% Li₂CO₃ doped (Ba,Sr)TiO₃ thick films on the Ag/Pd bottom electrode printed Al₂O₃ substrates for the LTCCs (low temperature co-fired ceramics) applications. From the X-ray diffraction analysis, 3 wt% Li₂CO₃ doped BST thick films on the Ag/Pd printed Al₂O₃ substrates, which sintered at 900°C, showed perovskite structure without any pyro phase. The dielectric properties of 3 wt% Li₂CO₃ doped BST thick films are measured from 1 kHz to 1 MHz. To investigate the electrical properties of 3 wt% Li₂CO₃ doped BST thick films, we employ the impedance spectroscopy. The complex impedance of 3 wt% Li₂CO₃ doped BST thick films are measured from 20 Hz to 1 MHz at the various temperatures.

Keywords: LTCC, BST, Impedance spectroscopy

1. 서 론

강유전체 물질은 산업전반에 걸친 넓은 응용범위에 서 매우 매력적인 물질이다. 고주파 응용 분야에서 유전체 물질은 인가 전계에 따라 유전율의 변화가 비선형적 특성을 보이기 때문에 이를 이용한 연구가 많이 진행되고 있다. 강유전체 물질중 특히 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ (이하 BST)물질은 LTCC (low temperature co-fired

ceramic) 기술의 응용에 있어서 매우 주목받는 물질 중 하나이다. BST는 높은 유전율, 낮은 손실, 그리고 높은 tunability의 특성을 지닌다 [1]. Multilayer electric packaging 기술에 있어서 LTCC기술은 resistors, capacitors, inductors와 같은 수동소자들을 집적하는데 있어서 1) 소자간의 cross talk 저감을 통한 noise 특성 개선, 2) soldering의 저감에 의한 신뢰성 향상, 3) 다층 기판의 사용으로 인한 고집적화 등 많은 장점이 있다. 그러나 BST와 같은 강유전체 물질과 내부 금속전극을 동시에 소성하는 데는 많은 어

a. Corresponding author; jhkoh@kw.ac.kr

려움이 존재한다. 강유전체 물질의 높은 소결온도 및 소결시 발생하는 강유전체와 금속 내부 전극과의 수축을 차이가 그 이유이다. 그렇기 때문에 강유전체의 높은 소결온도에서도 금속전극이 휘발되지 않고, 그 특성을 유지할 수 있는 Ag/Pd 혼합물이나 Pd와 같은 금속 전극만을 사용할 수 있다는 단점이 있다. 이러한 금속 전극은 매우 비쌌 뿐만 아니라 전기적인 특성 또한 만족스럽지 못하다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 제안된 것이 LTCC 기술이다. 강유전체 물질의 높은 소결온도를 900°C 이하로 낮추게 되면 Ag와 같이 값이 싸고 전기적인 특성이 좋은 금속 전극의 사용이 가능하다.

강유전체 물질의 소결온도를 낮추기 위해 소결제를 강유전체 물질에 첨가하려는 많은 연구들이 진행되고 있다 [2-4]. 우리의 지난 연구에서는 BST에 Li_2CO_3 를 1 ~ 5 wt%를 첨가하여 BST의 소결온도를 1350°C에서 900°C까지 낮췄다 [5]. 이번 실험에서는 BST에 3 wt% Li_2CO_3 를 첨가하고 screen printing 기법을 이용하여 후막을 제작하였다. 그리고 3 wt% doped BST 후막의 구조적, 유전적, 전기적 특성을 분석하였다.

본 연구에서는 3 wt% Li_2CO_3 doped BST 후막의 전기적 특성을 분석하기 위하여 complex impedance를 이용한 impedance spectroscopy를 사용하여 그 특성을 이해하였다.

2. 실험 방법

BST 분말을 만들기 위해서 99.9%의 순도의 BaCO_3 , SrCO_3 , TiO_2 의 분말을 원재료로 사용하였다. 각 분말들을 0.5:0.5:1의 몰 비율로 혼합하여 습식볼밀공정을 24시간 동안 시행하였다. 그 뒤에 120°C에서 24시간 건조하여 함수율을 3% 이내로 만들어 1100°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 BST분말을 100 mesh의 체로 거른 뒤 99.9% 순도의 Li_2CO_3 분말을 3 wt% 첨가한 뒤 슬러리를 만들기 위해 분산제를 분말의 1 wt%의 무게로 첨가한 뒤 MEK(methyl ethyl ketone)과 에탄올을 4:6으로 혼합한 용매와 분말을 4:6의 비율로 혼합하여 24시간동안 습식볼밀공정을 시행하였다. 그 뒤에 결합제를 분말의 6 wt%의 무게로 첨가하여 12시간, 가소제를 분말의 3 wt%의 무게로 첨가하여 다시 12시간의 습식볼밀공정을 시행하여 슬러리를 만들었다. 그리고 기포 제거와 점도향상을

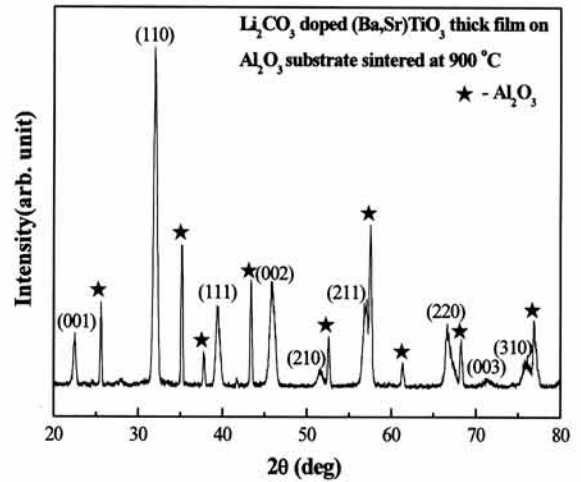


Fig. 1. X-ray diffraction pattern for the 3 wt% Li_2CO_3 doped BST thick films on the Al_2O_3 substrate.

위해서 약 20분간의 탈포공정을 하였다. 적절히 점도가 향상된 Li_2CO_3 doped BST 슬러리를 이용하여 스크린프린팅 기법으로 Ag/Pd 전극이 프린팅된 산화알루미늄(Al_2O_3)기판에 프린팅하였다. 그 뒤에 900°C에서 2시간동안 소결공정을 통해 Li_2CO_3 doped BST 후막을 제작하였다. 이렇게 제작된 Li_2CO_3 doped BST 후막에 Ag paste로 dot 형태의 상부전극을 형성하여 vertical 타입의 capacitor를 만들어 후막의 특성을 측정하였다. 먼저 Li_2CO_3 doped BST의 구조적분석을 하기 위하여 Rigaku X-ray diffractometer장비를 사용하였다. HP 4284A precision LCR meter를 사용하여 1 kHz부터 1 MHz까지 주파수에 따른 유전적 특성과 전기적인 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 900°C에서 소결된 Li_2CO_3 doped BST 후막의 XRD 패턴이다. 그림 1에 보이는 것과 같이 기판인 산화알루미늄과 Li_2CO_3 doped BST의 peak를 제외하고는 어떠한 pyro phase도 보이지 않는다. 900°C에서 소결된 Li_2CO_3 doped BST 후막은 perovskite 구조를 보이며 pseudo-cubic 구조를 가지는 것을 XRD 패턴으로부터 확인하였다. 우리는 이 XRD 패턴으로부터 Li_2CO_3 doped BST 후막의 격자상수를 계산해 내었다. Li_2CO_3 doped BST 후막의 격자상수를

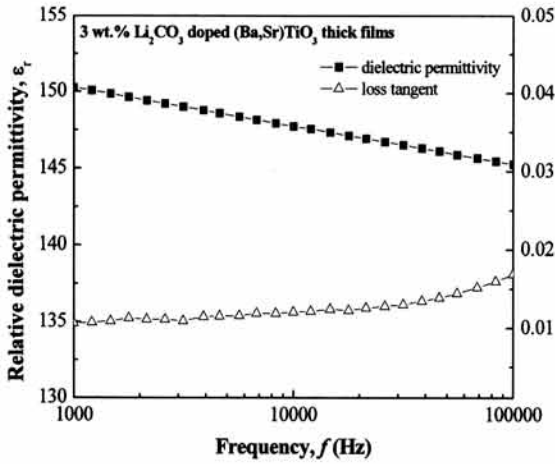


Fig. 2. Frequency dependent relative dielectric permittivity and dielectric loss for the 3 wt% Li_2CO_3 doped BST thick films on the Al_2O_3 substrate.

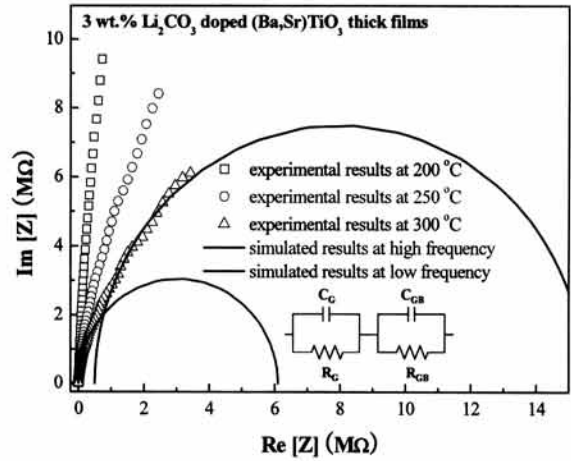


Fig. 3. The impedance spectroscopy for the 3 wt% Li_2CO_3 doped BST thick films on the Al_2O_3 substrate at the various temperatures.

계산하기 위해서 Nelson-Riley extrapolation 함수를 사용하였다. 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{C_{\cos\theta} - C_0}{C_0} = A \cdot \cos^2\theta \left(\frac{1}{\sin\theta} + \frac{1}{\theta} \right) \quad (1)$$

위 식으로부터 계산된 격자상수는 $a = b = 3.966 \text{ \AA}$, $c = 3.970 \text{ \AA}$ 이다.

그림 2는 주파수에 따른 3 wt% Li_2CO_3 doped BST 후막의 유전율과 유전손실을 나타낸 그래프이다. 3 wt% Li_2CO_3 doped BST 후막의 유전율을 1 kHz부터 1 MHz까지 분석하였다. 이 범위에서 3 wt% Li_2CO_3 doped BST 후막의 유전율의 감소는 2.7%로 비교적 적은 값이었다. 1 kHz에서 측정된 3 wt% Li_2CO_3 doped BST 후막의 비유전율은 145.25이었으며 손실은 0.0168이었다.

그림 3은 3 wt% Li_2CO_3 doped BST 후막의 complex impedance를 여러 온도에서 측정하여 Nyquist plot으로 나타낸 그림이다. 일반적으로 잘 만들어진 강유전체 물질은 RC 병렬회로의 등가모델로 나타내어 질 수 있다. 강유전체 물질내에는 grain과 grain boundary가 있기 때문에 이를 등가모델로 표현하면, 직렬로 연결된 두 개의 RC 병렬회로로 나타낼 수 있다. 이 등가회로는 그림 3에 삽입된 것과 같다. 직렬로 연결된

RC 병렬회로의 real part와 imaginary part는 다음 식과 같이 분리할 수 있다.

$$\begin{aligned} Z^* &= \left(\frac{1}{R_G} + j\omega C_G \right)^{-1} + \left(\frac{1}{R_{GB}} + j\omega C_{GB} \right)^{-1} \\ &= Z' - Z'' \end{aligned} \quad (2)$$

여기서

$$Z' = \frac{R_G}{1 + (\omega C_G R_G)^2} + \frac{R_{GB}}{1 + (\omega C_{GB} R_{GB})^2} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} Z'' &= R_G \left(\frac{\omega C_G R_G}{1 + (\omega C_G R_G)^2} \right) \\ &+ R_{GB} \left(\frac{\omega C_{GB} R_{GB}}{1 + (\omega C_{GB} R_{GB})^2} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

여기서 $\omega = 2\pi f$ 이고, R_G 와 R_{GB} 는 각각 grain과 grain boundary의 resistance를 의미한다. C_G 와 C_{GB} 는 각각 grain과 grain boundary의 capacitance를 나타낸다.

강유전체 물질의 impedance data를 Nyquist plot에 나타내었을 때 각기 다른 시상수 τ 를 갖는 grain과 grain boundary의 특성으로 인하여, 두 개의 완전한 반원을 그리게 된다 [6,7]. 두 개의 반원은 각각 저주파 구역과 고주파 구역에 각각 위치하게 된다. 일반

적으로 Nyquist plot의 그래프 상에서 반원의 두 번째 x 절편은 다결정물질의 grain의 resistance를 나타낸다. 본 연구에서는 complex impedance data를 200°C, 250°C, 300°C에서 각각 측정되었다. 주파수 측정 범위는 20 Hz에서부터 1 MHz까지 HP 4284A precision LCR meter를 사용하여 측정하였다.

Poly crystalline 물질은 grain과 grain boundary를 가지기 때문에 Nyquist plot에서 두 개의 반원이 보여진다. grain과 grain boundary의 특성을 분석하기 위해서 우리는 직렬로 연결된 두 개의 RC 회로를 등가모델로 선정하였다. 그림에서 보는바와 같이 grain과 grain boundary에 대해 각각 simulation을 시행하였고, 그림에서 보는 것처럼 잘 fitting되었음을 확인할 수 있다. 300°C에서 측정된 3 wt% Li₂CO₃ doped BST 후막의 impedance spectroscopy의 simulation을 통해 얻어진 grain과 grain boundary의 resistance는 각각 6.1 MΩ과 15.5 MΩ이다.

4. 결론

우리는 이 실험을 통하여 3 wt% Li₂CO₃ doped BST 후막을 Ag/Pd 하부전극을 입힌 산화알루미늄 기판위에 screen printing하여 900°C에서 소결하였다. XRD 분석을 통해서 900°C에서 소결된 3 wt% Li₂CO₃ doped BST 후막이 어떠한 pyro phase도 없이 잘 만들어 졌음을 확인하였고, perovskite 구조를 가지는 것을 확인하였다. 주파수에 따른 비유전율과 유전 손실을 측정하여 주파수가 증가함에 따라 비유전율이 2.7%의 비율로 매우 작게 감소하였음을 알 수 있었다. 100 kHz에서 측정된 3 wt% Li₂CO₃ doped BST 후막의 비유전율은 145.25이었고, 유전 손실은 1.68%였다. 전기적인 특성을 분석하기 위해 impedance

spectroscopy를 사용하였고, 20 Hz에서부터 1 MHz까지 complex impedance를 각기 다른 온도에서 측정하여 Nyquist plot에 나타내었다. 측정된 complex impedance를 직렬로 연결된 두 개의 RC 병렬회로를 등가모델로 선정하여 simulation한 결과 grain과 grain boundary의 resistance를 구할 수 있었다. Simulation으로부터 구해진 grain과 grain boundary의 resistance는 각각 6.1 MΩ과 15.5 MΩ이었다.

감사의 글

본 연구는 방위사업청 및 국방과학연구소 지원으로 수행되는 차세대군용전원특화연구센터 사업의 일환으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] S.-G. Lee, S. E. Moon, H.-C. Ryu, M.-H. Kwak, and Y.-T. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2133 (2003).
- [2] J. B. Lim, J. Son, S. Nahm, W. Lee, M. Yoo, N. G. Gang, H. J. Lee, and Y. S. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 5388 (2004).
- [3] T. Hu, H. Jantunen, A. Uusimäki, and S. Leppavuori, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **5**, 215 (2003).
- [4] X. L. Li, H. A. Ma, Y. J. Zheng, Y. Liu, G. H. Zuo, W. Q. Liu, J. G. Li, and X. Jia, *J. Alloys Compd.* **463**, 412 (2008).
- [5] H.-W. You and J.-H. Koh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 6362 (2006).
- [6] S. Lanfredi and A. C. M. Rodrigues, *J. Appl. Phys.* **86**, 2215 (1999).
- [7] F. Berkemeier, M. S. Abouzari, and G. Schmitz, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 113110 (2007).