

잉크젯 프린팅 공정을 통해 제작된 BaTiO₃ Capacitor의 유전특성 분석

김유진¹, 이경영¹, 이인곤², 홍익표³, 김지훈¹ 

¹ 공주대학교 신소재공학부

² 한화시스템 특수레이다팀

³ 공주대학교 정보통신공학부

Dielectric Property Analysis of BaTiO₃ Capacitor Manufactured by Inkjet Printing Process

Yu-Jin Kim¹, Gyeong-Yeong Lee¹, In-Gon Lee², Ic-Pyo Hong³, and Ji-Hoon Kim¹

¹ Division of Materials Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea

² Specific Radar team, Hanwha systems, Yongin 17121, Korea

³ Department of Information and Communication Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea

(Received July 29, 2022; Revised August 30, 2022; Accepted September 7, 2022)

Abstract: BaTiO₃ is one of the ferroelectric materials with excellent dielectric properties such as high dielectric constant, low dielectric loss, and is widely used for the manufacturing of capacitors, piezoelectric converters, microsensors, and ferroelectric memories. Inkjet printing is a technology which uses digital and contactless methods which significantly improves flexibility associated with material and structural design, reducing manufacturing costs. Therefore, the top and bottom electrodes, BaTiO₃ ink, and photocurable resin were all printed by an inkjet to produce a BaTiO₃ capacitor. The properties of the printed thin film were analyzed. It was confirmed that the photocurable resin ink was well-infiltrated between the BaTiO₃ powder particles printed by inkjet. The dielectric properties of the capacitor such as dielectric constant which varies in accordance with frequency, polarization and tunability that changes with voltage, were measured.

Keywords: BaTiO₃, Inkjet printing, MIM-Capacitor

1. 서론

BaTiO₃은 우수한 특성으로 인해 전기 세라믹 및 Microelectronics 분야에서 매우 매력적인 재료이다. 강유전성, 압전성, 전기광학 특성과 함께 매우 우수한 유전특성을 지닌 페로브스카이트 재료이다 [1-5]. 이러한 우수한

특성으로 BaTiO₃은 다중 Capacitor, 변환기, 에너지 저장 장치와 같은 많은 응용분야에서 사용되고 있다 [6-9].

잉크젯 프린팅 기술은 비접촉 인쇄 기술로 다양한 기능성 잉크 소재를 마스크 없이 패터닝 할 수 있는 기술이다 [10,11]. 잉크젯 인쇄는 기존의 패터닝 기술이 갖는 증착-Photolithography-Etching과 같은 복잡 다단계 공정을 단순화하고, 진공 설비에 수반되는 높은 장비 비용 부담을 줄일 수 있는 대안 기술로 자리잡고 있다. 또한, 잉크젯 기술은 다양한 기능성 박막의 형성을 가능하게 하고 디자인을 쉽게 변형할 수 있어 재료의 낭비가 적고, 저렴한 비용 및 넓은 면적의 제조가 가능하다는 장점을 가지고 있다. 최

✉ Ji-Hoon Kim; jihoon.kim@kongju.ac.kr

Copyright ©2022 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

근 잉크젯 프린팅 기술은 발광 다이오드, 박막트랜지스터, 태양전지, 메모리소자와 같은 전자소자 제조에 응용되어 사용되고 있다 [12-15].

BaTiO₃-resin과 같은 세라믹-고분자 복합체는 저온 기판의 유연한 회로 구현을 위한 capacitor 제작에 활용되고 있다 [14,16,17]. 따라서 본 연구에서는 BaTiO₃ 분말을 사용하여 잉크를 제조하고 잉크젯 프린팅 기술을 사용해 MIM (metal-insulator-metal) capacitor를 제작하였다. 잉크젯 인쇄 기술을 통해 제작된 BaTiO₃-resin capacitor의 구조를 분석하였으며 주파수 및 전압에 따른 유전특성을 분석하였다 [18-21].

2. 실험방법

2.1 BaTiO₃ ink formulation

BaTiO₃ 잉크는 BaTiO₃ 나노 분말(US-Nano, D₅₀: 500 nm)과 α -terpineol(sigma Aldrich, boiling point: 214~224°C)를 혼합하여 24시간동안 ZrO₂ ball을 사용하여 볼 밀링 후 1시간 초음파 분산 과정을 거쳤다. 잉크 내 BaTiO₃의 함량은 30 wt.%으로 고정하였다. 6 μ m polypropylene filter (Pall Corp.)를 통해 제조된 BaTiO₃ 잉크를 여과하여 잉크젯 노즐을 막을 수 있는 BaTiO₃ 거대 분말 입자를 제거하였다. 여과된 BaTiO₃ 잉크는 30 wt.%를 유지하면서 잉크젯 헤드 카트리지(dimatix)에 채워 인쇄를 진행하였다.

2.2 Inkjet-printing process

그림 1은 Ag 하부전극에 BaTiO₃ 박막을 인쇄하고 그 위에 광경화 레진(AGFA)을 함침(infiltration)시키는 잉크젯 공정 과정을 보여준다. 잉크젯으로 인쇄된 MIM capacitor의 제작은 Ag 하부전극 인쇄, BaTiO₃ 필름 인쇄, BaTiO₃ 필름에 레진 함침, Ag 상부전극 인쇄로 4단계의 잉크젯 인쇄 공정을 거친다. 상부 및 하부 전극은 상용 Ag 잉크 (Silverjet DGP 40LT-15C)를 사용하였다.

본 연구에서는 inkjet(Omnijet-100, Unijet)과 Dimatix piezoelectric 노즐을 사용하여 유리 기판(25x25 mm², soda lime glass)위에 인쇄하였다. 인쇄 주파수, 기판의 온도 및 잉크의 pitch를 조정하여 유리 기판에 균일한 Ag 하부전극(15x15 mm²)과 BaTiO₃ 필름(12x12 mm²)을 인쇄하였다. Ag 전극 및 광경화 레진의 경화를 위해 hot plate와 16.4 mW/cm²의 광량을 가지는 UV경화기를 사

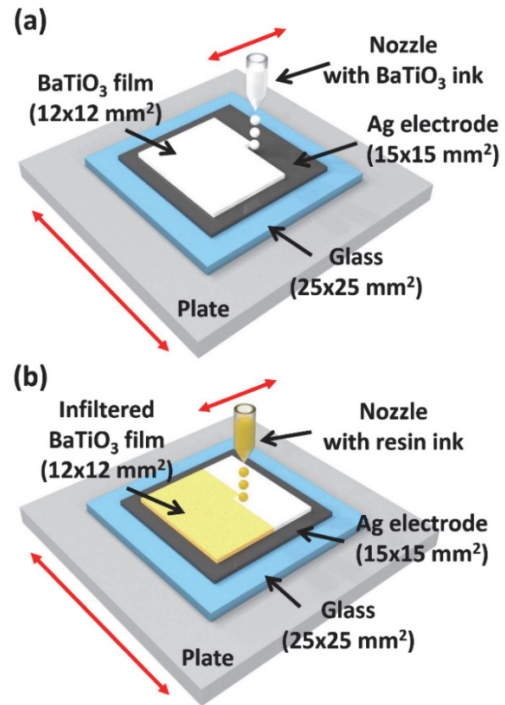


Fig. 1. Schematic of inkjet printing technique. (a) BaTiO₃ film printing process and (b) resin infiltration process of BaTiO₃.

용하였다. 잉크젯으로 인쇄된 BaTiO₃ 필름의 표면조도와 두께는 Surface profilometer(Dektak 150, Veeco)으로 측정하였다.

2.3 Characterization

BaTiO₃ 분말의 X선 회절 패턴은 결정 상 및 상 구조를 식별하기 위해 40 kV 및 15 mA에서 작동되는 Cu-K α 방사선($\lambda=0.15406$ nm)으로 X-ray diffractometer(XRD) (MiniFlex600, Rigaku) 사용하여 측정하였다. 잉크젯으로 인쇄된 필름의 미세구조는 Focused Ion Beam Scanning Electron Microscope System(FIB-SEM, LYRA3 GMH)으로 관찰하였다.

잉크젯으로 인쇄된 BaTiO₃ 박막의 유전특성은 실온에서 LCR meter(GW INSTECK, LCR-8110G)를 사용하여 1 MHz~10 MHz의 주파수 범위에서 측정되었다. 인가 전압에 따른 BaTiO₃ 박막의 분극 특성(Polarization-Electric field Hysteresis loop)은 Sawyer-Tower 회로를 활용하여 900 Hz 주파수에서 $\pm 100 \sim \pm 600$ V의 인가 전압으로 AC Power Source(GW INSTECK, APS-7050)와 Digital Storage Oscilloscope(GW INSTECK, GDS-2072E)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD analysis of BaTiO₃ powder

그림 2는 2θ 가 $10^\circ \sim 90^\circ$ 인 영역에서의 BaTiO₃ 분말에 대한 XRD 패턴을 보여준다. BaTiO₃ 분말의 XRD 패턴은 2θ 가 45° 인 부근에서 (002)/(200) 피크의 분할로 인한 정방형 격자 대칭을 확인하였으며 JCPDS카드 번호 01-081-2205와 일치하였다. XRD 분석 결과를 토대로 Bragg's Law 및 Scherrer equation을 사용하여 격자상수와 결정 입자 크기를 계산하였다 [22,23]. 정방정계 구조로 인해 c 값이 $a(=b)$ 값보다 크며 Tetragonality는 1.014, 입자의 크기는 66 nm임을 확인하였으며 이를 표 1로 나타냈다.

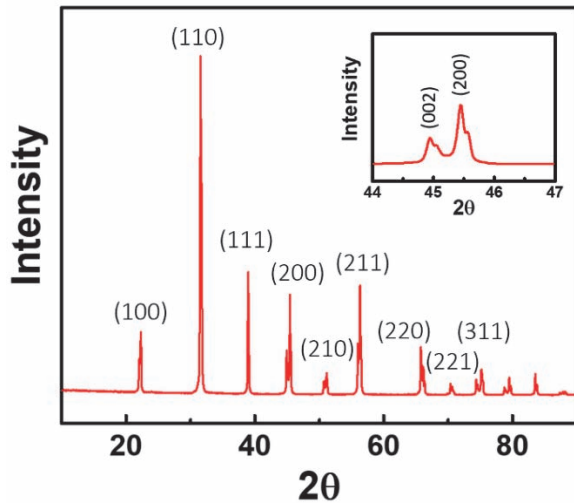


Fig. 2. X-ray diffraction patterns in BaTiO₃ powders.

3.2 Inkjet-printed BaTiO₃-resin composite film for MIM capacitor

잉크젯 인쇄 MIM capacitor의 상부 및 하부 전극은 50 nm의 입자 크기를 갖는 나노 Ag 잉크를 인쇄하여 형성하였다. BaTiO₃은 MIM capacitor의 고유전층으로 잉크젯으로 인쇄된 Ag 하부전극 위에 인쇄되었다. 이때, 균일한 BaTiO₃ 라인의 인쇄는 라인 중첩을 통한 박막 형성이라는 관점에서 균일한 박막을 형성하기 위한 중요한 공정 조건 중 하나이다 [24,25]. 이에 본 연구에서는 최적의 잉크젯 pitch를 선정하여 한번의 인쇄로 균일한 두께를 갖는 BaTiO₃ 박막을 형성하고자 하였다. 이를 위해 잉크 액적 간의 X/Y pitch 및 주파수를 40 μm 및 1,500 Hz으로 고정하였다.

인쇄된 BaTiO₃ 박막에 광경화 레진 함침 없이 상부전극을 형성할 경우 BaTiO₃ 분말 입자 사이의 공극으로 Ag 입자가 스며 들어가면서 상부 및 하부 전극이 연결됨을 그림 3(a)을 통해 확인할 수 있다. 이를 해결하기 위한 방안으로 인쇄된 BaTiO₃ 필름에 광경화 레진을 함침시켜 BaTiO₃ 분말 입자 사이의 공극을 채웠다. 인쇄된 BaTiO₃-resin 하이브리드 필름 위 상부전극을 인쇄한 경우 상부전극이 스며 들어가 하부전극과 연결되는 문제점이 해결됨을 확인할 수 있었다. 그림 3(b)는 BaTiO₃-resin 하이브리드 인쇄막

Table 1. Tetragonality and grain size calculated from XRD patterns of BaTiO₃ powders.

Sample	Lattice parameter(\AA)		c/a (Tetragonality)	Grain size(nm)
	a=b	c		
BaTiO ₃	3.99	4.04	1.014	66

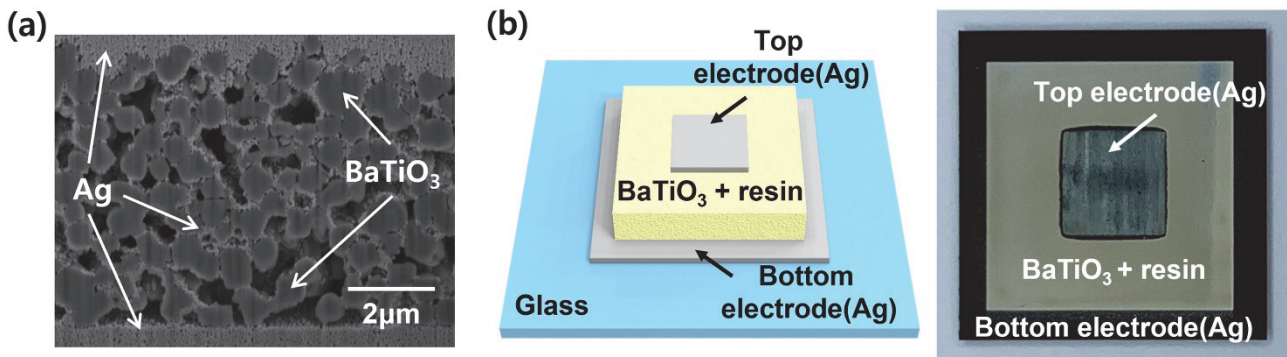


Fig. 3. Full structure of the capacitor. (a) Cross-sectional image of the upper electrode printed on the BaTiO₃ film and (b) the structure and actual image of the capacitor printed with resin infiltration.

을 이용하여 MIM Capacitor가 형성된 구조를 나타내고 있다. 인쇄된 BaTiO₃-resin 하이브리드 필름은 Surface profilometer로 측정하여 평균 7 um의 두께를 가짐을 확인하였다.

앞에서 설명한 바와 같이 광경화 레진 인쇄 여부에 따른 잉크젯 인쇄된 BaTiO₃ 박막의 미세구조적 차이를 시각화하기 위해 그림 4와 같이 FIB-SEM 단면 이미지를 조사하였다. 광경화 레진 인쇄 유무에 따른 미세구조 이미지를 분석하여 인쇄막의 단면 기공 분율을 분석하였다. 이미지 변환 분석을 통해, 기공에 해당하는 영역을 검은색으로, BaTiO₃ 입자에 해당하는 영역을 흰색으로 변환하여 레진 함침 전의 표면 기공률을 계산하였다. 레진이 함침되어 있지 않은 BaTiO₃ 박막의 경우 단면 기공률이 31.41%임을 확인하였고(그림 4(a)), 레진 함침 이후에는 대부분의 기공들이 채워져 있음을 확인할 수 있었다(그림 4(b)). 레진 함침 여부에 따른 잉크젯 인쇄된 BaTiO₃ 박막의 packing density는 식1을 통해 계산되었다.

$$\text{Packing density} = \frac{W_{\text{film weight}}}{\rho_{\text{density}}} \times \frac{1}{A_{\text{area}} \times t_{\text{film thickness}}} \times 100 \quad (1)$$

광경화 레진 잉크 함침 전후의 BaTiO₃ 박막의 packing density는 57.70%에서 53.88%로 다소 감소됨을 확인하였다. 이는 BaTiO₃ 박막에서 공극에 광경화 레진이 함침되면서 BaTiO₃ 입자 사이가 레진에 의해 들뜨면서 packing density가 감소했을 것으로 예상된다.

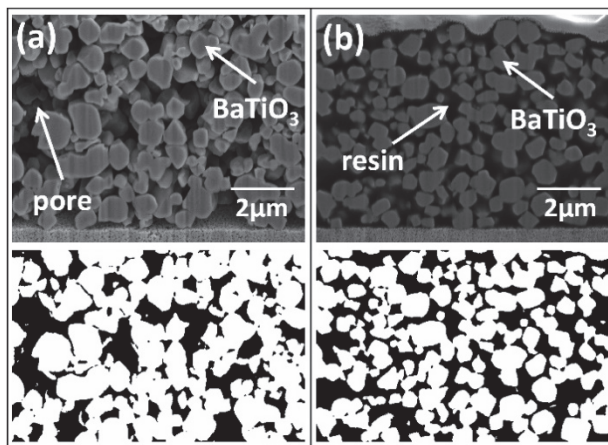


Fig. 4. Image of FIB-SEM cross section of the inkjet printed. (a) BaTiO₃ film before infiltration and (b) BaTiO₃ capacitor after infiltration.

3.3 Dielectric properties of inkjet-printed BaTiO₃-resin composite film for MIM capacitor

잉크젯으로 인쇄된 BaTiO₃-resin 하이브리드 capacitor의 주파수에 따른 유전상수 및 유전 손실은 그림 5(a)에 나와 있다. 이러한 결과는 0.2 V의 인가 전압과 1 MHz~10 MHz 주파수 범위를 사용하여 얻은 결과이다. 그림 5(a)에서 볼 수 있듯이 1 MHz 주파수에 대해 17.5의 유전상수를 가지며 주파수가 증가함에 따라 유전상수가 증가함을 보여준다. 반면, BaTiO₃-resin 하이브리드 capacitor의 유전손실은 0.38 미만으로 주파수에 따라 큰 변화가 없음을 확인하였다.

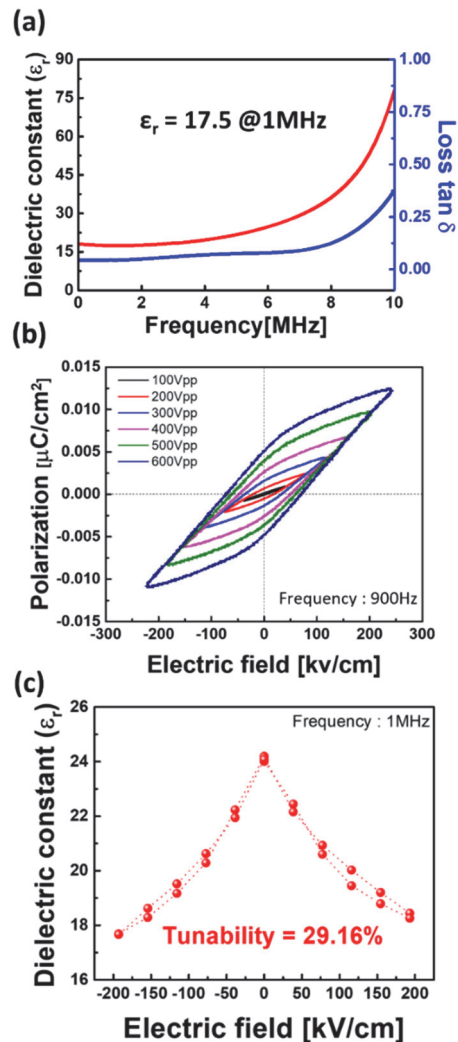


Fig. 5. Inkjet printed BaTiO₃ capacitor (a) dielectric constant and loss tangent, (b) hysteresis loop, and (c) tunability.

분극의 정의에 따르면 유전율은 극성과 밀접한 상관관계가 있으며 극성이 강할수록 유전율이 높다고 알려져 있다 [26]. 그림 5(b)는 다양한 인가 전압에 따른 잉크젯으로 인쇄된 BaTiO₃-resin 하이브리드 capacitor에 대해 실온에서 전기장에 대한 polarization의 hysteresis curve 측정을 보여준다. Polarization-Electric field (P-E) hysteresis curve는 실온에서 주파수를 900 Hz로 고정 한 후 $\pm 100 \sim \pm 600$ V 범위의 전압을 인가하여 조사하였다. 잉크젯으로 인쇄된 BaTiO₃-resin 하이브리드 capacitor의 P-E hysteresis curve는 강유전체 특성을 나타낸다. 그 결과 전압의 진폭이 증가함에 따라 잔류 분극(P_r)과 포화 분극(P_s) 값이 커지는 것을 알 수 있다. 잉크젯 인쇄된 capacitor는 600 V의 전압을 인가했을 때 240 kV/cm의 전기장에서 0.005 uC/cm²의 최대 잔류 분극(P_r)과 0.013 uC/cm²의 최대 포화 분극(P_s), 75 kV/cm의 높은 항전기장(E_c)을 보여준다. P-E hysteresis curve에서 전압의 진폭이 증가함에 따라 capacitor의 hysteresis curve가 점차적으로 포화된다는 것을 알 수 있다.

그림 5(c)는 실온 및 1 MHz에서 측정된 잉크젯으로 인쇄된 BaTiO₃-resin 하이브리드 capacitor의 유전상수 및 손실의 DC 전기장 의존성을 보여준다. 증가하는 전압과 감소하는 전압 모두에서 곡선이 측정되었지만 약간의 hysteresis loop만 관찰되었다. 이는 유전체와 전극 사이의 계면에 이동 가능한 이온의 농도가 낮거나 전하의 축적이 있음을 나타낸다 [27]. 잉크젯으로 인쇄된 BaTiO₃-resin 하이브리드 capacitor의 tunability는 29.16%을 가짐을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서 모든 층을 잉크젯 프린팅 기술로 인쇄하여 MIM 구조의 capacitor를 제작하였다. 유전체층은 강유전체인 BaTiO₃ 분말을 사용하였으며 BaTiO₃ 입자 사이의 공극을 채우기 위하여 광경화 레진을 함침시켰다. 레진을 인쇄함으로써 상부전극 인쇄에 유리해질 수 있는 것으로 확인하였다. 잉크젯으로 인쇄된 BaTiO₃-resin capacitor의 유전특성을 분석하였다. 잉크젯으로 인쇄된 BaTiO₃-resin capacitor의 유전율은 1 MHz에서 17.5이었으며 tunability는 29.16%임을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2019년 국방과학기술연구소 미래도전국방기술 연구개발사업(9127786)의 지원을 받았습니다.

REFERENCES

- [1] G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 797 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x>]
- [2] M. Acosta, N. Novak, V. Rojas, S. Patel, R. Vaish, J. Koruza, G. A. Rossetti Jr., and J. Rödel, *Appl. Phys. Rev.*, **4**, 041305 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4990046>]
- [3] D. Roy and S. B. Krupanidhi, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2057 (1992). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.108305>]
- [4] N. Ortega, A. Kumar, O. Resto, O. A. Maslova, Y. I. Yuzyuk, J. F. Scott, and R. S. Katiyar, *J. Appl. Phys.*, **114**, 104102 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4820576>]
- [5] K. Iijima, T. Terashima, K. Yamamoto, K. Hirata, and Y. Bando, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 527 (1990). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.103300>]
- [6] B. K. Roy and J. Cho, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, 1189 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05104.x>]
- [7] M. J. Dicken, L. A. Sweatlock, D. Pacifici, H. J. Lezec, K. Bhattacharya, and H. A. Atwater, *Nano Lett.*, **8**, 4048 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl802981q>]
- [8] A. Koka and H. A. Sodano, *Nat. Commun.*, **4**, 1 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms3682>]
- [9] M. Selvaraj, V. Venkatachalapathy, J. Mayandi, S. Karazhanov and J. M. Pearce, *AIP Adv.*, **5**, 117119 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4935645>]
- [10] P. Calvert, *Chem. Mater.*, **13**, 3299 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cm0101632>]
- [11] M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, and G. E. Jabbour, *Adv. Mater.*, **22**, 673 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200901141>]
- [12] J. Lim, J. Kim, Y. J. Yoon, H. Kim, H. G. Yoon, S. N. Lee, and J. Kim, *Curr. Appl. Phys.*, **12**, e14 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.04.035>]
- [13] M. Bissannagari and J. Kim, *Ceram. Int.*, **41**, 8023 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.151>]
- [14] F.D.M. Fernandez, M. Bissannagari, J. Kim, *Ceram. Int.*, **47**, 24693 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.191>]
- [15] J. W. Song, Y. S. Kim, Y. H. Yoon, E. S. Lee, C. S. Han, Y. Cho, D. Kim, J. Kim, N. Lee, Y. G. Ko, H. T. Jung, and S. H. Kim, *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.*, **41**, 1513 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2009.04.031>]
- [16] M. Bissannagari, W. Lee, W. Y. Lee, J. H. Jeong, and J. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1701766 (2017). [DOI: <https://doi.org/>]

ORCID

Ji-Hoon Kim

<https://orcid.org/0000-0003-1477-1423>

- 10.1002/adfm.201701766]
- [17] K. Rajaram and J. Kim, *Nano Energy*, **57**, 317 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.021>]
- [18] T.T.M. Phan, N. C. Chu, V. B. Luu, H. N. Xuan, D. T. Pham, I. Martin, and P. Carrière, *J. Sci-Adv Mater. Dev.*, **1**, 90 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.04.005>]
- [19] V. S. Puli, P. Li, S. Adireddy, and D. B. Chrisey, *J. Adv. Dielectr.*, **5**, 1550027 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1142/S2010135X15500277>]
- [20] B. Wague, N. Baboux, P. R. Romeo, Y. Robach, and B. Vilquin, *J. Mod. Phys.*, **11**, 509 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.4236/jmp.2020.114033>]
- [21] J. Xu, J. Zhai, and X. Yao, *J. Alloys Compd.*, **467**, 567 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.12.060>]
- [22] S. H. Yoon, M. Y. Kim, and D. Kim, *J. Mater. Chem., C*, **8**, 9373 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1039/D0TC02067B>]
- [23] F.T. L. Muniz, M.A.R. Miranda, C. Morilla Dos Santos, J. M. Sasaki, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **A72**, 385 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1107/S205327331600365X>]
- [24] B. K. Tehrani, C. Mariotti, B. S. Cook, L. Roselli, and M. M. Tentzeris, *Org. Electron.*, **29**, 135 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.11.022>]
- [25] Y. Oh, J. Kim, Y. J. Yoon, H. Kim, H. G. Yoon, S. N. Lee, and J. Kim, *Curr. Appl. Phys.*, **11**, S359 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.11.065>]
- [26] Z. Ma, Y. Ma, Z. Chen, F. Zheng, H. Gao, H. Liu, and H. Chen, *Ceram. Int.*, **44**, 4338 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.027>]
- [27] F. M. Pontes, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, E. B. Araujo, and J. A. Eiras, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2433 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.126367>]