

BST Tunable 후막 유전체의 소결과 유전 특성에 관한 연구

김인성, 민복기, 송재성, 전소현

한국전기연구원 전자기소자연구그룹, 경남대학교 신소재공학과*

A study on the sintering condition and Electric properties of BST thick film

I S Kim, B K Min, J S Song, S Y Jeon*

KERI Electric & Magnetic Device Group, KyungNam Univ.*

Abstract - In this paper, Effect of BaSrTiO₃/ Li₂CO₃ on low temperature sintering and dielectric property of thick films has been investigated for variable capacitor on high frequency. The thick films were fabricated by the tape casting and then the structural and dielectric properties as a function of an addition composition ratio and sintering temperature were studied. For the thick film sintered at 1050 °C, it was densified to 96 % of BaSrTiO₃ theoretical density by the addition of 10 wt-% BaSrTiO₃/Li₂CO₃. Dielectric constant increased and Curie temperature lowered with the increased of BaSrTiO₃/Li₂CO₃ content, which probably can be explained by the substitution of Ba³⁺, Li¹⁺ on BaTiO₃ lattice. The tunability and dielectric loss of the BaSrTiO₃/Li₂CO₃ thick film, sintered at 1350 °C, were about 26 % and 0.234 at 10~15 MHz, respectively.

1. 서 론

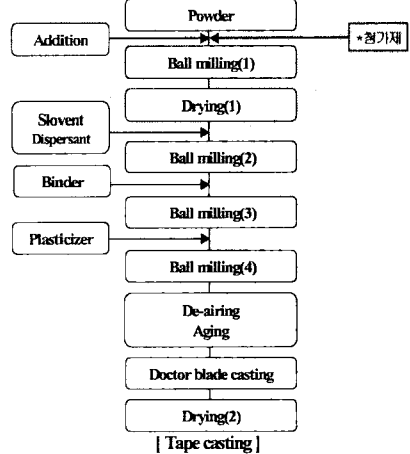
유전체를 이용한 tunable 소자는 반도체나 페라이트를 이용한 소자에 비하여 설계적 측면, 소형화, tunability, 모듈화, 손실값, Q값 및 RF 파워 수준에서 많은 장점을 갖고 있다. 그러므로 마이크로웨이브나 밀리미터파의 tuning에 이용하기 적절하다. 이러한 tunable 소재의 장점으로서 인해 유전체 재료의 전압 의존성, 주파수 의존성은 과거 35년간 꾸준한 연구 되어왔다. 특히 근래의 이동통신 기술에 대한 발전은 그 연구를 가속시켰다[1]. 그러나 수십volt 정도의 작은 전압 변화에서도 작은 커패시턴스를 갖고 큰 tunability를 나타내는 벌크형 tunable 소자를 개발하는 것은 매우 어려운 일이다. 따라서 이런 문제점을 해결하기 위해 주로 박막형으로 연구를 하고 있으며, perovskite 구조인 BST(BaSr TiO₃)와 STO (SrTiO₃)에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 최근에는 pyrochlore 구조의 Bi 계에 대해서도 활발히 연구가 진행중이다[2]. 그러나 벌크의 큰 커패시턴스와 손실 그리고 박막에서와 같이 다른 소자와의 모듈화 공정의 재현성, 기판의 사용, 수율 등으로 인해 이를 조합한 후막 tunable 유전체에 더 많은 관심이 고조되고 있다. [3].

본 연구에서는 LTCC 모듈에 tunable 소자를 구성할 수 있는 후막 tunable 유전체인 BST를 응용하여 좀더 소형화되고, 높은 tuning 범위를 갖도록 하기 위하여 BST를 약 100 μm 정도의 후막으로 제조하여 유전체의 소결 및 물성에 대하여 연구하였다. 그중 소결 온도는 적용성을 결정지을 수 있는 기본적인 충족 조건으로 소결 온도가 낮아야 경제성 및 응용성이 높다. 그러므로 소결 온도를 낮추기 위해서 (Ba_{0.6} Sr_{0.4})TiO₃에 Li₂CO₃를 소량 첨가하여, Tape-casting 방법으로 후막을 제조하였으며, BST와 BST+Li₂CO₃가 소결온도와 tunability에 미치는 물리적·전기적 특성에 대하여 연구하였다.

2. 실 험

고상반응합성법(solid state reaction)으로 합성된 BST 분말에 Li₂CO₃ 10 wt% 를 첨가하여 불밀을 24시간 한 후, 100 °C에서 24시간을 건조시킨 다음 합성된 분말과 용매를 7:3 비율로 희석시켰다. 이때 용매는 에탄올과 MEK를 6:4의 비율로 혼합하여 사용하였으며, 분산제는 BST 분말의 1 wt%를 첨가하였다. 분말, 용매, 분산제와 지름이 6.2 mm인 볼을 분말의 2배, 결합제를 분말의 6 wt.% 넣고 12시간 이상 불밀을 한 후 가소제를 결합제의 70 %를 넣어 12시간 혼합하고 불밀이 끝나면 탈포시켜 슬러리를 완성하였다. 이렇게 완성된 슬러리는 doctor blade의 200 μm gap를 이용해 tape casting 하여 BST 후막 테이프를 제조하였다.

후막성형 공정은 그림 3과 같으며, 성형한 테이프는 건조하여 용도에 맞는 크기로 절단한 다음 burn-out 하여 소결온도 범위로 알려진 1000 °C부터 50 °C의 간격을 두어 각각 1050, 1100, 1150, 1200, 1250, 1300, 1350 °C에서 소결하였다. 이후 소결된 후막 시료는 소결온도에 따른 물리적 성질을 알아보기 위하여 XRD, SEM, 밀도, 수축율을 측정하였으며, tunability는 1 ~ 20 MHz 범위에서 impedance를 측정하여 계산하였다.



희석부분은 분말에 첨가제를 넣을 경우

그림 1 후막 BST 성형을 위한 제조 공정
Fig. 1 Flow chart of fabrication for BST thick film

3. 결과 및 고찰

3.1 후막 BST 소결 특성 및 미세구조
소결 밀도는 BST에 Li₂CO₃를 10 wt% 첨가한 테이

프를 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C로 소결하여 Archimedes원리를 이용하여 측정하였다. 그림 2에 소결 밀도와 수축율을 나타내었다. 소결온도가 1050 °C일 때가 5.6 g/cm³ 이론밀도에 가장 가까웠으며 그 이상의 온도에서는 과잉 소결로 인해 밀도가 낮아졌다. 수축율은 1050 °C와 1150 °C에서 비교적 높게 나타났다. 1000 °C에서 소결한 후막의 수축율이 낮은 것은 소결이 이루어진 것이 아니라 burn-out에서 후막으로부터 유기물이 빠져나간 상태이며, 결정성장이 이루어지지 않으므로 입자 사이에 기공이 많아 밀도 또한 낮은 것을 알 수 있었다. 1350 °C에서 소결한 시편의 수축율과 밀도 또한 높게 나타난 것은 결정 성장이 잘 이루어져서 결정 사이에 결정 사이에 기공이 줄었기 때문인 것으로 사료된다 [4].

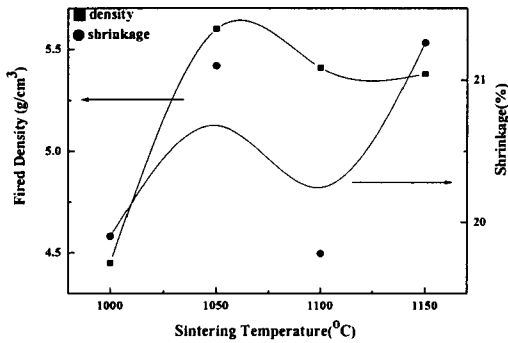


그림 2 후막 BST+Li₂CO₃ 10 wt%의 소결 밀도 및 수축율
Fig. 2 Density & shrinkage of BST+Li₂CO₃ 10wt% thick film

소결온도에 따라서 Li₂CO₃ 10 wt% 첨가한 후막 BST의 결정상형성 정도를 알아보기 위해 XRD로 회절분석한 것을 그림 3에 나타내었다.

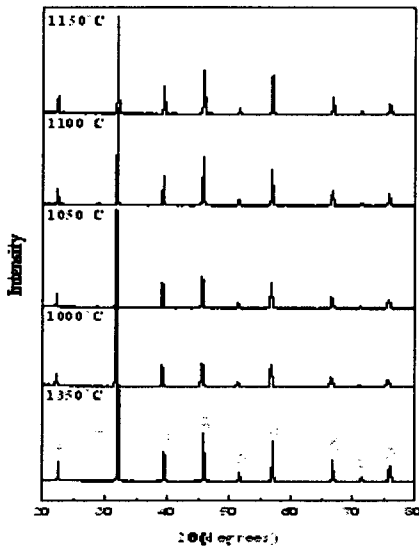


그림 3 후막 BST+Li₂CO₃ 10 wt%의 XRD 분석
Fig. 3 X-ray patterns of BST+Li₂CO₃ 10 wt%

첨가된 Li₂CO₃의 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 Li₂CO₃가 BST의 페로브스카이트 구조에 영향을 주지 않고 합성 소결되었음을 알 수 있다. 1100 °C 이상에서

소결한 후막의 피크는 순수 BST와 유사하게 나온 것으로 결정 성장이 잘 이루어졌으며, 1100 °C이하의 소결온도에서는 결정성장이 이루어지지 않은 것을 알 수 있다. 1100 °C이하의 소결온도에서는 결정성장이 제대로 이루어지지 않아 회절피크의 강도가 낮고 피크의 영역이 넓은 것을 알 수 있다[5].

소결온도에 따른 표면 형상을 FE-SEM으로 관찰하여 이미지를 그림 4에 나타내었다. 1050 °C와 1000 °C에서 소결한 시편은 소결이 이루어지기 전 분말의 입자 상태로 보여진다. 1100 °C에서 소결한 시편은 결정들이 확산되어 소결이 일어나는 과정으로 사료되며, 1150 °C에서 소결한 후막은 소결이 잘 이루어져 성장한 결정립으로 보아진다. 온도가 높아질수록 결정의 크기가 2.3 μm에서 4.5 μm로 커지며 기공이 점점 줄어드는 것을 알 수 있다. 1150 °C에서 소결한 시편의 경우 기공이 없고 결정이 매우 치밀하며, 비교적 균일한 구조와 4.5 μm 이상의 결정립 크기의 우수한 미세 구조를 갖는 것으로 조사되었다.

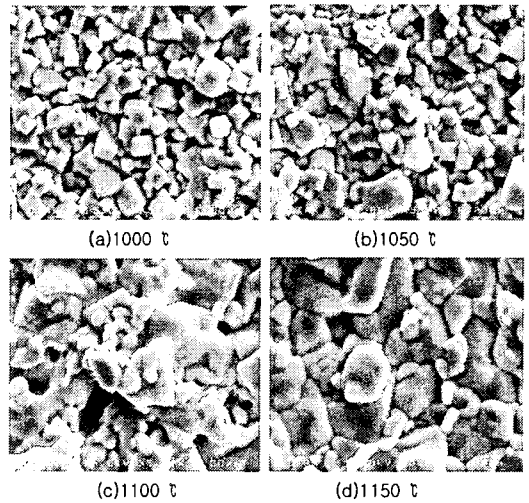


그림 4 후막 BST+Li₂CO₃ 10 wt%의 FE SEM 사진
Fig. 4 SEM photography of BST+Li₂CO₃ 10 wt%

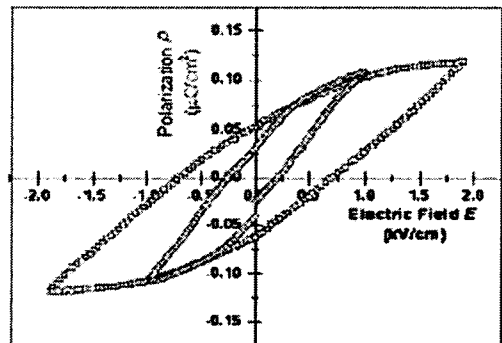


그림 5 BST 후막 유전체의 히스테리시스
Fig. 5 Hysteresis loop of BST thick film

3.2 후막 BST의 유전 특성

제조된 BST 후막 필름에 대하여 히스테리시스 루프를 측정해본 결과 그림 5에 나타내었다. 그림에서 전형적인 강유전체의 히스테리시스를 보이고 있으며 유전율의 변화는 10 V에서 19 V를 인가할 때 600~700정도로 조사되었으며, 낮은 전압에서는 불안한 특성을 나타내었

다. micro-strip이나 coplanar type 으로 전극을 구성하여 더 높은 bias 전압을 인가하여 자세한 물성 측정이 필요한 것으로 생각된다.

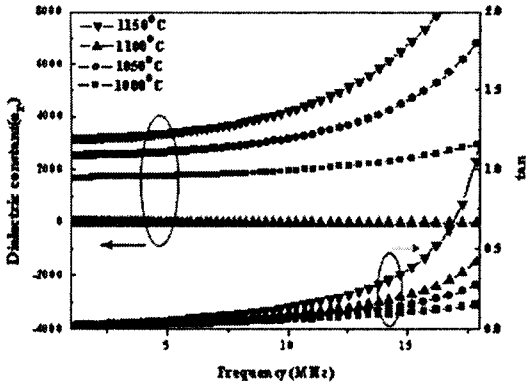


Fig. 6 후막 BST+Li₂CO₃ 10 wt%의 소결온도-유전 특성
Fig. 6 Dielectric properties of BST+Li₂CO₃ 10 wt% as a function of sintering temperature

건이 유전율이 가장 크며, 손실 또한 크게 나타났다. 이것은 소결온도가 증가함에 따라서 결정성이 증가하여 완전한 결정을 형성하므로 나타나는 현상으로 사료된다. 1100 °C에서 소결한 후막의 유전율은 매우 낮았으며, 결정성장에 문제가 있는 것으로 사료된다[5].

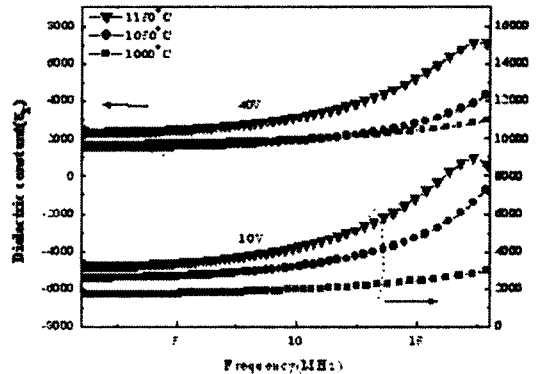


Fig. 9 후막 BST+Li₂CO₃ 10w%의 유전 특성
Fig. 9 Dielectric properties of BST thick film

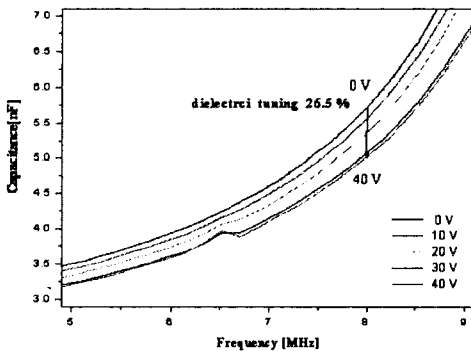


Fig. 7 1350 °C 소결 후막 BST의 유전 특성
Fig. 7 Dielectric properties of BST thick film (sintering temperature 1350 °C)

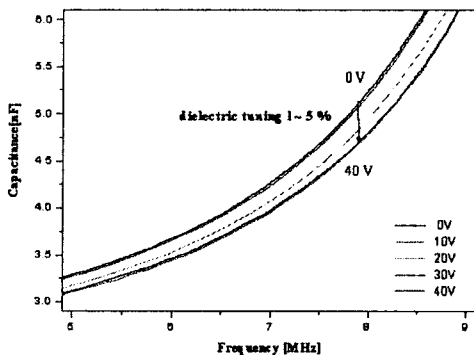


Fig. 8 1250 °C 소결 후막 BST의 유전 특성
Fig. 8 Dielectric properties of BST thick film (sintering temperature 1250 °C)

그림 5에 Li₂CO₃ 첨가한 BST 후막에 대한 주파수 변화에 따른 비유전율의 그래프를 나타내었다. bias 전압은 40 V이며, 주파수가 증가 하고, 소결온도가 높을수록 유전율과 손실값은 커졌다. 1150 °C에서 소결한 후막 조

4. 결론

Tunable 유전체인 BST의 응용성을 높이기 위하여 소결 온도는 낮추고 tunability를 높이기 위하여 (Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃분말에 Li₂CO₃를 첨가하여, Tape casting 방법으로 후막을 성형하여 Li₂CO₃가 미치는 소결온도와 물리적 특성, 유전 특성에 미치는 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 1050 °C에서 소결한 후막의 소결밀도가 5.6 g/cm³로 5.7 g/cm³인 이론밀도에 가장 가까웠으며, 수축율 또한 큰 값을 나타내어 후막임에도 불구하고 벌크에 가까운 소결 특성을 보였다.

2. XRD 분석 결과 Li₂CO₃의 피크는 나타나지 않았으므로 BST의 페로브스카이트 구조에 영향을 주지 않고 합성되었다. 1100 °C 이상의 온도에서 결정립성장이 잘 이루어진 것으로 나타났으며, SEM 분석 결과 1150 °C에서 소결한 후막의 결정 크기가 45 μm로 결정성장이 가장 잘 이루어졌다.

3. 저주파 tuning 특성에서는 낮은 tunability를 나타냈으며, 소결온도에 영향을 받았다. 유전율과 손실은 소결 온도의 증가에 따라 높게 나타났으며, 1150 °C에서 소결한 후막이 좋은 유전특성을 나타냈다.

[참고 문헌]

- [1] S. Bundy, Microwave Journal, 41, 108(1998)
- [2] W. Ren, S. Troller-McKinstry, C. A. Randall and T. R. Shrout, J. Appl. Phys., 89, 767(2001)
- [3] Hu T, Uusimaki A, Jantunen H, Leppavuori S, Soponmanee K et al., "Optimization of MgO-CaTiO₃ based LTCC tapes containing B₂O₃ for use in microwave application", Ceramic International, 2003
- [4] Sung-Gap Lee, Young-Hie Lee, Seon-Gi Bae, "A Study on the Structural and Dielectric Properties of (Ba,Sr,Ca)TiO₃ with Sintering Conditions", Journal of the Korea Institute of Electrical and Vol. 14, No. 6, pp.460~465, (2001)
- [5] Jae-Hwan Park, et al., "Piezoelectric Properties of PMN-PT Pelaxor Ferroelectrics with MnO₂ Addition", Journal of the Korean Ceramic Society, Vol.37, No.10, pp.1021~1024 2000.