BST-MgO 강유전체 후막의 가변 튜닝 특성에 관한 연구

° 김인성, 민복기, 송재성, 전소현*
한국전기연구원 전자기소자연구그룹, 경남대학교 신소재공학과*

A study on the tunning properties of BST-MgO thick film

I S Kim, B K Min, J S Song, S Y Jeon*
KERI Electric & Magnetic Device Group, KyungNam Univ*.

Abstract - In this study, tunable dielectric materials are important for resonator, variable capacitor, phased array antenna and other devices application. In this paper,

Dielectric constant increased and tuning range increased with the increased of $BaSrTiO_3/Li_2CO_3$ content, which probably can be explained by the substitution of Ba3+, Li1+ on BaTiO3 lattice. The tunability and dielectric loss of the $BaSrTiO_2/Li_2CO_3$ thick film, sintered at 1150 ℃, were about 43 % and 0.234 at 10~15 MHz, respectively. In case of BaSrTi/MgO, Dielectric constant decreased and tenability increased with the added of $BaSrTiO_3$/MgO. The ferroelectrics properties were distinct when adding Li to BST ceramic thick film, and paraelectrics pattern was distinct when adding Mg.

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 tunning에 이용하기 적절하다. 이러한 tunable 소재의 장점으로 인해 유전체 재료의 전압 의존성, 주파수 의존성은 과거 35년간 꾸준히 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 TiO_3)와 STO ($SrTiO_3$)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 tunable 소자를 구성할 수 있는 후막 tunable 유전체인 BST를 응용하여 좀더 소형화되고, 높은 tunning 범위를 갖도록 하기 위하여 BST를 약 100 ㎛ 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 $(Ba_{0.6}\ Sr_{0.4})TiO_3$에 Li_2CO_3를 소량 첨가하여, Tape-casting 방법으로 후막을 제조하였으며, BST와 BST+Li_2CO_3가 소결온도와 tunability에 미치는 물리적 · 전기적 특성에 대하여 연구하였다.

2. 실 험

고상반응합성법(solid state reaction)으로 합성된 BST 분말에 Li_2CO_3 10 wt% 를 첨가하여 볼밀을 24시간 한 후, 100 ℃에서 24시간을 건조시킨 다음 합성된 분말과 용매를 7:3 비율도 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 볼밀을 한 후 가소제를 결합제의 70 %를 넣어 12시간 혼합하고 볼밀이 끝나면 탈포시켜 슬러리를 완성하였다. 이렇게 완성된 슬러리는 doctor blade의 200 ㎛ gap를 이용해 tape casting 하여 BST 후막 테이프를 제조하였다.

성형한 테이프는 건조하여 용도에 맞는 크기로 절단한 다음 burn-out 하여 소결온도 범위로 알려진 1000 ℃부터 50 ℃의 간격을 두어 각각 1050, 1100, 1150, 1200, 1250, 1300, 1350 ℃에서 소결하였다. 이후 소결된 후막 시료는 소결온도에 따른 물리적 성질을 알아보기 위하여 XRD, SEM, 밀도, 수축율을 측정하였으며, tunability 는 1 ~ 20 MHz 범위에서 impedance를 측정하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 소결 특성 및 미세구조

소결 밀도는 BST에 Li_2CO_3를 10 wt% 첨가한 테이프를 1000 ℃, 1050 ℃, 1100 ℃, 1150 ℃로 소결하여 Archimedes원리를 이용하여 측정하였다. 소결온도가 1050 ℃일 때가 5.6 g/cm^3로 이론밀도에 가장 가까웠으며 그 이상의 온도에서는 과잉 소결로 인해 밀도가 낮아졌다. 수축율은 1050 ℃와 1150 ℃에서 비교적 높게 나타났다. 1000 ℃에서 소결한 후막의 수축율이 낮은 것은 소결이 이루어 진 것이 아니라 burn-out에서 후막으로부터 유기물이 빠져나간 상태이며, 결정성장이 이루어지지 않으므로 입자 사이에 기공이 많아 밀도 또한 낮아진 것을 알 수 있었다. 1350 ℃에서 소결한 시편의 수축율과 밀도 또한 높게 나타난 것은 결정 성장이 잘 이루어져서 결정 성장이 결정 사이에 기공이 줄었기 때문인 것으로 사료된다[4].

소결온도에 따라서 Li_2CO_3 10 wt% 첨가한 후막 BST의 결정상형성 정도를 알아보기 위해 XRD로 회절분석한 것을 그림 1에 나타내었다. 첨가된 Li_2CO_3의 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 Li_2CO_3가 BST의 페로브스카이트 구조에 영향을 주지 않고 합성 소결되었음을 알 수 있다. 1100 ℃이상에서 소결한 후막의 피크는 순수 BST와 유사하게 나온 것으로 결정 성장이 잘 이루어졌으며, 1100 ℃이하의 소결온도에서는 결정성장이 이루어지지 않은 것을 알 수 있다. 1100 ℃이하의 소결온도에서는 결정성장이 제대로 이루어지지 않아 회절피크의 강도가 낮고 피크의 영역이 넓은 것을 알 수 있다[5].

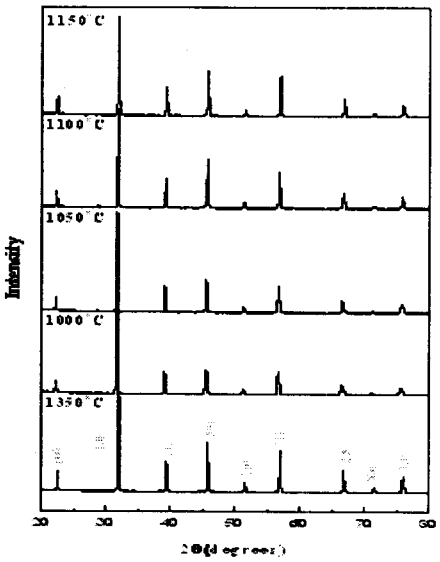

그림 1 후막 BST+Li_2CO_3 10 wt%의 XRD 분석
Fig. 1 X-ray patterns of BST+Li_2CO_3 10 wt%

소결온도에 따른 표면 형상을 FE-SEM으로 관찰하여 이미지를 그림 2에 나타내었다. 1050 ℃와 1000 ℃에서 소결한 시편은 소결이 이루어지기 전 분말의 입자 상태로 보여 진다. 1100 ℃에서 소결한 시편은 결정들이 확산되어 소결이 일어나는 과정으로 사료되며, 1150 ℃에서 소결한 후막은 소결이 잘 이루어져 성장한 결정립으로 보아진다. 온도가 높아질수록 결정의 크기가 2~3 ㎛에서 4~5 ㎛로 커지며 기공이 점점 줄어드는 것을 알 수 있다. 1150 ℃에서 소결한 시편의 경우 기공이 없고 결정이 매우 치밀하며, 비교적 균일한 구조와 4~5 ㎛ 이상의 결정립 크기의 우수한 미세 구조를 갖는 것으로 조사되었다.

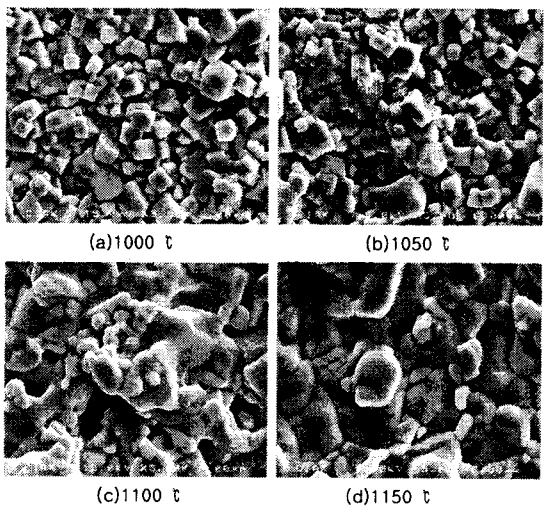

그림 2 후막 BST+Li_2CO_3 10 wt%의 FE SEM 사진
Fig. 2 SEM photography of BST+Li_2CO_3 10 wt%

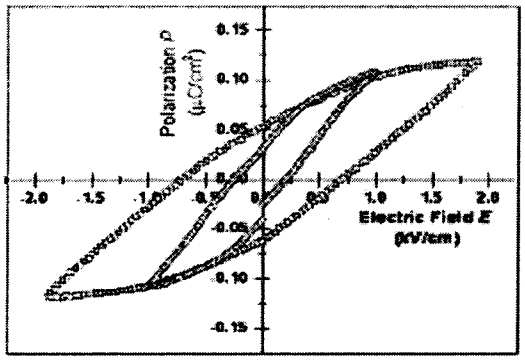

그림 3 BST 후막 유전체의 히스테리시스
Fig. 3 Hystersis loop of BST thick film

3.2 후막 BST의 유전 특성

제조된 BST 후막 필름에 대하여 히스테리시스 루프를 측정해본 결과 그림 3에 나타내었다. 그림에서 전형적인 강유전체의 히스테리시스를 보이고 있으며 유전율의 변화는 10 V에서 19 V를 인가할 때 600~700정도로 조사되었으며, 낮은 전압에서는 불안한 특성을 나타내었다. micro-strip이나 coplanar type 으로 전극을 구성하여 더 높은 bias 전압을 인가하여 자세한 물성 측정이 필요한 것으로 생각된다.

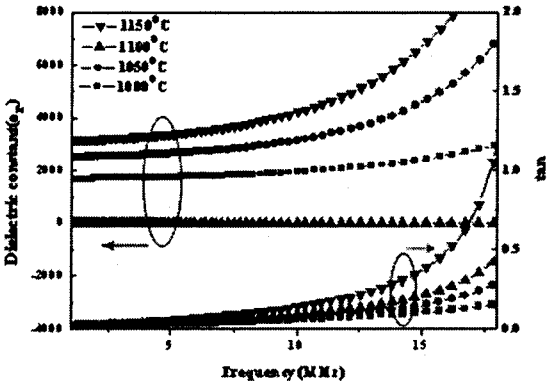

Fig. 4 후막 BST+Li_2CO_3 10 wt%의 소결온도-유전 특성
Fig. 4 Dielectric properties of BST+Li_2CO_3 10 wt% as a function of sintering temperature

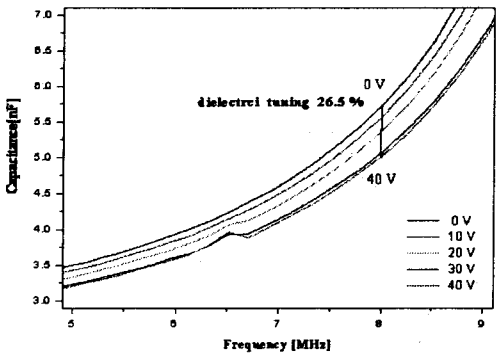

Fig. 5 1350 ℃ 소결 후막 BST의 유전 특성
Fig. 5 Dielectric properties of BST thick film (sintering temperature 1350 ℃)

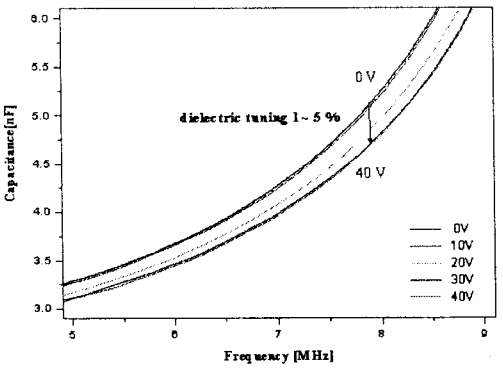

Fig. 6 1250 ℃ 소결 후막 BST의 유전 특성
Fig. 6 Dielectric properties of BST thick film (sintering temperature 1250 ℃)

그림 4에 소결온도를 달리했을때와 바이어스 전압에 따른 tuning range와 Li_2CO_3 첨가한 BST 후막에 대한 주파수 변화에 따른 비유전율의 그래프를 나타내었다. bias 전압은 40 V이며, 주파수가 증가 하고, 소결온도가 높을수록 유전율과 손실값은 커졌다. 1150 ℃에서 소결한 후막 조건이 유전율이 가장 크며, 손실 또한 크게 나타났다. 이것은 소결온도가 증가함에 따라서 결정성이 증가하여 완전한 결정을 형성하므로 나타나는 현상으로 사료된다. 1100 ℃에서 소결한 후막의 유전율은 매우 낮았으며, 결정성장에 문제가 있는 것으로 사료된다[5]. 그림 5, 6은 각각 1250, 1350 ℃에서 소결한 후막에 바이어스 전압을 5~ 10V 까지 인가했을 때 Tuning range를 나타냈다.

3.3 micro strip 디자인

초고주파 영역에서 공진 특성을 측정하기 위하여 HFSS를 이용하여 "T" resonator를 simulation 하였으며, 그림 10과 같이 최적의 공진 특성을 갖는 조건을 적용하였다.

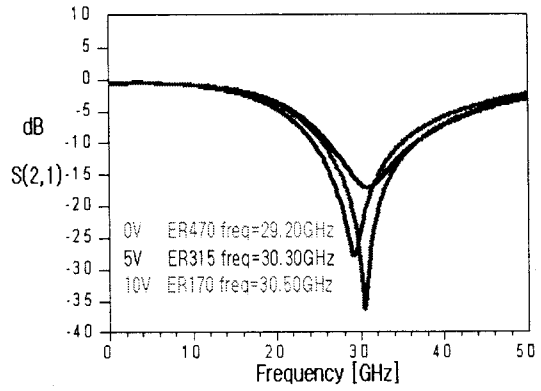

Fig. 8 "T" resonator simulation
Fig. 8 Simulation of "T" resonator for design

4. 결 론

Tunable 유전체인 BST의 응용성을 높이기 위하여 소결 온도는 낮추고 tunability를 높이기 위하여 $(Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO_3$분말에 Li_2CO_3를 첨가하여, Tape casting 방법으로 후막을 성형하여 Li_2CO_3가 미치는 소결온도와 물리적 특성, 유전 특성에 미치는 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.1050 ℃에서 소결한 후막의 소결밀도가 5.6 g/cm^{3}로 5.7 g/cm^{3}인 이론밀도에 가장 가까웠으며, 수축율 또한 큰 값을 나타내어 후막임에도 불구하고 벌크에 가까운 소결 특성을 보였다.

2.XRD 분석 결과 Li_2CO_3의 피크는 나타나지 않았으으로 BST의 페로브스카이트 구조에 영향을 주지 않고 합성되었다. 1100 ℃이상의 온도에서 결정립성장이 잘 이루어진 것으로 나타났으며, SEM 분석 결과 1150 ℃에서 소결한 후막의 결정 크기가 4~5 ㎛로 결정성장이 가장 잘 이루어졌다.

3.저주파 tunning 특성에서는 낮은 tunability를 나타냈으며, 소결온도에 영향을 받았다. 유전율과 손실은 소결온도의 증가에 따라 높게 나타났으며, 1150 ℃에서 소결한 후막이 좋은 유전특성을 나타냈다.

4.초고주파 영역에서 공진 특성을 관찰하기 위하여 "T" resonator를 simulation 하여 디자인 하였으며 최적의 공진 특성을 적용하였다.

[참 고 문 헌]

[1] S. Bundy, Microwave Journal, 41, 108(1998)
[2] W. Ren. S Troiler-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-$CaTiO_3$ based LTCC tapes containning B_2O_3 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)TiO_3 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 Mno_2 Addition", Journal of th e Korean Ceramic Society, Vol.37,No.10,pp.1021~1024 2000.