

Li₂CO₃ 이 첨가된 저온 소결 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃의 특성 연구

유희욱, 김인성*, 이영희, 고중혁
광운대학교, 한국전기연구원*

Low Temperature Sintering Properties of Li₂CO₃ doped (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ Ceramic

Hee-Wook You, In-Sung Kim*, Young-Hie Lee, Jung-Hyuk Koh
Kwangwoon University, Korea Electrotechnology Research Institute*

Abstract : The effects of Li₂CO₃ addition on the sintering behavior of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ ceramic have been investigated. The amount of Li₂CO₃ was varied from 1 wt% to 5 wt%. The crystalline and dielectric properties were investigated through X-ray diffraction and frequency dependent permittivity, respectively.

Key Words : BST, Li₂CO₃, X-ray diffraction

1. 서 론

최근에 고주파 유전체 소자에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 응용소자로는 filter, phase shifter, voltage controlled oscillators(VCO)등이 있으며, 이런 응용을 위한 유전체 물질로는 SrTiO₃(STO), Ba_xSr_{1-x}TiO₃(BST) 등이 있다. 고주파 유전체 물질이 소자에 응용되기 위해 가져야 할 요소로 높은 유전상수와 튜너빌리티 (tunability) 그리고 낮은 유전손실 (loss tangent) 등이 있다. 그 중 SrTiO₃(STO)는 단결정에서는 유전율이 매우 높으나, 다결정이 되면서 유전율이 감소하고, 또한 저온에서는 높은 유전율 및 낮은 유전손실을 보이나, 상온으로 온도가 증가함에 따라서 유전특성이 나빠지는 문제가 있다. 이에 반해 BST는 500 이상의 높은 유전율과 0.5 % 이하의 낮은 손실값 그리고 50 % 이상의 높은 튜너빌리티를 갖는 고주파 유전체 소자로 매우 각광받는 소재이다. BST는 Ba와 Sr의 몰 비의 변화로 상전이 온도를 비롯하여 전기적·유전적 특성이 변화하기 때문에 전자소재로서 활발히 연구가 진행되고 있다. 일반적으로 상온에서는 상유전 상태의 특성을 보이는 조성인 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃가 널리 사용되고 있다, 그러나 BST는 1350 °C에 이르는 높은 소결 온도 때문에 많은 전자부품으로 응용될수 있는 LTCC (Low Temperature Cofiring Ceramic)로의 적용시 많은 어려움이 있다.

본 연구의 저온소결용 LTCC를 제조하기 위하여 (Ba,Sr)TiO₃계에 Li₂CO₃를 첨가하여 저온에서 우수한 유전 특성을 갖는 재료를 제조하는데 목적이 있다.

2. 실험

본 실험에서는 저온소결용 유전체를 제조하기 위하여 출발물질로 BaCO₃, SrCO₃, TiO₂, Li₂CO₃ 사용 하여 그림 1 과 같이 세라믹 공정을 수행 하였다.

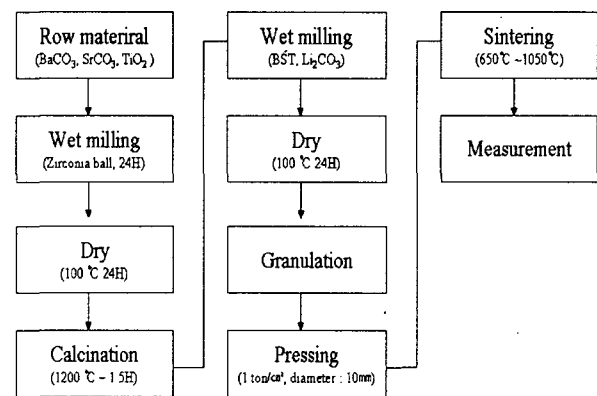


그림 1. 실험 과정

우선 각 물질을 원하는 몰비로 평량하고 알코올을 분산매로 하여 직경 3 mm의 ZrO₂ Ball을 사용하여 24시간 동안 wet-ballmilling을 실시하였다. 혼합된 slurry는 100 °C의 dry oven에서 환풍으로 24시간 건조시켰다. 그 후 1200 °C에서 1.5 시간 하소 하였다. 혼합된 분말은 체 (100)를 사용하여 이 혼합분말을 직경 10 mm의 원통형 금형에서 1 ton/cm²의 성형 압력으로 30 sec 유지하여 성형 하였다. 성형된 시편을 zirconia setter 위에 놓고 공기분위기에서 소결을 행하였다. 소결온도는 650 °C ~ 1050 °C 까지 변화시켰으며 2시간 유지시킨 후 냉각하였다.

본 실험에서는 유전특성을 측정하기 위하여 소결체의 양면에 Ag paste로 screen printing 한후 590 °C에서 10분간 전극소결을 하였다. 측정은 수축율과 XRD(Rigaku) 그리고 Impedence analyzer(HP 4192A)로 주파수특성을 알아 보았다.

3. 결과 및 검토

그림 2는 Li₂CO₃의 첨가량에 따른 수축율을 나타내는 그래프이다.

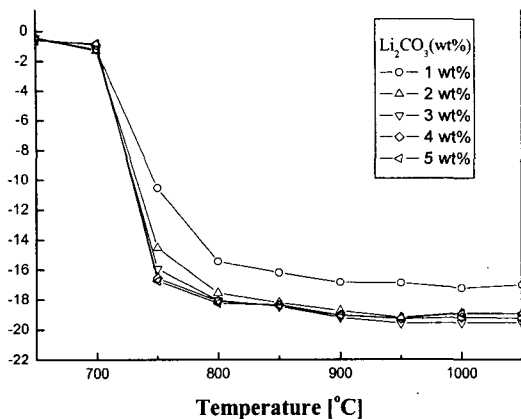


그림 2. 온도에 따른 Li_2CO_3 doped $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ Ceramic의 수축율.

그림 2에서 보면 Li_2CO_3 를 1 ~ 5 wt% 첨가한 경우는 소결온도에 증가에 따라 수축율이 증가하다가 850 °C 부터는 일정하게 되는 것을 볼 수 있다.

특히 Li_2CO_3 가 2 ~ 5 wt% 첨가된 경우는 소결온도에 증가에 따라 수축율이 급격히 증가하다가 900 °C 이상에서는 일정해 지는 경향이 나타났다. 이것은 Li_2CO_3 이 첨가된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 세라믹의 소결이 900 °C에서 어느 정도 진행 되었다는 것을 의미한다. 또한 3 wt% 첨가된 경우 가장 큰 수축율을 보였다. 이로부터 3 wt% 이상시 Li_2CO_3 을 첨가해도 더 이상 수축율이 증가하지 않음을 알 수 있다.

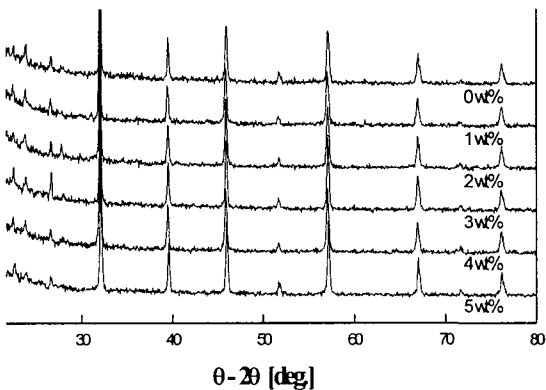


그림 3. dopant 첨가량에 따른 Li_2CO_3 doped $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ Ceramic의 XRD pattern.

그림 3은 900 °C로 소결한 시편의 XRD 그래프이다. 0 wt%는 Li_2CO_3 이 첨가되지 않은 BST의 1350 °C에서의 소결된 시료이고 그 아래로 Li_2CO_3 의 첨가량에 따른 900 °C에서의 소결 처리된 XRD 그래프이다.

Li_2CO_3 첨가에 따라 제조된 시편을 XRD 분석한 결과 BST의 주상이 잘 나타나는 것으로 보아 결정성장이 잘 이루어졌음을 알 수 있다.

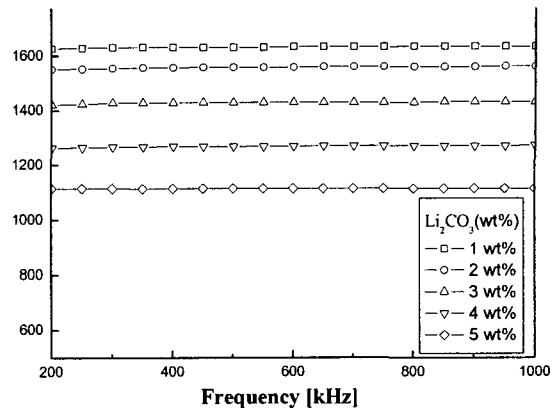


그림 4. 주파수에 따른 Li_2CO_3 doped $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ Ceramic의 유전율

그림 4는 900 °C에서 소결한 시편의 주파수에 따른 유전율 값을 나타낸 것으로 Li_2CO_3 가 1 ~ 5 wt% 일 경우 주파수가 증가하여도 유전율의 변화가 거의 없었으며 첨가되는 Li_2CO_3 의 양에 따라서 유전율의 값이 감소하였으며, 가장 적게 Li_2CO_3 이 첨가된 1 wt%인 경우 가장 높은 1635의 유전율을 보였으며, 2 wt%의 경우 1562, 3 wt%의 경우 1431, 4wt% 경우 1272, 5 wt%의 경우 1114의 유전율을 보였다. 첨가되는 Li_2CO_3 의 양이 증가할수록 유전율이 감소함을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 소결 온도를 낮추기 위해서 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 에 Li_2CO_3 를 첨가하였을 때 소결특성의 변화와 이에 따른 특성 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

Li_2CO_3 가 첨가된 BST의 경우 수축율이 크게 증가하는 것으로부터 Li_2CO_3 가 낮은 온도에서 소결을 촉진시켜 낮은 온도(900 °C)에서 소결이 이루어짐을 확인할 수 있었다. 그러나 Li_2CO_3 이 첨가 되므로써 저온 소결이 되지만 유전율이 감소하는 경향을 보였다.

감사의 글

본 연구는 대덕전자의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] Sung-Gap Lee, Young-Hie Lee, Seon-Gi Bae, "A Study on the Structural and Dielectric Properties of $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})\text{TiO}_3$ with Sintering Conditions", Journal of Korea Institute of Electrical and ...Vol. 14, No. 6, pp. 460-465, 2001
- [2] S. Nishigaki, K. Murani and A. Ohkashi, J. Am. Ceram. Sc., 65(11), 554-560 (1982).
- [3] 구자권, .성용현*, 최승철 "저온소결용 $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ 계 세라믹스의 유전 특성", 한국재료학회지, 5(2), 151-152 (1955).