

Li₂CO₃와 MgO가 첨가된 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃의 결정학적 전기적 특성

유희욱, 박용준 남송민, 구상모, 박재영 이영희, 고중혁

Crystalline and electrical properties of Li₂CO₃ and MgO doped Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ composites

Hee-wook You, Yong-jun Park, Song-min Nam, Sang-mo Koo, Jae-Yeong Park, Young-hie Lee, Jung-hyuk Koh
Kwangwoon University

Abstract - Li₂CO₃ and MgO doped paraelectric BaSrTiO₃ materials were prepared and compared for LTCC applications. In these days LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics) technology has been widely employed for electronic modules for the communication systems such as front-end modules, antenna modules, and switching modules. In this paper, 1 ~ 5 wt % of Li₂CO₃ and 30 wt % of MgO were added to BaSrTiO₃, respectively. The crystalline properties and electrical properties will be compared and discussed.

1. 서 론

최근 강유전 물질에 대한 연구가 많이 진행 되고 있으며, 특히 낮은 손실과 높은 유전 물질은 마이크로파 소재에 널리 적용되어 지고 있다. 응용 소자로는 phase shifters, filters, varactors 등이 있으며, 이런 응용을 위한 유전체 물질로는 SrTiO₃(STO), Ba_xSr_{1-x}TiO₃(BST) 등이 있다. 마이크로파 유전체를 위한 요구조건으로는 먼저 비유전율(ϵ_r)이 커야 하며, 공진주파수의 온도계수(T_{cf})가 낮고 0에 가까울수록 좋다. 또한 높은 품질계수($Q \times f_0$)가 요구된다. 특히 최근 대부분의 연구들이 SrTiO₃ 과 같은 저온 강유전체 물질 대신 BST와 같은 상온 강유전체 물질을 tunable microwave device에 삽입하는 것에 집중되고 있다. 특히 BST는 500 이상의 높은 유전율과 0.5% 이하의 낮은 유전 손실값(loss tangent) 그리고 50% 이상의 높은 튜너빌리티(tunability)를 갖는다. 또한 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 최근 각광을 받고 있는 전자부품의 한 형태인 LTCC(Low Temperature Co-fire Ceramic)로의 적용시 많은 어려움이 있다.

본 연구의 목적은 저온소결용 LTCC를 제조하기 위하여 BST계에 Li₂CO₃를 첨가하고 또한 유전특성을 향상 시키기 위해 일반적으로 안정하다고 알려진 MgO를 첨가하여 저온에서 우수한 유전특성을 갖는 재료를 제조하는데 목적이 있다.

2. 본 론

2.1 실험

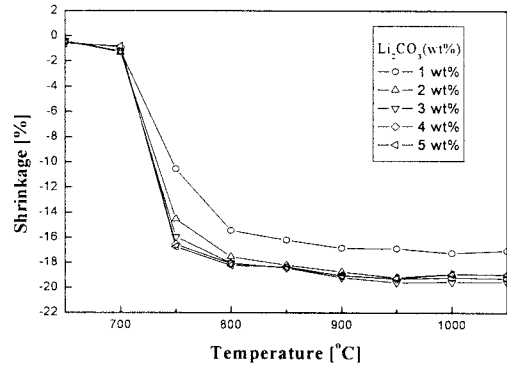
본 실험에서는 저온소결용 유전체를 제조하기 위하여 출발물질로 BaCO₃, SrCO₃, TiO₂, Li₂CO₃, MgO 사용 하여 conventional oxide method 수행 하였다.

우선 각 물질을 원하는 몰비로 평량하고 엘틸알콜을 분산매로 하여 직경 3 mm의 ZrO₂ Ball을 사용하여 24시간동안 wet-ballmilling을 실시하였다. 혼합된 slurry는 100 °C의 dry oven에서 혼풍으로 24시간 건조시켰다. 그 후 1200 °C에서 1.5 시간 하소 하였다. 하소한 분말에 MgO를 30 wt%로 평량한후 다시 Li₂CO₃를 1 wt% ~ 5 wt%로 각각 평량 하였다. 혼합된 분말은 체(100)를 사용하여 이 혼합분말을 직경 10 mm의 원통형 금형에서 1 ton/cm²의 성형 압력으로 30 sec 유지하여 성형하였다. 성형된 시편을 zirconia setter 위에 놓고 공기분위기에서 소결을 행하였다. 소결온도는 900 °C ~ 1250 °C 까지 변화시켰으며 2시간 유지시킨 후 냉각하였다.

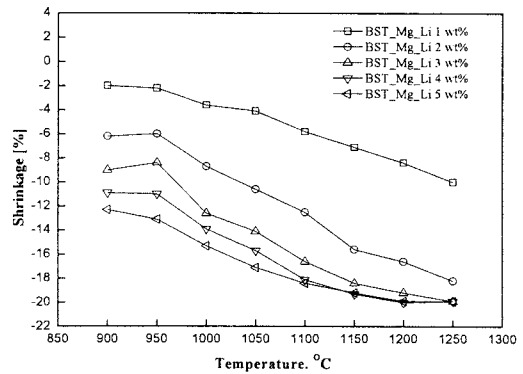
본 실험에서는 유전특성을 측정하기 위하여 소결체의 양면에 Ag paste로 screen printing 한후 120 °C에서 20 분간 전극을 소성 하였다. 측정은 수축율과 XRD(Rigaku) 그리고 Impedance analyzer(HP 4194A)로 주파수 특성을 알아 보았다.

2.2 측정

그림 1와 2 각각은 BST-Li₂CO₃와 BST-MgO-Li₂CO₃의 수축률을 나타내고 있다. 먼저 그림 1에서 알 수 있듯이 BST-Li₂CO₃는 약 850 °C에서 수축율이 포화가 되는것을 알 수 있다. 그러나 MgO가 첨가된 BST-MgO-Li₂CO₃에서는 수축율이 BST의 소결온도인 1350 °C보다 150 °C 낮은 1250 °C에서 3 wt% 이상일 때 수축율이 포화 되는것을 알 수가 있다.

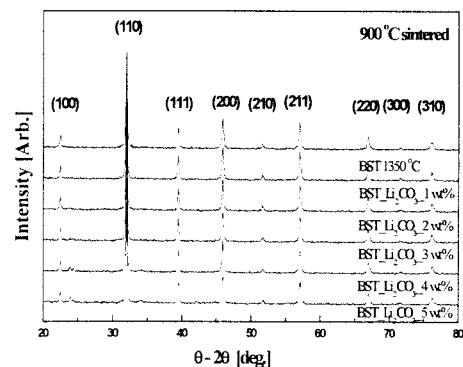


〈그림 1〉 BST-Li₂CO₃의 수축율

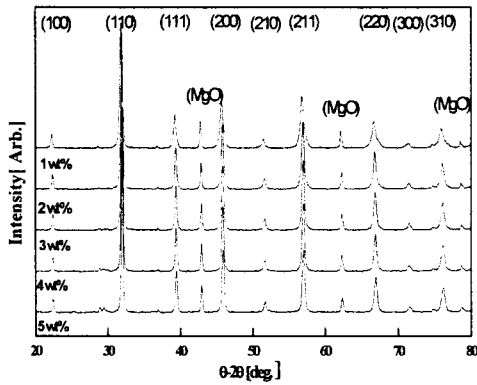


〈그림 2〉 BST-MgO(30 wt%)Li₂CO₃의 수축율

특히 Li₂CO₃의 첨가량이 3 wt% 이상 첨가된 경우는 소결온도에 증가에 따라 수축율이 급격히 증가하는 것을 확인 할 수 있고 또한 1250 °C에서 어느정도 소결이 진행 되었다는 것을 의미한다. 이것은 MgO의 첨가에 의해 소결온도가 상승되는 것으로써 더 낮은 온도에서 소결 되기 위해서는 더 많은 Li₂CO₃를 첨가하면 될것으로 사료 된다.



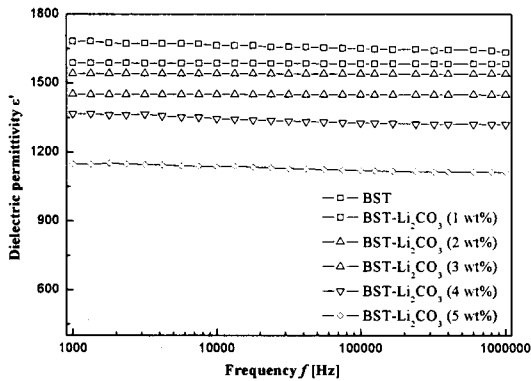
〈그림 3〉 dopant 첨가량에 따른 BST-Li₂CO₃의 XRD pattern



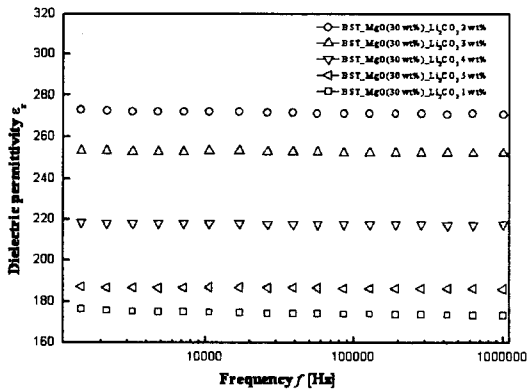
〈그림 4〉 dopant 첨가량에 따른 BST_MgO(30 wt%)의 XRD pattern

그림 3과 4는 900 °C와 1250 °C로 소결한 시편의 XRD 그래프이다. 그림 3에서 0 wt%는 Li₂CO₃이 첨가 되지 않은 BST의 1350 °C에서의 소결된 시료이고 그 아래로 Li₂CO₃의 첨가량에 따른 900 °C에서의 소결 처리된 XRD 그래프 이다.

Li₂CO₃ 첨가에 따라 제조된 시편을 XRD 분석한 결과 BST의 주상이 잘 나타나는 것으로 보아 결정성장이 잘 이루어졌음을 알 수 있고 또한 그림 4에서 44.4 degree, 62 degree 그리고 78 degree 에서 MgO의 주상을 확인하였고 BST의 주상이 잘 나타나는 것으로 보아 결정성장이 잘 이루어졌음을 알 수 있고 또한 페로브스카이트 구조인 것을 확인 할 수 있다.



〈그림 5〉 주파수에 따른 Li₂CO₃ doped (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ Ceramic의 유전율



〈그림 6〉 주파수에 따른 Li₂CO₃ and MgO doped (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ Ceramic의 유전율

그림 5와 6은 BST_Li₂CO₃와 BST_MgO(30 wt%)_Li₂CO₃의 첨가량에 따른 주파수 특성을 나타내고 있다. BST의 유전율은 1650 정도이고 Li₂CO₃의 3 wt%의 첨가된 유전율은 1300 정도이다 하지만 MgO가 30 wt% 첨가된 경우 유전율은 급격히 떨어져 그 값은 약 252 정도 이다. 그러나 그림 6인

경우 Li₂CO₃가 1 wt%가 첨가된 유전율 값이 가장 낮은 이유는 수축이 덜 되었기 때문에 Capacitance 값을 결정짓는 factor 중 면적이 커짐에 따라 오히려 Capacitance 값이 커진 것으로 사료 되어진다.

일반적으로 MgO는 stable한 물질로 알려져 있으며 MgO를 첨가하므로써 손실값을 줄일수 있다.

표 1은 주파수가 1 MHz 일 때 dopant 첨가량에 따른 BST의 유전율 값과 손실값을 나타내고 있다. 표 1에서 알수 있듯이 MgO의 첨가에 따라 손실값은 BST에 비하여 BST_MgO 인 경우 60 % 작은 값을 가졌으며 BST_Li₂CO₃와 BST_MgO(30 wt%)_Li₂CO₃ 인 경우 약 33 % 정도 손실값이 감소 하였다.

〈표 1〉 주파수가 1 MHz 일때 dopant 첨가량에 따른 유전율, 손실 그리고 소결온도

	ϵ_r	$\tan \delta$	Sintering Temp.
BST	1650	0.0038	1350
Li_BST	1300	0.0069	900
MgO_BST	588	0.0015	1350
MgO(30 wt%)_Li_BST	252	0.001	1200

3. 결 론

본 연구는 소결 온도를 낮추기 위해 BST에 MgO와 Li₂CO₃를 첨가하였을 때 소결특성의 변화와 이에 따른 특성 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

Li₂CO₃가 첨가된 BST의 경우 수축율이 크게 증가하는 것으로부터 Li₂CO₃가 낮은 온도에서 소결을 촉진시켜 낮은 온도(900 °C)에서 소결이 이루어 짐을 확인할 수 있었다. 그러나 Li₂CO₃가 첨가 되므로써 저온 소결이 되지만 유전율이 감소하는 경향을 보였다.

또한 BST_Li₂CO₃의 유전특성을 향상 시키기 위해 MgO를 30 wt% 첨가한 경우 손실은 감소 하지만 유전율 또한 크게 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 소결온도가 증가(1200 °C) 하였다.

4. 감사의 글

본 연구는 대전전자 및 서울시 산학연 협력사업 지원에 의해서 이루어졌습니다. (Grant No.10583 and 10651)

[참 고 문 헌]

- [1] Sung-Gap Lee, Young-Hie Lee, Seon-Gi Bae, "A Study on the Structural and Dielectric Properties of (Ba,Sr,Ca)TiO₃ with Sintering Condition s", 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 (Ba,Sr)TiO₃계 세라믹스의 유전 특성", 한국재료학회지, 5(2), 151-152 (1995).
- [4] J. Im, O. Auciello, P. K. Baumann, S. K. Streiffer, D. Y. Kaufman, and A. R. Krauss, "Composition-control of magnetron sputter-deposited (Ba xSr1-x)Ti1+yO3+z thin films for voltage tunable devices," Appl. Phys. Lett. Vol. 75, pp. 412-414. 2000.
- [5] M.Jain, S.B. Majumder, R.S. Katiyar, D.C. Agrawal, A.S.Bhalla, "Dielectric properties of sol-gel-derived MgO:Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin film composites," App. Phys. Lett., vol 81, pp.3212-3214, Oct. 2002.
- [6] 김경태, 김창일, "Sol-gel 법으로 제작된 BST박막의 Bi첨가에 따른 구조적, 유전특성" 전기전자재료학회논문지 17:852-858.