

Li₂CO₃ 첨가에 의한 BaSr(TiO₃)의 저온 소결과 가변유전 특성

김인성*, 민복기*, 정순중, 송재성*, 전소현**
 한국전기연구원 전자기소자연구그룹*, 경남대학교 재료공학과**

Tunable properties and low temperature sintering of BST thick films added Li₂CO₃

Insung Kim, Bokki Min, Soonjong Jeong, Jaesung Song and Sohyun Jeon
 KERI Electric & Magnetic Research Group, Kyungnam University

Abstract - (BaSr)TiO₃ thick films were prepared by tape casting method using BaTiO₃ and SrTiO₃ powder slurry in order to investigate dielectric properties and low temperature sintering. Sintering density was 5.7 g/cm³ and the BST sample exhibited the maximum dielectric constant, tunability at temperatures near phase transition point. The dielectric constant was increased and curie temperature was shifted to higher temperature with increasing of annealing temperature.

Key Words : Tunable, BST, Thick Film, Li₂CO₃, Annealing.

1. 서 론

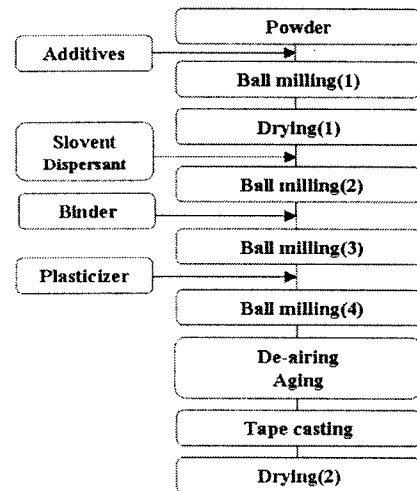
후막 가변 유전체를 개발하여 소자에 활용하기 위하여 선행되어야 할 문제는 기판 소재와 전극을 동시소결하기 위한 소결온도의 제어이다. 소결조제를 첨가하면 유전특성의 조절이 쉽고 기계적 강도를 증진시키고, 저온에서의 공정이 가능하다는 장점이 있어 앞으로 고주파 디바이스용 유전체와 소결조제 복합체에 대한 효율성이 기대되고 있다. 고주파 가변 유전체로 사용한 순수 (BaSr)TiO₃의 소결 온도는 1350 °C 부근으로 알려졌지만 소결조제를 첨가함으로써 고유전율의 결정을 성장시켜 소결온도를 낮추는 동시에 유전특성도 향상시킬 수 있다.⁽¹⁾ 그러나 첨가된 소결조제에 의해 BST의 유전성이 크게 저하되거나, BST 격자 내부로 소결조제가 치환되어 상전이온도가 변화하는 문제점이 나타나는 것으로 알려져 있다.^(2, 3) 이러한 문제점을 보완하기 위해서 상전이 온도의 변화가 적은 소결조제를 첨가하였다. 또한 가변 소자에 적용하기 위해서 유전율은 낮아야 하며, 가변특성은 좋아야 한다.

본 연구에서는 (BaSr)TiO₃ 강유전체를 디바이스에 활용하기 위한 후막제조법 중의 하나인 테이프 캐스팅 방법을 이용하여 후막을 제조하였으며 더불어 BaTiO₃ 와 SrTiO₃의 비율에 따른 소결온도와 유전특성과 상전이온도의 관계를 연구하였다. BST 강유전체에 소결온도와 상전이온도의 변화가 유전특성에 미치는 영향을 조사하여 튜너블 디바이스에 활용하기 위한 기초 자료를 제시하였다. 또한 (BaSr)TiO₃에 Li₂CO₃를 첨가하여 소결온도를 제어하고 튜너블 특성과 상전이온도가 변화하는 문제점을 해결하고자 하였다.

2. 실험

(Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃ 합성을 위해 순도가 99.9 % 이상인 BaCO₃ (cerac), SrCO₃(aldrich), TiO₂(cerac)를 에탄올과 습식혼합 후 건조하여 1200 °C에서 하소하였다. 하소된 분말을 불밀, 건조 후 체가름(100mesh) 하여 BST분말을 합성 하였다. 합성된 BST 분말에 Li₂CO₃를 1, 3, 10 wt%를 첨가하여 슬러리 공정을 적용하였으며, 분말과 용매를 혼합하였다. 분산제는 분말의 1 wt%를 첨가하였으며, 결합제는 PVB를 6 wt%, 가소제를 4.2 wt% 첨가하여 불밀 후, 슬러리에 있는 기포를 제거하여 닥터블레이드(doctor blade)를 이용하여 두께가 100~150 μm 정도의 후막을 성형 후 소결하였다. 가변 유전체 후막 제조 공정을 그림 1에 나타내었다. 적절한 소결온도를 알아내기 위한 선행 실험으로 1000~1400 °C의 범위에서 50 °C 씩 차이를 두어 소결하였으며, 그 결과 소결 범위의 온도 2~3 가지를 선택하여 소결하였다. 소결체의 밀도는 아르키메데스(archimedes)법을 이용하여 측정하였고, 고주파 가변 유전특성을 측정하기 위해 지름이 1.5 mm의 금(Au)전극을 코팅 하고 Impedance analyzer (4194A)로 DC바이어스 전압을 -40V ~+40V

까지 인가하면서 정전용량을 측정하여 유전상수를 계산하였으며,



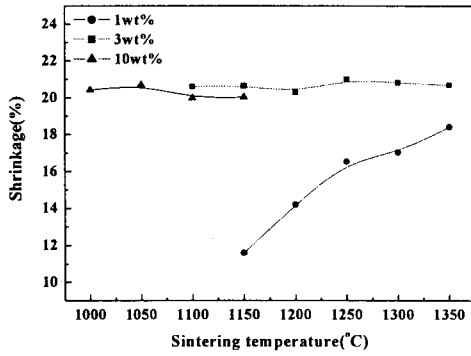
<Fig. 1> Tape casting process

또한 -60 °C부터 180 °C까지 5~10 °C 간격으로 온도를 가변 시키면서 상전이온도를 측정하여 유전특성을 고찰하였다. 측정주파수는 100 kHz이며, 스팩 바이어스는 500 mV 이다.

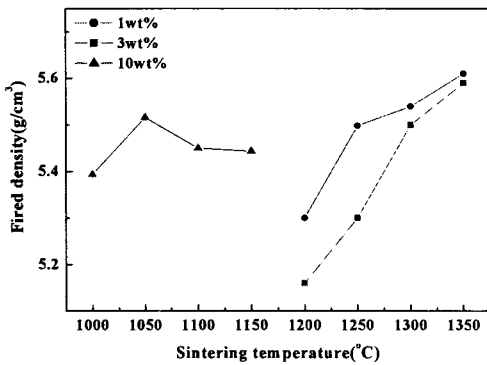
3. 결과 및 고찰

Li₂CO₃ 를 1, 3, 10 wt% 첨가한 수축률과 소결밀도를 그림 2에 나타내었다. 수축률은 Li₂CO₃의 첨가량을 더함에 따라 일정한 수준까지 증가하였으며, 일정 이상의 첨가량에 대하여 소결온도에 영향을 받는 것으로 조사되었다. 소결온도의 증가에 따른 수축률의 변화는 1 wt%인 경우 급격히 증가하며, 3, 10 wt%인 경우의 수축률 차이는 오차범위에 들어가므로 변화가 거의 없었다. 소결밀도는 첨가량이 1, 3 wt%인 경우 소결온도의 증가에 따라 점점 증가하며, 첨가량이 10 wt%인 경우 소결온도가 증가하였으나 소결밀도가 작아지는 것은 비정상 입성장에 의한 기공의 포획에 기인하는 것으로 조사되었다.⁽⁴⁾ 그 원인은 그림 3의 결과 및 고찰에서 자세히 나타내었다. 소결 중의 Li₂CO₃의 반응 온도와 Li의 휘발온도를 알아보기 위한 열분석 결과를 그림 3에 나타내었다. 열분석 결과에서 1100 °C 부터 중량감소가 점차적으로 일어나는 것을 관찰하였다. 첨가량이 3 wt%는 116.8 °C에서 발열피크가 발생하였으며, 이것은 분말내의 물 분자가 증발되어 무게감소가 일어난 것이다. 또한 250~500 °C사이에서 서서히 일어나고 있는 반응은 휘발성 불순물 및 불 밀 과정에서 혼입된 유기물의 연소에 의해 발생한 것이고 Li의 첨가량이 적으므로 Li 용융온도인 618 °C 부근에서는 반응이 미비하게 나타났다. 650~950 °C 사이에서 급격한 중량감소가 발생하였으며, 이것은 Li₂CO₃ 분말에 포함된 CO₂의 휘발에 의한 것이고 1400 °C까지 총 1.24 %의 중량감소가 나타났다. 첨가량이 10 wt%는 120.4 °C에서 발열피크가 발생하였으며, 분말내의 물 분자가 증발한 것으로 사료되었다. 250~500 °C사이에서 일어나고 있는 반응은 휘발성 불순물 및 유기물의 연소에 의해 발생한 것으로 사료된다. Li 용융온도인 618 °C 부근에서 반응이 뚜렷하게 나타났으며, 650~

1000 °C 사이에서 급격한 중량 감소는 Li_2CO_3 분말에 포함된 CO_2 의 휘발에 의한 것이고 1400 °C까지 총 6.75%의 중량감소가 나타났다. Li_2CO_3 의 첨가량이 많을수록 분말에 포함된 CO_2 가 많아져서 중량 감소량이 늘어났다. 또한 1100 °C부근부터 Li의 휘발로 인한 중량감소와 더불어 결정성장으로 인한 중량감소가 점차적으로 증가하는 것으로 조사되었다.



(a) shrinkage

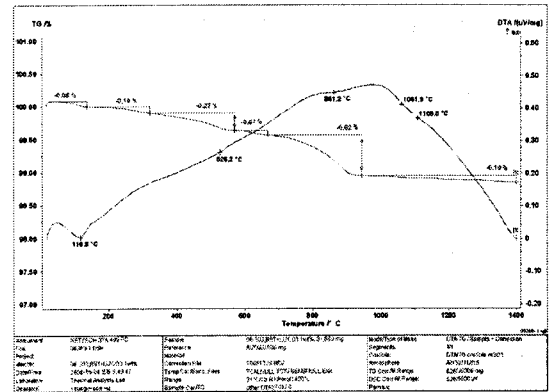


(b) fired density

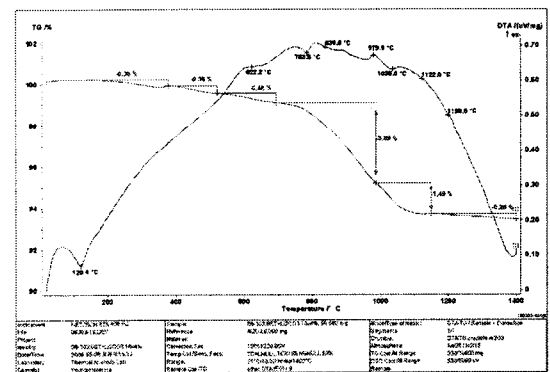
Fig. 2 Fired density and shrinkage as a function of sintering temperature of BST

Fig. 4은 $-50 \sim +150$ °C에서 온도 변화에 따른 유전상수를 측정하여 나타낸 결과이다. 유전상수는 Li_2CO_3 양이 증가할수록 낮아졌으며, 상전이온도는 상온영역으로 이동하였다. 상전이온도는 $0 \sim 5$ °C 사이에 존재하는 것으로 조사되었다. 유전상수의 증가는 소결온도에 따른 치밀화 증진, 입성장 효과와 기공의 감소에 따른 기공을 통한 방전역제 효과에 의한 것으로 볼 수 있다. BaTiO_3 세라믹스의 유전특성은 입경에 크게 의존한다는 사실은 잘 알려져 있으며, 구조적인 관점에서 BaTiO_3 는 상전이온도에서 정방정화 변형이 일어날 때 강유전체의 전형적인 특징 중의 하나인 강유전 분역이라는 독특한 구조가 유지된다. c축과 a축이 교대로 배열되면서 격자상수의 늘고 줄어들어 상쇄되어 내부응력이 최소화 된다.⁽⁴⁾ 내부응력이 감소되어 유전상수가 낮아지고, 상전이온도의 변화가 적었다. 또한 상전이온도 이상에서 유전율이 점점 낮아진 이유는 상전이온도 이상에서는 첨가제의 첨가로 인한 내부응력이 최소화되어 유전상수가 저하된다. 또한 BST에 Li염을 첨가한 경우, $\text{Li}^{1+}(0.68)$ 이온이 $\text{Ti}^{4+}(0.68)$ 자리에 치환되어 상전이온도를 낮추는 것으로 고보 되었다.^(5, 6) 이것은 Li^{1+} 과 Ti^{4+} 치환시 전하보상을 위해 생성된 산소 공위에 의한 단위 셀의 부피 감소에 따른 정방정에서 입방정으로의 cell distortion에 의하며, 치환량의 증가에 따라 정방정화(c/a)가 감소함을 보고한바 있다.⁽⁶⁾ 따라서 Li_2CO_3 첨가에 의한 상전이온도 저하 현상은 BST의 Ti 자리에 Li^{1+} 의 치환량이 증가하므로 BST의 정방정화가 감소하여 상전이온도가 낮아지는 것으로 추측된다. 한편, BST의 X-ray 분석 결과에서는 BST의 회절피크가 뚜렷하게 나타났으며, 합성이 잘된 것으로 조사되었다. BST와의 혼합상은 나타나지 않았으며, Li_2CO_3 가 액상소결 과정을 통하여 BST입자내

로 거의 치환된 것으로 조사되었다. 소결온도와 Li_2CO_3 양의 증가에 따른 회절 패턴의 변화는 보이지 않았으며, 회절 강도가 조금씩 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다. 첨가제로 사용한 Li_2CO_3 의 용융점은 618 °C로 BST 소결온도 보다 낮으며, Li_2CO_3 의 양이 증가할수록 소결온도가 저하되며 이러한 현상은 일반적으로 보고된 액상소결에 의한 효과를 나타낸다.



(a) 1 wt%



(b) 10 wt%

Fig. 3 TG & DTA as a function of temperature of BST

Li_2CO_3 를 3 wt%첨가할때는 1150 °C에서 소결한 시료의 미세구조와 비슷한 구조를 나타내며, Li_2CO_3 의 양이 증가로 인해 소결온도가 150 °C 낮아졌다고 볼 수 있다. 소결온도의 증가로 결정립이 성장하여 크기가 커지며, 1100 °C에서는 결정의 모양이 다소 다르게 나타났다.

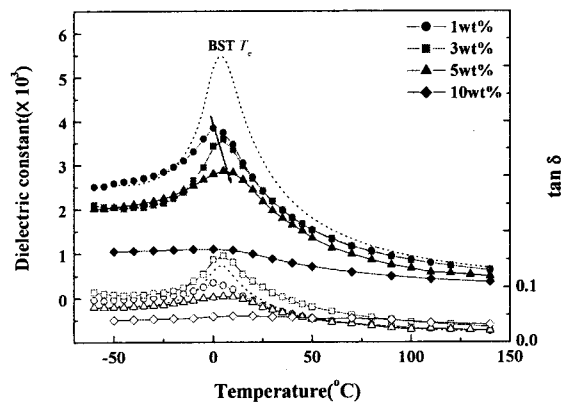
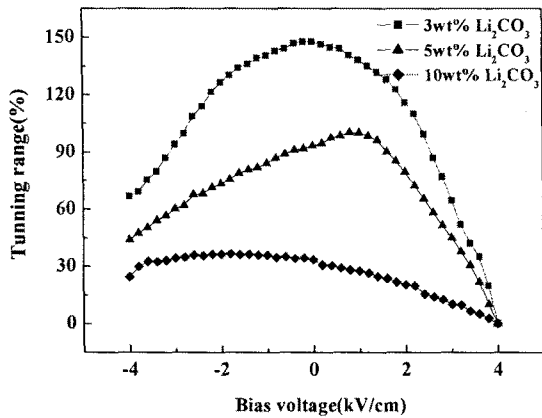


Fig. 4 Dielectric constant & loss tangent as a function of temperature of BST.

이것은 액상의 원자들이 BST 격자대로 치환되면서 결정구조의 변화와 더불어 미세구조의 변화를 가져온 것으로 보인다.⁽⁸⁾ 증가로 결정의 모양이 일정하지가 않으며 기공이 거의 관찰되지 않았다. 1150 °C에서의 미세한 기공이 관찰되었는데 이것은 Li의 휘발로

인해 시료의 밀도가 낮아지므로 생기는 원인으로 해석하였다. ^[9]

Fig. 5은 측정온도는 20 ℃로 일정하게 하여 가변율을 나타낸 것이다. 가변율이란 0V에서의 유전상수와 특정한 바이어스전압에서의 공진 특성의 변화를 나타낸 것이다. 본 논문에서는 정전용량이 변화하여 가변 유전 특성을 갖게 되는 것이다. 상전이온도를 전후로 유전상수의 차이와 가변율의 변화가 나타났다. 또한 첨가제의 첨가로 인한 내부응력의 저하로 가변율 또한 변화가 적은 것으로 나타났다. 가변율은 Li_2CO_3 첨가량이 적을수록 높은 값을 나타내었다. Li_2CO_3 양의 증가에 따라 Li의 휘발로 인한 내부응력의 감소로 유전상수가 낮아진다고 보여진다. 이것은 유전상수의 변화율을 나타내는 가변율이 낮아지는 것을 의미한다. Li_2CO_3 의 첨가로 소결온도를 낮출 수 있지만 응용을 위한 가변유전 특성을 떨어지는 것으로 고찰된다.



<Fig. 5> Tunability as a function of bias voltage of BST

4. 결 론

수축률은 Li_2CO_3 의 양이 증가 할 수록 높아졌고 소결온도의 변화에 따른 영향을 적게 받았으며 첨가량이 증가할수록 Li의 용융온도인 618 ℃ 부근에서 반응이 뚜렷하게 나타났다. 첨가량이 증가하고 소결온도가 높아짐으로 결정들이 성장하였고 계면에 존재하고 있던 기공들이 줄어들었다. 첨가량이 10 wt%인 경우 1100 ℃ 이상에서 액상 형성으로 인해 다소 다른 미세구조가 나타났다. 소결온도가 올라가고 Li_2CO_3 양이 증가함에 따라 회절 강도가 증가하였다. Li_2CO_3 의 양이 많을수록 비유전율은 감소하며 상전이온도는 낮아졌다. 상전이온도 이상에서 가변율이 점점 낮아지며 60 ℃ 이상에서는 첨가량에 상관없이 일정한 값이 나타났다. 상전이온도 이상에서는 내부응력이 최소화되어 유전상수가 저하된다. 가변율은 Li_2CO_3 첨가량이 적을수록 높은 값을 나타내었다. 내부응력이 감소되어 유전상수가 낮아지고, 상전이온도의 변화가 적었다. Li_2CO_3 의 첨가로 소결온도를 낮출 수 있지만 가변소자 응용을 위한 가변유전 특성을 떨어지는 것으로 고찰된다

[참 고 문 헌]

[1] I. S. Kim, J. S. Song, B. K. Min, and S. H. Jeon, pp. 17-20, CARTS Europe 2005, October, 2005.
 [2] D. S. Heo, W. S. Lee, S. J. Jeong, J. S. Song, F. Utsuno, and B. K. Ryu, J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 41, No. 6, 444-49, 2004
 [3] Sohyun Jeon, Insung Kim, Bokki Min, Jaesung Song, Jondo Yoon, Journal of the Korean Ceramic Society Vol. 43, No. 7, pp.421 ~426, 2006.
 [4] Ji-Man Cho, Byong Ho Kim., Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 36, No. 9, pp.965-973, 1999
 [5] Sohyun Jeon, Insung Kim, Jaesung Song, Bokki Min, Jondo Yoon., Proceeding of the KIEEME Annual Summer Conference 2006, Vol. 7, pp.311~312, 2006.6.22~24

[6] I S Kim, B K Min, J S Song, S Y Jeon., Proceeding of the KIEE Annual Summer Conference 2005, pp.2013-2014, 2005.7.18~20
 [7] James S. Reed., by John Wiley & Sons, Inc., 1995, pp.510~513
 [8] Qi Li, Jianquan Qi, Younli Wang, Zhilun Gui and Longtu Li, J. Eur. Ceram. Soc., 21 (2001) 2217.
 [9] Ki Hyun Yoon, Hyun Min Shin and Dong Heon Kang, Journal of the Korean Ceramic Society., Vol.26, No.6, PP.843~849, (1989)