

B₂O₃-Li₂CO₃의 첨가량에 따른 BST-MgO 후막의 구조 및 유전 특성

강원석, 고중혁, 남승민, 이영희
광운대학교

Structural and Dielectric Properties of BST-MgO with B₂O₃-Li₂CO₃ Thick Films

Won-Seok Kang, Jung-Hyuk Koh, Song-Min Nam, Young-Hie Lee
Kwangwoon University

Abstract - At first the Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃-MgO powder with B₂O₃-Li₂CO₃ were made by the Sol-Gel method. And then the thick films of BST-MgO with B₂O₃-Li₂CO₃ were fabricated on the Al₂O₃ substrates coated with Pt by the screen printing method. The structural and dielectric properties of the BST-MgO thick film with B₂O₃-Li₂CO₃ addition were investigated. The structure of the BST-MgO with B₂O₃-Li₂CO₃ thick films were dense and homogeneous with no pores. The dielectric constant and dielectric loss were increased with decreasing the B₂O₃-Li₂CO₃ addition ratio.

1. 서 론

최근에 고주파 유전체 소자에 대한 연구가 많이 진행되고 있는데, 이런 응용을 위한 유전체 물질로는 SrTiO₃(ST), Ba_xSr_{1-x}TiO₃(BST) 등이 있고, 응용소자로는 varactor, delay line, filter, phase shifter, voltage controlled oscillators(VCO)등[1]이 있다. 고주파 유전체 물질이 소자에 응용되기 위해 요구되는 특성으로는 높은 유전상수, tunability, 낮은 유전손실 등이 있는데, BaTiO₃와 SrTiO₃는 모두 perovskite(ABO₃) 구조로서 가장 널리 이용되는 유전체 재료들이다. 그 중 SrTiO₃(ST)는 단결정에서는 유전상수가 매우 높으나, 다결정이 되면서 유전상수가 감소하고, 또한 저온에서는 높은 유전상수 및 낮은 유전손실을 보이나, 상온으로 온도가 증가됨에 따라서 유전특성이 나빠지는 문제가 있다. [2-6] BST는 높은 유전상수와 낮은 유전손실값 그리고 50 % 이상의 높은 tunability를 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.

BST는 일반적으로 1350°C 정도의 소결 온도를 갖는 것으로 알려져 있는데, 이렇게 고온에서 소결할 경우 다층 캐패시터로 이용하기 위한 내부전극을 선택함에 있어서 많은 제약이 따르고 그로 인한 제작비용의 증가를 가져오게 된다. 따라서 BaTiO₃계 세라믹스의 소결 조건을 조절하고 첨가물을 첨가하여 미세구조를 조절함으로써 소결 온도를 낮추고 또한 유전특성의 향상을 이루려는 연구가 많이 이루어져 왔다.[7,8]

Sol-Gel법은 Sol을 형성하게 되는 분자단위의 전구물(molecular precursor)을 사용하여 고체상의 망목이 수화-축합(hydroxylation-condensation) 반응을 통해 얻어진다. 따라서 무기중합(inorganic polymerization)에 관계된 화학 반응의 조절을 통해 세라믹스의 미세구조 공정을 제어하여 우수한 화학적 균일성을 지니는 고순도의 미세 분말을 합성할 수 있다.

본 연구에서는 시작 물질의 크기를 작게하기 위해 Sol-Gel법으로 분말을 합성하여 BST-MgO를 제작하였고 B₂O₃-Li₂CO₃를 첨가하여 스크린프린팅법으로 후막을 제작하여 첨가량에 따른 구조적, 전기적 특성을 고찰하였다.

2. 시편의 제조 및 측정

2.1 시편의 제조

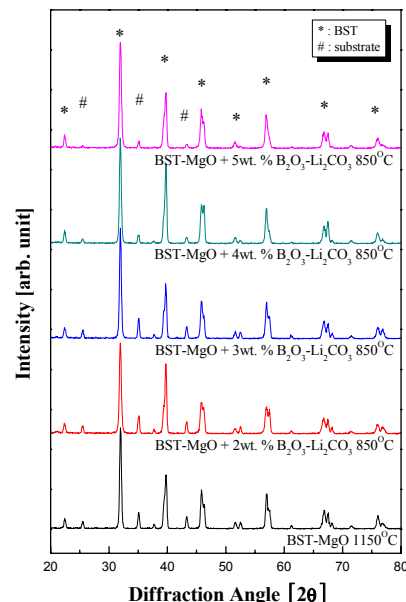
본 연구에서는 Budd[9] 등이 제시한 Sol-Gel법을 참조하여 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 분말을 제조하였다. 출발 물질로 고순도의 Barium acetate ((CH₃CO₂)₂Ba), Strontium acetate ((CH₃CO₂)₂Sr) 시료를 Acetic acid (CH₃COOH)에 용해시킨 후 2-methoxyethanol (CH₃OCH₂CH₂OH)과 혼합한 Ti-isopropoxide (Ti[OCH(CH₃)₂]₄) 용액을 첨가하고 60°C에서 가수반응을 시켜 겔화시킨 후 100°C 오븐에서 6일간 충분히 건조시켰다. 건조된 분말에 MgO 분말을 첨가하고 알콜을 분산매로 지르코니아볼을 넣어서 24시간 동안 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄한 분말을 120°C 오븐에서 24시간동안 건조한 후 유발을 이용하여 분쇄하였고, 1100°C에서 2시간

동안 하소하였다. 하소한 분말을 재분쇄하고, B₂O₃-Li₂CO₃ 분말을 첨가하여 알콜을 분산매로 지르코니아볼을 넣어서 24시간동안 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄한 분말을 다시 건조한 후 재분쇄하였고 325 mesh의 체를 이용하여 체가름을 하였다. 그 후 유기물 결합제(Ferro. B75001)와 혼합하여 페이스트상을 만들어 스크린프린팅법을 이용하여 시편을 제작하였다. 시편에 1.5ton/cm² 압력을 가해 성형하였고, 성형한 시편을 2시간동안 소결하였다. 하소 및 소결시 전기로의 온도 상승률은 유기물의 급격한 휘발을 방지하기 위하여 2°C/min.으로 하였다. 기판으로는 고순도 알루미늄 기판을 사용하였으며 전기적 특성을 측정하기 위하여 스크린프린팅법을 이용하여 하부전극으로 Pt, 상부전극으로는 Ag를 사용하였다.

2.2 측정

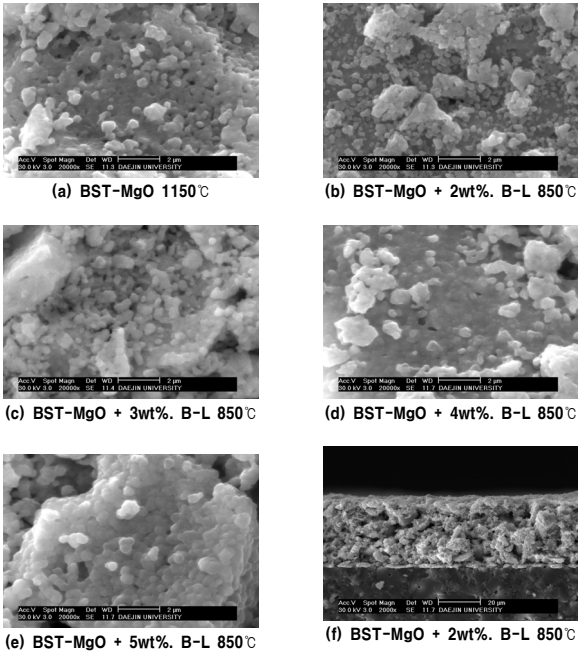
Sol-Gel법으로 제작된 분말과 BST 후막의 결정구조 및 결정성에 대해 조사하기 위해서 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuKα₁(λ=1.542 Å)을 사용하였으며, 스텝 폭과 주사속도는 각각 0.05 deg., 5 deg./min.로 하였다. 표면에서의 결정립의 형태, 결정립계 및 기공 등의 미세구조는 전자현미경으로 분석하였다. 전기적 특성의 측정을 위하여 스크린프린팅법을 이용하여 Ag 상부전극을 형성시킨 후, Impedance Analyzer (HP4192A)를 사용하여 측정된 값과 후막의 두께 및 상부전극의 면적을 이용하여 유전특성을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰



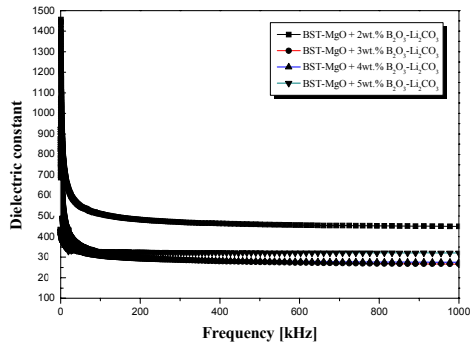
〈그림 1〉 B₂O₃-Li₂CO₃의 첨가량에 따른 BST-MgO 후막의 XRD 패턴

그림 1은 0~5wt.% B₂O₃-Li₂CO₃가 첨가된 BST-MgO 후막의 XRD 그래프이다. 첨가된 B₂O₃-Li₂CO₃의 피크가 나타나지 않고 BST의 피크가 잘 나타났다. 이것으로 B₂O₃-Li₂CO₃가 결정화되지 않고 액상을 형성하여 소결을 촉진시켜 낮은 온도(850°C)에서도 소결이 이루어졌다는 것을 확인할 수 있었다.

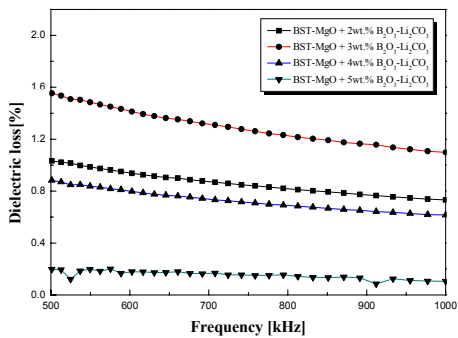


〈그림 2〉 B₂O₃-Li₂CO₃의 첨가량에 따른 BST-MgO 후막의 미세구조

그림 2는 BST-MgO 후막과 BST-MgO에 0~5wt% B₂O₃-Li₂CO₃를 첨가하여 850°C에서 소결한 후막의 미세 구조이다. 2~3wt% B₂O₃-Li₂CO₃를 첨가하였을 때는 결정의 성장이 충분히 일어나지 않았다. 첨가량이 4wt% 이상일 때는 결정이 충분히 성장한 것을 알 수 있었고, 4wt% 이상이 첨가된 BST-MgO 후막의 결정립의 크기가 약 1 μ m 정도로, BST-MgO 후막의 결정립의 크기 (a)와 비슷하다는 것을 알 수 있었다. 이것은 B₂O₃-Li₂CO₃가 결정립의 성장을 촉진시켜서 낮은 온도(850°C)에서도 결정립이 충분히 성장했음을 나타낸다. 결정립의 크기는 다소 차이가 있지만 전체적으로 균일하게 분포하고 있고 균열이 없는 비교적 치밀한 구조를 나타내었다. 후막의 평균적인 두께는 약 25 μ m이었다.



〈그림 3〉 B₂O₃-Li₂CO₃의 첨가량에 따른 BST-MgO 후막의 유전상수



〈그림 4〉 B₂O₃-Li₂CO₃의 첨가량에 따른 BST-MgO 후막의 유전손실

그림 3과 그림 4는 850°C에서 소결한 B₂O₃-Li₂CO₃가 첨가된 BST-MgO 후막의 주파수 변화에 따른 유전상수와 유전손실 값을 나타내고 있다. 모든 시편에서 주파수가 증가함에 따라서 유전상수가 감소할 수 있다. 이는 주파수가 증가할수록 유전상수도 감소하는 유전분산 특성에 의한 것으로 사료된다. B₂O₃-Li₂CO₃의 첨가량이 증가할수록 유전상수는 감소하여, 2wt%일 때 최대값을 나타내었다. 유전손실 값은 주파수가 증가할수록 감소하였고, B₂O₃-Li₂CO₃의 첨가량이 5wt% 일 때 최소값을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Sol-Gel법을 이용하여 제작한 BST-MgO 분말에 B₂O₃-Li₂CO₃를 첨가하여 스크린프린팅법으로 Pt가 입혀진 Al₂O₃ 기판위에 후막을 형성하였으며, 850°C에서 소결하였다. 이 후막에 대한 구조적 특성과 유전적 특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 0~5wt% B₂O₃-Li₂CO₃가 첨가된 BST-MgO 후막의 XRD 회절 분석 결과 모든 시편에서 BST의 페로브스카이트상이 나타났고, 이것으로 B₂O₃-Li₂CO₃가 액상을 형성하여 소결을 촉진시켜 낮은 온도(850°C)에서도 소결이 이루어졌다는 것을 확인할 수 있었다.
- B₂O₃-Li₂CO₃의 첨가량이 4wt.% 이상일 때는 결정립의 크기가 1150°C에서 소결한 BST-MgO 후막의 결정립의 크기와 비슷하다는 것을 알 수 있었다. 이것은 B₂O₃-Li₂CO₃가 결정립의 성장을 촉진시켜서 낮은 온도(850°C)에서도 결정립이 충분히 성장했음을 나타낸다. 후막의 평균적인 두께는 약 25 μ m이었다.
- 850°C에서 소결한 B₂O₃-Li₂CO₃가 첨가된 BST-MgO 후막의 주파수 변화에 따른 유전상수는 B₂O₃-Li₂CO₃의 첨가량이 증가할수록 감소하여, 2wt%일 때 최대값을 나타내었다. 유전손실값은 5wt% 일 때 최소값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 서울시 산학연 협력사업 지원에 의해서 이루어졌습니다. (Grant No.10651)

[참 고 문 헌]

- Sea-Fue Wang, Jinn P. Chu, Chen Chun Lin, T. Mahalingamb, "Dielectric properties and microstructure of nano-MgO dispersed Ba_{0.5}Sr_{0.7}TiO₃ thin films prepared by sputter deposition" J. Appl. Phys. 98, 014107, 2005.
- Young-Ah Jeon, Eun-suck Choi, Tae-suck Seo and Soon-Gil Yoon, "improvement in Tunability of (Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃) thin films by use of metalorganic chemical vapor deposited (Ba,Sr)RuO₃ interfacial layers" Appl. Phys. Lett., 79, pp. 1012-1014, 2001.
- Howard Diamond, "Variation of permittivity with Electric Field in perovskite Like Ferroelectrics", J. Appl. Phys., 32, pp 909-915, 1961.
- Long wu, Yih-Chen Chen, Yi Ping Chou, Yuan-tu Tsai and Cheng-Yuan Chu, "Dielectric properties of Al₂O₃-doped BariumStrontium Titanate for Application in Phased Array Antennas", Jpn. J. Appl. Phys., 38, pp. 5154-5161, 1999.
- Jih-Wei Liou, Bi-Shiou Chiou, "Dielectric properties of Al₂O₃-doped Barium Strontium titanate for Application in Phased Array Antenas", J. Mat. Sci.: Mater. in Electr., 11, pp. 645-651, 2000.
- Jih-Wei Liou, Bi-Shiou Chiou, "Dielectric properties of Al₂O₃-doped Barium Strontium titanate for Application in Phased Array Antenas", Jpn. J. Appl. Phys., 36, pp. 4359-4368, 1997.
- Tao Hu, Tim J. Price, David M. Iddles, Antti Uusimäki and Heli Jantunen, "The effect of Mn on the microstructure and properties of BaSrTiO₃ with B₂O₃ - Li₂CO₃", Journal of the European Ceramic Society, Volume 25, Issue 12, 2005, Pages 2531-2535, 2005.
- Won-Seok Kang, Sung Pil Nam, Jung-Hyuk Koh, Sung-Gap Lee, Young-Hie Lee, "Structural and dielectric properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thick films doped with MgO", The Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineers C,1229-246X, Vol. 55C, No. 12, pp.555-559, 2006.
- K.D. Budd. S.U. Dye and D.A. Payne, "Sol-Gel Processing of PbTiO₃, PbZrO₃, PZT, PZLT Thin Film", Brit. Ceram. Proc., Vol. 36, p. 107, 1985.