

# Impedance spectroscopy analysis of the Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> doped (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thick films

함용수, 고중혁

광운대학교 전자재료공학과

**Abstract :** In this study, we have fabricated the 3 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> doped (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thick films on the Ag/Pd printed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates for the LTCCs (Low Temperature Co-fired Ceramics) applications. From the X-ray diffraction analysis, 3 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> doped BST thick films on the Ag/Pd printed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates, which sintered at 900 °C have perovskite structure without any pyro phase. The dielectric properties of 3 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> doped BST thick films were measured from 1 kHz to 1 MHz. To investigate the electrical properties of 3 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> doped BST thick films, we employed the impedance spectroscopy. The complex impedance of 3 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> doped BST thick films were measured from 20 Hz to 1 MHz at the various temperatures.

**Key Words :** LTCC, BST, impedance spectroscopy

## 1. 서론

강유전체 물질은 넓은 분야에서 응용되기 때문에, 매우 매력적인 물질이다. 고주파 응용 분야의 경우, 강유전체 물질은 인가 전계에 따라 유전율을 변화시킬 수 있기 때문에, 기변 소자 등으로 사용할 수 있어, 매우 기대되는 물질중의 하나이다. 특히 (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> (이하 BST) 물질은 LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramic) 기술에 있어서 높은 유전율과 낮은 유전손실로 인해 매우 주목받는 물질 중 하나이다 [1]. Multilayer electronic packaging 기술에 있어서 LTCC기술은 resistors, capacitors, inductors와 같은 수동소자들을 집적하는 데 중요한 요소이다. LTCC 공정을 위해서는 BST와 같은 강유전체 물질과 내부 금속전극을 동시에 소성해야 하는데, 강유전체 물질의 높은 소결온도 및 수축률차이 때문에 동시소성에는 큰 어려움이 있다. 일반적으로 고온에서 사용되는 내부 금속전극 재료는 Ag/Pd 혼합물이나 Pd와 같은 금속 전극 소재를 주로 사용하는데, 값이 비싸다는 단점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 제안된 것이 LTCC 기술이다. 강유전체 물질의 높은 소결온도를 900 °C 이하로 낮추게 되면 Ag와 같이 값이 싸고 전기적인 특성이 좋은 금속 전극의 사용이 가능하기 때문이다.

강유전체 물질의 소결온도를 낮추기 위한 연구중 소결제를 강유전체 물질에 첨가하여 소결온도를 낮추기 위한 연구들이 많이 진행되고 있다 [2-6]. 우리의 지난 연구에서는 BST에 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 1 ~ 5 wt%를 첨가하여 BST의 소결온도를 1350 °C에서 900 °C까지 낮췄다 [7]. 이번 실험에서는 BST에 3 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가하여 screen printing 기법을 이용하여 후막을 제작하였고, BST 후막의 구조적, 유전적, 전기적 특성을 분석하였다.

특히 본 연구에서는 3 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> doped BST 후막의 전기적 분석을 하기 위하여 complex impedance를 이용한 impedance spectroscopy를 사용하였다.

## 2. 실험

하소된 BST분말에 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>분말을 3 wt% 첨가한 뒤 슬러리를 만들기 위해 분산제를 분말의 1 wt%의 무게로 첨가한 뒤 용매와 분말을 4:6의 비율로 혼합하여 24시간동안 습식볼밀

공정을 시행하였다. 그 뒤에 결합제를 분말의 6 wt%의 무게로 첨가하여 12시간, 가스제를 분말의 3 wt%의 무게로 첨가하여 다시 12시간의 습식볼밀공정을 시행하여 슬러리를 만들었다. 정도를 향상시킨 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 첨가된 BST 슬러리를 이용하여 스크린프린팅 기법으로 Ag/Pd 전극이 프린팅 된 산화알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)기판에 프린팅하였다. 그 뒤에 900°C에서 2시간 동안 소결공정을 통해 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>이 첨가된 BST 후막을 제작하였다.

## 3. 결과 및 토의

그림 1은 900°C에서 소결된 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>이 첨가된 BST 후막의 XRD 패턴이다. 900 °C에서 소결된 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 첨가된 BST 후막은 perovskite 구조를 보이며 pseudo-cubic 형태라는 것을 XRD 패턴으로부터 확인하였다. 우리는 이 XRD 패턴으로부터 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 첨가된 BST 후막의 격자상수를 계산해 내었다.

$$\frac{C_{\cos\theta} - C_0}{C_0} = A \cdot \cos^2\theta \left( \frac{1}{\sin\theta} + \frac{1}{\theta} \right) \quad (1)$$

위 식으로부터 계산된 격자상수는 a=b=3.966Å, c=3.970Å이다.

그림 2는 주파수에 따른 3 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 첨가된 BST 후막의 유전율과 유전손실을 나타낸 그래프이다. 3 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 첨가된 BST 후막의 유전율을 1 kHz부터 1 MHz까지 분석하였다. 1 kHz에서 측정된 3 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 첨가된 BST 후막의 비유전율은 145.25이었으며 손실은 0.0168이었다.

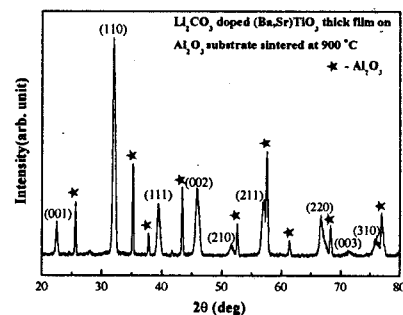


그림 1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판 위에 제작된 3 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 첨가된 BST 후막의 X 선 회절 패턴

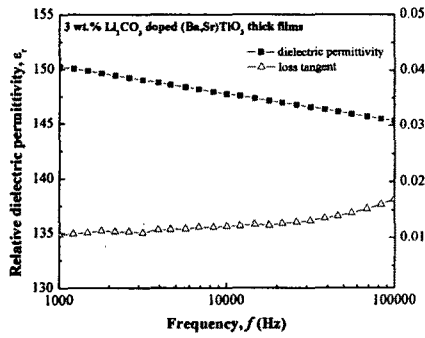


그림 2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판 위에 제작된 3 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 첨가된 BST 후막의 주파수에 따른 비유전율과 유전 손실

그림 3은 3 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 첨가된 BST 후막의 complex impedance를 여러 온도에서 측정하여 Nyquist plot에 나타낸 그림이다. 강유전체 물질은 grain과 grain boundary를 가지고 있기 때문에 직렬로 연결된 두 개의 RC 병렬회로로 나타낼 수 있다. 이 등가회로는 그림 3에 삽입된 룯넬 같이 나타낼 수 있다. 직렬로 연결된 RC 병렬회로의 real part와 imaginary part는 다음 식넬 같이 분리할 수 있다.

$$Z^* = \left(\frac{1}{R_G} + j\omega C_G\right)^{-1} + \left(\frac{1}{R_{GB}} + j\omega C_{GB}\right)^{-1} = Z' - Z'' \quad (2)$$

여기서

$$Z' = \frac{R_G}{1 + (\omega C_G R_G)^2} + \frac{R_{GB}}{1 + (\omega C_{GB} R_{GB})^2} \quad (3)$$

$$Z'' = R_G \left(\frac{\omega C_G R_G}{1 + (\omega C_G R_G)^2}\right) + R_{GB} \left(\frac{\omega C_{GB} R_{GB}}{1 + (\omega C_{GB} R_{GB})^2}\right) \quad (4)$$

여기서  $\omega = 2\pi f$  이고,  $R_G$ 와  $R_{GB}$ 는 각각 grain과 grain boundary의 resistance를 의미한다.  $C_G$ 와  $C_{GB}$ 는 각각 grain과 grain boundary의 capacitance를 나타낸다.

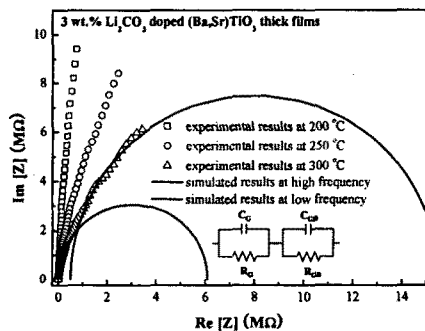


그림 3. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판 위에 제작된 3 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> doped BST 후막의 온도에 따른 impedance spectroscopy

강유전체 물질의 impedance data를 Nyquist plot에 나타내었을 때 각기 다른 시상수  $\tau$ 를 갖는 grain과 grain boundary의 특성으로 인하여, 두 개의 완전한 반원을 그리게 된다 [9, 10]. 그 래프에서 고주파 영역에서의 반원의 두 번째 x 절편은 다결 정물질의 grain의 resistance를 나타낸다. Grain과 grain boundary에 대해 각각 simulation을 시행하였고, 그림에서 보

는 것처럼 잘 fitting되었음을 확인할 수 있다. 300 °C에서 측정된 3 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 첨가된 BST 후막의 impedance spectroscopy의 simulation을 통해 얻어진 grain과 grain boundary의 resistance는 각각 6.1 MΩ과 15.5 MΩ이다.

#### 4. 결론

3 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 첨가된 BST 후막을 Ag/Pd 하부전극을 입힌 산화알루미늄 기판위에 screen printing하여 900 °C에서 소결하였다. XRD 분석을 통해서 900 °C에서 소결된 3 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 첨가된 BST 후막이 어떠한 pyro phase도 없이 잘 만들어 졌음을 확인하였고, perovskite 구조를 가지는 것을 확인하였다. 100 kHz에서 측정된 3 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 첨가된 BST 후막의 비유전율은 145.25 이었고, 유전 손실은 0.0168 이다. 전기적인 특성을 분석하기 위해 impedance spectroscopy를 사용하였고, Simulation으로부터 구해진 grain과 grain boundary의 resistance는 각각 6.1 MΩ과 15.5 MΩ이었다.

#### 감사의 글

본 연구는 중소기업청의 ‘산학 공동기술개발지원사업’의 지원에 의하여 이루어졌습니다.

#### 참고 문헌

- [1] S.-G. Lee, S. E. Moon, H.-C. Ryu, M.-H. Kwak and Y.-T. Kim, Appl. Phys. Lett. Vol. 82, p. 2133, 2003.
- [2] J. B. Lim, J. Son, S. Nahm, W. Lee, M. Yoo, N. G. Gang, H. J. Lee and Y. S. Kim, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 43, p. 5388, 2004.
- [3] T. Hu, H. Jantunen, A. Uusimaki, and S. Leppavuori, Materials Science in Semiconductor Processing Vol. 5, p. 215, 2003.
- [4] X. L. Li, H.A. Ma, Y. J. Zheng, Y. Liu, G.H. Zuo, W. Q. Liu, J. G. Li, X. Jia, J. Alloys and Compounds, Vol. 463, p. 412, 2008.
- [5] T. Tick, J. Perantie, H. Jantunen, A. Uusimaki, J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 28, p. 839, 2008.
- [6] J. -B. Lim, J. Son, S. Nahm, W. Lee, M. Yoo, N. -G. Gang, H. -J. Lee and Y. -S. Kim. Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 43, p.5388, 2004.
- [8] H. -W. You and J. -H. Koh, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 45, p. 6362, 2006.
- [9] S. Lanfredi and A. C. M. Rodrigues, J. Appl. Phys. Vol. 86, p. 2215, 1999.
- [10] F. Berkemeier, M. S. Abouzari and G. Schmitz, Appl. Phys. Lett. Vol. 90, p. 113110, 2007.