

CuO를 첨가한 (Ba_{0.5},Sr_{0.5})TiO₃ 세라믹의 소결온도와 전기적 특성의 연구

윤석우¹, 이규탁¹, 강이구², 고중혁^{1,a}

¹ 광운대학교 전자재료공학과

² 극동대학교 태양광공학과

Study on the Sintering Temperature and Electrical Properties of CuO Doped (Ba_{0.5},Sr_{0.5})TiO₃ Ceramics

Seok-Woo Yun¹, Ku Tak Lee¹, Ey Goo Kang², and Jung-Hyuk Koh^{1,a}

¹ Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

² Department of Photovoltaic Engineering, Far East University, Chungbuk 369-700, Korea

(Received May 13, 2010; Accepted May 24, 2010)

Abstract: The influence of CuO addition on what of the (Ba,Sr)TiO₃ ceramics was studied. The sintering temperature of (Ba,Sr)TiO₃ ceramics was lowered by the addition of CuO additives. The 1 - 5 wt% CuO were selected and employed as the sintering aids. Low-Temperature Co-fired Ceramic technologies are popular technologies used in the manufacture of microwave devices. In this study, crystalline and electrical properties of CuO doped (Ba,Sr)TiO₃ ceramics were investigated to determine the low temperature sintering properties. The addition of CuO to (Ba,Sr)TiO₃ lowered the sintering temperature from 1350°C to 1150°C. The dependence of the sintering temperature shrinkage rate and mechanism of CuO doped (Ba,Sr)TiO₃ ceramics are investigated and discussed. Also, the crystalline structure of CuO - doped (Ba,Sr)TiO₃ ceramics is discussed by the X-ray diffraction (XRD) method.

Keywords: (Ba,Sr)TiO₃, CuO, Low sintering temperature

1. 서론

최근 무선통신기술의 급속한 발전으로 마이크로파 대역의 주파수 이용이 급격히 증가되고 있으며, 통신용 전자 부품으로 사용되는 유전체 세라믹스의 저가격화, 소형화, 고 기능화의 요구가 증대되고 있다. 이러한 요구와 함께 기관의 집적화 수동소자의 모듈화를 동시에 구현 할 수 있는 저온 동시 소성 세라믹

(low temperature co-fired ceramic 이후로부터 LTCC) 기술에 많은 관심이 집중되고 있다. 현재까지 많은 연구가들이 저온 동시 소성 세라믹 기술을 전자 기소자 응용을 위하여 많은 연구를 진행하고 있다. 표면 부착 커패시터, 적층 커패시터 그리고 inductor 같은 수동소자들은 값이 싸면서도 고성능을 갖는 전자기 모듈 제작을 위하여 많이 연구되고 있는 소자들이다. 다양하고 고집적을 위한 전자기 소자 연구는 대부분 제작 공정과 소자의 기본 물질 특성 향상에 중점 되어져 왔다. 회로 모듈에 들어가는 수동 소자

a. Corresponding author: jhkoh@kw.ac.kr

는 작은 노이즈, 작은 파워 소모를 필요로 하며, 이런 목적들을 위해 회로모듈 안에 들어가는 모든 저항과 수동소자들은 높은 품질 계수를 가져야 한다. LTCC 기술을 기반으로 하는 전자기 소자와 모듈은 높은 품질계수, 작은 노이즈, 그리고 가격이 싼 이점을 가지고 있다. 또한 LTCC 기술은 임베디드 수동소자 제작의 무척 유용한 공정 기술이다. 이 수동 소자들은 레이어 사이의 내부 전극과 유전 물질로 구성되어 있다. 그러나 유전 물질과 전극을 동시 소성 하는 것은 무척 어렵다. 왜냐하면 일반적으로 세라믹 물질은 은이나 구리 같은 전극 물질 보다 높은 소결 온도를 가지고 있다 [1,2]. 따라서 LTCC 응용을 위해서는 낮은 소결 온도와 높은 유전율, 낮은 손실값을 가지는 것이 필요 하다. 현재, 많은 연구가 진행되고 있는 $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ (이후부터는 BST)물질은 고주파 수동소자 부분에서 관심이 집중되고 있는 물질이다 [3,4]. 그러나 BST가 소결되기 위해서는 1350°C 이상의 높은 소결 온도가 필요 하다. 하지만 높은 온도에서 소결할 경우, 내부전극 재료를 선택함에 있어서 많은 제약에 따르게 된다. 예를 들어 텅스텐과 같은 전극 물질은 충분히 사용 가능 하지만 값이 비싸고 전기전도도가 낮은 단점이 있다. 따라서 많은 연구자들이 저온 이 문제를 해결할 수 있는 저온소결에 관심을 갖고 있으며 여러 가지 방법으로 세라믹의 소결온도를 낮추는 연구를 진행하고 있다. 일반적으로 세라믹 물질의 소결 온도를 낮추는 방법은 B_2O_3 [5], ZnBO [6], Bi_2O_3 [7] Li_2CO_3 [8]와 같은 첨가제를 사용 하는 것과 glass를 첨가해 glass와 세라믹의 합성물을 만드는 방법이 있다. 이번 연구에서, 우리는 CuO라는 첨가제를 사용 하여 CuO가 BST의 소결온도에 어떠한 영향을 미치며 전기적 특성 변화에 어떠한 영향을 끼치는지에 대한 연구를 하였다.

2. 실험 방법

이번 실험에서는 1 ~ 5 wt% CuO가 첨가된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 의 세라믹 벌크를 제작 하였다. 우선 기본적으로 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 파우더를 만들기 위해 BaCO_3 , SrCO_2 , TiO_2 를 출발 물질로 하여 일반적인 세라믹 공정을 하였다. 출발 물질의 분말은 ZrO_2 볼과 함께 24시간 동안 ball-milling을 실시하였다. 혼합된 분말을

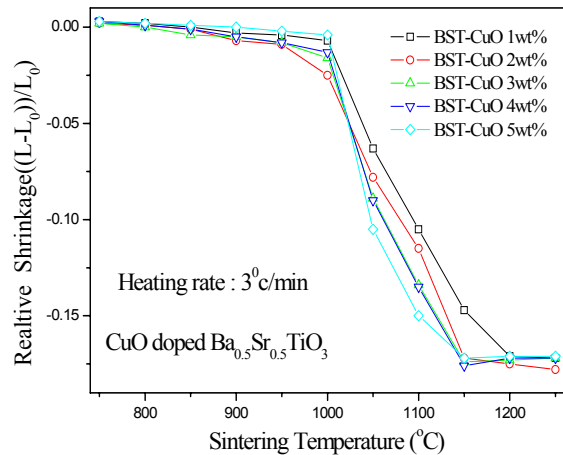


Fig. 1. Linear shrinkage as a function of temperature for $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ and 1 ~ 5 wt% of CuO doped $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramic plates.

건조한 후, 1100°C 에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 100 mesh로 체를 친 후 저온 소결을 위하여 소결 첨가제로 CuO를 1 ~ 5 wt% 사용하여 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 에 첨가 하였다. CuO이 첨가된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 는 ZrO_2 볼과 함께 24시간 동안 ball-milling을 실시하였다. 혼합된 분말을 건조한 후 100 mesh로 체를 친후 일축성형법을 이용하여 디스크 모양으로 성형 하였다. 그후 전기로에서 750°C 에서 1250°C 까지 50°C 간격으로 첨가물의 따른 소결온도를 확인하기 위한 실험을 진행 하였다. 소결된 샘플은 폴리싱을 한 후 상, 하부를 실버 페이스트를 이용하여 전극을 코팅하였다. 수축정도를 확인하기 위하여 버니어 캘리퍼스를 이용하여 수축률을 측정 하였으며, 결정구조의 성장을 확인하기 위해 x-ray diffraction pattern (XRD) 분석을 하였고, 6517A electrometer를 이용하여 ± 100 V의 범위에서 누설전류를 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1 ~ 5 wt% CuO가 첨가된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 세라믹 벌크의 수축률 변화 그래프이다. 세라믹 벌크는 원형 디스크 모양으로 750°C 부터 1250°C 까지 각각 50°C 간격으로 제작 하였다. 수축률은 각각의 소결 온도에 따라서 측정 되었다. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 에 CuO를

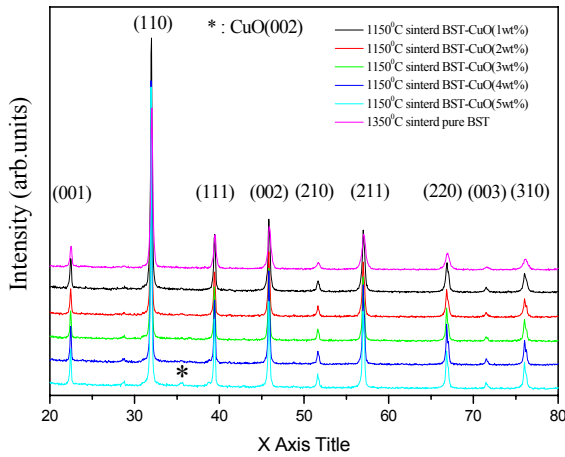


Fig. 2. X-ray diffraction (XRD) 2theta patterns of 1 ~ 5 wt% CuO doped $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramic plates.

첨가 할수록 1 ~ 5 wt% CuO가 첨가된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 세라믹 벌크는 950°C 부근에서부터 수축이 시작되는 현상을 보였으며 거의 대부분의 시편이 1150°C 근처에서 수축이 완료되는 것으로 판단되었다. 하지만 1 wt % CuO가 첨가된 시편은 1200°C에서 수축이 완료되었음을 확인 할 수 있었다. 따라서 우리는 CuO가 첨가된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 가 1150°C에서 대부분 수축이 완료 되어, BST의 소결온도인 1350°C보다 200°C 낮은 1150°C에서 저온 소결이 된 것을 확인 할 수 있었다.

그림 1은 1150°C에서 소결된 1 ~ 5 wt% CuO가 첨가된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 세라믹의 XRD 그래프이다. XRD 회절 분석은 구조적인 특성을 확인하기 위해서 수행되었다. XRD 회절 분석으로부터 CuO가 첨가된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 가 perovskite의 격자구조를 가지고 있음을 알 수 있었다. 또한 CuO의 첨가량이 증가함에 따라 5 wt% CuO가 첨가된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 는 2 theta 값이 35.5 부근에서 pyro상이 존재하는 것을 확인할 수가 있었다.

그림 3은 1 ~ 5 wt% CuO가 첨가된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 세라믹 벌크의 소결 온도에 따른 밀도 그래프 이다. 1350°C 이상의 온도에서 소결된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 의 이론적 밀도는 5.53 g/cm^3 이다. 수축률 변화 그래프와 비슷하게 950°C까지 온도가 증가 할수록 밀도가 큰 변화를 보이지 않다가 온도가 1000°C부터 1150°C까지 증가 할수록 밀도가 증가 하였다. 또한 1150°C에서

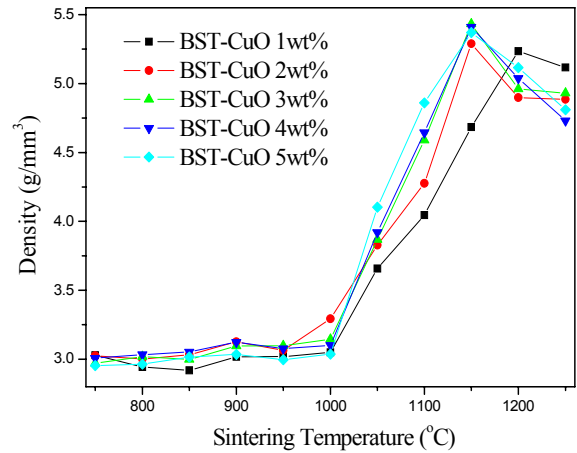


Fig. 3. Experimental density of 1 ~ 5 wt% CuO doped $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics as a function of sintering temperature from 750 to 1250°C.

밀도가 가장 크게 증가 하다가 소결 온도 이후론 감소하는 것을 확인 할 수가 있었다. 이것은 1150°C에서 소결이 가장 잘 이루어졌기 때문인 것으로 사료되며, 우수한 소결 특성으로 인하여 구조적인 특성 및 전기적인 특성도 가장 우수할 것으로 예측되었다. 하지만, 1150°C의 소결 온도 이상에서는 과소결 현상이 발생함을 확인 할 수 있었다. 소결온도가 너무 증가하여 소결시 결정 특성이 나빠지기 때문에 과소결 현상이 나타난 경우, 전기적인 특성 또한 나빠지는 것으로 분석되었다. 또한 우리는 3 wt% CuO가 첨가된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 세라믹이 다른 시편과 비교 하여 가장 높은 밀도인 5.43 g/cm^3 (이론적 밀도의 98.2%)를 가지는 것을 확인 할 수 있었다.

그림 4는 CuO이 첨가된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 세라믹의 전류-전압 특성을 나타내었다. 측정은 $\pm 100 \text{ V}$ 의 범위에서 수행되었다. 그림 (a)로부터 1100°C에서의 5 wt%를 제외한 1 ~ 4 wt% CuO가 첨가된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 의 시편이 10^{-8} A/cm^2 누설전류밀도를 가짐을 확인 할 수 있었다. 5 wt% CuO가 첨가된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 세라믹 시편의 누설 전류 밀도가 큰 이유는 XRD 그래프에서 확인 할 수 있듯이 잉여의 CuO가 누설 전류밀도의 증가에 큰 영향을 미친 것으로 판단된다. 그림 (b)에서는 1150°C 소결 온도에서의 전계에 따른 누설전류밀도를 나타내고 있다. 1100°C에서

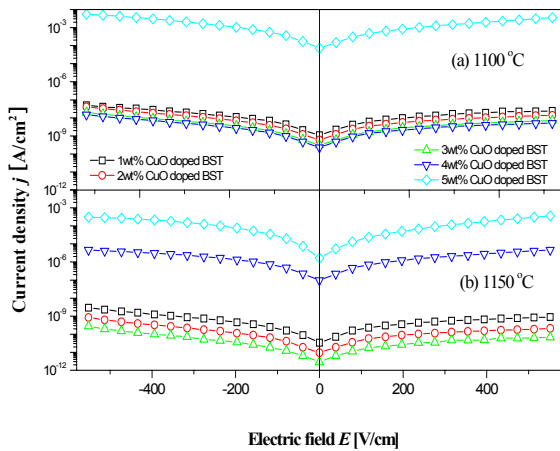


Fig. 4. The current-voltage characteristic of 1 ~ 5 wt% of CuO-doped $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics sintered at (a) 1100°C (b) 1150°C.

소결된 시편의 누설전류밀도에 비하여 누설전류가 크게 감소하였다. 이 누설 전류밀도가 감소한 것은 아마도 위에 수축률 그래프와 밀도 그래프에서 보이듯이 소결이 1150°C에서 적정 소결이 이루어져서 가장 밀도가 높아짐에 따른 것으로 보인다. 이 전류-전압 특성으로부터 우리는 3 wt% CuO가 첨가된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 세라믹이 가장 낮은 누설 전류 밀도를 갖는 것을 확인 할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서 우리는 750°C부터 1250°C까지의 각각 다른 소결 온도를 가지는 CuO가 첨가된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 세라믹을 제작 하였다. 우리는 CuO가 첨가된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 세라믹이 대부분 1150도에서 소결 완료함을 확인 할 수 있었다. XRD 분석으로 부터 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 의 고유 peak이 잘 나타나있는 것으로

보아 결정성장이 잘 이루어졌음을 알 수 있었으며 5 wt% CuO가 첨가된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 세라믹에서 잉여 CuO가 있음을 확인 할 수 있었다. 또한 1100°C와 1150°C에서 측정된 전계-전류밀도 그래프에서 1 ~ 3 wt% CuO가 첨가된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 가 10^{-9} A/cm^2 의 매우 낮은 누설 전류 밀도를 보이는 것을 확인 할 수 있었다. 특히 3 wt% 가 첨가된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 는 1150°C 소결온도에서 가장 낮은 누설 전류 밀도를 가지는 것을 확인 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 기초전력연구원(R-2008-28)의 지원 사업에 의하여 이루어 졌습니다.

REFERENCES

- [1] H. Kagata, T. Inoue, J. Kato, and I. Kameyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 3152 (1992).
- [2] A. Borisevich and P. K. Davies., *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 1719, (2001).
- [3] C. M. Carlson, T. V. Rivkin, P. A. Parilla, J. D. Perkins, and D. S. Ginley, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1920 (2000).
- [4] A. Outzourhit, J. U. Trefny, T. Kito, and B. Yarar, *Thin Solid Films* **259**, 218 (1995).
- [5] 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.* **43**, 5388 (2004).
- [6] S. H. Kim and J. H. Koh, *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 2969 (2008).
- [7] H. T. Jiang, J. W. Zhai, X. J. Chou, and X. Yao, *Mater. Res. Bull.* **44**, 566 (2009).
- [8] H. W. You and J. H. Koh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 6362 (2006).