

LiCO₃가 첨가된 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 후막의 전기적 특성

남성필, 박인길*, 이성갑**, 배선기***, 이영희
 광운대학교, *신성대학, **경성대학교, ***인천대학교

Electric Properties of LiCO₃ doped (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ Thick Films

Sung-Pill Nam, In-Gil Park*, Sung-Gap Lee**, Seon-Gi Bae***, Young-Hie Lee
 Kwangwoon Univ. Shinsung Col.*, Gyeongsang Univ.**, Univ. of Incheon***

Abstract - Li₂CO₃ doped Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ ceramics were fabrication by sol-gel method. Sintering temperature must be suited to the LTCC technology. Structure and dielectric properties were investigated for effect of Li₂CO₃ dopants at BST. Structure of Li₂CO₃ doped Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ ceramics were dense and homogeneous with almost no pore. Relative permittivity was decreased and dielectric loss was increased with increasing Li₂CO₃ doping ratios. In the case of the 3wt% Li₂CO₃ doped Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ ceramics sintered at 900℃, relative permittivity and dielectric loss were 907 and 0.003 at 100 kHz.

1. 서 론

최근 고유전을 물질인 BaTiO₃, SrTiO₃ 그리고 (Ba,Sr)TiO₃ (BST)를 dynamic random access memories (DRAMs)에 응용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. [1-3]. Memory cell 수요가 초고집적화가 계속됨에 따라 수용 가능한 size내에서 고집적화를 위해서는 memory cell당 면적이 현저히 줄어들게 되고 그에 따라 정보저장용 축전용량(storage capacitor)의 면적도 줄어들게 되었다. 적절한 신호 margin을 고려한 후의 정전용량을 만족시키기 위해서는 capacitor의 면적은 cell면적의 6배에 달해야 한다. 따라서 필요한 storage charge density는 면적의 증가를 통해서 얻는 데는 한계에 도달했다고 판단된다. 결국 초고집적화와 축전용량의 동시에 확보 가능한 방법을 찾지 않고는 초고집적화는 불가능하다. 따라서 적절한 축전용량을 확보하기 위한 방법은 도핑, 전극물질의 교체, 강유전성 초격자와 적층 등의 구조적 방법[4-5]과 유전체 자체의 재료를 달리하여 새로운 고유전체 물질을 개발하여 필요한 축전용량을 확보하는 방법이 있다. 고유전상수를 가진 재료(고유전체)에 대한 연구는 1920년대의 로셀염, BaTiO₃등과 같은 강유전체와 기본물성에서 시작하여 그 역사는 대단히 길지만 실제 반도체소자를 위한 유전체는 고려되지 않았고, Ta₂O₅, Y₂O₃등과 같은 유전체재료가 고려되었으나, 이들은 절연전압이 대단히 낮은 단점과 SiO₂에 비해 전체적으로 축전용량 밀도 면에서 2배 이상의 증가를 기대하기 힘들다는 큰 단점을 가지고 있다. 이에 따라 최근 강유전물질 개발 필요성이 강력하게 대두되게 되었다.[6-8]

본 연구에서는 시작물질의 입자 크기를 작게하기 위해 졸겔법으로 분말을 합성하고 저온 소결 조제로 Li₂CO₃가 첨가된 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 시편을 제작하여 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 시편의 Li₂CO₃ 첨가량에 따른 구조 및 유전 특성을 고찰하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

본 연구에서는 Barium acetate, Strontium acetate, Ti-isopropoxide를 출발 원료로 사용하여 졸겔법으로 분말을 합성하였다. 고순도의 Barium acetate, Strontium acetate 시료를 acetic acid에 용해시켜 (Ba, Sr) 고용체를 합성하였다. 2-methoxyethanol과 혼합한 Ti-isopropoxide용액을 첨가한 후 60℃에서 가수반응을 시켜 겔화시킨 후 100℃ 오븐에서 6일간 충분히 건조시켰다. 그 후 건조된 분말을 지르코니아 유발을 이용하여 분쇄 후 1100℃에서 2시간 동안 하소하였다. 다음 단계로 BST 분말에 1-30wt%의 Li₂CO₃ 분말을 각 조성에 맞춰 평량한 후 분산매로 에틸알코올을 사용하고 지르코니아 불을 이용하여 24시간동안 혼합분쇄한 후 100℃ 오븐에서 24시간동안 건조시켰다. 그 후 건조된 분말을 지르코니아 유발을 이용하여 분쇄 후 #325 mesh로 체치기하였다. 하소된 분말을 미세 분쇄한 후 #325 mesh로 체치기를 하였다. 유기물 결합제(Ferro, B75001)와 70:30의 비율로 혼합하여 페이스트상을 만든 후, 스크린 프린팅법을 이용하여 후막을 제작하였다.

2.2 측정

졸겔법으로 제작된 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 시편의 Li₂CO₃첨가량에 따른 결정구조 및 결정성의 변화를 고찰하고자 X-선 회절 분석을 하였다. X-선은 CuKα(λ=1.5405Å)을 사용하였으며 스텝 폭과 주사속도는 0.05deg., 5deg./min.로 하였다. 시편의 소결상태를 알아보기 위해 Archimedes method를 사용하여 밀도를 측정하였고, 수축률을 계산하였다. 주사현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계 및 기공 등의 미세구조를 조사하였다.

시편의 유전특성을 측정하기위하여 시편을 metal insulator metal 캐패시터 구조로 제작하였다. 시편의 양면을 연마한 후 Ag 전극을 스크린 프린팅법을 이용하여 바른 후 열처리하였다. Li₂CO₃가 첨가된 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 세라믹스의 주파수에 따른 유전특성은 Impedance analyzer 4194A를 이용하여 측정된 값과 시편의 두께값 및 전극의 면적을 이용하여 측정하였다. 이와 같은 시편의 제조공정을 그림 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 900℃에서 2시간 소결한 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 세라믹스의 Li₂CO₃ 첨가량에 따른 X-선 회절 모양이다. Li₂CO₃ 첨가량에 따라 Li₂CO₃ 피크가 나타나지 않았고, 모든 시편에서 온도의 증가에 따라 2차상의 형성이 없었으며, Joint Committee of Powder Diffraction Standard (JCPDS) 데이터와 비교를 통해 회절 모양에서 나타나는 상들이 전형적인 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃상임을 확인하였다.

이차상을 나타내는 미세한 피크는 적게 나타났으며, 정방정 구조를 나타내는 (110) 피크의 배향성이 되었다. Li₂CO₃첨가가 증가함에 따라, 20°에서 25° 사이에 결정면 이외의 미세한 피크는 pyrochlore 상이 발생하였으며, 이는 Li의 고용량이 증가됨에 따라 계면에서 하부전극인 Pt와 반응하여 이차상을 유발하여 배향성이 저하된 것으로 사료된다.

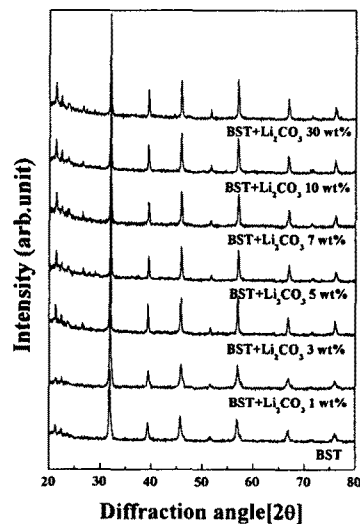
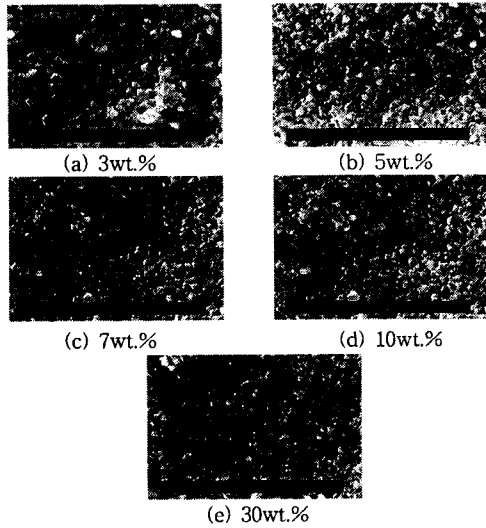


Fig. 1. Li₂CO₃ 첨가에 따른 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 후막의 X-선 회절 패턴

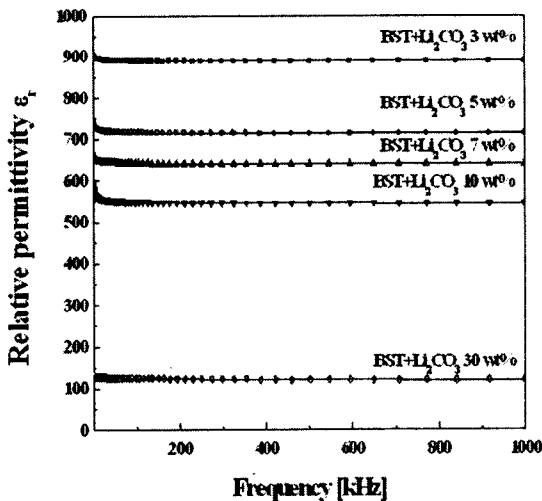
그림 2는 Li₂CO₃ 첨가량에 따른 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 시편의 주사전자현미경 사진이다. 소결된 모든 시편에서 기공이 적은 균일하고 치밀한 구조가 관찰되었다. Li₂CO₃ 첨가량을 증가시켜도 기공의 감소나 치

밀도가 관찰되지 않아 3wt% 이상의 Li_2CO_3 첨가는 밀도의 향상에 도움이 되지 않을 것으로 생각된다. 이것으로부터 스크린 프린팅 한 각층의 두께는 $25\mu\text{m}$ 임을 확인 할 수 있었다. 각각의 결정립의 모양이 등골등골한 것을 볼 수 있는데 이는 소결 시 높은 온도 때문에 과잉소결된 것으로 생각된다.



<Fig. 2> Li_2CO_3 첨가에 따른 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 후막의 미세구조

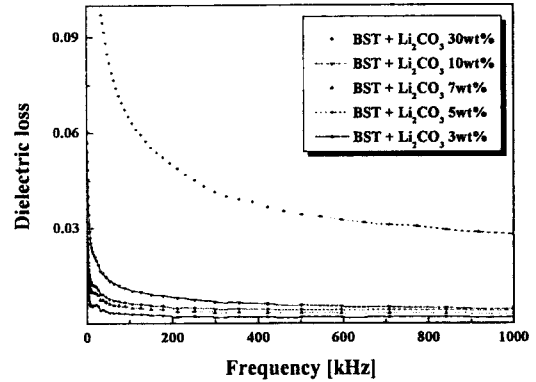
그림 3은 Li_2CO_3 의 첨가량과 주파수에 따른 시편의 유전율의 변화를 보여준다. Li_2CO_3 가 첨가된 BST 시편은 주파수가 증가하여도 유전율의 변화가 거의 없었다. 100 kHz에서 측정된 시편 중 3wt%의 Li_2CO_3 를 첨가한 시편의 경우 가장 높은 907의 유전율을 나타내며, 첨가되는 Li_2CO_3 의 양을 증가시켜 30wt%의 Li_2CO_3 를 첨가한 시편의 경우 가장 낮은 130의 유전율을 나타내고 있다. Li_2CO_3 의 첨가량의 증가함에 따라 유전율이 감소한 것으로 생각된다.



<Fig. 3> 주파수에 따른 Li_2CO_3 첨가 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 세라믹스 후막의 유전율.

그림 4는 Li_2CO_3 의 첨가량과 주파수에 따른 시편의 유전손실의 변화를 보여준다. 주파수에 따른 BST 후막의 유전율과 유전손실 특성을 나타내고 있다. 모든 후막에서는 주파수가 증가함에 따라 유전상수가 완만하게 감소하는 전형적인 유전분산 특성을 나타내며, 유전손실은 주파수가 증가함에 따라 완만하게 감소하다가 1MHz에서 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 1MHz 부근에서 배향분극의 소멸에 의한 유전흡수 현상에 기인한 것으로 생각된다.

측정된 시편 중 3wt%의 Li_2CO_3 가 첨가된 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 세라믹스는 100 kHz에서 0.003의 유전손실을 나타내었다. Li_2CO_3 의 첨가량의 증가함에 따라 유전 손실이 증가한 것으로 생각된다.



<Fig. 4> 주파수에 따른 Li_2CO_3 첨가 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 세라믹스 후막의 유전손실.

4. 결 론

본 연구에서는 저온 소결 조제인 Li_2CO_3 를 BST 세라믹스에 첨가하여 sol-gel 법으로 제작하고 900°C에서 소결한 시편의 Li_2CO_3 첨가에 따른 구조적, 유전적 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Li_2CO_3 첨가 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 세라믹스의 X-선 회절 분석 결과, 모든 시편에서 이차상이 없는 전형적인 BST 상의 X-선 회절 모양이 나타났다.
2. 900°C에서 소결한 Li_2CO_3 첨가 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 세라믹스의 밀도와 수축률은 3wt%의 Li_2CO_3 를 첨가량에서 최대값을 나타내었다. 모든 시편이 균일하고 치밀한 구조를 나타내었다.
3. Li_2CO_3 첨가 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 세라믹스의 유전특성은 Li_2CO_3 의 첨가량이 증가할수록 유전율은 감소하고 유전 손실은 증가하였다. 100 kHz에서 측정된 3wt%의 Li_2CO_3 가 첨가된 BST 세라믹스의 유전율과 유전손실은 907과 0.003이었다.

[참 고 문 헌]

- [1] G.N. Howatt, R.G. Breckenridge, J.M. Brownlow, "Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors", J. Am. Ceram. Soc., 30 (8), pp. 237-242, 1947
- [2] P. Barnwell, W. Zhang, J. Lebowitz, K. Jones, N. MacDonald, C. Free, Z. Tian, "An investigation of the properties of LTCC materials and compatible conductors for their use in wireless applications", International Symposium on Microelectronics, IMAPS, pp. 659-664, 2000.
- [3] J.W. Sheen, "LTCC-MLC Duplexer for DCS-1800", IEEE Trans. Microwave Theory Tech. 47 (9), pp. 1883-1890, 1999.
- [4] Su, B., Holmes, J. E., Meggs, C. and Button, T. W, "Dielectric and microwave properties of barium strontium titanate (BST) thick films on alumina substrates". J. Eur. Ceram. Soc., 23, pp.2699-2703, 2003.
- [5] Tao Hu, Tim J. Price, David M. Iddles, Antti Uusimäki, Heli Jantunen, The effect of Mn on the microstructure and properties of BaSrTiO_3 with B_2O_3 - Li_2CO_3 , Journal of the European Ceramic Society 25, pp. 2531-2535, 2005.
- [6] L.L. Hench, "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites", Wiley, New York, pp. 3-5, 1984.