

## 티탄산 바륨 스트론튬( $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ )에 $Li_2CO_3$ 첨가한 후막의 저온소결과 가변 유전특성

전소현<sup>†</sup> · 김인성\* · 정순종\* · 송재성\* · 윤준도

경남대학교 재료공학과

\*한국전기연구원 전자기소자연구그룹

## Low Temperature Sintering and Tunable Dielectrics Properties of Thick Films added of $Li_2CO_3$ on BST

Sohyun Jeon<sup>†</sup>, Insung Kim\*, Sunjong Jung\*, Jaesung Song\* and Jondo Yoon

Department of Materials Engineering, Kyungnam University

\*Electric and Magnetic Devices Group, Korea Electrotechnology Research Institute

(2006년 9월 12일 받음, 2006년 12월 11일 최종수정본 받음)

**Abstract**  $(BaSr)_TiO_3$  (BST) thick films were prepared by tape casting method, using  $BaTiO_3$  and  $SrTiO_3$  powder slurry and their dielectric properties were investigated. With an additive,  $Li_2CO_3$ , the sintering temperature was lowered by 200°C. Sintering density was 5.7 g/cm<sup>3</sup> and the BST thick films exhibited a maximum dielectric constant, tunability at temperatures near phase transition point. Whilst their characteristics were deteriorated above the phase transition temperature, they were unchanged below the phase transition temperature, which is presumedly due to the acceleration of 90° domain formation, its contribution to the relaxation of internal stress and the increase in sintering according to the replacement of Li.

**Key words** BST,  $Li_2CO_3$ , tunability, dielectrics properties.

### 1. 서 론

유전체의 물리적 특성을 이용한 지능형 VCO(voltage controlled oscillator)와 차세대 RF(radio frequency) 부품을 개발하기 위해서 강유전체 물질인 티탄산 바륨 스트론튬( $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ )에 대한 개발연구가 활발히 이루어져 왔다.<sup>1)</sup> 최근 대부분의 연구는  $SrTiO_3$ 와 같은 저온 강유전체 물질 대신  $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ 과 같은 상온 강유전체 물질을 고주파용 가변 소자에 적용하고 있다.  $BaTiO_3$ 와  $SrTiO_3$ 는 모두 화학적으로 안정하며 페로브스카이트(perovskite)  $ABO_3$  구조를 가지는 대표적인 산화물이며,  $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ 는 수 GHz의 높은 주파수 영역에서도 400-800의 높은 유전율과 안정된 가변 특성을 갖는 것으로 조사 되었다.<sup>2)</sup>

후막 소재를 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 마이크로파유전체와

소결조제 복합체에 대한 효율성이 기대되고 있다. 가변 유전체로 사용한 순수  $(BaSr)TiO_3$ 의 소결 온도는 1350°C 부근으로 알려졌지만 소결조제를 첨가함으로써 고유전율의 결정을 성장시켜 소결온도를 낮추는 동시에 유전특성도 향상시킬 수 있다.<sup>3,4)</sup> 그러나 첨가된 소결조제에 의해 BST의 유전성이 크게 저하되거나, BST격자 내로 소결조제가 치환되어 상전이온도가 변화하는 문제점이 나타났다.<sup>5,6)</sup> 문제점을 보완하기 위해서 상전이 온도의 변화가 적은 소결조제를 첨가하였다. 또한 가변 소자에 적용하기 위해서 유전율은 낮아야 하며, 가변특성은 좋아야 한다. 튠러블 유전체인  $(BaSr)TiO_3$ 에  $Li_2CO_3$ 를 첨가하여 소결온도를 제어하고 튠러블 특성과 상전이온도가 변화하는 문제점을 해결하고자 하였다.

본 연구에서는  $(BaSr)TiO_3$  강유전체를 디바이스에 활용하기 위한 후막제조법 중의 하나인 테이프 캐스팅법을 이용하여 후막을 제조하였으며 더불어 강유전체의 저온소결을 위해  $Li_2CO_3$ 를 첨가하여 이에 따른 저온소결, 유전특성과 가변율의 변화에 따른 밀급적인 가변 유전 특성 관련이론을 제시하였다.

<sup>†</sup>E-Mail : hyun3263@hotmail.com

### 2. 실험 방법

(Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>)TiO<sub>3</sub> 합성을 위해 순도가 99.9% 이상인 BaCO<sub>3</sub>(cerac), SrCO<sub>3</sub>(aldrich), TiO<sub>2</sub>(cerac)를 에탄올과 습식혼합 후 건조하여 1200°C에서 하소하였다. 하소된 분말을 불밀, 건조 후 체가름(100 mesh) 하여 BST 분말을 합성하였다. 합성된 BST 분말에 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 1, 3, 10 wt%를 첨가하여 슬러리 공정을 적용하였으며, 분말과 용매(에탄올과 MEK(methyl ethyl ketone))를 혼합하였다. 분산제는 세라퍼스(ceraparse)-111을 분말의 1 wt%를 첨가하였으며, 결합제는 PVB(poly vinyl butyral)를 6 wt%, 가소제 DBP(dibutyl phthalate)를 4.2 wt% 첨가하여 불밀 후, 슬러리에 있는 기포를 제거하여 닥터블레이드를 이용하여 두께가 100~150 μm 정도의 후막을 성형 후 소결하였다. 적절한 소결온도를 알아내기 위한 선행 실험으로 1000~1400°C의 범위에서 50°C 씩 차이를 두어 소결하였으며, 그 결과 소결 범위의 온도 2~3가지를 선택하여 소결하였다. 테이프캐스팅 하는 공정은 Fig. 1에 나타내었다.

소결체의 밀도는 아르키메데스(archimedes)법을 이용하여 측정하였고, 소결온도에 따른 후막의 결정성 확인을 위해 XRD분석을 하였고, 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경으로 결정립 크기와 형상을 파악했다.

고주파 가변 유전특성을 측정하기 위해 지름이 1.5 mm의 금(Au) 전극을 코팅하고 Impedance analyzer (4194A)로 DC 바이어스 전압을 인가하면서 정전용량을 측정하여 유전상수를 계산하였으며, 식 (1)과 같이 가변율(tunability)을 계산하였다.

$$\text{Tunability}(\%) = \frac{\epsilon_r(0) - \epsilon_r(\text{app})}{\epsilon_r(0)} \times 100 \quad (1)$$

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

### 3. 결과 및 고찰

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 1, 3, 10 wt% 첨가한 수축률과 소결밀도를 Fig. 2에 나타내었다. 수축률은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 첨가량에 상관없이 소결온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 특정온도에서 최고값을 나타내었다. 최고값을 나타내는 온도 이상에서는 수축률이 감소하였다. 소결온도의 증가에 따른 수축률의 변화는 1 wt%인 경우 급격히 증가하였으며, 3 wt%인 경우의 수축률 차이는 거의 나타나지 않았으나 증가하다가 감소하는 경향은 알 수 있었으며, 10 wt%인 경

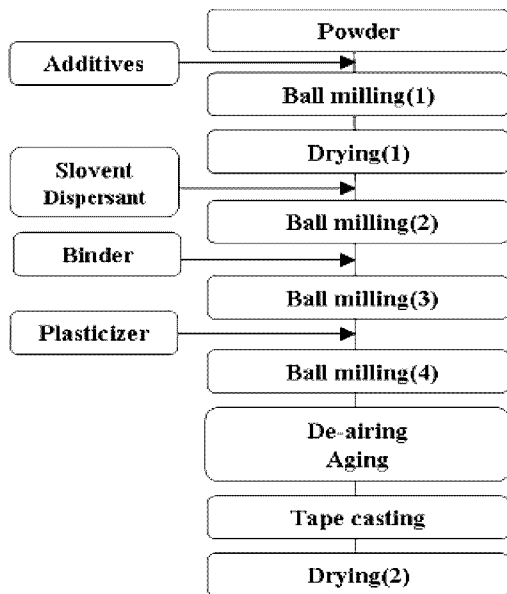
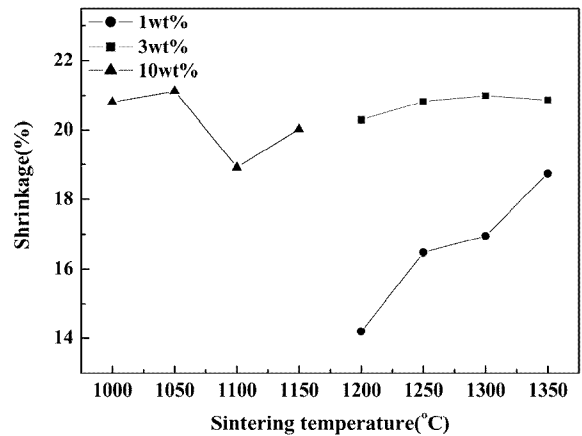
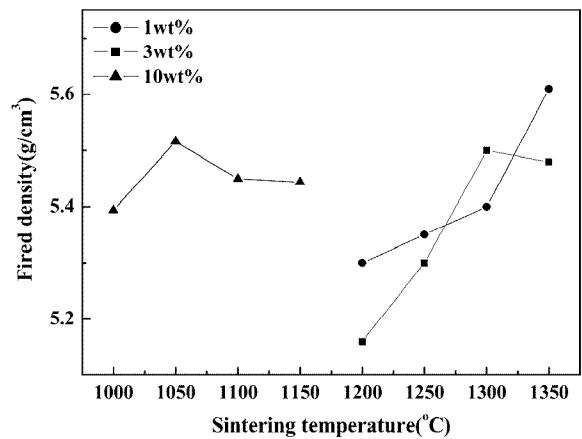


Fig. 1. Fabrication procedure of green sheet.



(a) shrinkage



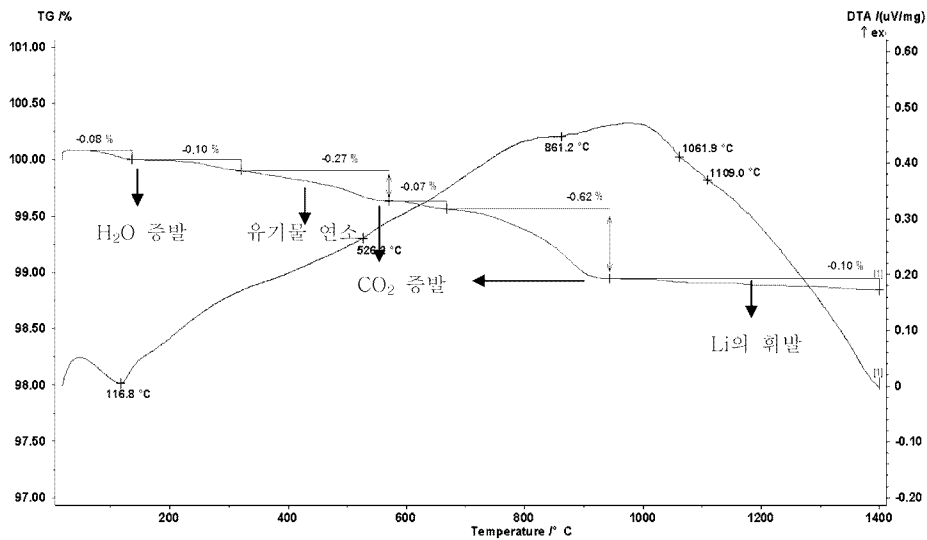
(b) fired density

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

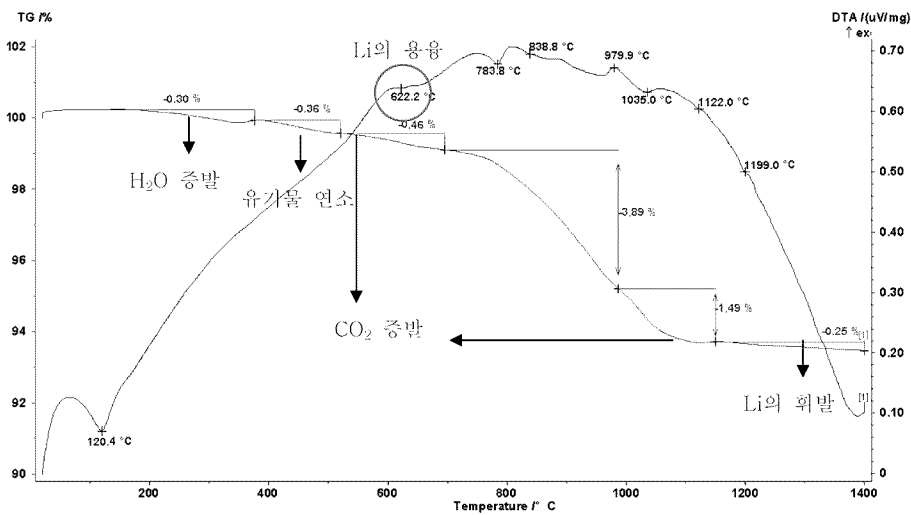
우 증가하다가 감소하였다. 따라서 소결밀도는 소결온도의 증가와 더불어 점점 증가하며, 적정 소결온도에서 가장 큰 값을 나타내었고 이후에는 밀도가 작아졌다. 소결 밀도가 작아지는 것은 Fig. 4(b)의 미세구조에서도 관찰되는 바와 같이 소결온도가 1350°C인 미세구조에서도 관찰되는 바와 같이 기공의 수는 줄어들었지만 크기가 커졌다. 기공의 크기가 커진 것은 밀도 감소에 기여했을 것으로 사료된다. 또한 기공이 입계 사이에 남아 밀도가 줄어드는 것으로 보인다.<sup>8,9)</sup> 그 원인은 Fig. 3의 결과부분에 자세히 나타내었다. 소결밀도가 증가하다가 감소하는 것은 기공 크기의 변화외의 다른 요인을 찾을 수 있었다. Li는 1100°C 이상의 온도에서 급격하게 휘발하는 것으로 알려져 있다. Fig. 3에 나타낸 열분석 결과에서

$Li_2CO_3$ 를 10 wt% 첨가한 시료에서도 Li의 휘발온도인 1100°C 이상에서 증량 감소가 일어나는 것을 발견하였다. 따라서 Li의 휘발로 빈 공간이 생겨 밀도가 낮아지며, 시편 내 기공 압력이 높아져 기공율이 증가하게 되는 이른바 과소결(overfiring)이 일어나 밀도가 감소한 것으로 사료된다.

소결 중의  $Li_2CO_3$  반응 온도와 Li 휘발온도를 알아보기 위한 열분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 열분석 결과에서 1100°C부터 증량 감소가 점차적으로 일어나는 것을 관찰하였다. 첨가량이 3 wt%는 116.8°C에서 발열피크가 발생하였으며, 이것은 분말내의 물 분자가 증발되어 무게감소가 일어난 것이다. 또한 250~500°C 사이에서 서서히 일어나고 있는 반응은 휘발성 불순물 및 불 밀과



(a) 1wt%



(b) 10wt%

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

정에서 혼합된 유기분의 연소에 의해 발생한 것이고 Li의 첨가량이 적으므로 Li 용융온도인 618°C 부근에서는 반응이 미미하게 나타났다. 650~950°C 사이에서 급격한 증량감소가 발생하였으며, 이것은  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  분말에 포함된  $\text{CO}_2$ 의 휘발에 의한 것이고 1400°C까지 총 1.24%의 증량감소가 나타났다. 첨가량이 10 wt%는 120.4°C에서 발열피크가 발생하였으며, 이것은 분말내의 물 분자가 증발한 것이며, 250~500°C 사이에서 일어나고 있는 반응은 휘발성 불순물 및 유기분의 연소에 의해 발생한 것이다. Li 용융온도인 618°C 부근에서 반응이 뚜렷하게 나타났으며, 650~1000°C 사이에서 급격한 증량감소는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  분말에 포함된  $\text{CO}_2$ 의 휘발에 의한 것이고 1400°C까지 총 6.75%의 증량감소가 나타났다.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  첨가량이 많을수록 분말에 포함된  $\text{CO}_2$ 가 많아져서 증량감소량이 늘어났다. 또한 1100°C 부근부터 Li의 휘발로 인한 증량감소와 더불어 결정성상으로 인한 증량감소가 점차적으로 증가 한다.

Fig. 4는 소결온도의 변화에 따른 시료의 표면을 SEM을 이용하여 관찰한 것으로  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  양과 소결온도의 변화에 따른 소결성을 관찰할 수 있다. 첨가량이 1 wt%는 소결온도 1200°C에서 1~2  $\mu\text{m}$  크기의 결정들이 고르게 분포되어 있고 많은 기공이 존재하며, 소결온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 2~4  $\mu\text{m}$ 로 커지며 결정의 성장으로 인해 세면에 존재하고 있던 기공들이 줄어들었다. 1350°C에서는 결정립의 크기가 5~7  $\mu\text{m}$ 로 성장하였고 9~10  $\mu\text{m}$  이상의 결정도 나타났다. 첨가량이 3 wt%이고 소결온도가 1200°C에서는 결정의 크기가 2~3  $\mu\text{m}$ 에서 5~10  $\mu\text{m}$ 까지 고르게 분포되어 있으며, 1 wt%와는 다소 다른 미세구조를 나타내고 있다. 이것은  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  첨가량의 증가로 인한 액상이 형성된 것으로 보인다. BST에 첨가된  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 낮은 온도에서 액상으로 녹아서 결정들의 유동성을 도움으로 결정들의 재배열을 도와 좀더 치밀한 구조를 이루게 한다. 액상의 크기가 큰 것은 시료 내부의 액상이 존재할 곳이 없어 시료표면으로 흘러 나왔다가 굳어진 것으로 예상된다. 1250°C에서는 결정들의 크기가 다소 불규칙적이다. 이것은 소결 과정 중에 평균 입자 크기보다 매우 큰 입자가 생성되어 기지상의 작은 입자들을 소모하면서 급격히 성장하는 비정상 입성장이라고 한다. 그 원인은 초기분말의 넓은 입도 분포, 불균일한 치밀화, 미량 액상의 불균일한 분포, 입체특성의 이방성, 그리고 입성장을 억제하는 이차상의 불균일한 분포 등이 있다.<sup>10)</sup> 1300°C에서는 3~6  $\mu\text{m}$ 로 결정립의 크기가 비교적 균일하고 전체적으로 세면에 위치했던 기공은 찾아볼 수 없다. 이것은 결정립의 분포가 비교적 균일하여 결정립크기도 균일하므로 소결밀도가 높아진 것으로 사료된다.<sup>10)</sup> 첨가량이 10 wt%이고 소결온도가 1000°C에서는 결정의 크기가 1  $\mu\text{m}$ 로 고르게 분포하며, 간혹

5  $\mu\text{m}$ 의 결정립이 존재한다. 이것은  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 3 wt% 첨가하여 1150°C에서 소결한 시료의 미세구조와 비슷한 구조를 나타내며,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  양이 증가로 인해 소결온도가 150°C 낮아졌다고 볼 수 있다. 소결온도의 증가로 결정립이 성장하여 크기가 커지며, 1100°C에서는 결정의 모양이 다소 다르게 나타났다. 액상의 증가로 결정의 모양이 일정하지가 않으며 기공이 거의 관찰되지 않았다. 이것은 액상의 원자들이 BST 격자대로 치환되면서 결정의 변형을 가져온 것으로 보인다.<sup>11)</sup> 1150°C에서의 미세한 기공이 관찰되었는데 이것은 Li의 휘발로 인해 시료의 밀도를 낮추는 원인으로 해석하였다.<sup>12)</sup>

Fig. 5는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  첨가량과 소결온도의 변화에 따른 BST의 X-ray 분석 결과를 나타낸 것이다. BST의 회절 피크가 뚜렷하게 나타난 것으로 보아 합성이 잘된 것으로 사료된다. BST 외의 혼합상은 나타나지 않았는데 이것은  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 액상소결 과정을 통하여 BST입자 내로 거의 치환된 것으로 보인다. 소결온도와  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  양의 증가에 따른 회절 패턴의 변화는 보이지 않았으나, 회절강도가 조금씩 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다. 첨가제로 사용한  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  용융점은 618°C로 BST 소결온도보다 낮으며,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  양이 증가할수록 소결온도가 저하되며 이러한 현상은 일반적으로 보고된 액상소결에 의한 효과를 나타낸다.<sup>13)</sup> 낮은 소결온도에서도 BST의 결정성이 좋은 것으로 나타났다.

Fig. 6은 온도 변화에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. 소결온도는 소결특성 추정결과로 알 수 있었던 적정 소결온도를 정하여 유전상수를 추정하였다. 첨가량이 1 wt%인 경우 1325°C이며, 3 wt%인 경우 1150°C, 5 wt%인 경우 1100°C이며, 10 wt%인 경우 1050°C이다.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  양이 증가할수록 유전상수는 낮아지며 상전이온도는 상온영역으로 이동한다. 상전이온도는 5~10°C 사이에 존재하는 것으로 나타났다. 유전상수의 증가는 소결온도에 따른 치밀화 증진, 입성장 효과와 기공의 감소에 따른 기공을 통한 방전억제 효과에 의한 것으로 볼 수 있다.<sup>13)</sup>  $\text{BaTiO}_3$  세라믹스의 유전특성은 입경에 크게 의존한다는 사실은 잘 알려져 있으며, 구조적인 관점에서  $\text{BaTiO}_3$ 는 상전이온도에서 정방정화 변형이 일어날 때 강유전체의 전형적인 특징 중의 하나인 강유전 분역이라는 독특한 구조가 유기된다. c축과 a축이 교대로 배열되면서 격자상수의 늘고 줄어듦이 상쇄되어 내부응력이 최소화 된다.<sup>14)</sup> 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 Li를 첨가한 경우,  $\text{Li}^+$  (0.76 Å) 이온이  $\text{Ti}^{4+}$  (0.605 Å) 자리에 치환되어 상전이온도를 낮추는 것으로 보고 되었다.<sup>15)</sup> 이것은  $\text{Li}^+$ 과  $\text{Ti}^{4+}$  치환시 전하보상을 위

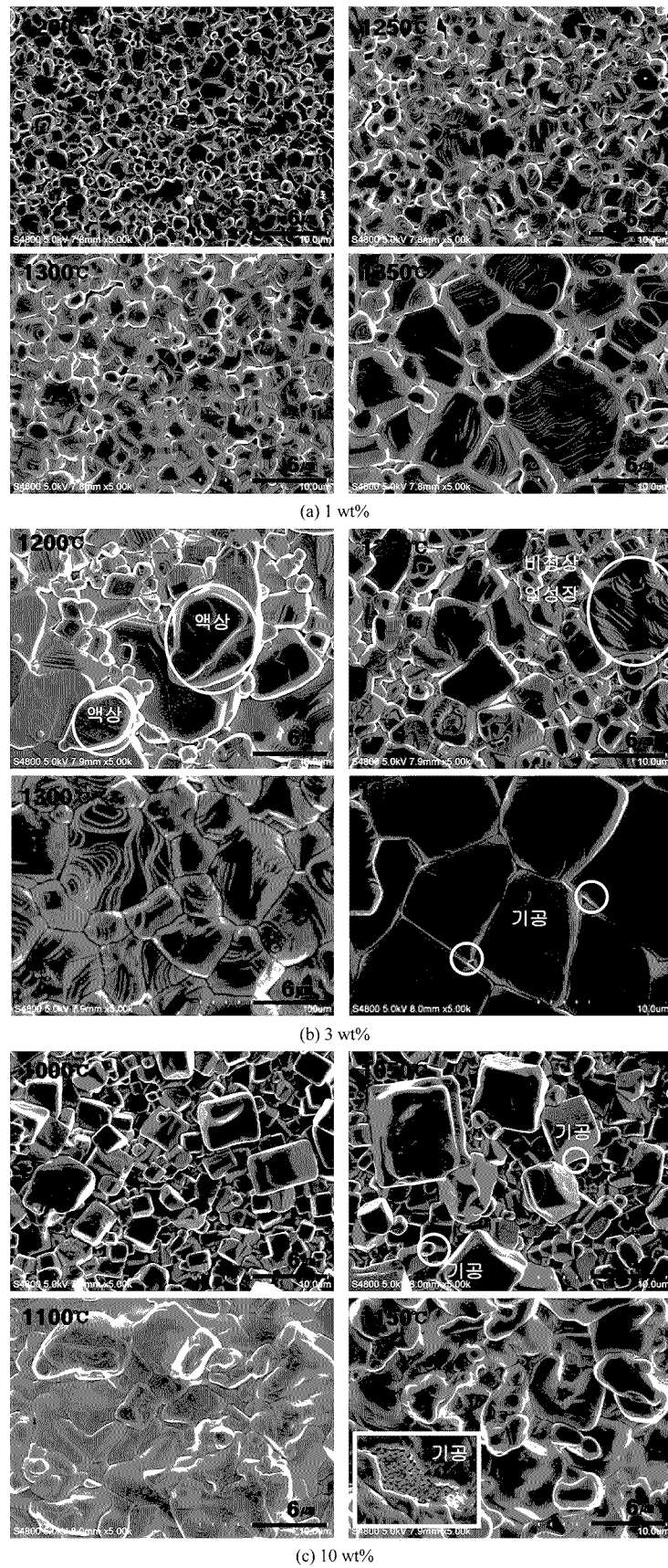


Fig. 4. SEM micrographs as a function of sintering temperature of BST.

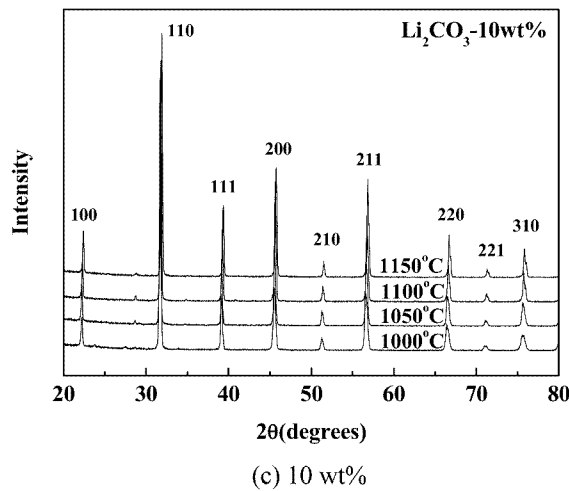
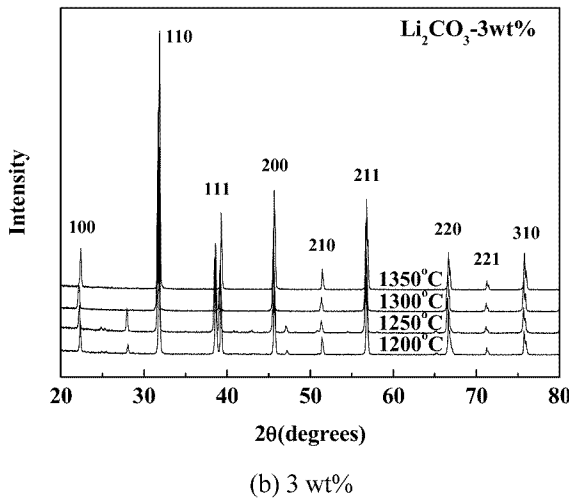
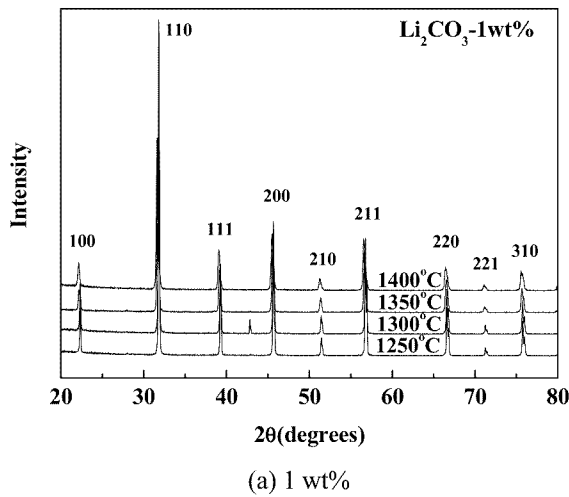


Fig. 5. X-ray diffraction patterns as a function of sintering temperature of BST

해 생성된 산소 공위에 의한 단위셀의 부피 감소에 따른 정방정에서 입방정으로의 cell distortion에 기인하며, 치환량의 증가에 따라 정방정화(c/a)가 감소함을 보고한

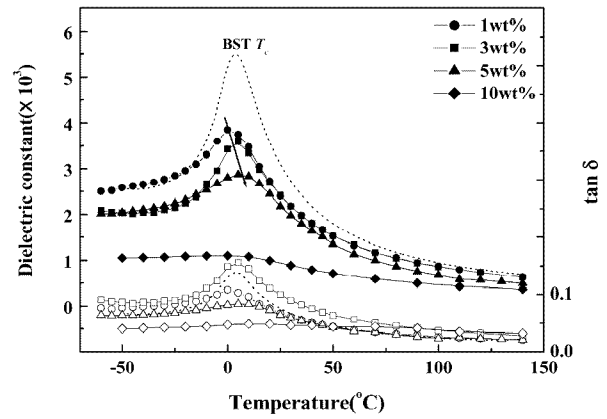


Fig. 6. Dielectric constant & loss tangent as a function of temperature of BST.

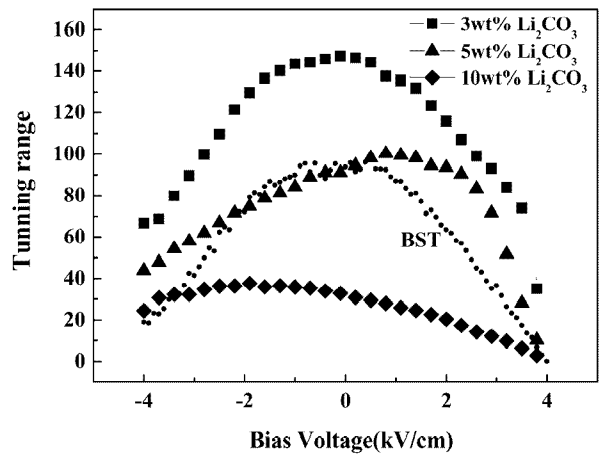


Fig. 7. Tunability as a function of bias voltage of BST.

바 있다.<sup>12)</sup> 따라서  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  첨가에 의한 상전이온도 저하 현상은 BST의 Ti 자리에  $\text{Li}^{+}$ 의 치환량이 증가하므로 BST의 정방정화가 감소하여 상전이온도가 낮아졌다.

Fig. 7은 측정온도는 20°C로 일정하게 하여 가변율을 나타낸 것이다. 가변율이란 0 V에서의 정전용량이 변화하여 가변 유전 특성을 갖게 되는 것이다. 유전상수와 특정한 바이어스전압에서의 공진 특성의 변화를 나타낸 것이다. 본 논문에서는 상전이온도를 전후로 유전상수의 차이와 가변율의 변화가 나타났다. 가변율은  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  첨가량이 적을수록 높은 값을 나타내었다. 첨가제의 첨가량이 많아지면 첨가제로 인한 내부응력의 저하로 가변율 또한 변화가 적은 것으로 나타났다.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  양의 증가에 따라 Li의 휘발로 인한 내부응력의 감소로 유전상수가 낮아진다고 보여진다. 하지만 상전이온도의 상승으로 인해 상온에서의 가변율은 올라갔다. 첨가제를 3 wt% 첨가한 것은 가변율이 BST 보다 높게 나타났다. 즉  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  첨가로 소결온도를 낮추며 상전이온도의 상승과 더불어 가

변율이 높아짐으로 가변소사의 응용을 위한 가변유전 특성을 높아지는 것으로 고찰된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  강유전체물  $x=0.6$ 으로 합성된 BST 분말에  $Li_2CO_3$ 를 1, 3, 10 wt%를 첨가하여 후막을 제조하였으며, 첨가량에 따른 소결특성과 유전특성을 조사하였다.

수축률은  $Li_2CO_3$  양이 증가 할 수록 높아졌고 소결온도의 변화에 따른 영향을 적게 받았으며 첨가량이 증가할수록 Li의 용융온도인  $618^\circ C$  부근에서 반응이 뚜렷하게 나타났다. 첨가량이 증가하고 소결온도가 높아짐으로 결정들이 성장하였고 세면에 존재하고 있던 기공들이 줄어들었다. 첨가량이 10 wt%인 경우  $1100^\circ C$  이상에서 액상 형성으로 인해 다소 다른 미세구조가 나타났다. 소결온도가 올라가고  $Li_2CO_3$  양이 증가함에 따라 회절 강도가 증가하였다.  $Li_2CO_3$  양이 많을수록 미유전율은 감소하며 상전이온도는 높아졌다. 상전이온도 이상에서 가변율이 점점 낮아지며  $60^\circ C$  이상에서는 첨가량에 상관없이 일정한 값이 나타났다. 상전이온도 이상에서는 내부응력이 최소화되어 유전상수가 저하된다. 가변율은  $Li_2CO_3$  첨가량이 적을수록 높은 값을 나타내었다. 즉  $Li_2CO_3$  첨가로 소결온도를  $300^\circ C$  이상 낮출 수 있었고, 상온에서의 가변율은 상전이온도의 상승으로 인하여 상전이온도가 낮

은 BST 보다 3 wt% 첨가한 것의 가변율이 높았다.

#### 참 고 문 헌

1. R. R. Tummala, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(5), 895 (2001).
2. P. C. Jochi and M. W. Cole, *Appl. Phys. Lett.*, **77**(2) (2000).
3. D. Koo and K. Aub, *Kor. Assoc. Cryst. Growth.*, **8**(4), 189 (1999).
4. I. S. Kim, J. S. Song, B. K. Min and S. H. Jeon, pp. 17-20, *CARTS Europe 2005*, October, 2005.
5. D. S. Heo, W. S. Lee, S. J. Jeong, J. S. Song, F. Utsuno and B. K. Ryu, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41**(6), 444 (2004).
6. S. Jeon, I. Kim, B. Min, J. Song and J. Yoon, *J. of the Korean Ceramic Society*, **43**(7), 421 (2006).
7. J.-M. Cho and B. H. Kim, *J. of the Korean Ceramic Society*, **36**(9), 965 (1999).
8. S. Jeon, I. Kim, J. Song, B. Min and J. Yoon., *Proceeding of the KIBEME Annual Summer Conference 2006*, **7**, 311 (2006.6).
9. I. S. Kim, B. K. Min, J. S. Song and S. Y. Jeon., *Proceeding of the KIEE Annual Summer Conference 2005*, **2013** (2005.7).
10. James S. Reed., by John Wiley & Sons, Inc., 510 (1995).
11. Q. Li, J. Qi, Y. Wang, Z. Gui and L. Li, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 2217 (2001).
12. K. H. Yoon, H. M. Shin and D. H. Kang, *J. of the Korean Ceramic Society.*, **26**(6), 843 (1989).
13. M. Halmi, G. Desgardin and B. Raveau, *Advanced Ceramic Mater.*, **3**(1), 32 (1998).