

Li₂CO₃가 첨가된 BST후막의 열처리조건에 따른 유전특성

전소현*, 김인성**, 송재성**, 민복기**, 윤준도*

경남대학교 재료공학과*, 한국전기연구원 전자기소자연구그룹**

Effect of the Addition of Li₂CO₃ on Dielectric Properties of Barium Strontium Titanate Thick Film with Annealing Condition

So-Hyun Jeon*, In-Sung Kim**, Jae-Sung Song**, Bok-gi Min**, Jon-Do Yoon*

Department of Materials Engineering, Graduate School, Kyungnam University*

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

Abstract : The dielectric Properties of add Li₂CO₃ to (Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃ powder in this research, made thick film by tape casting method and annealing at 970°C for 2 hours each from the O₂, Ar and O₂-plasma atmosphere were investigated. The dielectric Properties of Ar atmosphere was to higher with tunability. The dielectric constant was increased and Curie temperature was shifted to higher temperature with increasing of annealing temperature.

Key Words : BST, Thick Film, Li₂CO₃, Annealing,

1. 서 론

BST분말에 Li₂CO₃를 10wt%첨가하여 후막 성형한 시료의 소결온도를 300°C이상 낮추었지만 BST에 비해 유전특성이 낮아졌다^[1]. BST를 고주파대역의 가변소자로 활용하기 위해서는 높은 tunability가 요구된다.

따라서 낮은 소결온도에서 유전특성을 높이기 위해 O₂, Ar, O₂-plasma 분위기에서 열처리를 하여 온도에 따른 유전특성의 변화를 고찰하였다.

2. 실험

BST를 일반적으로 알려진 SSR방법을 이용하여 합성하였으며, 합성된 분말(Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃에 Li₂CO₃를 10 wt% 첨가하여 24 시간 불밀한 후, 건조시켜 분말을 준비하였다. 합성된 분말과 용매의 비율을 7:3으로 용매는 에탄올과 MEK를 6:4의 비율로 섞어 사용하였다. 분산제는 분말의 1 wt%를 첨가하였다. 분말, 용매, 분산제와 볼을 넣고 24시간 이상 불밀하고, 분말의 6 wt%의 결합제를 넣고, 분말의 4.2%의 가소제를 넣어 순서대로 각각12시간 이상 불밀 했다. 불밀이 끝나고 탈포 하여 만들어진 슬러리를 doctor blade 에 넣고 테이프를 성형하여 건조 시켜 절단한 시편들은 전기로에 넣어 탈지와 소결을 했다. 소결온도는 1025°C 에서 2시간 소결하였다. 소결 후 O₂, Ar, O₂-plasma 분위기에서 각각의 시료를 970°C 에서 2시간 열처리를 하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 BST분말에 Li₂CO₃를 10wt%첨가하여 후막 성형한 시료를 970°C의 O₂, Ar, O₂-plasma분위기에서 열처리 하여 미세구조를 관찰하였다. 그림 1은 열처리 분위기에 따른 미세구조 사진이다. O₂, O₂-plasma 분위기에서 열처리한 시료의 사진에서는 기공을 발견할 수 있었지만, Ar 분위기에서 열처리한 시료에서는 기공을 찾을 수 없었다. 박막 증착 중 Ar의 분압비가 증가함에 따라서 BST 박막의 우수한 전기적 특성을 나타냈다^[2]. 소결분위기가 결정들의 성장과 기공의 소멸에 영향을 주었으며, 유전적인 특성에도 영향을 줄 것으로 예상된다.



(a) (b) (c)

Fig. 1 SEM micrographs of (BaSr)TiO₃ with Li₂CO₃ as a Annealing (a) O₂, (b) Ar, (c) O₂-plasma

그림 2은 전압의 변화에 따른 tunability를 나타낸 것이다. Ar 분위기에서 열처리한 것의 tunability가 가장 높았으며 열처리하지 않은 것과 비교해 보았을 때 상당히 높아졌다.

970°C, 920°C, 870°C의 Ar 분위기에서 열처리를 하였다. 그림 3은 유전율을 측정된 결과이다. 후 열처리 시간과 온도에 따라 입자의 성장이 좌우되

며 온도가 증가함에 따라서 결정성의 증가한다는 실험보고에 일치한다^[3]. 970°C에서 열처리한 것이 유전율과 tunability의 값이 가장 높았다. 이것은 열처리온도의 증가로 인해 결정들이 성장을 하여 입자간의 기공이 줄고 치밀화가 이루어져 특성에도 영향을 미친 것으로 사료 된다.

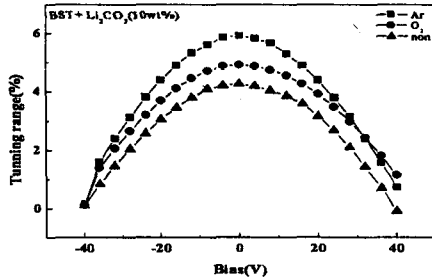


Fig. 2 Bias dependence of tuning range measured at 100kHz with Annealing

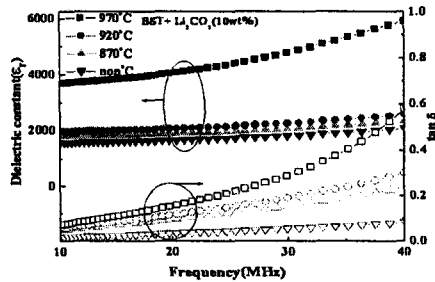


Fig. 3 Frequency dependence of dielectric constant & loss tangent measured at 500mV with Annealing
가변소자 활용을 위해서는 높은 가변율이 요구된다. 상전이 온도가 높을수록 유전상수가 높아진다^[4]. BST의 상전이 온도는 -50~40°C에 존재한다^[4]. -50~150°C범위에서 유전상수를 측정하였다. 그림 4는 온도변화에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. BST의 상전이 온도는 5~10°C사이에 존재하는 것으로 나타났다. 상전이온도가 가장 높은 온도는 순수한 BST이며, 상대적으로 열처리온도가 높을수록 상전이온도가 높을 것으로 예상된다. 그림 5는 tuning range를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 높을수록 tunability가 높게 나타났으며 970°C에서 열처리한 것이 BST 보다 높은 값을 나타냈다. 이것은 tunability가 온도에 큰 영향을 받는다는 이고, 여기에 관한 심층적인 분석이 요구된다.

4. 결론

본 연구에서는 BST에 Li₂CO₃를 첨가하여 소결한 시료를 970°C의 O₂, Ar, O₂-plasma 분위기에서 열처리하고 열처리온도에 변화를 주어 유전특성을 관

찰하였다.

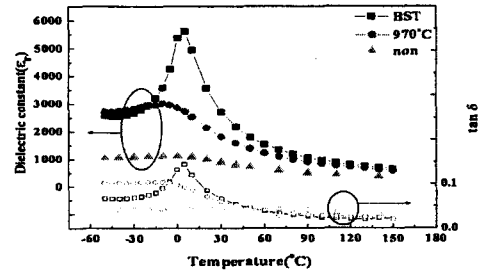


Fig. 4 Temperature dependence of dielectric constant & loss tangent measured at 500mV with Annealing

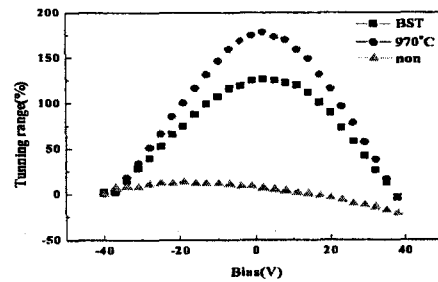


Fig. 5 Bias dependence of tuning range measured at 20°C with Annealing

O₂, Ar, O₂-plasma에서 970°C 열처리한 결과 Ar 분위기에서 유전특성이 고주파로 갈수록 유전을 증가가 뚜렷하며 tunability 값이 가장 컸다.

Ar 분위기에서 열처리온도에 변화를 준 결과 온도가 높을수록 입자의 성장과 기공의 감소로 인해 유전특성이 좋았으며 970°C에서 특성이 가장 좋았다.

상전이 온도와 상유전성의 관계를 알아보기 위한 결과로 (Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃의 상전이 온도는 5~10°C사이에 존재하는 것으로 나타났다. 상전이 온도가 높을수록 유전특성도 좋다.

참고 문헌

- [1]So-Hyun Jeon,외4명, "Low Temperature Sintering and Dielectrics Properties of (Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ Ceramics by addition", KIEEME, 2005년도 하계학술대회논문지
- [2]Seung-Chang Shin, "Electrical Properties of BST Thin Film with Ar/O₂ ratio", J. of the Korean Institute of Electrical and E. M. E., 12(5) 435~441 (1999)
- [3]Young-Gook Son, "Electrical Properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5} TiO₃ Thin Film with Various Heat Treatment Conditions", J. of the Ceramic Soc., 38(5) 492~498 (2001)
- [4]H.V.Alexandru, "Oxides ferroelectric (Ba,Sr)TiO₃ for microwave devices", Materials Science and Engineering B 109, 152-159 (2004)