

Al₂O₃가 첨가된 (Ba,Sr,Ca)TiO₃계 세라믹의 구조적 특성에 관한 연구

이성갑, 임성수*, 이영희*, 박인길**
 서남대학교 전자전기공학부, * 광운대학교 전자재료공학과, ** 신성대학 전자과

A Study on the Structural Properties of Al₂O₃-doped (Ba,Sr,Ca)TiO₃ ceramics

S.G. Lee, S.S. Lim, Y.H. Lee and I.G. Park
 Seonam University, Kwangwoon University and Shinsung College

Abstract - (Ba_{0.6-x}Sr_{0.4}Ca_x)TiO₃+yAl₂O₃ wt% (x=0.10, 0.15, 0.20, y=0.5~3.0) specimens were fabricated by the mixed-oxide method and then the structural properties as a function of the composition ratio and Al₂O₃ contents were studied. All BSCT specimens showed dense and homogeneous structure without the presence of the seconds phase. The sintered density was decreased with increase ad Al₂O₃ content. The Curie temperature and dielectric constant at room temperature decreased with increasing Al₂O₃ content. The dielectric constant and dielectric loss of the doped-0.5wt% Al₂O₃ BSCT(50/40/10) specimen were about 3131 and 0.932% at 1KHz, respectively.

하여 1100℃에서 2시간동안 하소하였다. 하소된 분말에 PVA를 첨가한 후, 알루미나 유발을 이용하여 분쇄하고 #100 메쉬체로 체가름하였다. 체가름한 분말을 원통형 금형(φ12mm)에 넣고 1ton/cm²의 압력으로 성형한 후, 1450℃에서 2시간 동안 소결하였다. 소결된 시편의 양면을 연마한 후, 실크 스크린법으로 은전극을 부착하여 전기적 특성을 측정하였다. 조성 및 Al₂O₃ 첨가량에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위해 X-선 회절분석(Philips, PW 1710)을 하였다. X-선 회절은 CuK_{α1}(λ=1.542Å)을 사용하였으며, 스텝 폭과 주사속도는 각각 0.05 deg., 10deg./min으로 하였다. 전자현미경(SEM)을 이용하여 결정립의 형태, 결정입계, 기공 등의 미세구조를 관찰하였으며, 시편의 유전특성은 impedance/gain analyzer(HP 4194A)를 이용하여 측정하였다.

1. 서 론

ABO₃ 페로브스카이트형 결정구조를 갖는 강유전성 BaTiO₃은 적층 세라믹 커패시터, PTC 서미스터, 압전 변환재료 등의 다양한 응용분야를 가진 재료로서 현재까지 널리 연구되어오고 있는 전자세라믹 재료중의 하나이다. 특히 BaTiO₃은 소량의 불순물 첨가와 소결조건을 변화시킴에 따라 강유전특성에서부터 반도체특성에 이르기까지 다양한 전기적 특성을 나타내며, 이러한 우수한 전기적특성을 이용하여 반도체 DRAM 소자의 유전체 재료로서, 초고주파 대역의 유전체 공진기로서도 널리 응용되고 있다.[1-2] 최근에는 BaTiO₃의 다양하고 우수한 전기적 특성을 응용하고자 하는 목적에 적합하도록 불순물의 첨가와 제조방법 및 제조조건을 변화시키는 등 여러 가지 방법을 이용하여 전기·전자소자로의 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 특히 상전이 온도 부근에서 유전상수의 급격한 변화특성을 이용하여 고감도의 적외선 검출기로서의 응용을 위한 연구[3]와 유전상수의 인가전압에 따른 변화특성을 이용하여 유전체 안테나로의 응용을 위한 연구[4]가 진행되어지고 있다.

따라서 본 연구에서는 다양한 전기적 특성을 가진 BaTiO₃ 세라믹의 온도와 주파수에 따른 안정성을 향상시키기 위해 Sr²⁺과 Ca²⁺ 이온을 첨가시킨 (Ba,Sr,Ca)TiO₃(BSCT)을 제작하였으며, 적외선 검출기 및 유전체 안테나로의 응용가능성을 조사하기 위해 조성비와 Al₂O₃의 첨가량에 따른 구조적 특성을 측정하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 조성식 (Ba_{0.6-x}Sr_{0.4}Ca_x)TiO₃+yAl₂O₃wt%(x=0.10, 0.15, 0.20, y=0.5~3.0)에 따라 BaCO₃, SrCO₃, CaCO₃, TiO₂ 및 Al₂O₃ 시료를 평량한 후, 산화물 혼합법으로 시편을 제작하였다. 먼저 평량된 각 시료를 아세트톤을 분산매로 지르코니아볼로 24시간동안 혼합 분쇄하였으며, 혼합 분쇄된 시료를 100℃의 전기오븐에서 24시간동안 건조한 후, 재분쇄

3. 결과 및 고찰

그림 1은 BSCT 시편에 대한 Al₂O₃ 첨가량에 따른 X-선 회절 모양을 나타낸 것이며, 모든 시편에서 조성

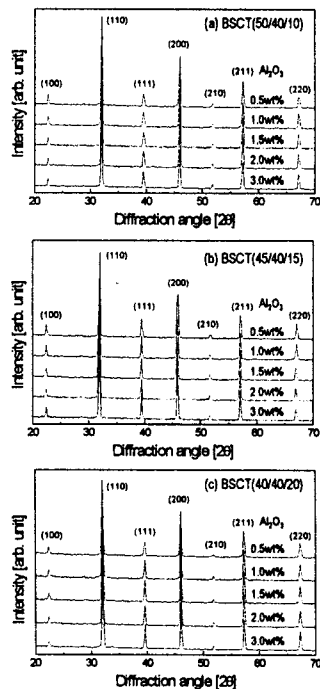


그림 1 BSCT 시편의 조성 및 Al₂O₃ 첨가량에 따른 X-선 회절모양

및 Al_2O_3 의 첨가량에 대해 미반응물질과 이차상 등은 관찰되지 않았다.

그림 2는 BSCT 시편의 Al_2O_3 첨가량에 따른 표면 미세구조를 나타낸 것이다. Al_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정립의 크기는 감소하여, 1.5wt% 첨가된 시편에서 최소의 크기를 나타낸 후, 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 3wt% 첨가된 시편에서는 과잉 첨가에 의한 액상소결에 의해 결정립이 둥근 형태로 성장하는 특성을 나타내었으며, 제작된 모든 시편에서 2차상과 기공이 거의 없는 치밀한 미세구조를 나타내었다.

그림 3은 BSCT 시편의 Al_2O_3 첨가량에 따른 소결밀도를 나타낸 것이다. 모든 조성의 BSCT 시편에서 Al_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 소결밀도는 감소하는 특성을 나타내었으며, 이는 표면 미세구조에서 관찰한 바와 같이 Al_2O_3 첨가량이

증가할수록 결정립사이에 기공의 증대와 결정입계층에 저밀도의 액상층이 형성되었기 때문으로 사료된다.

그림 4와 5는 BSCT 시편의 Al_2O_3 첨가량 및 온도에 따른 유전상수 및 유전손실을 나타낸 것이다. 모든 조성의 시편에서 Al_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 유전상수와 상전이온도가 감소하는 특성을 나타내었다. 이는 표면 미세구조에서 관찰한 바와 같이 Al_2O_3 첨가량이 증가할수록 고유전상의 결정립 크기 감소 및 액상 소결에 따른 저유전상의 결정립계층의 증가에 기인한 것으로 사료된다. 유전손실은 Al_2O_3 첨가량에 따라 다소 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 첨가된 Al 이온이 p형 전도기구를 나타내는 BaTiO_3 의 Ti 이온과 치환함에 따른 acceptor 불순물로 작용하여 전도손실(conduction loss)이 증가함에 따른 결과로 사료된다.

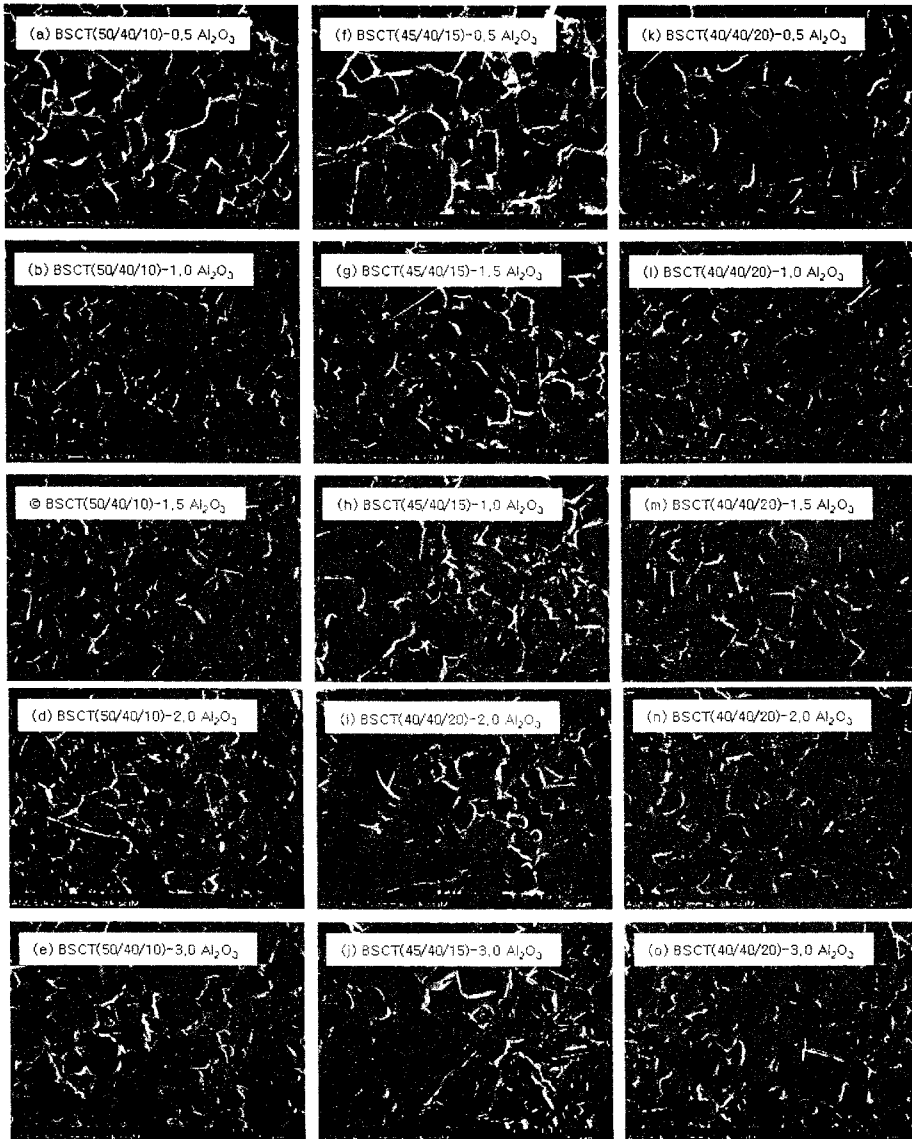


그림 2 BSCT 시편의 Al_2O_3 첨가량에 따른 표면 미세구조

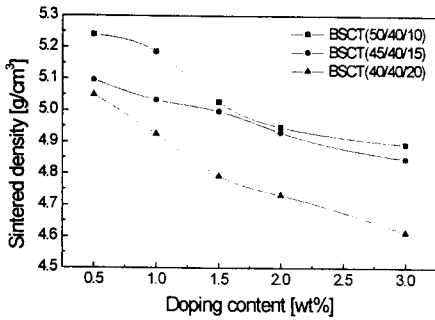


그림 3 BSCT 시편의 Al_2O_3 첨가량에 따른 소결밀도

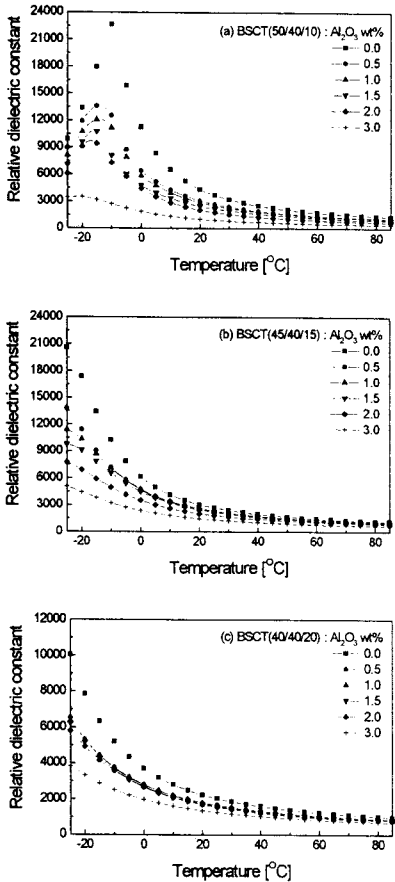


그림 4 BSCT 시편의 Al_2O_3 첨가량 및 온도에 따른 유전상수

4. 결 론

본 연구에서는 $(\text{Ba}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3 + y\text{Al}_2\text{O}_3$ wt% ($x=0.10, 0.15, 0.20, y=0.5\sim 3.0$)을 산화물 혼합법으로 제작한 후, 조성비와 Al_2O_3 첨가량에 따른 구조적 특성을 고찰하였다. X-선 회절분석 결과, 모든 시편에서 조성 및 Al_2O_3 의 첨가량에 대해 미반응 물질과 이차상 등은 관찰되지 않았다. Al_2O_3 가 1.5wt% 첨가된 시편에서 최소의 평균 결정립 크기를 나타내었으며, 특히 3wt% 첨가된 시편에서는 과잉 첨가에 의한 액상소

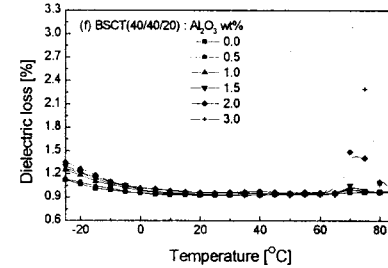
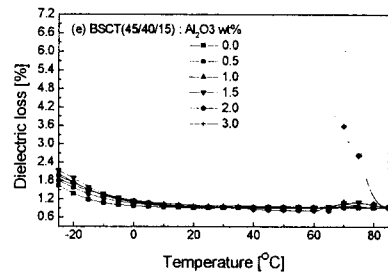
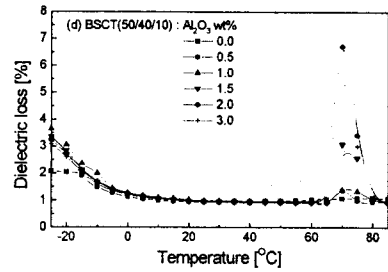


그림 5 BSCT 시편의 Al_2O_3 첨가량 및 온도에 따른 유전손실

결에 의해 결정립이 둥근 형태로 성장하는 특성을 나타내었다. 모든 조성의 BSCT 시편에서 Al_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 소결밀도와 유전상수 및 상전이온도가 감소하는 특성을 나타내었으며, 유전손실은 Al_2O_3 첨가량에 따라 다소 증가하는 경향을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2000-1-30200-016-2) 지원으로 수행되었음.

[참 고 문 헌]

- [1] R. C. Buchanan, Ceramic Materials for Electronics, Dekker, 1986.
- [2] 이영희 등, "BSST계 세라믹스의 마이크로파 유전특성에 미치는 Nd_2O_3 첨가효과", 한국전기전자재료학회지, Vol.9, No.5, pp.439~444, 1996
- [3] S. S. Lim, M. S. Han, S. R. Ha, and S. G. Lee, "Dielectric and pyroelectric properties of $(\text{Ba,Sr,Ca})\text{TiO}_3$ ceramics for uncooled infrared detectors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.39, No.8, pp.4835~4838, 2000.
- [4] L. Wu, Y. C. Chen, Y. P. Chou and S. Y. Chu, "Dielectric Properties of Al_2O_3 -Doped Barium Strontium Titanate for Application in Phased Array Antennas", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.38, No.9, pp.5154~5161, 1999.