

## 조성비와 소결온도에 따른 BSCT 세라믹스의 유전특성

### Dielectric properties with variation of a Composition and

### Sintering temperature of BSCT ceramics

조현무\*, 이성갑\*, 임성수\*\*, 이영희\*\*

(Hyun-moo. Cho\*, Sung-gap\*. Lee, Sung-soo\*\*. Lim, Young-hie. Lee\*\*)

#### Abstract

(Ba<sub>0.6-x</sub>Sr<sub>0.4</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> (x=0.10, 0.15, 0.20) ceramics were fabricated by the mixed-oxide method and their structural and dielectric properties were investigated with variation of composition ratio and sintering temperature. As a result of the differential thermal analysis(DTA), exothermic peak was observed at around 1020°C due to the formation of the polycrystalline perovskite phase. BSCT(50/40/10) specimen sintered at 1500°C showed the highest average grain size(18.25[μm]). Curie temperature and dielectric constant at room temperature decreased with increasing amount of Ca. BSCT(50/40/10) specimen sintered at 1450°C showed a good dielectric constant, K, (=4324) and dielectric loss, tan δ, (=0.972%) properties at 1[KHz].

**Key Words** : BSCT ceramics, mixed-oxide method, dielectric properties, DTA

#### 1. 서 론)

페로브스카이트형 결정구조를 갖는 강유전성 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹은 적층 세라믹 커패시터, PTC 서미스터, 압전 변환재료 등의 다양한 응용분야를 가진 재료로서 현재까지 널리 연구되어오고 있는 전자세라믹 재료중의 하나이다. 또한 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹은 소량의 불순물 첨가와 소결조건을 변화시킴에 따라 강유전 특성에서부터 반도체특성에 이르기까지 다양한 전기적특성을 나타내며, 최근에는 우수한 전기적 특성을 이용하여 반도체 DRAM 소자의 유전체 재료로서, 초고주파 대역의 유전체 공진기로서도 널리 응용되고 있다.[1-3] 그러나 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹은 120°C의

온도부근에서 결정구조가 강유전상의 정방정계에서 상유전상의 입방정계로 변화하는 상전이온도를 가지고 있으며, 0°C부근에서는 정방정계에서 사방정계로 결정구조가 변화하는 전이온도를 가지고 있어 온도에 따른 전기적 특성의 변화가 큰 단점을 가지고 있다.[4] 최근에는 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹의 다양하고 우수한 전기적 특성을 응용하고자 하는 목적에 적합하도록 불순물의 첨가와 제조방법 및 제조조건을 변화시키는 등 여러 가지 방법을 이용하여 전기·전자소자의 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 특히 상전이온도에서 유전상수와 잔류분극이 급격히 변화하는 특성을 이용하여 고감도의 적외선 검출기로서의 응용을 위한 연구[5]와 상온부근에서의 높은 유전상수특성을 이용하여 유전체 안테나로의 응용을 위한 연구[6]가 시도되어지고 있다.

따라서 본 연구에서는 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹의 전기적 특성이 온도의 변화에 따라 크게 의존하는 특성을

\* 서남대학교 전자전기공학부  
전북 남원시 광치동 720  
FAX : 063-620-0211  
e-mail : lsgap@tiger.seonam.ac.kr  
\*\* 광운대학교 전자재료공학과

개선하기 위해 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹의 Ba<sup>2+</sup> 이온자리에 Sr<sup>2+</sup>과 Ca<sup>2+</sup> 이온을 치환시킨 (Ba,Sr,Ca)TiO<sub>3</sub>(BSCT) 세라믹을 제작하였으며, 유전체 안테나로의 응용가능성을 조사하기 위해 조성비의 변화와 소결온도에 따른 유전적 특성을 측정하였다.

## 2. 실험

본 연구에서는 조성식 (Ba<sub>0.6-x</sub>Sr<sub>0.4</sub>Ca<sub>x</sub>)/TiO<sub>3</sub> (x=0.10, 0.15, 0.20)에 따라 BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub> 시료를 평량한 후, 일반 소성법으로 제작하였다. 먼저 평량된 각 시료를 아세톤을 분산매로 지르코니아볼로 24시간 혼합 분쇄하였으며, 혼합 분쇄된 시료를 100℃의 전기오븐에서 24시간동안 건조한 후, 재분쇄하여 1100℃에서 2시간동안 하소하였다. 하소된 분말에 PVA를 3wt% 첨가한 후, 알루미늄유발을 이용하여 분쇄하고 #100 메쉬체로 체가름하였다. 체가름한 분말을 원통형 금형(φ12mm)에 넣고 1[ton/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 성형한 후, 1300℃~1500℃에서 2시간 동안 소결하였다. 소결된 시편을 1[mm]의 두께로 연마한 후, 시편의 양면에 실크 스크린법으로 은전극을 부착하여 전기적 특성을 측정하였다.

혼합된 분말의 온도변화에 따른 물리적, 화학적 변화를 관찰하기 위해 시차열분석(DTA)과 열중량분석(TGA)을 수행하였으며, 조성 및 소결온도에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위해 X-선 회절분석을 하였다. X-선 회절은 CuK<sub>α1</sub>(λ=1.542Å)을 사용하였으며, 스텝 폭과 주사속도는 각각 0.05deg., 10deg./min으로 하였다. 전자현미경(SEM)을 이용하여 결정립의 형태, 결정입계, 기공 등의 미세구조를 관찰하였으며, Ba/Sr/Ca의 성분비로서 시편을 분류하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 혼합된 BSCT(45/40/15) 분말의 온도변화에 따른 물리, 화학적 변화와 고용체 형성과정을 관찰하고자 25~1200℃의 온도범위에서 행한 시차열분석 및 열중량 분석의 결과를 나타낸 것이다. 열중량 곡선에서 나타낸 바와 같이 혼합된 BSCT 분말의 상온에서 1200℃까지의 총 중량 손실은 약 17%이었으며, 800℃~1000℃ 온도범위에서의 중량 감소는 시료에 포함된 CO<sub>2</sub>의 휘발에 기인한 것으로 사료된다. 470℃ 부근에서의 발열피크는 불밀 과정에

서 혼합된 유기물의 연소에 의해 발생한 것이며, 800℃ 부근의 흡열피크는 시료에 포함된 CO<sub>2</sub> 가스의 분해에 기인한 것이다. 1020℃ 부근의 발열피크는 각 시료의 반응에 기인한 다결정성의 BSCT 고용체 형성에 기인한 것으로 사료된다.

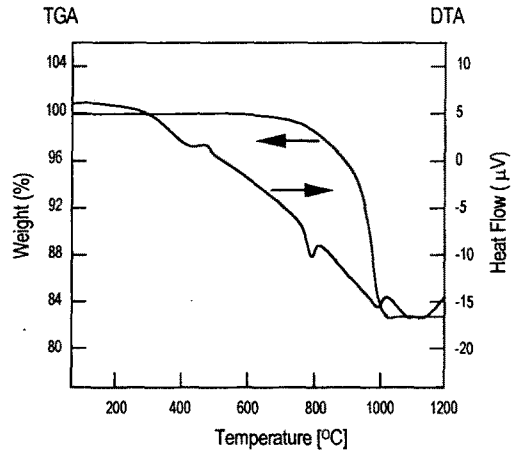


그림 1 혼합된 BSCT(45/40/15) 분말의 시차 열분석/열 중량분석 곡선

Fig. 1 DTA/TGA curves of the mixed BSCT (45/40/15) powders.

그림 2는 시편의 조성 및 소결온도에 따른 X-선 회절모양을 나타낸 것이다. 1100℃에서 하소된 분말과 1300℃~1500℃에서 소결된 모든 조성의 시편에서 2차상 또는 미반응 물질이 없는 다결정성의 전형적인 X-선 회절모양을 나타내었으며, 소결온도가 증가함에 따라 FWHM의 값이 감소하는 것으로 보아 소결성이 향상되는 것으로 생각된다. 그러나 1500℃에서 소결한 시편의 경우는 X-선 회절 피크 강도가 약간 감소하였으며, 이는 과잉 소결에 기인한 것으로 사료된다.

그림 3와 4는 -25℃에서 85℃까지 온도변화에 따른 BSCT 시편의 비유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. 최대 유전상수를 나타내는 상전이온도는 Ca의 조성비가 증가함에 따라 저온측으로 이동하는 경향을 나타내었으며, 소결온도에 따른 영향은 관찰되지 않았다. 본 연구에서 선택한 조성의 BSCT 시편은 상전이온도가 모두 0℃ 이하이었으며, 실온부근에서의 비유전상수는 Ca의 조성비가 감소함에 따라 그리고 소결온도가 증가함에 따라 증가하는 특성을 나타내었다. 유전손실특성은 Ca의 조성비가 증가함에 따

감소하는 경향을 나타내었으며, 1400°C 이상에 서소 결시킨 모든 시편의 유전손실은 실온부근에서 1[%] 이하의 매우 양호한 특성을 나타내었다.

본 연구에서는  $(\text{Ba}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$  ( $x=0.10, 0.15, 0.20$ ) 세라믹스를 일반 소성법으로 제작한 후, 조성비와 소결온도에 따른 구조적, 유전적 특성을 고찰하였다. 시차 열분석 결과 각 시료의 반응에 기인한 다결정성 BSCT 고용체의 형성온도는 1020°C 부근인 것으로 나타났으며, X-선 회절분석과 미세구조 관찰 결과 1300°C~1500°C에서 소결된 모든 조성의 시편에서 2차상 또는 미반응 물질이 없는 다결정성의 미세구조를 나타내었다. BSCT 시편의 Ca 조성

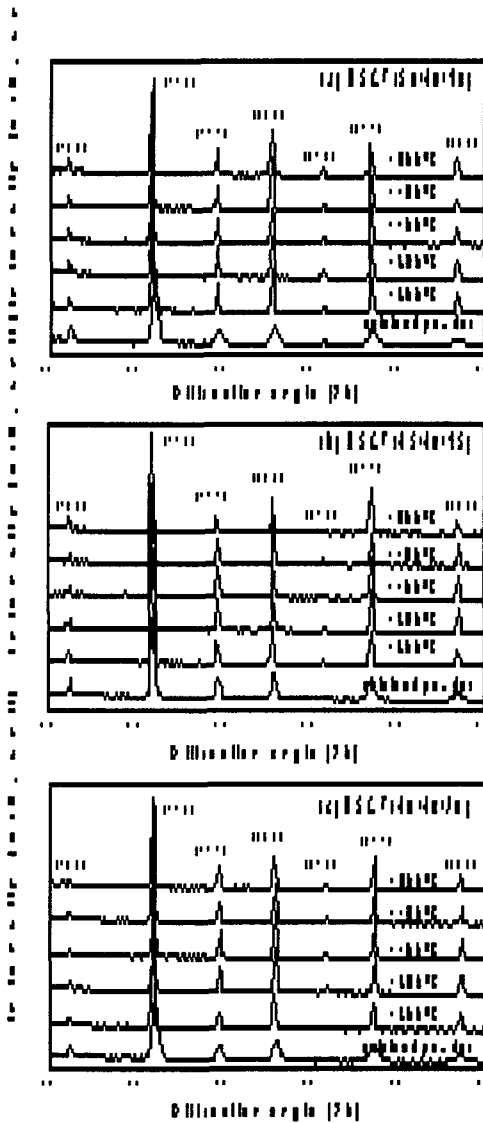


그림 2 BSCT 시편의 조성 및 소결온도에 따른 X-선 회절모양

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of BSCT specimens with variation of the composition and sintering temperature.

#### 4. 결 론

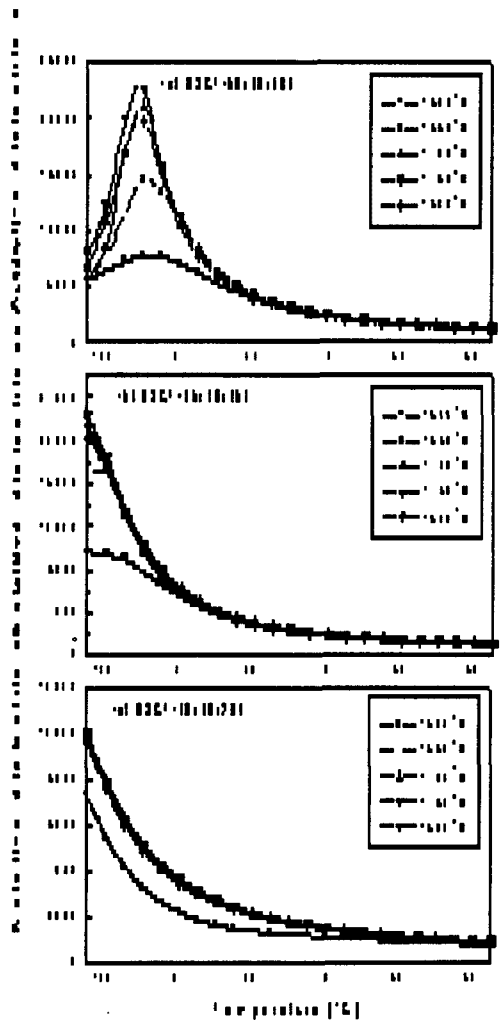


그림 3 BSCT 시편의 온도변화에 따른 비유전상수  
Fig. 3 Relative dielectric constant of BSCT specimens as a function of the temperature

비가 증가함에 따라 실온에서의 유전상수는 감소하는 경향을 나타내었으며, 1450°C에서 소결시킨 BSCT(50/40/10) 시편에서 유전상수는 4324, 유전손실은 0.972의 우수한 유전특성을 나타내었다. BSCT 시편의 Ca 조성이 증가함에 따라 상전이온도는 감소하는 특성을 나타내었으며, 1400°C 이상에서 소결시킨 모든 시편의 유전손실은 실온부근에서 1[%] 이

### 참고 문헌

- [1] R. C. Buchanan, Ceramic Materials for Electronics, Dekker, 1986
- [2] T. Horikawa, N. Mikami, T. Makita, J. Tanimura, M. Kataoka, K. Sato and M. Nunoshita, "Dielectric properties of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films deposited by rf sputtering", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.32. No.9, pp.4126~4130, 1993
- [3] 이영희 등, "BSST 세라믹스의 마이크로파 유전 특성에 미치는 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가효과", 한국전기전자재료학회, Vol.5, No.5, pp.439~444, 1996
- [4] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, 1971
- [5] S. S. Lim, M. S. Han, S. R. Ha, and S. G. Lee, "Dielectric and Pyroelectric Properties of (Ba,Sr,Ca)TiO<sub>3</sub> Ceramics for Uncooled Infrared Detectors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.39, No.8, pp.4835~4838, 2000
- [6] L. Wu, Y. C. Chen, Y. P. Chou, Y. T. Tsai and S. Y. Chu, "Dielectric Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped Barium Strontium Titanate for Application in Phased Array Antennas", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.38, No.9, pp.5154~5161, 1999

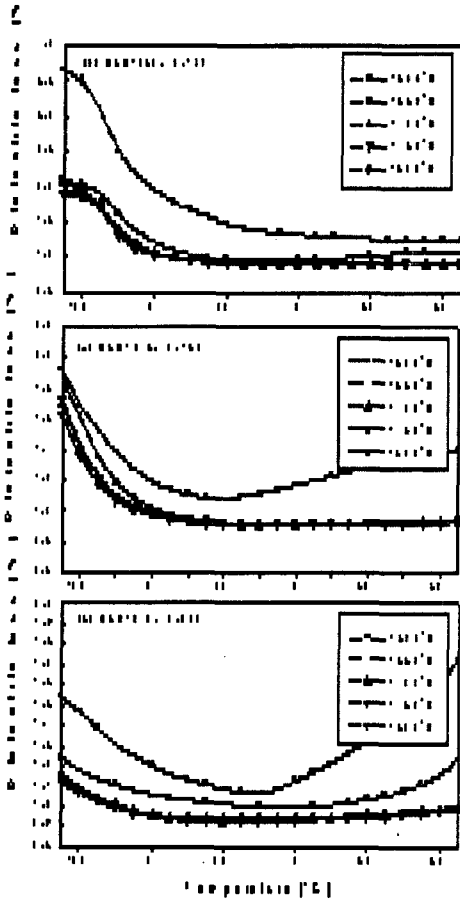


그림 4 BSCT 시편의 온도변화에 따른 유전손실  
Fig. 4 Dielectric loss of BSCT specimens as a function of the temperature.

하의 양호한 특성을 나타내었다.

### 감사의 글

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