

불순물 첨가에 따른 (Ba,Sr,Ca)TiO₃ 세라믹의 유전 특성

Dielectric Properties of (Ba,St,Ca)TiO₃ Ceramics with Additon of Dopant

이성갑*, 이영희**, 임성수**, 박인길***
(Sung-Gap Lee*, Young-Hie Lee**, Sung-Soo Lim**, In-Gil Park**)

Abstract

(Ba_{0.6-x}Sr_{0.4}Ca_x)TiO₃+yZrO₂ 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 and dielectric properties as a function of the composition ratio and ZrO₂ contents were studied. All BSCT specimens showed dense and homogeneous structure without the presence of the seconds phase. The Curie temperature and the dielectric constant at room temperature decreased with increasing the Ca/Ba composition ratio and ZrO₂ content. The BSCT(50/40/10) specimens showed the excellent tunability property. And the tunability were increased with increasing the contents of ZrO₂.

Key Words : barium titanate, dielectric properties, tunability, phase shifter

1. 서론

BaTiO₃ 세라믹은 소량의 불순물 첨가와 소결조건 변화에 따라 강유전 특성에서부터 반도체 특성에 이르기까지 다양한 전기적 특성을 나타내며, 이러한 특성을 이용하여 적층 세라믹 커패시터, PTC 서어미스터, 압전변환소자 등으로의 응용이 활발히 이루어지고 있다[1]. 특히 최근에는 BaTiO₃의 우수하고 다양한 전기적 특성을 사용하고자 하는 목적에 적합하도록 첨가물의 종류와 양 그리고 제조조건 등을 변화시키는 연구가 시도되고 있으며, 반도체 DRAM 소자의 유전체 재료로의 응용, 상전이 온도 부근에서 온도변화에 따른 유전상수의 급격한 변화특성을 이용하여 적외선 검지소자의 응용을 위한 연구가 이루어지고 있다[2]. 또한 최근에는 인가전압에 따라 유전상수가 변화하

는 특성을 이용하여 유전체 안테나로의 응용을 위한 연구가 국내외적으로 시도되고 있다[3].

본 연구에서는 BaTiO₃ 세라믹의 상전이온도를 조절하기 위해 Sr과 Ca 이온을 첨가하였으며, 전기적 특성을 향상시키기 위해 ZrO₂ 분순물을 첨가하여 시편을 제작하여 위상 배열 안테나의 위상 천이기로의 응용 가능성을 조사하였다.

2. 실험

본 연구에서는 조성식 (Ba_{0.6-x}Sr_{0.4}Ca_x)TiO₃ (BSCT, x=0.10, 0.15, 0.20)에 따라 BaCO₃, SrCO₃, CaCO₃ 및 TiO₂ 시료를 평량한 후, 불순물로 ZrO₂를 0~3.0wt% 첨가하여 산화물 혼합법으로 시편을 제작하였다. 먼저 평량된 시료를 아세톤을 분산매로 하여 지르코니아 볼을 이용하여 24시간동안 혼합, 분쇄하였으며, 혼합, 분쇄된 시료를 완전 건조시킨 후, 1100℃에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 시료에 PVA를 첨가한 후, 원통형 금형(φ 12mm)에 넣고 1ton/cm²의 압력으로 성형하였으며, 1450℃에서 2시간 동안 소결하였다. 소결된 시편의 양면을 연마한 후, 실크 스크린법으로 Ag 전극을 부착하였다. 이와 같이 제작된 시편을 위상 배열

* : 서남대학교 전자전기공학부
** : 광운대학교 전자재료공학과
*** : 신성대학 전자과
(전북 남원시 광치동 720,
Fax : 063-620-0211
E-mail : lsgap@tiger.seonam.ac.kr)

안테나의 위상 천이기로의 응용을 위해 온도, 주파수 및 인가전압에 따른 유전특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 BSCT 시편의 ZrO_2 첨가량에 따른 X-선 회절모양을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 Sr과 Ca의 조성비 변화와 ZrO_2 의 첨가량에 따른 미반응 물질 또는 이차상 등이 관찰되지 않은 전형적인 다결정성의 X-선 회절모양을 나타내었다.

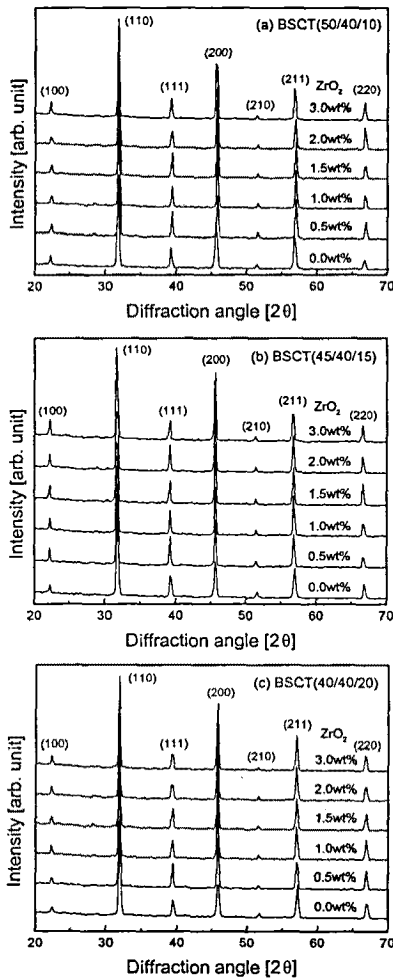


그림 1 BSCT 시편의 ZrO_2 첨가량에 따른 X-선 회절모양

Fig. 1 X-ray patterns of BSCT specimens as a function of ZrO_2 doping content.

그림 2는 BSCT(45/40/15) 시편의 ZrO_2 첨가량에 따른 표면 미세구조를 나타낸 것이다. ZrO_2 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정립의 크기는 감소하는 경향을 나타내었으며, 0.5wt% 첨가된 시편의 경우 약 $17\mu m$ 에서 3wt% 첨가된 시편의 경우 $6.8\mu m$ 로 감소하였다. 제작된 모든 시편에서 기공이 거의 없는 치밀한 구조를 나타내었다.

그림 3과 4는 BSCT 시편의 ZrO_2 첨가량과 온도변화에 따른 유전상수 및 유전손실을 나타낸 것이다. ZrO_2 의 첨가량이 증가함에 따라 유전상수는 감소 후, 약간 증가하는 경향을 나타내었으며, 시

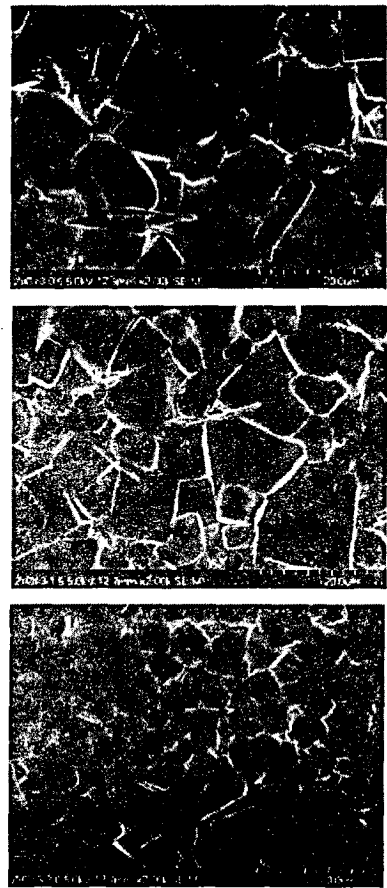


그림 2 BSCT(40/40/20) 시편의 ZrO_2 첨가량에 따른 표면 미세구조

Fig. 2 Surface microstructure of BSCT(40/40/20) specimens as a function of ZrO_2 doping content.

편의 상전이온도인 큐리온도는 감소하는 경향을 나타내었다. 시편의 조성변화에 따른 큐리온도의 변화는 Ca의 첨가량이 증가함에 따라 저온측으로 이동하는 경향을 나타내었으며, 이에 따라 상온에서의 유전상수는 Ca의 조성비가 증가함에 따라 감소하는 특성을 나타내었다. 유전손실 특성은 ZrO_2 의 첨가량에 대한 의존성은 관찰되지 않았으며, 불

순물이 첨가되지 않은 시편과 비교하여 상온부근에서 약간 증가한 경향을 나타낸 반면, 온도변화에 따른 안정성은 향상된 것으로 관찰되었다.

그림 5는 제작된 시편을 위상 배열 안테나용 위상 천이기로의 응용 가능성을 조사하기 위해 tunability 특성을 관찰하였으며, Tunability 특성은 인가 전압에 따른 유전상수의 변화율을 나타낸 것

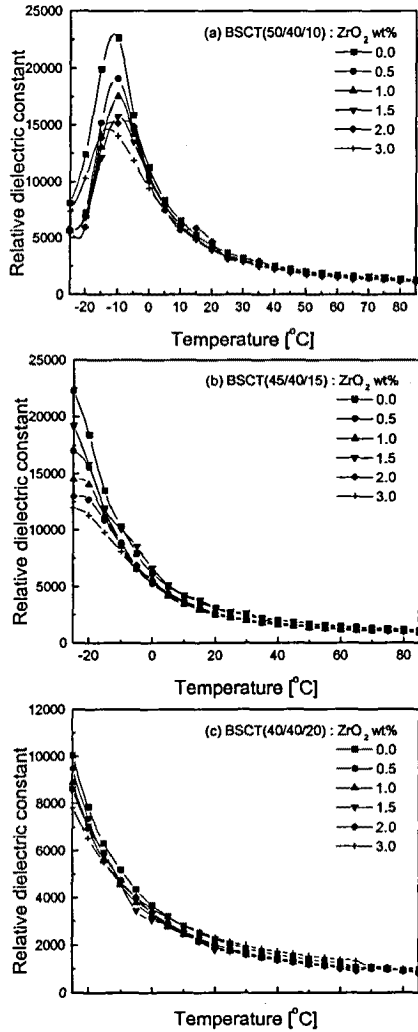


그림 3 BSCT(40/40/20) 시편의 ZrO_2 첨가량에 따른 비유전상수

Fig. 3 Relative dielectric constant of BSCT(40/40/20) specimens as a function of ZrO_2 doping content.

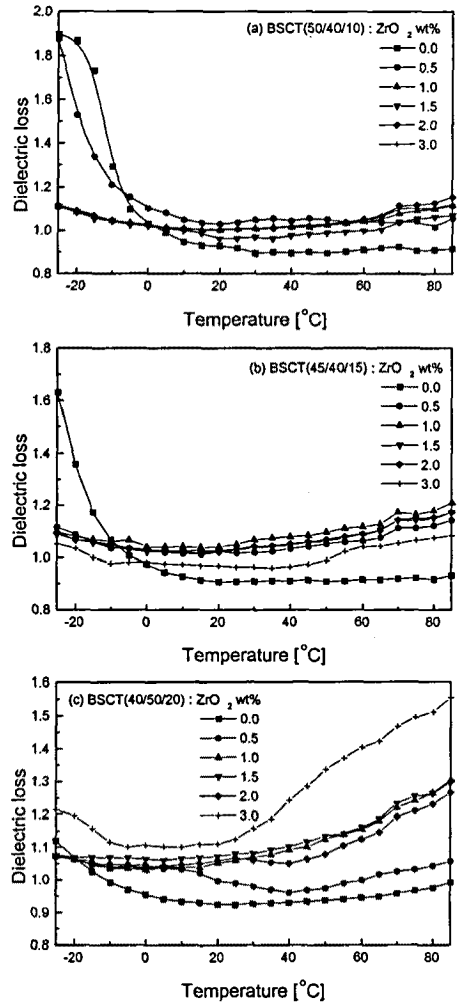


그림 4 BSCT(40/40/20) 시편의 ZrO_2 첨가량에 따른 유전손실

Fig. 4 Dielectric constant of BSCT(40/40/20) specimens as a function of ZrO_2 doping content.

이며, % $tunability = \{ \epsilon_r(0) - \epsilon_r(V_{app}) / \epsilon_r(0) \}$ 의 식을 이용하여 계산하였다. 여기서, $\epsilon_r(0)$ 는 DC 전압을 인가하지 않은 상태에서의 비유전상수, $\epsilon_r(V_{app})$ 는 0.4kV/cm의 전압을 인가한 상태에서의 비유전상수이다. 본 연구에서는 1KHz의 주파수에서 직류 전계 0.4kV/cm의 전계를 인가하였으며, $tunability$ 특성은 Ca의 조성비가 증가할수록 감소하였으며, ZrO_2 첨가량에 따라 증가한 후, 3wt%에서 포화되는 경향을 나타내었다. 일반적으로 강유전체 세라믹은 온도가 증가할수록 열 에너지에 의해 각 이온간의 결합력이 약화되며, 큐리온도에서는 이온간의 변위가 최대가 된다. 따라서 큐리온도가 0°C 부근으로 가장 높으며, 확산형 상전이 특성을 갖는 BSCT(50/40/40) 시편의 경우 우수한 $tunability$ 특성을 나타낸 것으로 사료된다.

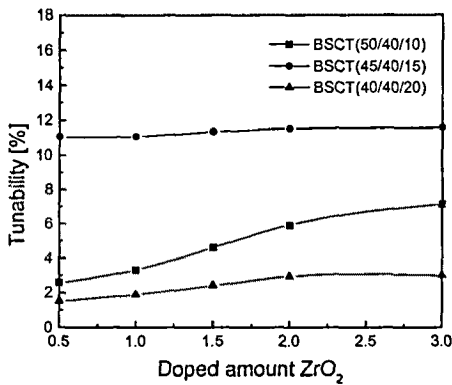


그림 5 BSCT(40/40/20) 시편의 ZrO_2 첨가량에 따른 $tunability$

Fig. 5 Tunability of BSCT(40/40/20) specimens as a function of ZrO_2 doping content.

4. 결론

본 연구에서는 $(Ba_{0.6-x}Sr_{0.4}Ca_x)TiO_3$ (BSCT, $x=0.10, 0.15, 0.20$) 세라믹스를 일반 소성법으로 제작한 후, 조성비와 ZrO_2 첨가량에 따른 유전적 특성을 고찰하였다. X-선 회절분석과 미세구조 관찰 결과, 모든 시편에서 미반응 물질 또는 이차상이 관찰되지 않았다. Ca의 조성비와 ZrO_2 첨가량이 증가함에 따라 상전이온도와 유전상수는 저온측으

로 이동하였다. 또한 전체적으로 ZrO_2 첨가된 시편의 경우 온도 변화에 따른 유전상수의 변화율이 감소한 것으로 관찰되었다. 인가전계에 따른 유전상수의 변화율을 나타내는 $tunability$ 특성을 Ca의 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향을, ZrO_2 의 첨가량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] T. Horikawa, N. Mikami, T. Makita and M. Nunoshita, "Dielectric properties of (Ba,Sr)TiO₃ thin films deposited by rf sputtering", Jpn. J. Appl. Phys., vol.32, pp.4126-4130, 1993.
- [2] S. S. Lim, M. S. Han, S. R. Ha, and S. G. Lee, "Dielectric and pyroelectric properties of (Ba,Sr,Ca)TiO₃ ceramics for uncooled infrared detectors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.39, No.8, pp.4835~4838, 2000.
- [3] L. Wu, Y. C. Chen, Y. P. Chou and S. Y. Chu, "Dielectric Properties of Al₂O₃-Doped Barium Strontium Titanate for Application in Phased Array Antennas", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.38, No.9, pp.5154~5161, 1999.