

위상 변위기용 BaTiO₃계 세라믹의 유전특성

Dielectric Properties of BaTiO₃ System Ceramics for Microwave Phased Shifter

이성갑*, 박상만*, 박인길**, 임성수***

(Sung-Gap Lee*, Sang-Man Park*, In-Gil Park**, Sung-Soo Lim***)

Abstract

(Ba_{0.6-x}Sr_{0.4}Ca_x)TiO₃ + ywt% MgO (x=0.10, 0.15, 0.20, y=0.0~3.0) ceramics were fabricated by the conventional solid-state reaction, and their structural and dielectric properties were investigated with variation of composition ratio and MgO doping content. A second phase, representative of MgO, appears in 3wt% MgO-doped BSCT specimens. Average grain sizes decreased with increasing amounts of MgO, and the BSCT(40/40/20) specimens doped with 3wt% MgO showed a value of 9.3μm. The Curie temperature and relative dielectric constant at room temperature were decreased with increasing MgO doping content and Ca composition ratio. The relative dielectric constant was non-linearly decreased as the field strength is increased. The tunability was increased with decreasing a Ca content and the BSCT(50/40/10) specimen doped with 1.0wt% MgO content showed the highest value of 6.4% at 5kV/cm.

Key Words : (Ba,Sr,Ca)TiO₃ ceramics, relative dielectric constant, dielectric loss, tunability

1. 서 론)

ABO₃ 페로브스카이트형 결정구조를 갖는 BaTiO₃ 세라믹은 소결조건의 변화와 불순물의 첨가에 의해 강유전 특성에서부터 반도체 특성에 이르기까지 다양한 전기적 특성을 나타내며, 이러한 특성을 이용하여 적층 세라믹 커패시터, PTC 써미스터, 압전 변환소자 등으로의 응용을 위한 많은 연구가 이루어져 왔다. 특히 우수하고 다양한 BaTiO₃ 세라믹의 전기적 특성을 사용 목적에 적합하도록 첨가물의 종류와 양 그리고 제조조건 등을 변화시키는 연구가 시도되고 있으며, 반도체 DRAM 소자의 유전체 재료[1], 상전이 온도 부근

에서 유전상수와 잔류분극의 급격히 변화하는 특성을 이용하여 고감도 비냉각 적외선 검출기로의 응용을 위한 연구[2]가 활발히 이루어지고 있다. 또한 최근에는 BaTiO₃계 세라믹의 DC 인가 전압에 따라 유전상수가 변화하는 특성을 이용하여 위상 배열 안테나의 위상 변위기로의 응용을 위한 연구가 국내외적으로 시도되고 있다.[3]

일반적으로 강유전체 세라믹을 위상 변위기로 응용하기 위해서는 마이크로파 영역에서 낮은 유전상수와 유전손실 그리고 높은 tunability의 특성이 요구된다. 그러나 대부분의 강유전성 세라믹은 높은 유전상수와 유전손실 특성을 가지고 있어 위상 배열 안테나로의 응용에는 제한되어 왔으며, 현재 이를 개선하기 위한 연구가 진행되고 있다.[4]

본 연구에서는 BaTiO₃ 세라믹의 전기적 특성이 온도변화에 따라 크게 의존하는 특성을 개선하기 위해 BaTiO₃ 세라믹의 Ba²⁺ 이온자리에 Sr²⁺과 Ca²⁺ 이온을 치환시킨 (Ba,Sr,Ca)TiO₃(BSCT) 세라

* : 서남대학교 전자전기공학부
(전북 남원시 광치동 720)

E-mail : lsgap@tiger.seonam.ac.kr

** : 신성대학 전자과

*** : (주)케이이씨 종합연구소

믹을 선택한 후, 시편의 유전특성을 향상시키기 위해 불순물로 MgO를 첨가하여 시편을 제작하였으며, 위상 배열 안테나의 위상 변환기로의 응용 가능성을 조사하기 위해 조성비와 MgO 첨가량에 따른 구조적, 유전적 특성을 조사하였다.

2. 실험

본 연구에서는 상온부근에서 유전손실 특성을 향상시키기 위해 0°C 이하에서 상전이 온도를 갖는 조성식 $(\text{Ba}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3 + y\text{wt}\% \text{MgO}$ ($x=0.10, 0.15, 0.20, y=0.0\sim 3.0$)을 선택한 후, 고순도의 BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , TiO_2 및 MgO 시료를 평량한 후, 일반 소성법으로 시편을 제작하였다. 먼저 평량된 각 시료를 아세톤을 분산매로 하여 지르코니아 볼로 24시간 혼합 분쇄하였으며, 혼합 분쇄된 시료를 충분히 건조시킨 후, 1100°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말에 3wt%의 PVA를 첨가한 후, 원통형 금형($\varphi 12\text{mm}$)에 넣고 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형한 후, 1450°C에서 2시간 동안 소결하였으며, 소결된 시편을 1mm의 두께로 연마한 후, 시편의 양면에 실크 스크린법으로 은전극을 부착하였다.

조성의 변화와 불순물의 첨가량에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위해 X-선 회절분석(Hitachi-1)을 하였으며, 전자 현미경(SEM Hitachi 470)을 이용하여 결정립의 형태, 기공의 분포 등 미세구조를 관찰하였다. 유전특성은 Impedance Material Analyser(HP 4294)를 이용하여 측정하였으며, tunability 특성은 $\% \text{tunability} = \{\epsilon_r(0) - \epsilon_r(V_{\text{appl}})\} / \epsilon_r(0)$ 의 관계식을 이용하여 계산하였다. 여기서, $\epsilon_r(0)$ 은 DC 전압을 인가하지 않은 상태에서의 비유전상수, $\epsilon_r(V_{\text{appl}})$ 은 DC 전압을 인가한 상태에서의 비유전상수이며, 최대 5kV/cm의 전계를 인가하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 BSCT(50/40/10) 시편의 MgO 첨가량에 따른 X-선 회절모양을 나타낸 것이다. MgO 첨가량이 0~2wt%인 경우에는 전형적인 다결정성의 페로브스카이트 구조의 X-선 회절모양을 나타내었다. 그러나 3wt% 첨가된 시편의 경우에는 과잉 첨가에 기인하여 $2\theta=28^\circ$ 부근에서 MgO의 피크가 관찰되었다.

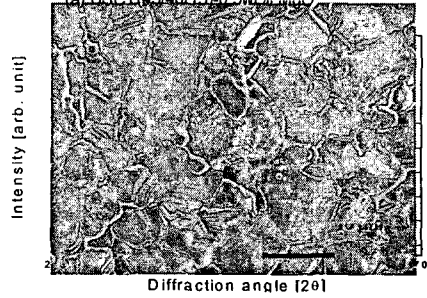


그림 1. BSCT 시편의 MgO 첨가량에 따른 X-선 회절모양.

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

그림 2는 BSCT(45/40/15) 시편의 MgO 첨가량에 따른 표면 미세구조를 나타낸 것이다. MgO의 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정립의 크기는 감소하는 경향을 나타내었으며, MgO가 첨가되지 않은 시편의 경우 약 11.3 μm 크기에서, 3wt% 첨가된 시편의 경우 9.3 μm 로 감소하였다. 이는 X-선

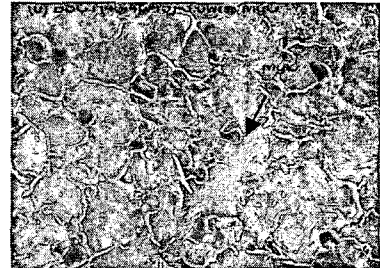


그림 2. BSCT(45/40/15) 시편의 MgO 첨가량에 미세구조.

Fig. 2. Microstructures of BSCT(45/40/15) specimens as a function of MgO doping content.

회절분석에서 고찰한 바와 같이 3wt% 첨가된 시편의 경우, 과잉 첨가에 의해 결정 입계층에 MgO상이 존재함에 따라 시편내 결정립의 성장을 억제하기 때문으로 사료된다.

그림 3은 BSCT 시편의 MgO 첨가량과 온도 변화에 따른 유전상수와 유전손실을 나타낸 것이며, 모든 조성의 시편에서 MgO의 첨가량이 증가함에 따라 유전상수와 상전이온도는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 구조적 특성에서 관찰한 바와 같이 MgO의 첨가량이 증가함에 따라 고유전상의 결

정립 크기의 감소와 이차상의 형성에 기인한 것으로 사료된다.

BSCT 시편의 Ca 조성이 증가할수록 상전이 온도가 감소하는 특성을 나타내었으며, 이는 Ca 조성비가 증가할수록 상전이 온도를 감소시키는 Sr의 조성비가 상대적으로 증가하였기 때문이다. 일반적으로 BaTiO₃ 세라믹의 Ba(1.35Å) 이온자리에 이온반경이 작은 Sr(1.13Å) 이온을 치환시키면 페로브스카이트 구조의 A-자리 원소와 산소와의 결합력은 증가하는 반면, Ti-O(Sr) 사이의 결합력은 Ti-O(Ba) 보다 감소하게 된다. 따라서 Ti 이온과 산소이온과의 결합력 감소에 따른 산소 8면체 구

조의 변형과 c/a축 비의 감소에 따라 상전이 온도는 감소하게 된다.[5] 유전손실은 MgO가 첨가된

시편에서 약간 증가하는 특성을 나타내었으며, 첨가량에 따른 의존성은 관찰되지 않았다.

그림 4는 BSCT 시편의 MgO 첨가량에 따른 tunability 특성을 나타낸 것이며, 1kHz에서 직류 5kV/cm의 전계를 인가하여 유전상수의 변화율로서 나타내었다. Tunability 특성은 Ca의 조성비가 증가할수록 감소하였으며, MgO 첨가량이 1.0wt% 첨가된 BSCT(50/40/10) 시편에서 6.4%의 가장 우

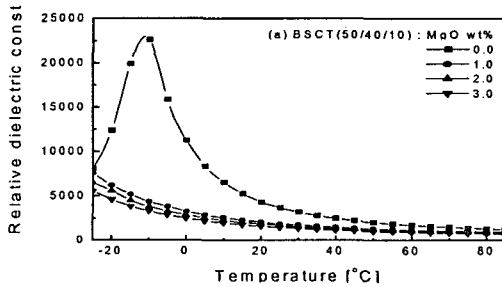


그림 3. BSCT 시편의 MgO 첨가량에 따른 유전상수 및 유전손실

Fig. 3. Relative dielectric constant and dielectric loss of BSCT specimens as a function of MgO doping contents.

수한 특성을 나타내었다. 일반적으로 강유전체 세라믹은 온도가 증가할수록 열 에너지에 의해 각 이온간의 결합력이 약화되며, 큐리온도 부근에서는 이온간의 변위가 최대가 된다. 따라서 본 연구에서 선택한 세 가지 조성 중에서 상전이 온도가 가장 높은 BSCT(50/40/10) 시편의 경우 실온부근에서 각 이온간의 결합력 약화에 기인하여 유전상수가 인가 전계의 영향을 크게 받기 때문에 높은 tunability 특성을 나타낸 것으로 사료된다.

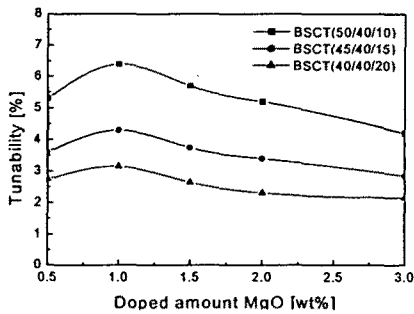


그림 4. BSCT시편의 MgO 첨가량에 따른 tunability 특성 (1kHz).

Fig. 4. Tunability of BSCT specimens with variation of MgO contents at 1kHz.

4. 결 론

본 연구에서는 MgO가 첨가된 (Ba,Sr,Ca)TiO₃ 시편을 일반 산화물 혼합법으로 제작하였으며, 위상 배열 안테나용 위상 변위기로의 응용 가능성을 조사하기 위해 조성의 변화와 MgO 첨가량에 따른 구조적, 유전적 특성을 조사하였다. X-선 회절 분석과 미세구조 관찰 결과, MgO의 첨가량이 2wt% 이하에서는 균질하고 치밀한 미세조직을 갖는 전형적인 페로브스카이트 구조의 다결정성 상을 나타내었으며, 3wt% 첨가된 시편의 경우 과잉 첨가에 의한 이차상이 관찰되었다. 결정립의 크기는 MgO의 첨가량이 증가할수록 감소하는 특성을 나타내었다. 큐리온도 및 비유전상수는 MgO의 첨가량과 Ca의 조성비가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 직류 전계가 증가함에 따라 비유전상수는 비선형적으로 감소하는 특성을 나타내었다. Tunability는 Ca 조성비가 감소함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, MgO가 1.0wt% 첨가된 BSCT(50/40/10) 시편에서 6.4%의 가장 우수한 특

성을 나타내었다.

감 사 의 글

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

【참고문헌】

- [1] P. Chen, H. Miki, Y. Shimamoto, Y. Matsui, M. Hiratani and Y. Fujisaki, "Effect of post-annealing temperatures and ambient atmosphere on the electrical properties of ultrathin (Ba,Sr)TiO₃ capacitors, *Jap. J. Appl. Phys.*, **37**, 5112-5117, 1998.
- [2] S.S. Lim, M.S. Han, S.R. Han and S.G. Lee, "Dielectric and pyroelectric properties of (Ba,Sr,Ca)TiO₃ ceramics for uncooled infrared detectors", *Jap. J. Appl. Phys.*, **39**, 4835-4838, 2000.
- [3] B. L. Rao, D. P. Patel and V. Krichevsky, "Voltage controlled ferroelectric lens phased arrays", *IEEE Trans. on Antennas and Propagat.*, **47**, 458-468, 1999.
- [4] L.C. Sengupta and S. Sengupta, "Novel ferroelectric materials for phased array antennas", *IEEE Trans. on Ultrason. Ferr.*, **44**, 792-292, 1997.
- [5] H. Ihrig, "The phase stability of BaTiO₃ as a function of doped 3d elements", *J. Phys. C: Solid State*, **11**, 819-827, 1978.