

기술해설 2 페로브스카이트 유전체 세라믹 재료의 발전과 물성

The Development and Physical Properties of Perovskite Dielectrics in Ceramic Material

이진\*, 홍경진\*\*  
(Jin Lee, Kyoung-Jin Hong)

Key Words(중요용어) : Perovskite(페로브스카이트), Ceramic material(세라믹 재료), Ferroelectrics(강유전체).

1. 서론

현재까지 강유전체로 사용되고 있는 물질은 페로브스카이트형 산화물 이외에 로셀염과 KDP등 약 200여종이 있으며 페로브스카이트 산화물이란 ABO<sub>3</sub>의 구조를 지니는 것으로서 BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, KTaO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>, NaNbO<sub>3</sub>등의 가유전체 화합물로 제작된 다음 세라믹 재료로 널리 이용되고 있다.

강유전체의 생성은 대부분 고체내의 상전이나 결정 격자의 불완전 배열에 의하여 일어나며 상전이 온도는 물질에 따라 1000℃부터 극저온 사이에 분포한다. 페로브스카이트형 산화물은 저온영역에서 자발분극이 발생하거나 압전성을 나타내기 때문에 상전이 온도인 큐리 온도와 그 부근에서 일반적인 강유전체 보다 훨씬 높은 유전율을 가지며, 단결정의 산화물이지만 비선형 광학 현상과 같은 특수한 경우를 제외하면 다결정의 특성과 효과를 나타내고, 화학적으로도 안정하며, 두개의 금속 이온을 다른 이온으로 치환하는 고용체 형성의 가능성도 보유하고 있어서 세라믹 재료로의 활용이 적합한 물질이다.

페로브스카이트형 강유전체의 활발한 연구는 제 2차 세계대전중 미국과 구 소련등에서 TiO<sub>2</sub> 고체 콘덴서를 개량하던중 Ba 이 첨가된 BaTiO<sub>3</sub>를 발견 하면서부터 시작되었고, 일본에서는 PbZr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>의 morphotropic phase boundary를 발견하면서 부터 이루어 졌으며, 그것이 지니는 특성 때문에 고체콘덴서, 초전형 적외선 센서, 초음파 발생과 검출기, 압전 점화기 및 표면파필터기 등 여러 방면에 실용화 되고 있다.

따라서, 본 보고에서는 지금까지 연구된 페로브스카이트형 강유전체 세라믹 재료의 물성을 소개하고 앞으로의 연구동향등에 관하여 서술하고자 한다.

2. 페로브스카이트형 결정 및 물질구조

페로브스카이트형·강유전체로 가장 널리 이용되고

있는 대표적 물질인 BaTiO<sub>3</sub>에 관하여 결정구조를 알아보고 기타 페로브스카이트형 유전체의 물성을 고찰해 보자. BaTiO<sub>3</sub>의 큐리점 온도 T<sub>c</sub>는 약 130℃이며 T<sub>c</sub>이하에서는 강유전체로 되고 [011] 방향으로 26×10<sup>-6</sup> [Coulomb/cm]의 자발분극이 발생한다. 페로브스카이트의 결정 구조는 중심에 4개의 이온이 위치하고 팔면체의 각 정점에 산소를 공유하는 삼차원의 구조를 가지며, 여기에서는 BaTiO<sub>3</sub>의 결정구조를 Fig. 1에 소개하고자 한다.

일반적으로 페로브스카이트 구조로 되려면 이온 3개의 구성 이온은 다음과 같은 관계를 갖는다.

일반적인 페로브스카이트 이온의 반경( r<sub>A</sub>, r<sub>B</sub>, r<sub>O</sub>)의 사이에는

$$r_A + r_O = t\sqrt{2} (r_B + r_O) \quad (t \approx 1) \quad (1)$$

의 관계가 성립하며, 여기서 t는 이온들의 접촉상태를 나타내는 寬容時間으로서 t=1일 경우 3종류의 이온이 서로 접촉하고 있는 상태가 된다.

페로브스카이트 구조의 강유전체 상전이와 구조상 결합에 의한 전이는 상전이 온도와 관용계수에 밀접한 영향을 가지며, 산소 팔면체가 서로 정점을 공유하는 것도 이러한 상전이 구조와 중요한 관계가 있다.

자발분극을 발생하는 이온의 메카니즘에 대하여 상대변위를 고찰해 보면 Fig. 1의 (a)처럼 TI<sup>+</sup>와 산소

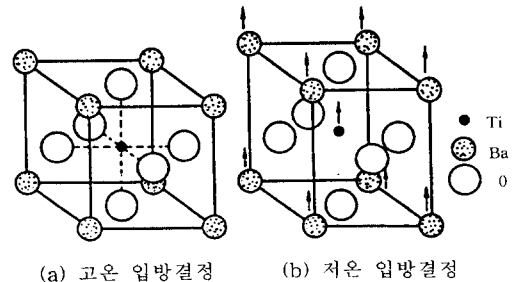


Fig. 1 BaTiO<sub>3</sub>의 결정구조

팔면체가 반대 방향으로 자발변위를 일으키고 있다. 유전율  $\epsilon = \epsilon_{\infty} (T - T_c)^{-1}$ 의 큐리-와이스 법칙에 의해

서  $T_c$  쪽으로 증가하고 최대값은  $10^4$ 으로 된다. 이러한 성질로 일어나는 유전현상은 열역학적 에너지로 해석할 수 다.

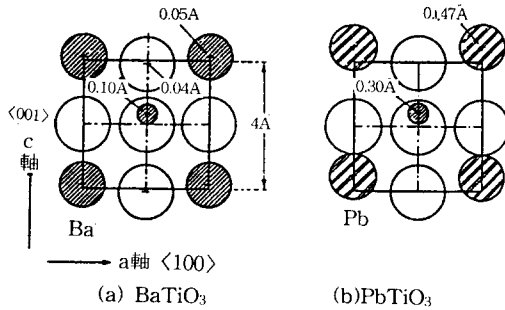


Fig. 2 BaTiO<sub>3</sub>와 PbTiO<sub>3</sub>의 강유전적 정방상

물질의 자유에너지는 분극과 관련이 있으며 분극의 제곱에 대한 계수가 온도 변화에 비례하면서 변화하고, 온도의 변화에 대하여 자발분극이 일어나지 않는다고 가정하면 자발분극의 발생과 유전률의 관계를 알 수 있다.

자발격자 변형, 복굴절, 압전성과 비선형 광학성 발생 등 기타 현상은 자유에너지와 탄성에너지의 상호 작용에 의해 자발분극이 발생한 효과로서 설명 된다. 2개의 금속 이온중에서는 산소팔면체의 상호 작용이 강유전적 발생에 대해 중대한 영향을 미치며, 12면체 구조를 갖는 PbTiO<sub>3</sub> 이온을 제외하면 비교적 작은 역할을 하고 있다고 생각 할 수 있다. 여기서 BaTiO<sub>3</sub>의 Ba와 같은 알칼리 토사 금속 이온으로서 A부분을 점유하고 있는 SrTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>를 보면 각각의 Ba, Sr, Ca의 이온반경은 1.60, 1.44, 1.35Å이고 관용계수  $t$ 는 1.550, 0.999, 0.967이다. SrTiO<sub>3</sub>는 두개의 다른 상 전이가 공존하고 있는데, 이는 본질적으로 BaTiO<sub>3</sub>와 같은 구조로서 강유전성 상전이를 나타내지만 실제로는 각각의 이온 반경이 차이가 있기 때문에 서로가 조금 다르다.

상유전상에서 자유에너지는 온도 변화에 영향을 받으며, 큐리온도는 35K로 되지만 포논의 양자효과 때문에 큐리점 온도의 이상인 상태가 되면 온도에 관계 되지 않는다.

### 3. 유전율의 입경 및 후막 의존성과 표면층의 존재

BaTiO<sub>3</sub> 세라믹의 유전체의 비유전율은 입자반경에 의해 변화되며 입자반경이 5~10 $\mu$ m 이하에서는 입자반경이 감소에 따라 유전율이 증가하고 입자반경이 1~0.4 $\mu$ m에서는 비유전율이 최대로 된다. 그러나 입경이 더욱 더 작아지면 유전율은 급속히 감소하게 된다.

Fig. 3은 井川博行의 실험 결과로서 큐리온도( $T_c$ ) 이하에서는 입경이 강유전성을 나타내는 유전율과 밀접한 관계가 있으며 큐리점 이상에서는 유전율이 입자반경에 별로 의존하지 않기 때문에 곡선의 전부가 일치하고 있다.

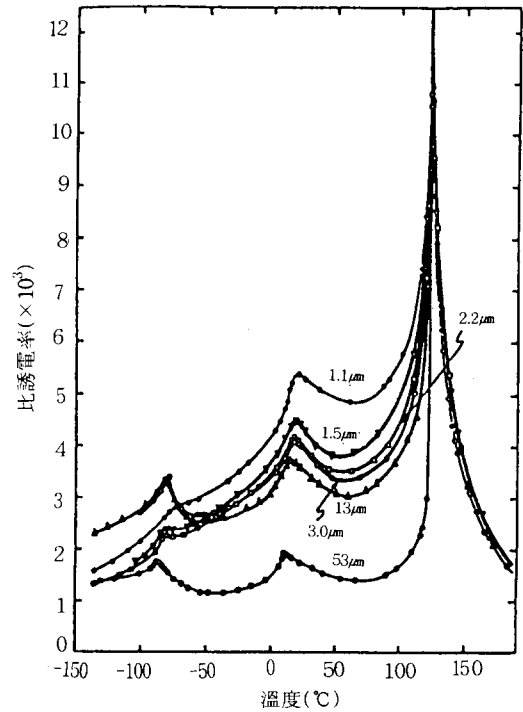


Fig. 3 BaTiO<sub>3</sub>의 유전율과 입자크기에 따른 온도 의존

강유전체의 도메인(domain)구조를 생각해보면 90 $^{\circ}$ C의 도메인이 유전율의 증가에 관여하고 있다고 보고 되고 있다.

도메인 구조는 거대한 단일 쌍극자의 에너지적 불안정을 완화시키고 또한 탄성 에너지와도 관계가 있으며, 도메인의 존재는 계면 에너지를 증가시켜서 입경과 관계가 있게 된다.

90 $^{\circ}$ C도메인의 구조를 관찰한 Arlt와 Tanaka는 도메인의 최소 간격을 각각 70nmk, 10nm 등으로 보고하고 있다. 이것은 도메인의 구조와 계면에서의 쌍극자의 움직임에 따라 유전율이 변화한다는 개념으로 이해할 수 있지만 Fig. 3에서는 도메인과의 관계가 나타나 있지 않다.

반강유전체인 PLZT는 입경이 감소함에 따라 유전율도 감소하며 입경이 1nm 부터 1.7nm까지는 유전율이 증가하고 그 후 부터는 유전율이 감소한다고 보고 되고 있다.

유전율과 분극 반전의 시간이 측정 시료의 두께에

의존한다고 보고되고 있지만 대부분은 자유전율이 나타나는 표면층을 말하고 있다. Shaikh는 BaTiO<sub>3</sub> 입자의 표면이 자유전율의 막으로 둘러싸인 모델로서 유전율과 입경의 관계를 관찰하고 입경이 300 nm일 때 피막의 두께를 9nm로 산출하였다.

Bursill은 BaTiO<sub>3</sub>의 단결정을 분쇄한 후 고분해 전자현미경으로 관찰한 결과, BaTiO<sub>3</sub>의 표면이 고상반응으로 BaO와 TiO가 거의 균일한 1.2~1.5nm의 비정질층으로 피복되어 있는 것을 발견하였다.

Chodelka는 표면에 수분이 존재하면 Ba<sup>2+</sup> 이온이 쉽게 녹아서 BaTiO<sub>3</sub>의 표면이 변질되는 것을 발표했다.

Mckinstry는 단결정 편광법을 이용하여 입자의 표면을 관찰한 결과, BaTiO<sub>3</sub>에 피복된 0.05μm의 입자를 연마했을 때 표면에는 굴절율이 낮은 14~20nm의 표면층이 잔유한다고 보고하였다. 이러한 표면층의 생성은 주로 기계적 응력에 기인하고 화학적 작용도 일부 기여하고 있다. 강유전체의 표면에는 굴절율이 작은 표면층이 존재하며 일반적으로 표면층의 두께는 BaTiO<sub>3</sub>가 10nm이며, PbTiO<sub>3</sub>에서는 편광해석법이 한계가 있어서 표면층의 측정이 어렵다.

Lines는 유전율을 측정할 때 자발분극이 발생하여 전하의 포텐셜이 양단에 다르게 나타나기 때문에 시료의 양면에 전극을 부착시킨 다음 유전율을 측정하였다.

이것은 강유전체의 포텐셜이 비대칭인 곳에 전극을 부착하므로 전하의 비대칭적인 이동이 일어나기 쉽다는 것을 의미한다. 유전체 자신 또는 그의 표면이 반도체성이면 전하가 내부까지 침입하기 때문에 이상층이 두껍게 된다. 이것은 막이 얇은 경우 현저하게 나타나며, 또한 전자밀도에도 관계가 있기 때문에 전극의 제질도 중요하게 된다. BaTiO<sub>3</sub>는 화학적, 물리적으로 침투되기 쉽기 때문에 표면에 비정질을 형성하기 쉽다. 그러나 고온에서 소결된 세라믹 입자의 전표면이 10nm의 자유전율의 이상으로 피복되었다고 생각하면 안된다.

#### 4. 상전이 이론

상전이는 유전체의 결정격자가 온도 및 진계등 외부요인에 의하여 변하는 것으로 1950년 J.C. Slater가 BaTiO<sub>3</sub>에 대한 상전이 이론을 제기하였다. Slater는 구성이온이 각각 부격자를 형성한다고 생각하지 않고 부격자간의 로렌스인자가 서로 다르다는 것에 주목하였으며, 특히 Ti 부격자와 O<sub>2</sub> 부격자간의 인자가 강유전율의 발생 현상에 기여한다는 것을 발표했다. 이것은 관용계수가 크면 산소팔면체 중에서 Ti<sup>4+</sup>가 변위하기 쉬워서 큐리온도 T<sub>c</sub>를 높은쪽으로 이동시키는

것으로 Fig. 4의 자발이온 변위의 패턴으로 설명할 수 있다.

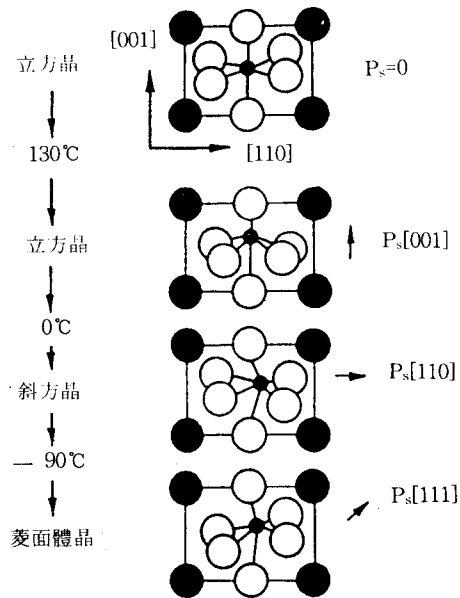


Fig. 4 BaTiO<sub>3</sub> 3종류의 강유전적 상전이에서 결정 변화

Fig. 4는 강유전적 상전이에서 결정변화를 나타낸 것이다. 1960년 부터 Soft Phonon Mode형 이론이 발표되면서 결정을 구성하고 있는 원자의 상대변위는 Fig. 4의 3가지 격자진동의 Mode로 합성되는 형태로 해석되고 있다.

W. Cochran은 이온 결정이 오래전부터 Lyddane-Sachs -Teller관계가

$$\frac{\epsilon(\omega=0)}{\epsilon(\omega \rightarrow \infty)} = \Pi \frac{\epsilon_{L0}^2(K=0)}{\omega_{ro}^2(k=0)} \quad (2)$$

성립하는 것을 주목하였으며, 변위형 강유전성의 본질은 ω<sub>ro</sub>(파수 k=0에서 일어나는 적외활성, 횡파광학 포논의 주파수)가 영에 가까우면 E(0)가 증대하게 되는 것을 발견하였다. T<sub>c</sub>이하에서는 한개의 광학 또는 주파수 ω<sub>ro</sub>가 (T-T<sub>c</sub>)<sup>1/2</sup>에 비례해서 T는 T<sub>c</sub>로 작게 된다. 식 (2)에서 저온영역 일때 ω<sub>ro</sub><sup>2</sup>은 부로되고 소프트화한 포논의 모드패턴이 자발이온 변위로 되어 상전이가 일어나는 것을 의미한다.

페로브스카이트 구조에 일어나는 (k=0) 적외활성 분광모드는 Fig. 5의 3종류이다.

페로브스카이트 구조해석에서 BaTiO<sub>3</sub>, kTaO<sub>3</sub>는 Slater의 모드에서 소프트화 하지 않는다고 발표되었다.

각종 물질에 대해 소프트 포논 모드의 주파수가 온

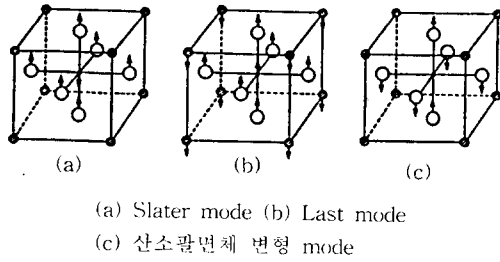


Fig. 5 페로브스카이트 구조의 격자진동

도변화에 따라 다르게 나타나는 것을 라만 광산란이나 중성자 비탄성 산란등을 사용하여 고찰 되었다.  $PbTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $KTa$  등은 유전율이 온도변화에 의해서  $\epsilon_{00}$ 가 소프트화 된다고 증명되었으나  $BaTiO_3$ 나  $KNbO_3$ 등에는 소프트 모드의 감쇠정수가 대단히 크게 관망되었다.

$PbTiO_3$ 에 일어나는 강유전체 소프트 모드는 Slater 모드 뿐만 아니라 Slater모드와 Last모드의 합성 모드로 구성되어 있다고 보고 되었는데 이것은  $PbTiO_3$ 의 강유전성이 Slater이론을 나타내는 메카니즘 뿐만 아니라 12면체 위치의  $Pb^{2+}$ 가 소프트화에 적극적인 역할을 하는 것을 의미한다. 즉,  $Pb^{2+}$ 가  $Ba^{2+}$ 등과 다른 외곽전자 구조에 의해서 근접한 산소 이온과의 공유결합성이라는 것을 의미한다.  $PbZrO_3$  저온상 구조는  $k=0$ 인 복수의 표준 모드 패턴이 합성되면서 이루어진다.

또한  $Pb(Zr,Ti)O_3$ 의 Morphotropic phase boundary에 의해서 Zr/Ti비의 조성변화로 소프트화 한다는 보고도 있다. 포논이 소프트화 하는 것은 격자 정수인 바네 정수가 기여하고 있다는 것을 시사하고 있다. 강유전체의 경우에는 바네 정수가 정일 때 단거리의 반발력과 부일 때 쌍극자 상호작용의 인력이 작용하는 장거리의 관계가 성립되고 있다고 보고하고 있다. 일반적으로 강유전성의 상전이 온도를 외부 압력 효과와 관련시켜 조사하면 큐리온도  $T_c$ 가  $dT_c/dP < 0$ 이고 구조상전이의  $T_B$ 는  $T_B dp > 0$ 으로 된다. 전자와 후자의 경우에는 장거리힘과 단거리힘이 포함되어 있다.

이러한 상전이는 페로브스카이트 구조의 결정에서 많이 나타나고 있으며, 페로브스카이트형 구조이지만 실체는 고전적인 입방상 페로브스카이트형 구조를 갖는  $CaTiO_3$ 도 장거리힘과 단거리힘이 존재하는 구조이다.

$SrTiO_3$ 는 1260°C에서 구조 상전이가 일어나고 강유전 상전이는 어떤 온도에서도 일어나지 않는다.  $BaTiO_3$ - $SrTiO_3$ - $CaTiO_3$ 의 특수결정 시리즈 중에서 상전이 온도를 고찰하면 12면체 위치의 이온이 작게 되는데 이는 관용계수  $t$ 가 작다는 것을 의미하며, 이로 인하여 강유전 상전이온도는 저하하고 구조 상전

이 온도는 증가한다. 특수결정중  $SrTiO_3$ 는 서로 반대의 위치를 갖는 2종류의 이온에 의해서 상전이 온도가 2개 나타난다.

Fig. 6은 유전이상을 하지 않고 결정구조가 입방상으로 부터 정방정으로 상전이 하여 상전이 온도가  $T_b \sim 105k$ 로 되는  $T_b$  상전이의 구조이다. Fig. 6에서 결정중의 산소 팔면체가 [001]을 회전축으로 하여 서로 다른 회전 변위를 하므로 유전이상을 나타내지 않고 상전이를 일으키고 있다.

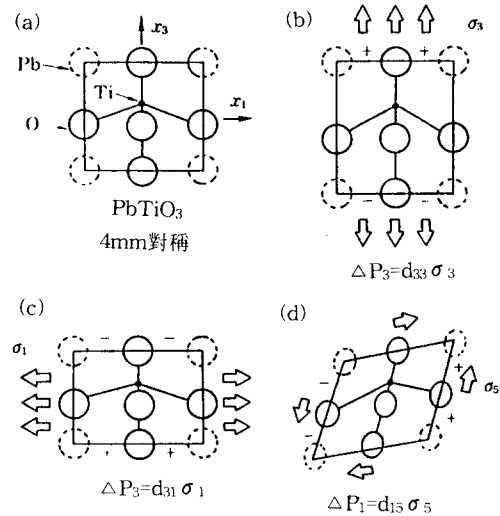


Fig. 6  $PbTiO_3$ 의 분극발생

(a)는 정방정계의  $PbTiO_3$ 가 단위 격자의 중심인 티탄 이온이 비대칭구조를 갖는 것이며 (b)는  $x_3$ 방향으로 평행한 장력이 가해져서  $Ti^{4+}$ 이온이 중심에서 더욱 기울어져  $x_3$  방향으로 정의 분극인  $P_3$ 를 형성한다. (c)는 응력이  $x_1$ 방향으로 작용하여 단위 쌍극자 모멘트는 감소하고 부의 분극이 생긴다. (d)는  $x_2$ 축 방향의 기울어진 응력에 대해서 쌍극자 모멘트가 경사가 이루게 되면서  $x_1$ 방향으로 분극  $P_1$ 을 형성한다.

$PbTiO_3$ 는 12면체 위치에  $Ba^{2+}$ 보다도 이온 반경이 작은  $Pb^{2+}$ 를 점유하고 있어서 유전이상은 변하지 않고  $BaTiO_3$ 에 비해 강력한 유전성을 나타낸다.  $PbTiO_3$ 의 큐리온도와 자발분극은 각각  $T_c \sim 490^\circ C$ 와  $P_s \sim 60-70 [\mu C/cm^2]$ 이다.

일본에서는  $PbZrO_3$ 가 230°C에서 반강유전성 상전이를 한다고 발표하였다. 반강유전성 상전이와 일반 구조상전이의 의미를 정확히 정의하는 것은 약간 미묘한 문제로 되고 있다. 이는 외부전장을 가해서 유전상 강제전이를 일으킬 수도 있고 Ti를 Zr로 치환해도 강유전상을 표현할 수 있기 때문에  $PbTiO_3$ 나  $Pb(Ti,Zr)O_3$ 계의 세라믹스가 실용상 중요하게 되는 것이

잘 알려져 있다.

알카리 금속 이온이 12면체 위치를 점유하는 물질인  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ 에 대해서 알아보자.  $\text{KNbO}_3$ 는 여러면에서  $\text{BaTiO}_3$ 와 비슷한 강유전성 특성을 갖는데  $T_c \sim 148^\circ\text{C}$ 에서 입방정으로부터 정방형으로 되어 상유전에서 강유전으로 상전이를 일으킨다. 또한 자발분극은 각각 정방정, 사방정 및 능면상의 [100]-[110]-[111]이 되어 강유전성 특성을 나타내며 상전이가 저온측에서 일어나고 있다. 그러나  $\text{PbTiO}_3$ 에서는 이와같은 현상은 일어나지 않는다.

$\text{KTaO}_3$ 와  $\text{SrTiO}_3$ 는  $T_c \sim 13\text{K}$ 에서 상유전성을 하지만  $\text{SrTiO}_3$ 는 구조상 상전이를 발생하지 않기 때문에 산화물 결정중에서 저온영역까지 압방상 페로브스카이트를 유지하고 있다.

### 5. 페로브스카이트 유전체의 종류 및 응용

페로브스카이트는 조성식이  $\text{ABO}_2$ 로 표현되고 A부분의 이온과 산소 이온이 면심에 조밀하게 충전되어 산소 팔면체의 중심에 B부분의 이온이 위치하는 것이다. A와 B의 이온의 조합에 있어서 1가 5가, 2가 4가, 3가 3가등이 있지만 유전체로서 가장 잘 이용되고 있는 것은 2가 4가의 조합이다. 이것은 다음과 같은 종류로서 구분할 수 있다.

(가) 단순 페로브스카이트 : A, B부분이 각 1종의 원소로 부터 구성되며 대표적인 페로브스카이트 물질은 티탄산 염이나 지르콘산으로서 콘덴서나 압전재료로서 널리 이용되고 있다. 특히 고온 보상용 콘덴서의 재료는 용량의 온도 계수가 작고 손실이 작은 것으로 마이크로파용 재료등과 공통점이 많은 재료이고, 최초로 공진기의 응용에 사용되고 있다.

(나) B부분 복합 페로브스카이트 : B부분이 정비의 2종류 이상의 원소로 이루어진다. 복합 페로브스카이트 구조에서는 다른 이온가로 조성되기 때문에 다양한 조성이 페로브스카이트로 된다. A부분이 2가일 때 B부분 페로브스카이트의 평균 이온가는 4가 이어야 하므로  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 가 높은 Q값을 갖는다고 보고되고 있다.

(다) A부분 복합페로브스카이트 : A부분이 정비의 2종류 이상의 원소로 구성되어 진다. A부분을 복합화시키는 것으로 알카리 금속 이온과 란탄 이온을 조합하여 평균 2가의 이온을 사용하고 있다. 알카리 금속이 Li일 때 유전율이 50~90정도이다.

(라) Pb계 페로브스카이트 : A부분에 Pb를 함유한 조성물로 보통 Pb계 재료는 단순 페로브스카이트와 B부분 복합 페로브스카이트에 포함되는 재료이지만 실용 재료에서는 특성 개선을 위하여 각각의 고용체

로서 이용되고 있는 경우가 많다.

#### ㉠ PLZT계 세라믹 재료

내부전극은 Ag 70% 파라티움 30%의 합금을 사용할 수 있고 EIA규격에서 X7R특성 (용량변화율 +15% 이내, -55~ +125)을 만족하는 재료가 G.Maher에 의해 개발되었다. PLZT재료는 란탄 치환 지르콘 티탄산염 (PLZT)계로서 주성분은  $\text{Pb/La/Zr/Ti}=88/12/70/30$  이고 이것에 미량의 은을 첨가한 것이다. 이 재료의 소결온도는  $1100^\circ\text{C}$  이하이고 내부 전극은 Ag/Pd=70/30의 합금으로 사용이 가능하다.

#### ㉡ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ 계 세라믹 재료

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ 계 세라믹 재료 N.N.Kraimiki와 A.I. Zasiavskii등에 의해서 연구되었으며 일부를  $\text{SrTiO}_3$ 로 치환하여 EIA규격인 Z5U의 특성을 갖는 적층콘덴서를 연구하고 있다.

#### ㉢ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ 계 세라믹 재료

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ 계 세라믹 재료는 미쯔비 연구발표를 통하여  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ 를 제 3성분으로 첨가하는 것에 의해서 온도 특성이 개선되는 것이 알려졌다.

위의 (가), (나), (다)의 구조는 유전율이 대부분 40이며, 고유전율이 요구되는 재료의 응용으로는  $\text{BaO-Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 계가 이용되었으며, 현재 Pb계 페로브스카이트의 A부분을 Ca로 치환하여 높은 유전율과 작은 완화시간을 얻었다. 이것은 일정이상의 Ca를 치환하여 높은 Q값과 낮은 유전완화 시간을 얻는다. Pb계 페로브스카이트 중에서는 강유전체와 반강유전체가 있다. Pb계 페로브스카이트의 화합물에 Ca를 치환하면 상전이 점이 저하한다. 이는 Q값의 상승과 유전율의 저하가 대응되고 있고 완화시간은 정에서 부로 변화하고 Ca의 치환에 의해 완화시간이 0으로 되는 것도 있다.

## 7. 고 찰

현재 강유전체의 연구개발은 소형화 및 경제적 측면에서 이루어지고 있으며 소형화의 패턴으로 적층형 유전체에 비상한 관심을 보이고 있다.

유전체의 높은 유전율 및 전극과 세라믹 계면에서의 전기전도도에 관하여 많은 연구가 진행되고 있으며, 특히 세라믹 계면과 콘택가 되는 적층형의 경우는 내부전극의 동시소결 및 LOW COST화가 문제로 되고 있다.

이러한 세라믹의 특성으로 압전성을 이용한 액츄에타로와 각종의 미소 변위 소자 및 초음파 모타를 만들고 있으며 비선형 광학성을 이용한 광 일렉트로닉스에도 이용이 연구되고 있다. 또한 IC, LSI, VLSI등

능동소자의 발달과 더불어 전자회로의 소형화, 고집적, 고성능화에 대한 시장의 요구가 더해지고 있다. 최근에는 박막화 COST DOWN의 실현화를 위해서 전자재료는 표면 장착화가 주류가 되며 전자부품의 칩화가 진행되고 있다. 소형화와 더불어 적층세라믹 콘덴서는 내부전극과 세라믹 유전체를 동시에 소결에 의해서 만들고 있으며, 내부전극으로서는 백금, 플라티늄등의 귀금속이 사용되고 있다. 적층콘덴서는 COST DOWN이 곤란하게 되어 Pb를 함유한 복합 페로브스카이트 재료가 실용화 되고 있다. 1000℃이하에서 소결 가능한 저온 소결 재료는 유전율이 크고 온-파라티움을 사용할 수 있기 때문에 COST DOWN과 소형화가 가능하게 된다. 장래의 반도체 LSI에 DRAM을 위한 커패시터로 고유전체서의 유전체 박막의 개발도 중요하다.

### 참 고 문 헌

1. 代律賀 望, “噴霧熱分解法による BaTiO<sub>3</sub>系 微粉末의 合成と その燒結性に及ぼす Ba/Ti比 CuO 添加의 效果”, 日本セラミックス協會學術論文誌, 98[8], 1990, pp.794-800.
2. 藤川 信儀, “貴金屬電極積層 세라믹스 콘덴서”, エレクトロニクスセラミクス, 1987, pp.43-48.
3. 安倍 一允, “低溫燒結性 チタン酸バリウム”, エレクトロニクスセラミクス, 1987, pp.54-59.
4. 荒井 康夫, “セラミックス材料化學”, 大日本圖書, 1989.
5. 吉村 昇, “積層セラミックス 콘덴서 電氣傳導”, 電氣學會論文誌A, 1991, pp.111-A.
6. SUMITA, “Microstructure and Microwave Characteristics of Ba(Mg, Co)1/3Nb2/3O3 Based Dielectrics”, 日Ceramic協會學術論文誌, 1991, pp. 649-653.
7. HASEGAWA, “Solubility of Lanthanum Oxide in Barium Titanate”, 日本Ceramic協會 學術論文誌, 1991, pp.7198-719.
8. EMOTO, “Sintering and Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub>-Ni Composite Ceramics”, Journal of the Ceramic Society of Japan 100[4]. 1992, pp. 555-559.
9. IKEDA, “Preparation of Monodispersed BaTiO<sub>3</sub> Powers by Hydrolysis of Ba/Ti Bimetallic Alkoxide”, Journal of the Ceramic Society of Japan 100[5]. 1992, pp.680-684.
10. UCHINO, “Changes in the Crystal Structure of RF-Magnetron Sputtered BaTiO<sub>3</sub> Thin Films”, Journals of the Ceramic Society of Japan 100[9]. 1992, pp. 1091-1093.
11. 山本清貴, “Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>お擴散した BaTiO<sub>3</sub>BL 콘덴서의 粒界構造”, Journal of the Ceramic Society of Japan 100[10]. 1992, pp.1266-1270.
12. 原田 拓, “積層セラミックチップコンデンサ”, エレクトロニクスセラミクス 103 號, 1990, pp. 52-56.
13. 小山富久, “積層セラミックコンデンサ”, エレクトロニクスセラミクス 103號, 1990, pp.57-61.
14. 内海和明, “低溫燒結積層セラミックコンデンサ 技術動向”, エレクトロニクスセラミクス, 1987年7月號, pp.5-9.
15. 小笠原 正, “低溫燒結積層セラミックコンデンサ”, エレクトロニクスセラミクス, 1987年 7號, pp. 10-16.
16. 加藤 純一, “低溫燒結積層セラミックコンデンサと誘電體の耐還元性”, エレクトロニクスセラミクス, 1987年 7月號, pp.17-21.
17. 山下 洋八, “積層セラミックコンデンサ用鉛系誘電體材料”, エレクトロニクスセラミクス 1987年號, pp. 22-26.
18. 角田 修一, “Ni電極大容量セラミック積層コンデンサ”, エレクトロニクスセラミクス, 1987年號, pp.33-36.
19. 藤川 信儀, “貴金屬電極積層セラミックコンデンサ”, エレクトロニクスセラミクス, 1987年 7月號, pp. 43-48.
20. 小笠原 正, “チタン酸ストロンチウムベースの高誘電率セラミックコンデンサ”, エレクトロニクスセラミクス, 1987年 7月號, pp. 9-15.
21. 青木 昌史, “水熱法チタン酸バリウム”, エレクトロニクスセラミクス, 1991年104號, pp.9-15.
22. 福田 晃一, “BaO-TiO<sub>2</sub>-希土類酸化物系 세라믹스의 마이크로波誘電”, DEI-92-34 pp.27-32.
23. 景山 恵介, “ペロ브스카이트型 세라믹스의 마이크로波誘電特性”, DEI-92-33, pp.17-25.
24. 安倍 一允, “低溫燒結性チタン酸バリウム”, エレクトロニクスセラミクス, 1987 年 7月號, pp. 54-59.
25. 野中 一洋, “噴霧熱分解法による BaTiO<sub>3</sub>系 微粉末의 合成と その燒結性に 及ぼす Ba/Ti 比と CuO添加의 效果”, 日本セラミックス協會 學術論文 98[8], 1990, pp.794-800.
26. KISHIMOTO, “Analogy between Mechanical and Dielectric Strength Distribution in BaTiO<sub>3</sub> Thick Films Prepared under the Different Processing Conditions”, 日本セラミックス協會學術論文誌 96[9]. 1988, pp.954-957.
27. TOCHI, “Far Infrared Reflection and Raman Spectra of Complex Perovskite-Type Compo-

unds Ba(Mn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2(1-x)/3</sub>Nb<sub>2x/3</sub>)O<sub>3</sub>”, 日本セラミクス協會 學術論文誌 97[8]. 1989 pp.875-878.

28. 大西正, “微粒子チタン酸バリウムの HIP焼結”, 日本セラミクス協會 學術論文誌 97[4]. 1989. pp. 473-477.

29. TANAKA, “Submicron Grinding of Ba TiO<sub>3</sub> by Vibration Ball Mill”, 窯業協會誌 95[6]. 1987. pp. 17-20.

저자소개



이진

1955년 10월 3일생. 1974년 3월 전남대학교 공대 전기공학과 입학. 1982년 2월 동 대학교 졸업(공학사). 1984년 2월 동 대학원 졸업(석사). 1989년 8월 동 대학원 졸업(공학박). 1994년 현재 목포대학교 전기공학과 조교수.



홍경진

1967년 1월15일생. 1989년 전남대 전기공학과 졸업(공학사). 1991년 전남대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1992년 10월-93년 3월 일본 秋田大學 교환연구생. 1994년 현재 전남대 대학원 전기공학과 박사과정.

※ 3월호의 기술해설 분야는 반도체 분야로 제목과 저자는 다음과 같으니 많은 참조를 바랍니다.

제 목	저 자	소 속
최근 DRAM의 세계적 기술동향	박종우	삼성전자 반도체부문 이사
비휘발성 E <sup>2</sup> PROM의 현황 및 전망	서광열	광운대학교 전자재료공학과 교수