

위상배열 안테나용 Al_2O_3 가 첨가된 $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})\text{TiO}_3$ 세라믹의 유전적 특성

論 文

50C-11-3

Dielectric Properties of Al_2O_3 -Doped $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})\text{TiO}_3$ Ceramics for Phased Array Antenna

李 成 甲* · 李 永 熙**

(Sung-Gap Lee · Young-Hie Lee)

Abstract - $(\text{Ba}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3 + y\text{Al}_2\text{O}_3$ wt% ($x=0.10, 0.15, 0.20, y=0\sim 3.0$) ceramics were fabricated by the mixed-oxide method, and their structural and dielectric properties were investigated with variation of composition ratio and Al_2O_3 doping content. As results of the X-ray diffraction and microstructure analysis, all BSCT specimens showed dense and homogeneous structure without presence of the second phase. The sintered density was decreased with an increase of Al_2O_3 doping content. The Curie temperature and relative dielectric constant at room temperature were decreased with increasing Al_2O_3 doping content. The dielectric loss is minimum at BSCT doped with 1.5wt% Al_2O_3 content. The tunability was decreased with increasing an Ca content and the BSCT(50/40/10) specimen doped with 2.0wt% Al_2O_3 content showed the maximum value of 4.2%.

Key Words : barium strontium calcium titanate ceramics, dielectric constant, dielectric loss, tunability

1. 서 론

최근 정보통신 기술의 발전에 따라 통신 시스템이 유선에서 무선으로 이동하고 있으며, 특히 정보통신량의 증대와 광역 통신시스템의 발전에 따라 원거리 및 국가간의 정보, 통신교류에 있어 인공위성을 이용한 무선통신의 비중이 급격히 증가하고 있다. 인공위성을 이용한 방송용 무선통신 또는 인공위성 추적, 위성과의 통신 송수신 등의 목적에 이용되는 전방향성의 고정용 위성통신 안테나로는 일반적으로 위상배열 안테나를 사용한다[1]. 위상배열 안테나는 radio 빔을 만들기 위해 위상신호를 방출하는 많은 소자로 구성되어 있으며, 각각 위상 변위기의 상대적 위상을 조정함으로써 radio 신호를 제어한다. 현재 사용되는 위상배열 안테나는 강자성체인 페라이트와 PIN 다이오드를 위상변위 소자로 이용하여 제작하고 있다. 그러나, 페라이트를 이용한 위상배열 안테나는 우수한 위상과 진폭 제어의 장점과 함께, 복잡한 회로와 대 소비전력 그리고 가격이 대단히 비싸고, 거대하며 무거운 단점을 가지고 있으며, PIN 다이오드를 이용하는 경우에는 1-2 GHz 이상의 RF와 초고주파 영역에서 전자/정공의 충돌에 의해 접합 노이즈가 급격히 증가하는 단점을 가지고 있다[2,3]. 따라서, 이러한 위상배열 안테나를 실제 다양한 상업용과 군사용으로 활용하기 위해서는 안테나 재

료에 대한 개발이 필수적이라 할 수 있다.

강유전성 재료는 DC 인가 전압에 따라 유전상수가 변화하는 독특한 특성을 가지고 있으며, 원리적으로 이러한 특성을 위상배열 안테나의 위상 변위기로 응용할 수 있다. 강유전체 세라믹을 위상 변위기로 응용하기 위해서는 마이크로파 영역에서 낮은 유전상수($30 < K < 1500$), 유전손실($0.005 < \tan \delta < 0.01$) 및 높은 tunability의 특성이 요구된다[4]. 그러나, 일반적인 강유전성 세라믹은 높은 유전상수와 유전손실 특성을 가지고 있어 위상배열 안테나로의 응용에는 제한되어 왔으며, 최근에는 이를 개선하기 위한 연구가 일부 진행되어지고 있다[5].

본 연구에서는 BaTiO_3 세라믹의 전기적 특성이 온도의 변화에 따라 크게 의존하는 특성을 개선하기 위해 BaTiO_3 세라믹의 Ba^{2+} 이온자리에 Sr^{2+} 과 Ca^{2+} 이온을 치환시킨 $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})\text{TiO}_3$ (BSCT) 세라믹을 선택한 후, 시편의 유전특성을 향상시키기 위해 역셉터 불순물로 Al_2O_3 를 첨가하여 시편을 제작하였으며, 위상배열 안테나의 위상 변환기로서의 응용 가능성을 조사하기 위해 조성비와 Al_2O_3 의 첨가량에 따른 구조적, 유전적 특성을 조사하였다.

2. 실 험

본 연구에서는 유전손실 특성을 향상시키기 위해 0°C 이하에서 상전이 온도를 갖는 조성식 $(\text{Ba}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3 + y\text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0.10, 0.15, 0.20, y=0.0\sim 3.0$)을 선택한 후, 고순도의 BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , TiO_2 및 Al_2O_3 시료를 평량한 후, 일반 소성법으로 시편을 제작하였다. 먼저 평량된 각 시료를 아세톤을 분산매로 지르코니아볼로 24시간 혼합

* 正 會 員 : 西南大 電子電氣工學部 · 助教授

** 正 會 員 : 光云大 半導體 및 新素材工學科 · 教授

接受日字 : 2001年 9月 12日

最終完了 : 2001年 10月 15日

분쇄하였으며, 혼합 분쇄된 시료를 100°C의 전기오븐에서 24 시간동안 건조한 후, 재분쇄하여 1100°C에서 2시간동안 하소하였다. 하소된 분말에 PVA를 3wt% 첨가한 후, 알루미늄 유발을 이용하여 분쇄하고, #100 메쉬체로 체가름하였다. 체가름한 분말을 원통형 금형(φ12mm)에 넣고 1ton/cm²의 압력으로 성형한 후, 1450°C에서 2시간 동안 소결하였다. 소결된 시편을 1mm의 두께로 연마한 후, 시편의 양면에 실크스크린법으로 은전극을 부착하여 전기적 특성을 측정하였다.

조성 및 불순물의 첨가량에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위해 X-선 회절분석(Hitachi-1)을 하였으며, X-선 회절은 CuK_{α1}(λ=1.542Å)을 사용하였으며, 스텝 폭과 주사속도는 각각 0.05deg., 10deg./min으로 하였다. 전자현미경(SEM, Hitachi, 4700)을 이용하여 결정립의 형태, 기공 등의 미세구조를 관찰하였으며, 유전특성은 impedance/gain analyzer(HP 4194A)를 이용하여 측정하였다. Tunability 특성은; % $tunability = \{ \epsilon_r(0) - \epsilon_r(V_{appl}) / \epsilon_r(0) \}$ 의 식을 이용하여 계산하였으며, 여기서, $\epsilon_r(0)$ 는 DC 전압을 인가하지 않은 상태에서의 비유전상수, $\epsilon_r(V_{appl})$ 는 0.4kV/cm의 전압을 인가한 상태에서의 비유전상수이다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 BSCT(50/40/10) 시편의 Al₂O₃ 첨가량에 따른 X-선 회절모양을 나타낸 것이다. 전형적인 페로브스카이트 구조를 갖는 다결정성의 X-선 회절모양을 나타내었으며, 제작된 모든 시편에서 동일한 경향을 나타내었다.

그림 2는 BSCT(50/40/10) 시편의 Al₂O₃의 첨가량에 따른 표면 미세구조 사진이며, Al₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정립의 크기는 감소하여, 1.5wt% 첨가된 시편에서 5.72μm의 최소 크기를 나타낸 후, 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 특히, 3wt% 첨가된 시편의 경우, 결정립이 등근형태로 성장한 것으로 보아 액상소결에 기인한 현상으로 사료된다. 일반적으로 BaTiO₃ 세라믹에 액셉터 불순물을 첨

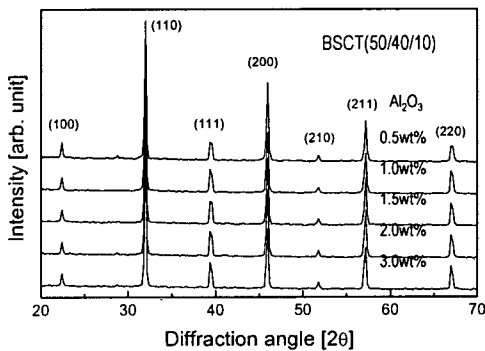


그림 1 BSCT(50/40/10) 시편의 Al₂O₃ 첨가량에 따른 X-선 회절모양

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of BSCT(50/40/10) specimens as a function of the Al₂O₃ doping content.

가하는 경우, 전기적 중성을 유지하기 위해 형성된 산소 공극자에 의해 결정격자의 찌그러짐 현상이 발생하며, 또한 일부의 불순물은 결정 입계층에 분포함에 따라 시편내 결정립의 성장이 억제된다[6]. 그러나, 본 연구에서는 Al₂O₃의 첨가량이 2wt% 이상의 경우에는 결정립의 성장이 이루어졌으며, 이는 첨가된 Al₂O₃의 일부가 BSCT와 반응하여 결정입계층에 용융 분포함에 따라 결정립의 성장을 촉진시켰기 때문으로 사료된다.

그림 3은 BSCT 시편의 Al₂O₃ 첨가량에 따른 소결밀도를 나타낸 것이다. 모든 조성의 BSCT 시편에서 Al₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 소결밀도는 감소하는 특성을 나타내었으며, 이는 Al₂O₃ 첨가량이 증가할수록 첨가된 Al³⁺ 이온의 일부가 Ti⁴⁺ 이온과 치환함에 따라 전기적 중성상태를 유지하기 위한 산소 공극자의 증가에 따른 결정입계층에 기공의 증대 및 표면 미세구조에서 관찰한 바와 같이 저밀도의 액상층이 형성되었기 때문으로 사료된다.

그림 4는 BSCT 시편의 Al₂O₃ 첨가량 및 온도에 따른 비유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. 모든 조성의 시편에서 Al₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 비유전상수와 상전이온도가 감소하는 특성을 나타내었으며, Al₂O₃ 첨가량이 증가할수록 ABO₃ 페로브스카이트 결정구조를 갖는 (Ba,Sr,Ca)TiO₃ 시편의 B-자리 Ti⁴⁺ 원소자리에 Al³⁺ 이온이 치환함에 따른 전기적 중성을 유지하기 위한 산소공극자의 형성에 기인한 것이다[7]. 유전손실은 Al₂O₃의 첨가량이 1.5

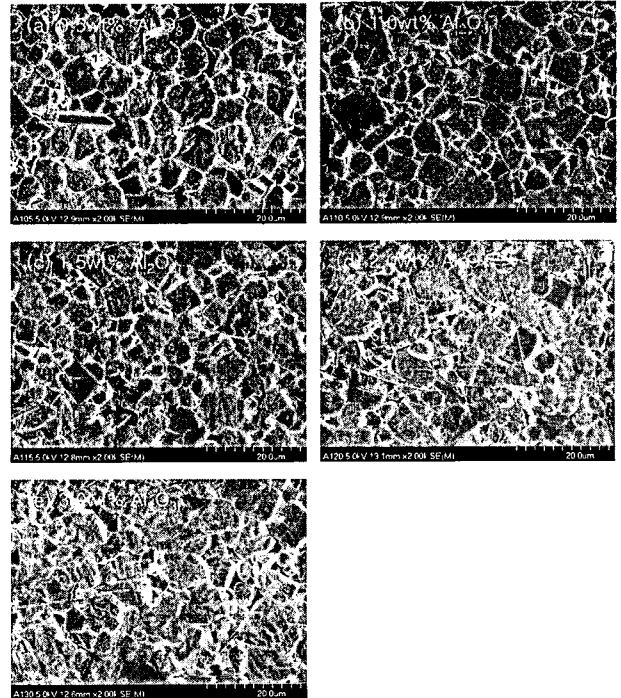


그림 2 BSCT(50/40/10) 시편의 Al₂O₃ 첨가량에 따른 표면 미세구조

Fig. 2 Surface microstructure of BSCT(50/40/10) specimens as a function of the Al₂O₃ doping content.

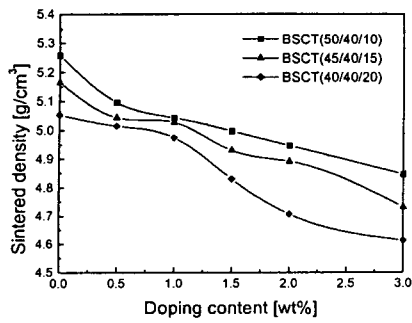


그림 3 BSCT 시편의 Al₂O₃ 첨가량에 따른 소결밀도
 Fig. 3 Sintered density of BSCT specimens as a function of the Al₂O₃ doping content.

wt%까지는 감소하는 경향을 나타내었으며, 그 이상 첨가된 시편에서는 증가하는 특성을 나타내었다. 이는 첨가된 Al³⁺ 이온이 n형 전도기구를 갖는 BSCT 시편에 대해 억셉터 불순물로 작용함에 따라 캐리어의 수가 감소함에 따른 효과로 생각되며, 2wt% 이상 첨가한 경우에는 비정질 구조를 갖는 저유전상의 결정입계층의 증가에 따라 유전손실이 증가한 것으로 사료된다. 그리고, (Ba,Sr,Ca)TiO₃ 시편의 Ca 조성이 증가할수록 상전이온도가 감소하는 특성을 나타내었으며, 이는 Ca의 첨가량이 증가함에 따라 상전이온도를 감소시키는 Sr의 조성이 상대적으로 증가하였기 때문이다[7]. 일반적으로 BaTiO₃ 세라믹에 이온반경이 작은 Sr(1.13Å) 원소를 불순물로 첨가하는 경우, Ba(1.35Å)의 자리에 일부의 Sr 원소가 치환함에 따라 페로브스카이트 구조의 A-자리 원소와 산소와의 결합력은 증대하는 반면, Ti-O(Sr) 사이의 결합력

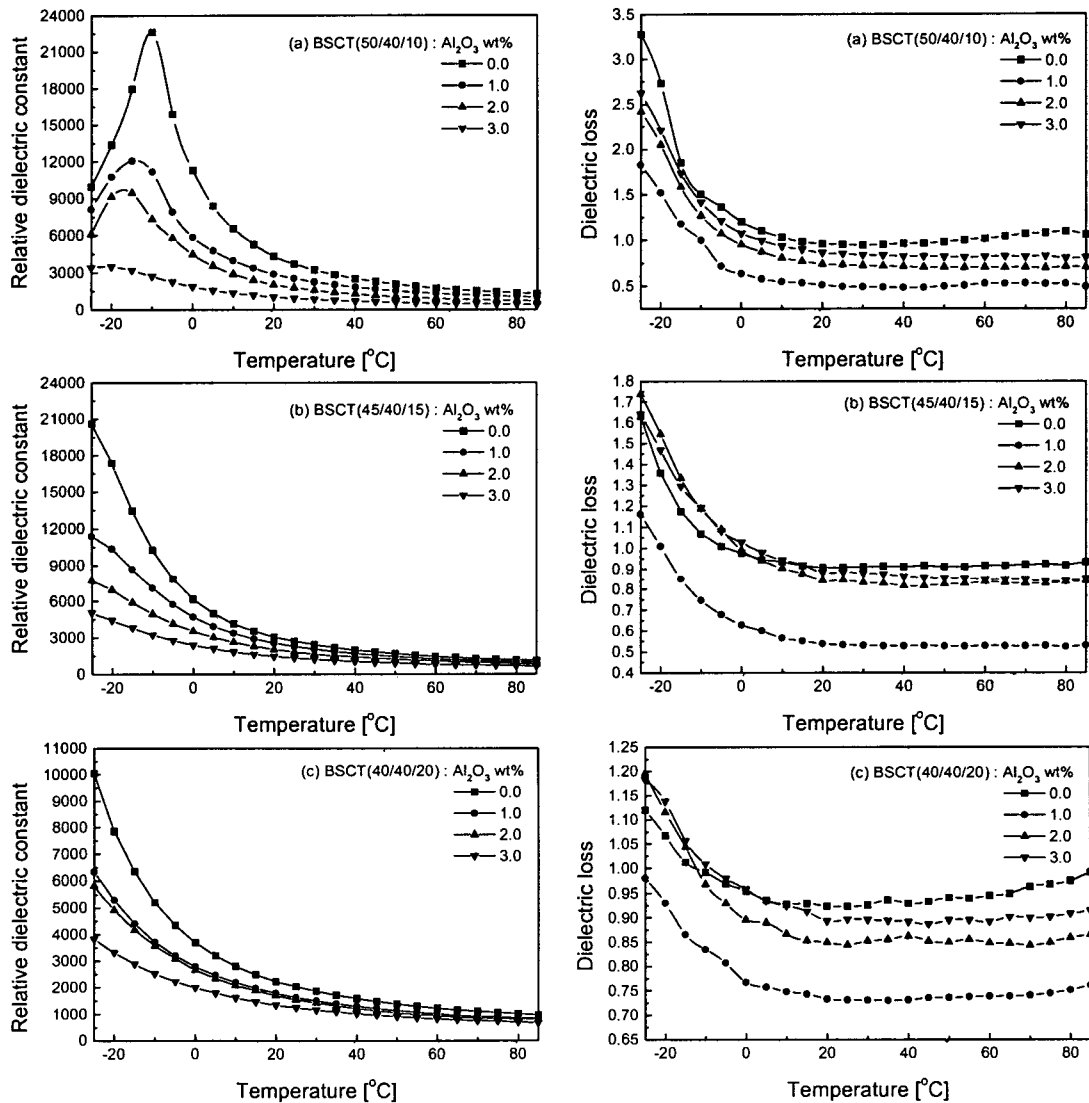


그림 4 BSCT 시편의 Al₂O₃ 첨가량과 온도에 따른 비유전상수와 유전손실(1kHz)
 Fig. 4 Relative dielectric constant and dielectric loss at 1kHz of BSCT specimens as a function of the Al₂O₃ doping content and temperature.

은 Ti-O(Ba)의 결합력 보다 감소하게 된다. 따라서, Ti 이온과 산소 이온과의 결합력 감소에 따른 산소 8면체 구조의 변형과 c/a축 비의 감소에 따라 상전이온도는 감소하게 된다[8].

그림 5는 BSCT 시편의 주파수 변화에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. 100Hz에서 1MHz 까지 측정 주파수범위에서 유전상수는 약간 감소하는 특성을 나타내었으며, 이는 모든 시편에서 쌍극자 분극의 완화 주파수(relaxation frequency)가 1MHz 이상인 것을 의미한다.

그림 6은 BSCT 시편의 Al₂O₃ 첨가량에 따른 tunability 특성이며, 1MHz에서 직류 0.4kV/cm의 전계를 인가하여 유

전상수의 변화율로서 나타내었다. Tunability 특성은 Ca의 조성비가 증가할수록 감소하였으며, Al₂O₃ 첨가량이 2wt%에서 가장 우수한 특성을 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, 실온에서 각 이온간의 결합력 약화에 기인하여 유전상수가 인가 전계의 영향을 크게 받기 때문에 높은 tunability 특성을 나타낸 것으로 사료된다. 또한, Ca의 조성비가 증가할수록 큐리온도가 감소하여, 실온에서 안정한 입방정계의 결정구조를 갖는 상유전상을 가짐으로서 tunability가 감소하는 것으로 생각된다. 그리고, Al₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 tunability도 증가하여 2wt% 첨가된 시편에서 최대 특성을 나타낸 후, 그 이상 첨가한 시편에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 이온반경이 작은 Al³⁺(0.57 Å) 이온이 Ti⁴⁺(0.64 Å) 이온과 치환함에 따라 단위체적의 감소와 산소 8면체 구조의 중심에 있는 Ti 이온의 진동 폭이 산소 이온에 의해 유연해짐에 따라 각 이온의 비조화성 효과(anharmonic effect)가 증대하기 때문이다[9]. 그러나, 3wt% 첨가된 시편의 경우에는 과잉 첨가에 의해 단위 격자의 심한 왜형이 발생하여 Ti 이온의 변위가 억제됨에 따라 tunability 특성이 감소하는 것으로 사료된다.

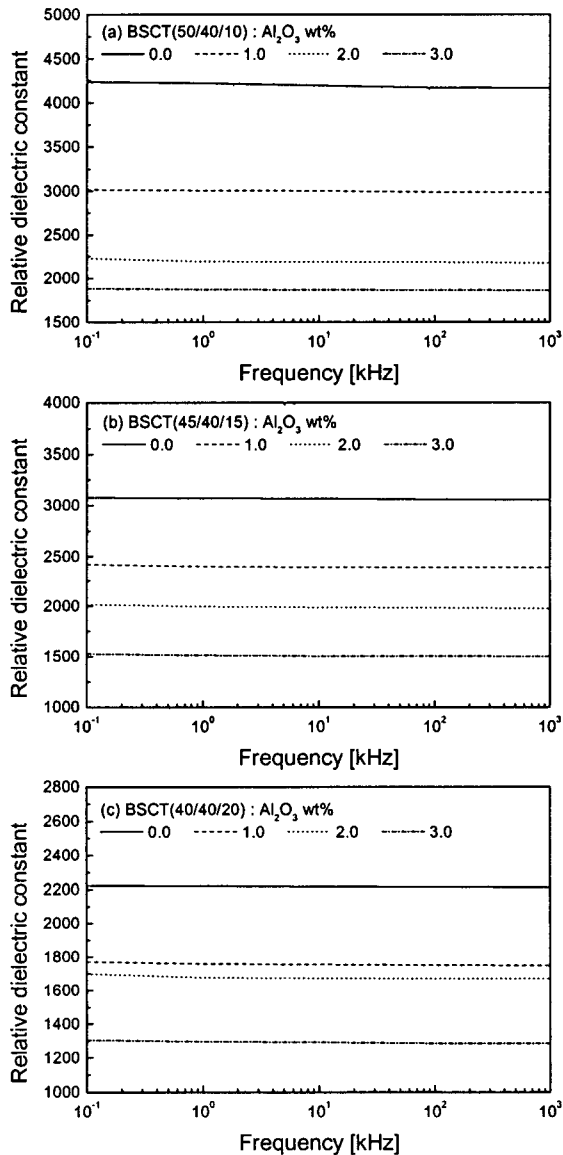


그림 5 BSCT 시편의 Al₂O₃ 첨가량과 주파수에 따른 비유전상수

Fig. 5 Relative dielectric constant of BSCT specimens as a function of the Al₂O₃ doping content and frequency.

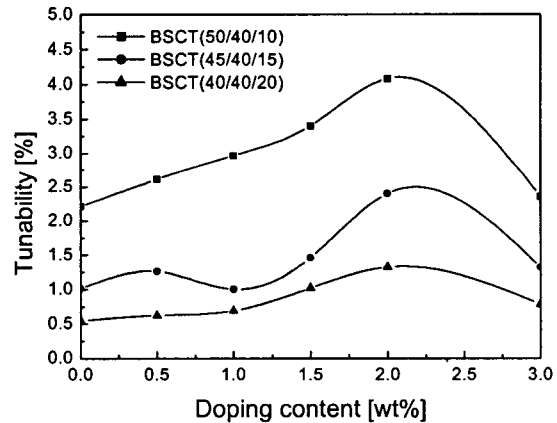


그림 6 BSCT 시편의 Al₂O₃ 첨가량에 따른 tunability 특성
Fig. 6 Tunability of BSCT specimens as a function of the Al₂O₃ doping content.

4. 결 론

본 연구에서는 (Ba_{0.6-x}Sr_{0.4}Ca_x)TiO₃+yAl₂O₃ wt% (x=0.10, 0.15, 0.20, y=0~3.0) 세라믹스를 일반 소성법으로 제작한 후, 조성비와 Al₂O₃ 첨가량에 따른 구조적, 유전적 특성을 고찰하였다. X-선 회절분석과 미세구조 관찰 결과 모든 조성의 시편에서 2차상 또는 미반응 물질이 없는 다결정성의 미세구조를 나타내었으며, Al₂O₃ 첨가량에 따라 소결밀도는 감소하는 경향을 나타내었다. 모든 조성의 시편에서 Al₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 비유전상수와 상전이온도가 감소하

는 특성을 나타내었으며, 유전손실은 Al_2O_3 가 1.5wt% 첨가된 시편에서 가장 우수한 특성을 나타내었다. Tunability 특성은 Ca의 조성비가 증가할수록 감소하였으며, Al_2O_3 첨가량이 2wt% 첨가된 BSCT(50/40/10) 시편에서 약 4.2%의 가장 우수한 특성을 나타내었다.

감사의 글

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

참고 문헌

[1] M.E. Bialkowski and N.C. Karmakar, "A Two-Ring Circuit Phased-Array Antenna for Mobile Satellite Communications" IEEE Antennas Propag., Vol. 41, pp. 14-23, 1999.

[2] A.B. Fuller, Ferrites at Microwave Frequencies, Peter Peregrinus Ltd., London, 1987.

[3] V. Grimalsky, Y. Kishenko, S. Loshevaya and E. Gutierrez, "An Integrated Surface Oriented P-I-N Device Designed for Quasi Optical Modulation", ESSDERC'95. Proceeding of the 25th European Solid State Device Research Conference, 25th-27th September 1995, Hague, Netherlands, pp. 281-284, 1995.

[4] L.C. Sengupta, S. Sengupta, "Novel Ferroelectric Materials for Phased Array Antennas, IEEE Trans. on Ultrason. Ferr., Vol.44, pp.792-797, 1997.

[5] R.R. Romanofsky, J.T. Bernhard, F.W. Van Keuls and F.A. Miranda, "K-Band Phased Array Based on $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ Thin Film Phase Shifters", IEEE Trans. on Microw. Theory, Vol. 48, pp. 2504-2510, 2000

[6] B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, p. 159, 1971.

[7] J.M. Herbert, Ceramic Dielectrics and Capacitors, Gordon and Breach Science Pub. pp. 150-171, 1985

[8] J. Ravez, "Ferroelectricity in Solid State Chemistry", C.R.Acad. Sci. Paris, Serie IIC, Chimie/Chemistry Vol. 3, pp.267-283, 2000.

[9] L. Wu, Y.C. Chen, Y.P. Chou, Y.T. Tsai and S.Y. Chu, "Dielectric Properties of Al_2O_3 -doped Barium Strontium Titanate for Application in Phased Array Antenna, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.38, pp.5154-5161, 1999.

저 자 소 개



이 성 갑 (李 成 甲)

1963년 5월 1일 생. 1985년 광운대 전자재료공학과 졸업. 1991년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(공학). 1994년~현재 서남대 전기전자멀티미디어공학부 조교수
Tel : 063-620-0246, Fax : 063-620-0211
E-mail : lsgap@tiger.seonam.ac.kr



이 영 희 (李 永 熙)

1973년 연세대 전기공학과 졸업. 1975년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1981년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학). 1985~1986년 Penn. State MRL 객원연구원. 현재 광운대 반도체 및 신소재공학과 교수.

Tel : 02-940-5164, Fax : 02-915-8084
E-mail : yhlee@daisy.kwangwoon.ac.kr