

(Ba,Sr,Ca)TiO₃의 소결조건에 따른 구조적, 유전적 특성에 관한 연구

A Study on the Structural and Dielectric Properties of (Ba,Sr,Ca)TiO₃ with Sintering Conditions

이성갑*, 이영희**, 배선기***

(Sung-Gap Lee*, Young-Hie Lee**, Seon-Gi Bae***)

Abstract

(Ba_{0.6-x}Sr_{0.4}Ca_x)TiO₃ (x=0.10, 0.15, 0.20) specimens were fabricated by the solid state reaction method and then the structural and dielectric properties as a function of the composition ratio and sintering temperature were studied. 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. The BSCT(50/40/10) specimen sintered at 1500°C showed the highest average grain size(18.25 μm). The Curie temperature and dielectric constant at room temperature decreased with increasing Ca content. The dielectric constant and dielectric loss of the BSCT(50/40/10) specimen, sintered at 1450°C, were about 4324 and 0.972% at 1KHz, respectively.

Key Words : BSCT ceramics, dielectric properties, Curie temperature, DTA

1. 서론

페로브스카이트형 결정구조를 갖는 강유전성 BaTiO₃은 적층 세라믹 커패시터, PTC 서미스터, 압전 변환재료 등의 다양한 응용분야를 가진 재료로서 현재까지 널리 연구되어오고 있는 전자세라믹 재료중의 하나이다. 또한 BaTiO₃은 소량의 불순물 첨가와 소결조건을 변화시킴에 따라 강유전 특성에서 부터 반도체특성에 이르기까지 다양한 전기적 특성을 나타내며, 최근에는 우수한 전기적

특성을 이용하여 반도체 DRAM 소자의 유전체 재료로서, 초고주파 대역의 유전체 공진기로서도 널리 응용되고 있다.[1-3] 그러나 BaTiO₃은 120°C의 온도부근에서 결정구조가 강유전상의 정방정계에 서상유전상의 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 BaTiO₃의 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 상전이 온도에서 유전상수와 잔류분극이 급격히 변화하는 특성을 이용하여 고감도의 적외선 검출기로서의 응용을 위한 연구[5]와 상온부근에서의 높은 유전상수특성을 이용하여 유

* : 서남대학교 전기전자멀티미디어공학부
(전북 남원시 광치동 720
Fax : 063-620-0211
E-mail : lsgap@tiger.seonam.ac.kr)

** : 광운대학교 전자재료공학과

*** : 시립 인천대학교 전기공학과

2001년 3월 26일 접수, 2001년 4월 25일 1차심사완료
2001년 5월 3일 2차심사완료

전체 안테나로의 용용을 위한 연구[6]가 시도되어지고 있다.

따라서 본 연구에서는 BaTiO₃의 전기적 특성이 온도의 변화에 따라 크게 의존하는 특성을 개선하기 위해 BaTiO₃의 Ba²⁺ 이온자리에 Sr²⁺과 Ca²⁺ 이온을 치환시킨 (Ba,Sr,Ca)TiO₃(BSCT)을 제작하였으며, 유전체 안테나로의 용용가능성을 조사하기 위해 조성비의 변화와 소결온도에 따른 구조적, 유전적 특성을 측정하였다.

2. 실험

본 연구에서는 조성식 (Ba_{0.6-x}Sr_{0.4}Ca_x)TiO₃ (x=0.10, 0.15, 0.20)에 따라 BaCO₃, SrCO₃, CaCO₃ 및 TiO₂ 시료를 평량한 후, 고상 반응(solid state reaction)법으로 시편을 제작하였다. 먼저 평량된 각 시료를 아세톤을 분산매로 지르코니아볼로 24시간동안 혼합 분쇄하였으며, 혼합 분쇄된 시료를 100℃의 전기오븐에서 24시간동안 건조한 후, 재분쇄하여 1100℃에서 2시간동안 하소하였다. 하소된 분말에 PVA를 3wt% 첨가한 후, 알루미나 유발을 이용하여 분쇄하고 #100 메쉬체로 체가름하였다. 체가름한 분말을 원통형 금형(φ12mm)에 넣고 1ton/cm²의 압력으로 성형한 후, 1300℃~1500℃에서 2시간 동안 소결하였다. 소결된 시편을 1mm의 두께로 연마한 후, 시편의 양면에 실크 스크린법으로 은전극을 부착하여 전기적 특성을 측정하였다.

혼합된 분말의 온도변화에 따른 물리적, 화학적 변화를 관찰하기 위해 시차열분석(DTA)과 열중량 분석(TGA)을 수행하였으며, 조성 및 소결온도에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위해 X-선 회절 분석(Philips, PW 1710)을 하였다. X-선 회절은 CuK_{α1}(λ=1.542Å)을 사용하였으며, 스텝 폭과 주사속도는 각각 0.05 deg., 10deg./min으로 하였다. 전자현미경(SEM)을 이용하여 결정립의 형태, 결정입계, 기공 등의 미세구조를 관찰하였으며, Ba/Sr/Ca의 성분비로서 시편을 분류하였다. 시편의 비저항은 고저항 측정기(HP 4339A)를 이용하였으며, 온도 및 주파수 변화에 따른 유전특성은 impedance/gain analyzer(HP 4194A)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 혼합된 BSCT(45/40/15) 분말의 온도 변화에 따른 물리적, 화학적 변화와 고용체 형성과

정을 관찰하고자 25~1200℃의 온도범위에서 행한 시차열분석 및 열중량 분석의 결과를 나타낸 것이다. 열중량 곡선에서 나타난 바와 같이 혼합된 BSCT 분말의 상온에서 1200℃까지의 총 중량 손실은 약 17%이었으며, 800℃~1000℃ 온도범위에서의 중량 감소는 시료에 포함된 CO₂의 휘발에 기인한 것으로 사료된다. 470℃ 부근에서의 발열피크는 불필 과정에서 혼입된 유기물의 연소에 의해 발생한 것이며, 800℃ 부근의 흡열피크는 시료에 포함된 CO₂ 가스의 분해에 기인한 것이다. 1020℃ 부근의 발열피크는 각 시료의 반응에 기인한 다결정성의 BSCT 고용체 형성에 기인한 것으로 사료된다.

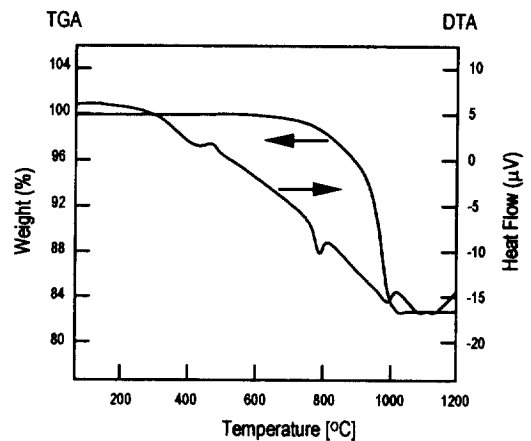


그림 1. 혼합된 BSCT(45/40/15) 분말의 시차열 분석/열중량 분석 곡선.

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 회절 피크의 반가폭(Full Width of Half Maximum Intensity: FWHM)이 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 3은 BSCT(45/40/15) 시편의 소결온도에

따른 표면 미세구조 사진이며, 소결온도가 증가함에 따라 평균 결정립의 크기는 증가하는 경향을 나타내었다. 1300°C와 1350°C에서 소결시킨 시편의 경우에는 조밀한 결정립과 거대 결정립이 혼재되어 분포된 미세구조를 나타내었으며, 소결온도가 1400°C 이상인 시편에서는 전체적으로 균일한 결정립의 분포를 나타내었다. 시편의 조성변화에

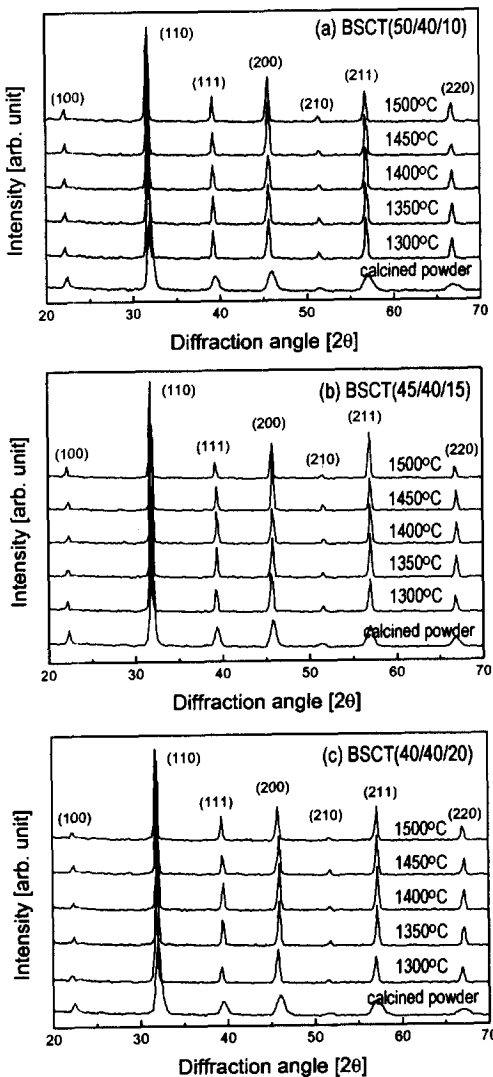


그림 2. BSCT 시편의 조성 및 소결온도에 따른 X-선 회절모양.

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

따른 미세구조의 의존성은 관찰되지 않았으며, 모든 시편에서 비교적 치밀하고 미반응 물질 등의 2차상이 거의 존재하지 않는 균질한 미세구조를 나타내고 있다.

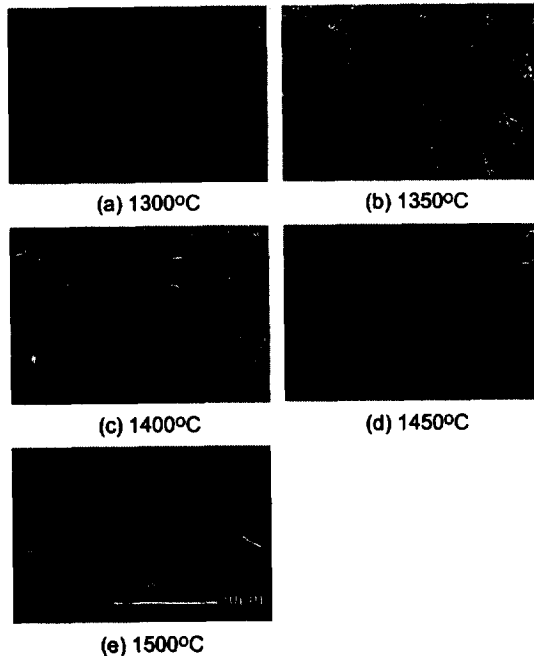


그림 3. BSCT(45/40/15) 시편의 소결온도에 따른 표면 미세구조.

Fig. 3. Surface microstructure of BSCT(45/40/15) specimens with variation of the sintering temperature.

표 1은 BSCT 시편의 조성 및 소결온도에 따른 구조적 특성을 나타낸 것이다. Ca의 조성비가 증가함에 따라 이론밀도는 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 Ba의 원자량(137.34)보다 치환되는 Ca의 원자량(40.08)이 상대적으로 작기 때문이다. 소결밀도는 시편의 조성비 변화에 따른 의존성은 관찰되지 않았으며, 1350°C 이상에서 소결된 모든 시편에서 이론밀도에 대한 96~97%의 높은 상대밀도 특성을 나타내었다. 평균 결정립의 크기는 BSCT 시편의 조성비 변화에 대한 의존성을 나타내지 않았으며, 소결온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 1300°C와 1350°C에서 소결된 시편의 경우에는 미세 결정립과 거대 결정립과의 혼재에 의해 정확한 결정립의 크기를 계산할 수 없었으며, 1500°C에서 소결시킨 BSCT (45/40/15) 시편에서 18.25 μm의 최대 평균 결정립 크기

표 1. BSCT 시편의 상온에서 소결온도에 따른 구조적 특성.

Table 1. Structural properties of BSCT specimens as a function of the sintering temperature.

Composition ratio (Ba/Sr/Ca)	Sintering temperature (°C)	Theoretical density (g/cm ³)	Sintered density (g/cm ³)	Relative density (%)	Average grain size (μm)	Resistivity (Ω-cm)
50/40/10	1300	5.3966	5.1862	96.10	*	7.72×10^{12}
	1350	5.3966	5.2210	96.75	*	1.50×10^{13}
	1400	5.3966	5.2286	96.89	10.91	3.20×10^{13}
	1450	5.3966	5.2590	97.45	13.13	5.38×10^{13}
	1500	5.3966	5.2061	96.47	13.36	4.91×10^{13}
45/40/15	1300	5.3097	5.0950	95.96	*	8.81×10^{12}
	1350	5.3097	5.1104	96.25	*	2.08×10^{13}
	1400	5.3097	5.1316	96.65	7.90	9.62×10^{13}
	1450	5.3097	5.1652	97.28	13.86	6.14×10^{13}
	1500	5.3097	5.1486	96.97	18.25	1.13×10^{13}
40/40/20	1300	5.2212	5.0115	95.98	*	4.42×10^{13}
	1350	5.2212	5.0209	96.16	*	8.53×10^{13}
	1400	5.2212	5.0289	96.32	9.13	5.45×10^{13}
	1450	5.2212	5.0537	96.79	11.32	8.53×10^{13}
	1500	5.2212	5.0431	96.59	12.5	8.43×10^{13}

를 나타내었다. 비저항값은 시편의 조성비와 소결 온도에 관계없이 모든 시편에서 약 $7.9 \times 10^{12} \Omega\text{-cm}$ 이상의 높은 절연특성을 나타내었다.

그림 4는 BSCT 시편의 조성 및 소결온도에 따른 상온에서의 비유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. Ca의 첨가량이 증가할수록 BSCT 시편의 비유전상수는 감소하는 특성을 나타내었으며, 이는 최대의 유전상수 특성을 나타내는 상전이 온도가 Ca 첨가량에 따라 저온측으로 이동함에 기인한 것으로 사료된다.[4] 소결온도가 증가함에 따라 상온에서의 비유전상수는 증가하여 1450°C에서 소결시킨 BSCT(50/40/10) 시편에서 4324의 최대값을 나타낸 후, 1500°C에서 소결시킨 경우 약간 감소하는 특성을 나타내었다. 이는 1300°C에서 1450°C까지 소결온도가 증가함에 따라 고유전율의 결정립의 성장과 결정입계에서 유효 공핍층의 감소에 기인한 것으로 보여지며, 1500°C의 경우에는 구조적 특성에서 고찰한 바와 같이 과잉 소결에 의해 유전상수가 약간 감소하는 것으로 사료된다. 유전손실은 BSCT 시편의 조성에 따른 의존성은 관찰되지 않았으며, 1350°C 이상에서 소결시킨 모든 조성의 시편에서 1% 이하의 우수한 특성을 나타내었다.

그림 5와 6은 -25°C에서 85°C까지 온도변화에 따른 BSCT 시편의 비유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. 최대 유전상수를 나타내는 상전이온도

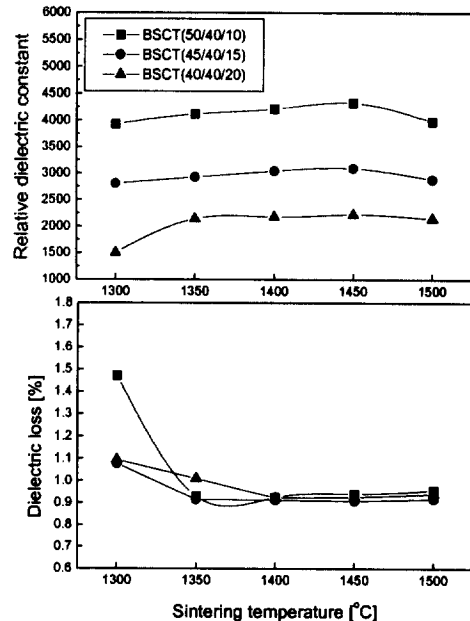


그림 4. BSCT 시편의 소결온도에 따른 비유전상수 및 유전손실(1KHz).

Fig. 4. Relative dielectric constant and dielectric loss at 1KHz of BSCT specimens as a function of the sintering temperature.

는 Ca의 조성비가 증가함에 따라 저온측으로 이동하는 경향을 나타내었으며, 소결온도에 따른 영향은 관찰되지 않았다. 본 연구에서 선택한 조성의 BSCT 시편은 상전이온도가 모두 0°C 이하이었으며, 실온부근에서의 비유전상수는 Ca의 조성비가 감소함에 따라 그리고 소결온도가 증가함에 따라 증가하는 특성을 나타내었다. 유전손실특성은 Ca의 조성비가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 1400°C 이상에서 소결시킨 모든 시편의 유전손실은 실온부근에서 1% 이하의 매우 양호한 특성을 나타내었다.

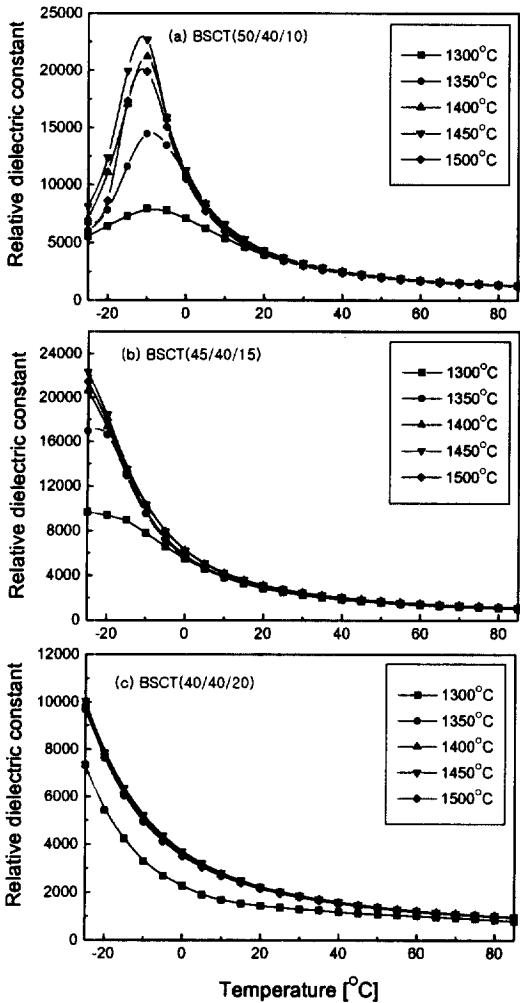


그림 5. BSCT 시편의 온도변화에 따른 비유전상수.
 Fig. 5. Relative dielectric constant of BSCT specimens as a function of the temperature.

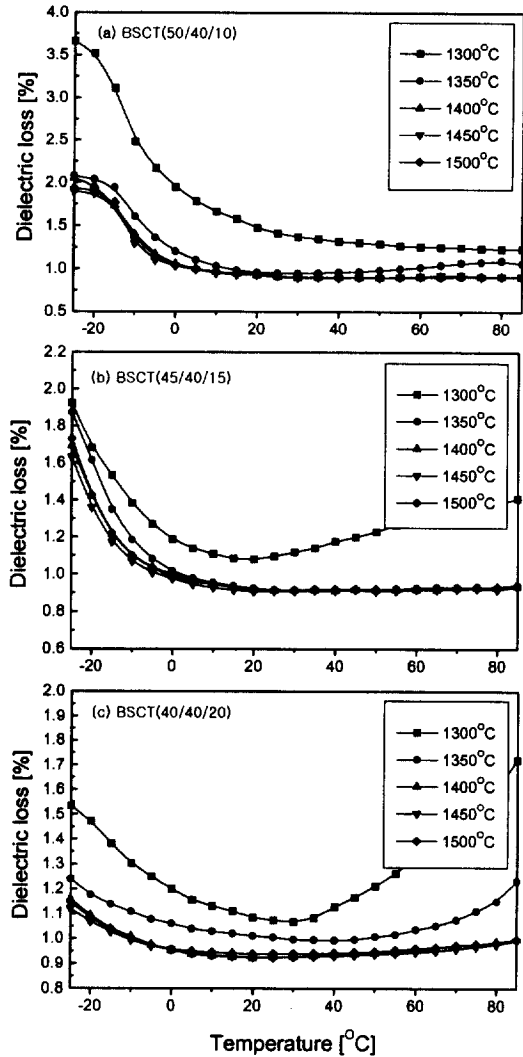


그림 6. BSCT 시편의 온도변화에 따른 유전손실.
 Fig. 6. Dielectric loss of BSCT specimens as a function of the temperature.

4. 결 론

본 연구에서는 $(\text{Ba}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ ($x=0.10, 0.15, 0.20$)을 고상 반응법으로 제작한 후, 조성비와 소결온도에 따른 구조적, 유전적 특성을 고찰하였다. 시차열분석 결과 각 시료의 반응에 기인한 다결정성 BSCT 고용체의 형성온도는 1020°C 부근인 것으로 나타났으며, X-선 회절분석과 미세구조 관

찰 결과 1300℃~1500℃에서 소결된 모든 조성의 시편에서 2차상 또는 미반응 물질이 없는 다결정성의 미세구조를 나타내었으며, 1350℃ 이상에서 제작된 모든 시편의 소결밀도는 이론밀도의 96~97%에 해당하는 우수한 소결특성을 나타내었다. 평균 결정립의 크기는 소결온도가 증가함에 따라 증가하여 1500℃에서 소결시킨 BSCT(45/40/15) 시편에서 18.25 μm 의 최대 평균 결정립 크기를 나타내었다. BSCT 시편의 Ca 조성비가 증가함에 따라 실온에서의 유전상수는 감소하는 경향을 나타내었으며, 1450℃에서 소결시킨 BSCT(50/40/10) 시편에서 유전상수는 4324, 유전손실은 0.972의 우수한 유전특성을 나타내었다. BSCT 시편의 Ca 조성비가 증가함에 따라 상전이온도는 감소하는 특성을 나타내었으며, 1400℃ 이상에서 소결시킨 모든 시편의 유전손실은 실온부근에서 1% 이하의 양호한 특성을 나타내었다.

and S. Y. Chu, "Dielectric Properties of Al_2O_3 -Doped Barium Strontium Titanate for Application in Phased Array Antennas", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.38, No.9, pp.5154-5161, 1999.

감사의 글

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

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)TiO₃ thin films deposited by rf sputtering", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.32, No.9, pp.4126-4130, 1993.
- [3] 이영희 등, "BSST계 세라믹스의 마이크로파 유전특성에 미치는 Nd₂O₃ 첨가효과", 전기전자재료학회지, Vol.9, 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)TiO₃ 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