

(Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub>-Zn 유전체의 절연특성  
The Insulation Characteristics of (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub>-Zn Dielectrics.

홍경진\*, 구할본\*, 김태성\*, 이준웅\*\*  
\* (전남대학교) \*\* (광운대학교)

Kyung-Jin Hong, Hal-Bon Gu, Tae-Sung Kim, Joon-Ung Lee  
Chonnam National Univ., KwangWoon Univ.

<Abstract>

The (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub>-ZnO dielectrics was made by ZnO mol ratio from 0.1 to 0.4. The characteristics of structural was analyzed by SEM and XRD and the insulating properties was examined by dielectric constant and resistivity. The grain size were 1.3[ $\mu$ m] and those shape were a rectangular. The relativity density were over 90 [%] in all specimen. It was found that the best insulating characteristics were obtained for 0.3 mol ratio.

I. 서론

최근 전기, 전자 소자는 높은 유전율을 갖는 전기적 특성과 열에도 안정한 특성인 구조적 특성이 요구되고 있다. 이러한 특성을 나타내는 페로브스카이트 구조의 산화물은 첨가물을 넣어 다양한 인공화합물을 합성해 내기가 쉽다. 페로브스카이트 산화물 구조의 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹 유전체는 분극과 입계, 기공 등의 특성으로 인하여 전기적인 특성이 다르게 나타난다.

특히 입계의 크기에 따른 BaTiO<sub>3</sub>의 분극과 분극

으로 고유전상수를 갖는 전기적인 현상에 대해서 많은 연구가 되고 있다. Little 등은 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹 유전체에서 90[°]분역은 (110)면 방향으로 분극이 발생하며 입계의 두께를 0.5[ $\mu$ m] 정도로 보고하고 있다. Buessem은 BaTiO<sub>3</sub>의 유전율 변화에 관한 연구에서 1[ $\mu$ m] 정도의 작은 입계에서 나타나는 높은 유전율은 90[°]분역의 부제로 인한 현상으로 보고하였다. 그러나 Art 등은 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹 유전체에서 나타나는 단결정의 고유전율의 해석에서 입자의 크기가 1[ $\mu$ m]에서도 90[°]분역이 존재한다고 보고하였다. 첨가제에 의해서 입자의 크기가 불규칙적으로 형성되어 유전율이 다르며, 입자의 형상에 따라서 상전이 온도와 정방정계에서 입방정계로 변화되는 온도등이 다르기 때문에 전기적인 특성도 상이하게 나타난다.

본 연구에서는 (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub>에 ZnO를 불비로 첨가하여 (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub>-ZnO 유전체를 제작하여 입자의 크기에 따른 유전율과 전기적 특성을 고찰하고자 한다.

II. 실험 및 측정

### 1. 시료의 제작

BaCO<sub>3</sub>(Purity 99.98%)와 CaCO<sub>3</sub>(Purity 99%)의 원료 분비를 0.85, 0.15의 몰비로 혼합 조성한 후 (Ba<sub>0.85</sub>, Ca<sub>0.15</sub>)/CO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>(Aldrich Chemical, Purity 99.9%)는 1:1의 몰비로 혼합 병량하였다.

첨가제로는 ZnO(Purity 99%)를 각각 0.1~0.4의 몰비로 변화시키 시료를 제작하였다. 제작된 시료는 (Ba<sub>0.85</sub>, Ca<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub> + α의 페로브스카이트 산화물 구조로서 α는 ZnO를 사용하였기 때문에 시료는 (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub>-ZnO (BCTZ)로 분류하여 명명하였다.

그림 1은 BCTZ 세라믹 유전체의 제조공정이다.

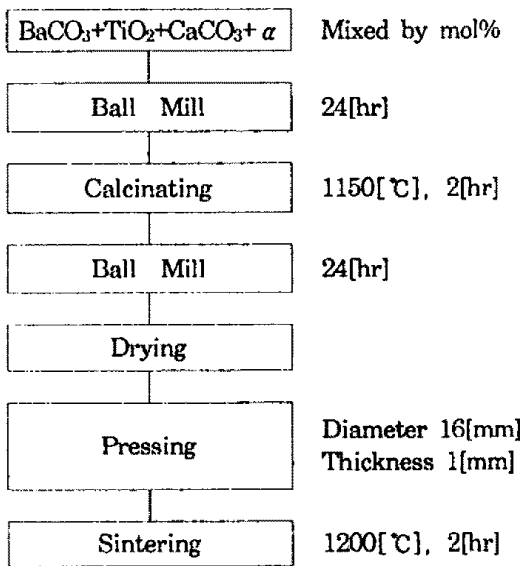


Fig.1. The fabrication process of ceramic dielectrics.

### 2. 구조적 및 전기적 특성 실험

소결된 재료는 기공율의 존재를 고찰하기 위하여 소성밀도를 측정하고 수축률을 계산하였다. 소성 밀도는 BaTiO<sub>3</sub>의 이론밀도 5.7246[g/Cm<sup>3</sup>]을 기준으로 하여 상대밀도[ρ<sub>r</sub>]를 구하였다. 소성밀도의 특성과 입계의 관계를 고찰하기 위하여 XRD 및 SEM 사진을 분석하였다.

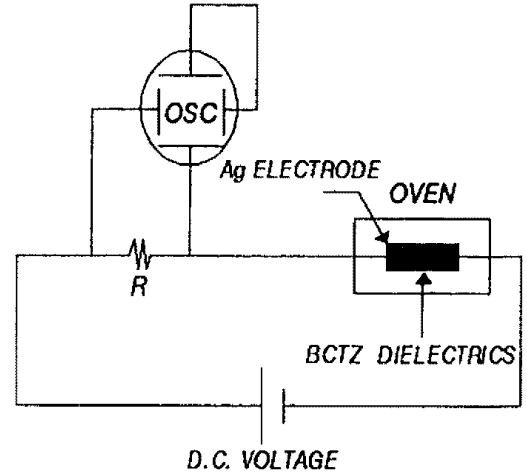


Fig.2. The measuring circuit for time constant.

시료의 충·방전특성을 고찰하기 위하여 세라믹 유전체에 직렬로 저항을 삽입하여 RC 등가 회로를 만들어 회로에 직류전압이 인가하였으며 온도에 따른 충·방전특성을 측정하고 시정수를 고찰하였다.

그림 2는 교류전압을 인가할 경우 유전체의 흡수전류를 측정하기 위한 회로도이다.

### III. 실험 결과 및 고찰

#### 1. 구조적 특성

Zn의 몰비를 증가시키면 수축률과 상대밀도는 증가하였다. 이는 Zn<sup>2+</sup>가 같은 결정구조인 Ti<sup>4+</sup>와 반응의 한계가 있기 때문에 Ti의 부족으로 입자의 크기가 커지고 수축률과 상대밀도가 증가한다고 생각된다.

Table 1. The Relative Density and Shrinkage.

Property Specimen	Shrinkage[%]	Relative Density[%]
BCTZ1	10.11	91
BCTZ2	15.62	92
BCTZ3	16.13	94.6
BCTZ4	16.13	95

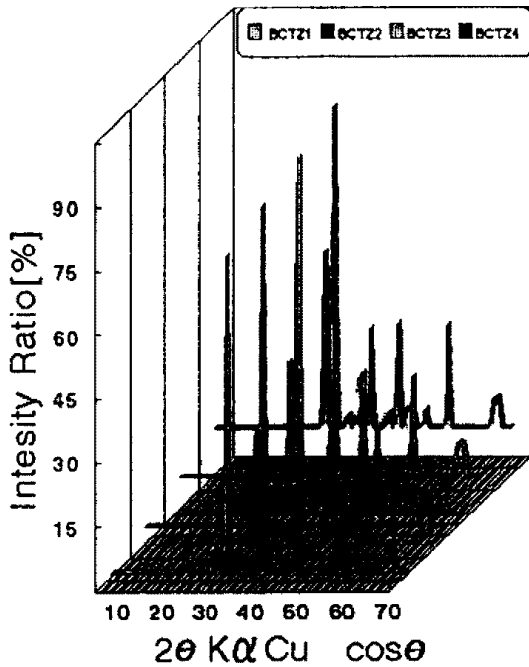


Fig.3. The X-ray diffraction pattern ceramic dielectrics at calcinated 1200[°C].

그림 3은 1200[°C]에서 2시간 소결시킨 BCTZ 시료의 X선 회절이다. ZnO가 0.3몰 이상에서  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ 에 고용이 되지 않고  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ 의 입자성장을 제어하였다.

그림 4는 BCTZ 세라믹 유전체의 격자상수이다. BCTZ 시료 내에서는 단위격자의 수가 1.75, 1.93, 2.56, 1.79 [ $\times 10^{22}$ ]개로 입자를 형성하고 있음을 알 수 있었다.

그림 5는 BCTZ 세라믹 유전체의 주사 전자현미경 사진이다. 첨가제 ZnO의 증가에 의해서 입자의 형상은 사각형으로 성장하였으며 수축률이 증가하고 단위격자를 많이 포함한 상태의 입자를 구성하였다.

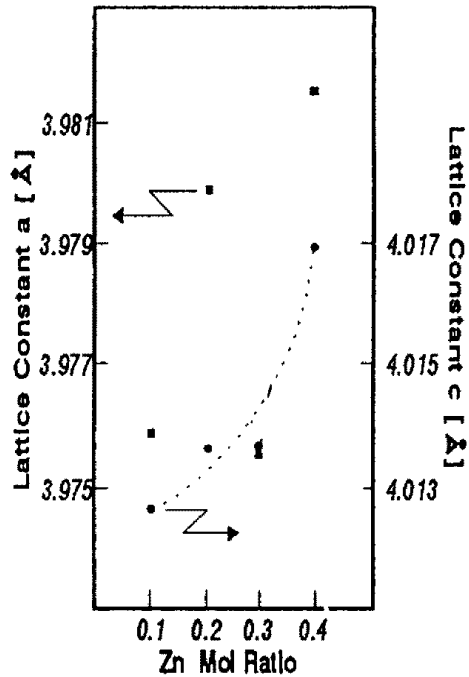


Fig.4. The lattice constant of BCTZ ceramic dielectrics.

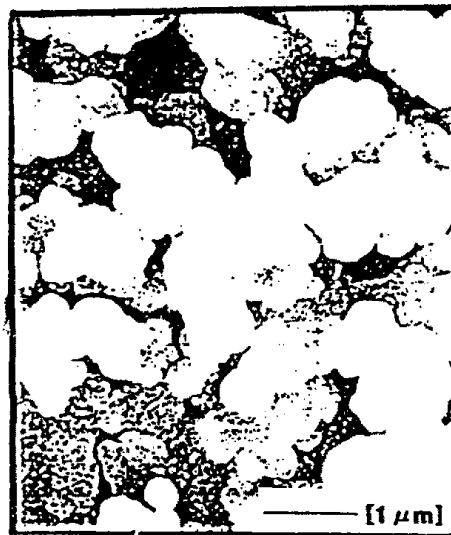


Fig.5. The SEM photograph of ceramic dielectrics.

## 2. 전기적 특성

그림 6은 ZnO를 첨가한 경우 유전율의 온도의존성이다. BCTZ 세라믹 유전체는 ZnO가 임계층에 존재

러이 입계의 용량과 병렬로 회로를 구성하여 ZnO가 얇은 층으로 되어 결과적으로는 유전율이 증가한다고 생각된다. 온도변화에 대한 분극의 현상으로서 유전율은 111[°C]이상에서 계면분극의 영향으로 크게 증가하였으며 111[°C]이하에서는 상유전층의 공간전하 분극에 의해서 유전율의 변화가 작았다.

1[kHz]에서 직류전계를 가한 경우 용량의 변화가 있는 전계에서의 유전율을  $\epsilon_{APP}$ 라 하고, 평균 입자의 크기를  $d$ , 시료의 두께를  $L$ , 입자의 공핍층의 두께를  $D$ , 시료의 용량을  $C$ 라 하면 입계의 절연층 두께는

$$D_{ins} = d - D = \frac{\epsilon_r d}{\epsilon_{APP}} \text{이다.}$$

Shaikh는 BaTiO<sub>3</sub>의 입계 절연층의 피복된 두께를 10[nm]로서 보고하였는데 본 실험에서도 절연층 피복 두께가 10-20[nm]의 범위에 포함되어 Shaikh의 연구결과와 유사하였다.

그림 7은 실온에서 146[°C]까지 온도를 변화시킨 BCTZ 세라믹 유전체의 시정수값이다. 직류전계 1.1[kV/cm]를 인가하여 실온부터 146[°C]까지 온도를 증가시켜 시정수를 고찰한 결과, BCTZ 유전체는 흡수전류 영역에서 누설전류 영역으로 되는 시간이 증가하였다.

BCTZ 세라믹 유전체는 실온에서 정방정계의 결정 격자 형태를 갖고 있으며 온도의 증가에 의해 큐리 온도에서는 입방정계의 결정구조를 갖게 된다.

온도의 증가에 의해서 공간 전하에 의한 분극현상이 나타나고 강유전성을 나타내는 분극의 현상은 감소한다. 그림 8는 실온에서 10[V]의 전압을 시료에 인가한 경우 BCTM, BCTZ 세라믹 유전체의 저항이다.

전류-시간특성에서 시정수가 작은 경우 BCTZ 세라믹 유전체의 저항도 감소하였으며 BCTM 세라믹

유전체는 시정수가 클 때 저항이 감소하였다.

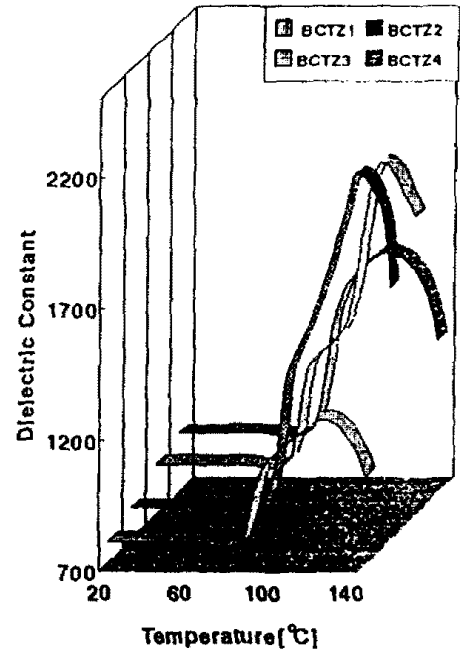


Fig.6. The dielectric constant of BCTZ dielectrics according to changing temperature at 1[kHz].

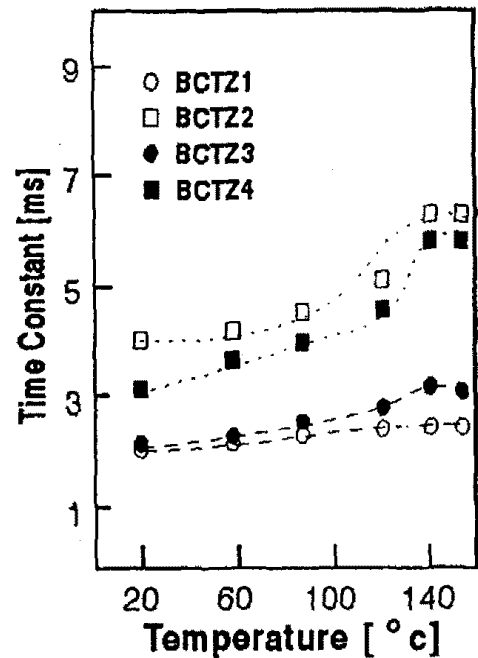


Fig.7. The time constant value according to changing temperature.

시정수는 일반적인 강유전체에서 수축률이 크고 이온밀도가 높은 경우 크게 되는데 이것은 기공이 작고 격자결합이 작다는 것을 의미한다.

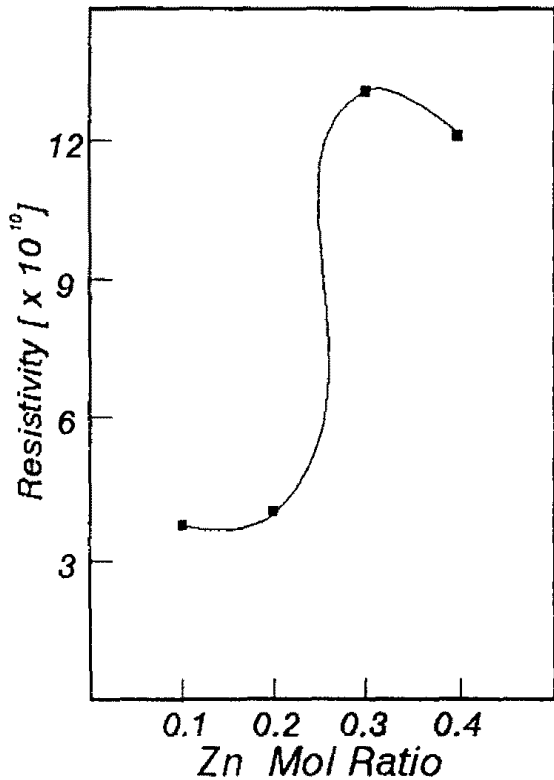


Fig.8. The resistance of BCTZ ceramic dielectrics.

#### IV. 결 론

강유전체인  $(\text{Ba}_{0.85} \text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ 에  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ 을 물리로 첨가하여  $(\text{Ba}_{0.85} \text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3\text{-Zn}$  세라믹 유전체를 제작하여 구조적 특성과 전기절연 특성을 고찰한 결과는 다음과 같다.

1. BCTZ 세라믹 유전체는  $\text{ZnO}$ 의 증가에 의해서 상대밀도가 증가하였으며 BCTZ의 세라믹 유전체가 95[%]로 가장 치밀하게 소결되었으며  $\text{ZnO}$ 가 0.3몰 이상에서  $(\text{Ba}_{0.85} \text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ 에 고용이 되지

않고 입자의 형상이 사각형으로  $(\text{Ba}_{0.85} \text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ 의 입자성장을 제어하였다.

2. 온도변화에 대한 분극의 현상으로서 유전율은 BCTZ 세라믹 유전체가 각각  $111[^\circ\text{C}]$ 이상에서 계면분극의 영향으로 크게 증가하였으며  $111[^\circ\text{C}]$ 이하에서는 상유전층의 공간전하 분극에 의해서 유전율의 변화가 작았다.
3. 전류-시간 특성에서 입자의 형상이 사각형인 BCTZ 세라믹 유전체의 시정수 값이 증가하였는데 결국 시정수는 입자의 형상과 상대밀도와 관련이 있었다.

#### 참고문헌

1. M.Grant Norton, "Pulsed-Laser Deposition of Barium Titanate Thin Films" J. Am. Ceram. Soc. 75[7], 1992, pp.1999-2002
2. Kenji Uchino, "Change in the Crystal Structure of RF-Magnetron Sputtered  $\text{BaTiO}_3$  Thin Films", Journal of the Ceramic Society of Japan 100[9], pp.1091-1093
3. 井川博行, "ペロ브스카イト構造型強誘電體における誘電性の守法依存性", セラミクス No.8.27, 1992, pp.701-706