

## TiO<sub>2</sub>의 유전성에 미치는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 영향

윤 기 현, 김 창 수\*, 강 영 현\*\*  
연세대학교 요입공학과  
(1980년 4월 10일 접수)

### Effect of Antimony Sesquioxide on the Dielectric Property of Rutile (TiO<sub>2</sub>)

Ki-Hyun Yoon, Chang-Soo Kim and Young-Hwan Kang

Yonsei University  
(Received April 10, 1980)

#### ABSTRACT

The effect of the additive on the dielectric property of TiO<sub>2</sub> containing 0-2.5wt. % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was investigated as a function of frequency from  $5 \times 10^4$  to  $6.3 \times 10^7$  cps and temperature from 25 to 375°C. The dielectric constant increased with increasing Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration from 0.25 to 0.5 wt. %. It is due to space charge polarization caused by increasing anion vacancies. The dielectric constant decreased for further increase in Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration. It can be explained by increasing grain size effect rather than space charge polarization.

#### I. 서 론

TiO<sub>2</sub> (rutile)는 반도체적 유전성을 동시에 지니고 있어 기초적인 면에서나 응용면에서 이의 연구가 중요시 되어왔다. TiO<sub>2</sub> 다 결정의 유전성에 미치는 주파수와 온도의 영향은 이미 몇몇 연구자<sup>1-3)</sup>들이 보고한바 있으며 특히 Egerton 과 Thomson<sup>4)</sup>은 TiO<sub>2</sub>에 Fe, Al, Cr 및 Co와 같은 첨가제를 넣었을때 미치는 유전성의 변화를 정성적으로 밝힌바 있다. TiO<sub>2</sub> (rutile)의 격자에서 산소의 조성이 변화됨에 따라 전기적 성질의 영향을 보기 위하여 유전 상수및 전기 저항 측정이 시도되고 있다. 즉 환원된 TiO<sub>2</sub>는 Ti<sup>3+</sup>이온과 산소 공위를 포함하고 있으며 높은 전기 저항과 낮은 유전 손실은 Ti<sup>3+</sup>이온의 량의 감소로 인한다고 보고 된바 있다<sup>4)</sup>.

본 실험에서는 TiO<sub>2</sub> 소결시 밀도 감소의 요인이 되는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 소량 첨가하므로써 유전성에 미치는 영향을 결정 구조면에서와 결정 성장면에서 정량적으로 분

석하였다.

#### II. 실험

##### 1. 시편 제조

시편 제조시 사용한 TiO<sub>2</sub> (rutile) 및 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 순도 99.9%의 시약을 사용하였으며 그 제조 과정은 다음과 같다. 0.25~2.5wt. %의 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 TiO<sub>2</sub>분말을 mortar grinder와 ball mill 속에서 소량의 ethyl alcohol을 넣은다음 5~6시간 혼합하였다. 혼합된 시료를 건조한 다음 mortar grinder로 재 분쇄하였다. 이 시료를 600 kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 직경 약 1.4cm, 두께 약 1.5cm의 원추형 시편을 만든 다음 1, 250°C에서 90분간 유지한 후 서냉하였다. 특히 TiO<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub>에 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 소결한 후의 X-선 분석 결과는 동일하였으며 시편의 밀도는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여주었다.

##### 2. 전극 부착

소성한 시편을 연마한 다음 양면에 silver paste를 바른 후 400°C에서 25분간 가열하여 paste에 있는 유기물을 제거하고 700°C에서 10분간 가열한 후 서냉하였

\* 금성반도체(주)

\*\* 해연로 개발공단

다. 이렇게 만든 시편은 유전성을 측정하기 위한 시편으로 사용하기 위하여 건조기에 보관하면서 측정시에 꺼내 사용하였다.

3. 유전 상수 및 유전 실수 측정

시편의 양면에 붙은 silver paste에 동선을 부착하여 상온에서 주파수 변화에 따른 유전 상수와 유전 실수를 측정하는데 Q-meter (Hewlett-Packard Co. Model-4342A)를 사용하였다. 한편 온도 변화에 따른 유전성 변화의 측정은 주파수를 50KHz로 고정된 다음 시편의 온도를 25°C 간격으로 상온에서부터 375°C까지 가열하면서 측정하였다.

4. 시편의 미세 구조 측정

시편의 표면을 연마한 다음 진한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 HF를 1:1로 혼합한 etching solution으로 etching하였다. 증류수로 etching한 시편 표면을 세척한 다음 건조시켜 시편 표면의 미세 구조의 변화를 Optomas Image Analyzer (England Micromasurement Co.)로 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

TiO<sub>2</sub>에 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 그림 1에서 보는바와 같이 밀도는 감소하였다. 이러한 경향은 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 TiO<sub>2</sub> 소결시 negative effect를 나타낸다는 Takahashi 등의 보고<sup>6)</sup>와 잘 일치하고 있다. TiO<sub>2</sub>는 산소가 결핍된 산화물이며 고온에서 환원된 TiO<sub>2</sub>는 Ti<sup>+3</sup>이온과 산소 공위를 가지게 되며<sup>4)</sup>, 산소중에서 가열되는 Ti<sup>+3</sup>이온이 Ti<sup>+4</sup>이온으로의 산화는 산소가 이물 산화물에 확산되어 들어오기 때문이다. Ti<sup>+3</sup>이온의 소멸 속도는 산소가 산화물로 확산되는 속도에 의존한다. 즉 산소의 확산 속도는 TiO<sub>2</sub>의 산소 공위의 수에 의존하기 때문에 Ti<sup>+3</sup>이온의 Ti<sup>+4</sup>이온으로의 변환은 첨가제가 첨가되지 않은 TiO<sub>2</sub>에 있어서는 화학량론

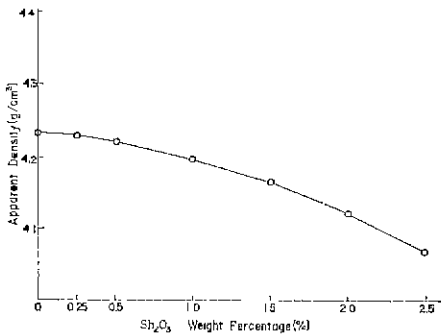


Fig. 1 Sintered Density as a Function of Dopant Concentration in Rutile (TiO<sub>2</sub>)

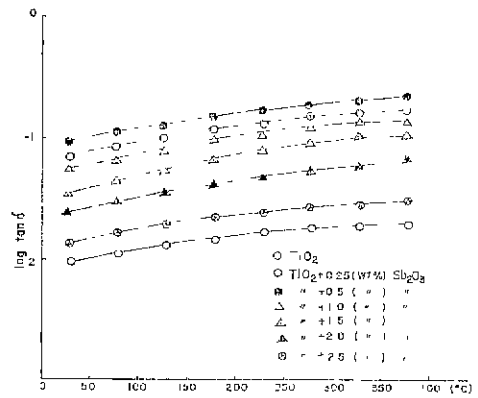


Fig. 2 Dielectric Constant versus Temperature of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped TiO<sub>2</sub> at 50KHz

(stoichiometry)에 가까울수록 증가율이 감소한다. TiO<sub>2</sub>에 0.25 및 0.5wt. %의 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 시편은 소결 후 색이 검게 변하였다. 이와같은 색의 변화는 Ti/C의 비율과 관련이 있다고 하겠다<sup>6)</sup>. 일반적으로 TiO<sub>2</sub>를 고온 및 환원 분위기하에서 가열하면 TiO<sub>2</sub> ⇌ TiO<sub>2-x</sub> +  $\frac{x}{2}$ O<sub>2</sub>의 반응으로 표시 할 수 있는데 이때 TiO<sub>2</sub>는 산소가 결핍된 산화물이 되며 TiO<sub>2</sub> 내부의 결합 반응식은 O<sub>0</sub> ⇌  $\frac{1}{2}$ O<sub>2</sub> + V<sub>0</sub> + 2e<sup>-</sup>으로 표시할 수 있다<sup>7)</sup>. 한편 TiO<sub>2</sub>에 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가할때의 결합 반응식은 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ⇌ 2Sb<sub>Ti</sub> + V<sub>0</sub> + 3O<sub>0</sub>으로 표시할 수 있다. 따라서 TiO<sub>2</sub>를 환원 분위기하에서 가열하거나, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가할때는 TiO<sub>2</sub>의 내부에 산소공위(V<sub>0</sub>)가 증가하게 된다. 산소 공위의 증가는 TiO<sub>2</sub>의 밀도 감소의 요인이 된다고 하겠다.

그림 2와 3은 온도가 증가함에 따라 유전 상수 및

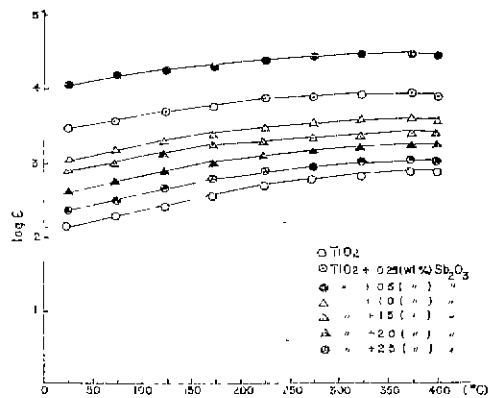


Fig. 3 Dielectric Loss Factor versus Temperature of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped TiO<sub>2</sub> at 50 KHz

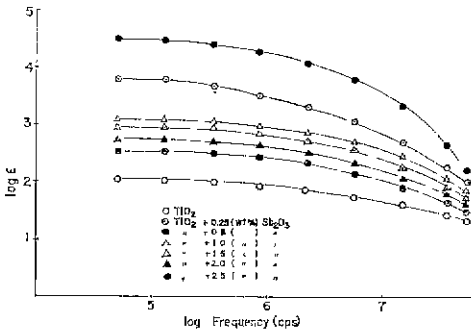


Fig. 4 Dielectric Constant as a Function of Frequency of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped TiO<sub>2</sub> at 25°C

유전 실수가 증가함을 보여주고 있다. 유전성에 미치는 온도의 영향은 복잡하다. 일반적으로 온도가 증가됨에 따라 원자간의 거리가 증가되어 전자 및 이온성 편극에 영향을 준다. 특히 결합 및 불순물의 영향은 온도에 크게 의존한다. 온도가 증가됨에 따라 유전성의 증가는 전하 운반자(Charge Carrier)의 활동도 및 농도의 증가를 가져오며 또한 Ion Jumping Orientation 효과를 높여줄 수 있다. 그리고 Imperfection Mobility의 증가를 유도한다고 하겠다. 이러한 결과는 이미 발표된 몇몇 연구자들의 논문<sup>8-10</sup>과 잘 일치된다.

그림 4와 5에서 보는바와 같이 주파수의 증가에 따라 유전 상수 및 유전 실수는 감소하였다. Debye식<sup>11</sup>에 의하여 주파수가 증가하면 유전성은 감소한다. 특히 불순물의 첨가되는 주파수의 증가로 polarization이 감소하여 유전성이 감소하였다.

본 실험의 결과로부터 특이한 점은 그림 3에서 5까지에서 보는 바와 같이 첨가제인 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 0.5 wt. %를 전후하여 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양을 0.5wt. %까지 첨가함에 따라 유전 상수 및 유전 실수는 증가하였으나 0.5wt. % 이상의 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하였을 때는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 증가됨

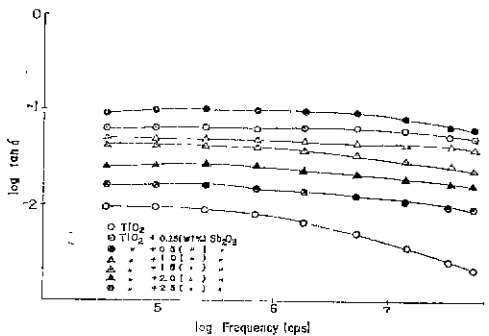
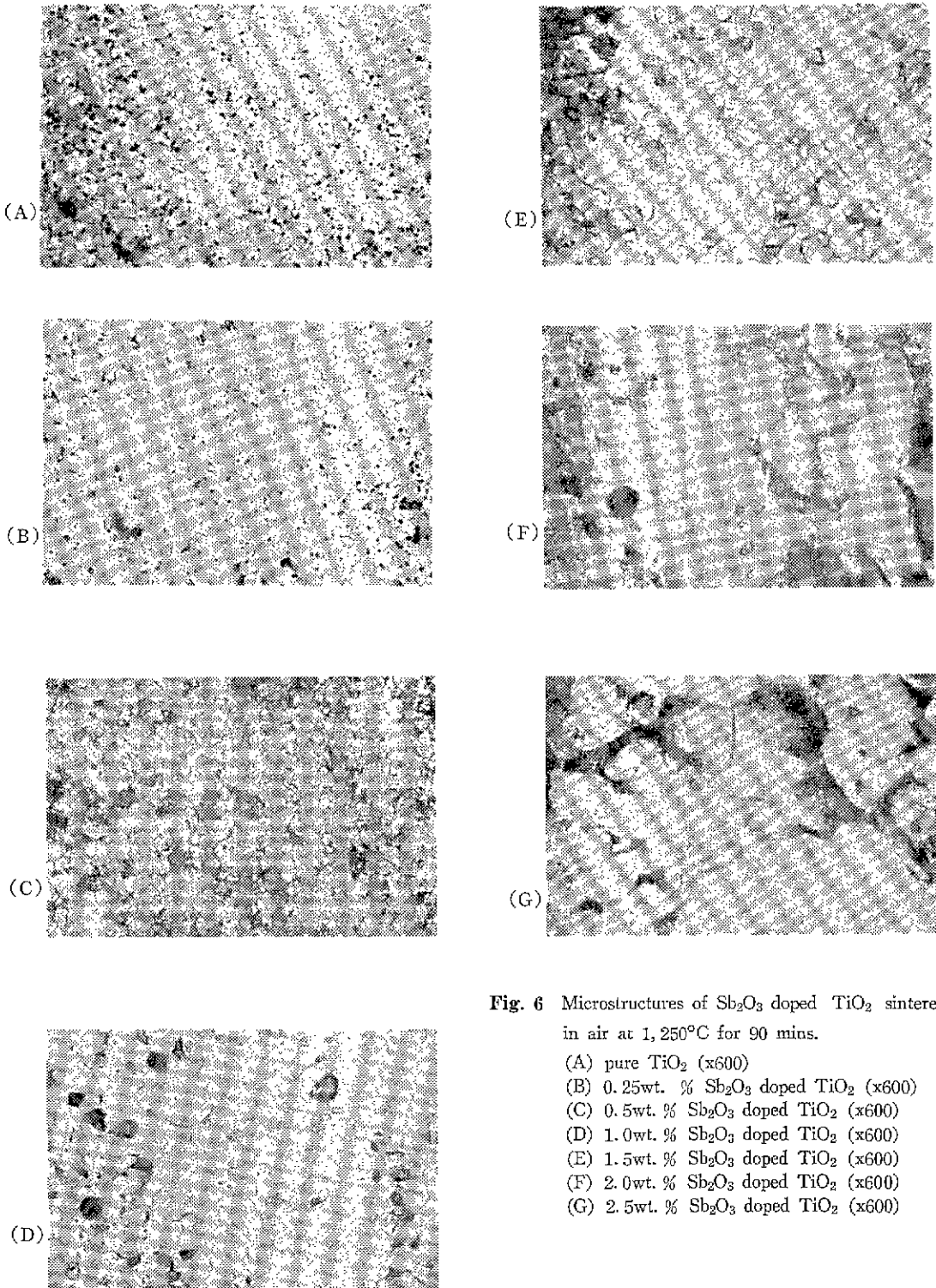


Fig. 5 Dielectric Loss Factor as a Function of Frequency of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped TiO<sub>2</sub> at 25°C

에 따라 감소하였다. 일반적으로 주파수의 변화에 따른 시편의 유전 상수 변화를 보면 그 시편의 polarization mechanism이 어떠한 것인가를 알 수 있다. space charge에 의한 polarization의 기여도는 시편의 불순물이나 결정의 결함에 크게 영향을 받는다. 특히 이러한 경향은 낮은 주파수 영역에서 크게 나타난다<sup>9-10</sup>. 첨가제인 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 wt. %가 0.5까지 증가됨에 따라 앞서 설명한 산소 공위의 증가로 인한 space charge polarization의 기여도로 유전 상수의 증가를 보여주었다. 그러나 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 어떤 량(0.5wt. %)을 초과하여 첨가됨에 따라 산소 공위의 증가는 grain growth를 촉진시켰다. 이러한 결과는 BaTiO<sub>3</sub>에 Rb나 Cs를 첨가한 Mountvala의 실험 결과<sup>12</sup>와 BaTiO<sub>3</sub>에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 Mac Chesnecy 등의 연구 결과<sup>13</sup>와 잘 일치 하고 있다. 그림 6은 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 0~2.5wt. %까지 첨가됨에 따라 결정의 크기가 증가되는 경향을 보여준다. 첨가제의 양이 0.5wt. %까지는 결정의 성장이 크게 나타나지 않으나 그 이상의 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가 할 때는 결정의 성장이 크게 나타났다. 이와 같은 결과는 앞에서 설명한바와 같이 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 0.5wt. %까지 증가됨에 따라 산소 공위의 증가로 인한 space charge polarization에 의하여 유전 상수의 값이 증가를 보였으며 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.5wt. % 이상 첨가 됨에 따라 유전 상수가 감소하는 경향을 보인것은 산소 공위의 증가로 인한 space charge 효과 보다는 산소 공위의 증가로 인한 결정의 크기는 증가됨에 따른 영향으로 보는 것이 타당하겠다. 이러한 결과는 이미 발표된 Mountvala<sup>12</sup>의 결과와 잘 일치한다.

#### IV. 결 론

1. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가됨에 따라 산소 공위의 증가로 인하여 밀도의 감소 현상은 나타났다.
2. 첨가제 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 0.5wt. %를 변곡점으로 하여 0.5wt. %까지 증가됨에 따라 산소 공위에 의한 space charge polarization의 증가로 유전 상수는 증가하였으며 0.5wt. % 이상 첨가되는 결정의 크기의 증가로 인하여 유전 상수는 오히려 감소하였다.



**Fig. 6** Microstructures of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  doped  $\text{TiO}_2$  sintered in air at 1,250°C for 90 mins.

References

1. H. Büttner and J. Engl., "The Dielectric Constant of Titanium Dioxide at Low Temperature", *Z. Tech. Phys.*, **18**, 113 (1937)
2. L. J. Berberich and M. E. Bell, "Dielectric properties of the Rutile Form of Titanium Oxide", *J. Appl. Phys.*, **11**, 631 (1940)
3. A. Von Hippel, R. G. Beckenridge, F. G. Chesley and L. Tisza, "High Dielectric Constant Ceramics", *Ind. Chem.*, **38**, 1097 (1946)
4. L. Egerton and J. Thomson, "Preparation of High Density Ceramic TiO<sub>2</sub> Having Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies", *Ceram. Bull.*, **50**, 924 (1971)
5. J. Takahashi, I. Yamai and H. Saito, "Effect of Additives on the Sintering and the Electrical Conductivity of TiO<sub>2</sub>", *Yogyo-Kyokaiishi*, **83**, 589 (1975)
6. S. Aerfoss, R. G. Stokes and C. H. Moore, "Notes on the properties of Synthetic Rutile Single Crystals", *J. Chem. Phys.*, **16**, 1166 (1948)
7. P. Kofstad, "Note on the Defect Structure of Rutile (TiO<sub>2</sub>)" *J. Less-Common Metals*, **13**, 635 (1967)
8. R. V. Rao and A. Smakula, "Dielectric Properties of Cobalt Oxide, Nickel Oxide, and Their Mixed Crystals", *J. Appl. Phys.*, **36**, 2031 (1965)
9. S. Govinda and K. V. Rao, "Dielectric properties of Single Crystals of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with Chromium or Vanadium", *Phys. Stat. Sol(a)*, **27**, 639 (1975)
10. J. P. Bonsack, "Dielectric properties of Barium Titanate Containing Niobium and the Effect of Additives", *Ceram. Bull.*, **50**, 488 (1971)
11. P. Debye, "Polar Molecules" (Chemical Catalog Co., New York, 1929)
12. A. J. Mountvala, "Electrical properties of Rubidium- and Cesium-Doped Barium Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 53 (1970)
13. J. B. MacChesney, P. K. Gallagher and F. V. Di-Marcello, "Stabilized Barium Titanate Ceramics for Capacitor Dielectrics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 197 (1963)