

BaTiO₃ 결정화 유리의 유전특성에 관한 연구

A dielectric study of BaTiO₃ glass ceramics

김 형 식, 강 옥, 박 종 문 *

Hyung Sik Kim, Uk Kang, Jong Mun Park

한국전기연구소 절연재료연구실

Korea Electrotechnology Research Institute
Insulation Materials Lab

Abstract

The dielectric properties of glass ceramics with BaTiO₃ crystallites are described. In this study measurements were made over the frequency range 1kHz - 10MHz and temperature range 25 °C - 150 °C. There are several minor constituents in the glass which needed to obtain the desired properties. The fluorine ion substitutes for oxygen in glass-crystallized BaTiO₃. And additions of Mg ion is used to shift the Curie temperature. We show the addition of Mg ion lowers the Curie point to about 323 °K.

I. 서론

결정화 유리는 일차적으로 유리 형성이 가능한 조성 범위 내에서 중간 유리 제품을 생산하여 열처리 과정을 거쳐서 원하는 결정화율을 얻게 된다. 유리상태로 성형하기 때문에 복잡한 형상도 가능하며 유리상 내부에 존재하는 결정의 종류와 양을 조절하여 일정한 범위 내에서 원하는 특성을 얻을 수 있다. 전기재료용 결정화 유리 제품은 균질한 조건으로 쉽게 얻어지는 용융 유리로 부터 열처리 과정을 제어하여 기공이 없고 미세한 구조를 갖는 제품을 얻을 수 있으므로 소결체 세라믹보다 내전압 특성이 우수하며 높은 절연성과 주파수나 인가 전압의 변화에 대해서 유전율이 비교적 적게 변하는 것으로 알려져 있다. BaTiO₃가 석출되는 결정화

유리는 BaTiO₃ 결정과 잔류 유리상에 의해서 유전 특성이 정해지는데 BaTiO₃는 Curie 온도 393 °K 이상에서는 입방 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 상유전 특성을, 그 이하의 온도에서는 자발 분극에 의해서 Ti 이온이 이동하여 정방정계(tetragonal) 구조를 갖는 강유전 특성을 갖는다.

한편 유전체 결정화 유리의 특성을 조절하기 위한 여러 가지 첨가제를 넣게 되는데 불소 이온은 BaTiO₃ 결정상의 산소 이온과 교환이 가능하므로 유리 성형시 나타나는 산소의 결핍을 보상에 준다. 또한 Curie 온도를 이동시키는 산화물로는 MgO, ZnO, ZrO₂, NiO, CuO 등이 주로 사용된다.

II. 조성 및 제조방법

1. 조성

유리로 부터 BaTiO₃를 석출하기 위해서는 알맞는 조성 선택이 필요하다. 본 연구에서는 Ba와 Ti를 주성분으로 하여 망록형산화물(Network Forming Oxide)인 SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃에 첨가제로 Mg와 K, F를 넣었다. 조성 B는 주결정상으로 BaTiO₃를 더 많이 얻기 위해서 조성 A보다 Ba의 양을 증가시켰다. 표 1에 본 연구에서 사용한 조성을 나타냈다.

표 1. 조성표

조성	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ CO ₃	MgF ₂	TiO ₂	BaCO ₃	MgO
A	11.18	1.62	2.37	3.21	1.45	22.29	55.07	2.81
B	9.73	1.41	2.06	1.68	0.50	19.40	63.91	1.31

2. 제조 방법

1) 용융 및 성형

유리틀 만들기 위하여 표1.의 조성으로된 분말시료들 150ml의 백금 도가니에 넣어 뚜껑을 덮고 1400°C에서 2시간 동안 녹였다. 이때 망록형성물이 적게 포함된 유리는 유동성이 매우 커서 액상 온도 근처에서 급속하게 결정화가 되므로 액상으로 부터 유리 상태까지 급냉이 필요하다.

본 연구에서는 600°C에서 예열된 평판 금속 press에 유리 용융물을 넣어서 압축시킨 후 유리의 온도가 서냉 범위에 도달했을 때 서냉로에 옮겨 열충격에 의한 파손을 방지했다.

2) 열처리

조성 A, B의 경우 최적 핵생성 속도와 결정성장 속도가 비슷한 온도대에서 형성되므로 일단계 열처리를 했다. 이때 승온 속도는 550°C까지는 5°C/min, 550°C 부터 결정화 온도까지는 이온의 이동을 고려하여 3°C/min 으로 했으며 결정화 온도는 각각 900, 950, 1000°C로 하여 4시간 유지시킨 후 로냉하여 시편을 얻었다.

III. 실험

1. X-선 회절 분석

그림 1.로 부터 조성 A는 900°C에서 BaTiO₃와 ferroelectric Ba₂TiSi₂O₈이 거의 비슷한 강도로 나타났고 상대적으로 Ba와 Mg를 더 첨가한 조성 B에서는 800°C에서 부터 주결정상으로 BaTiO₃가 뚜렷하게 나타났음을 알 수 있다.

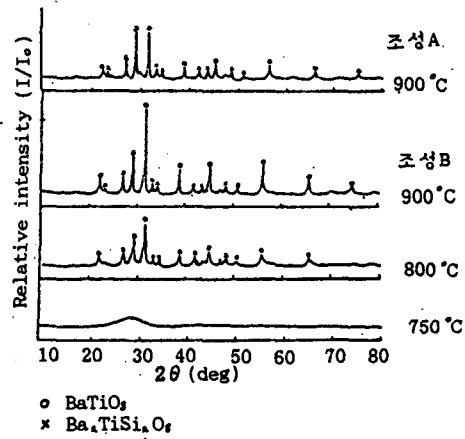


그림 1. 조성 A,B의 X-선 회절 분석

2. 유전특성

유전체 결정화 유리의 유전특성은 결정의 입자 크기와 모양, 체적분율, 주파수, 온도등의 영향을 받는다. 특히 결정의 크기는 재료의 표면상태에 많은 영향을 주며 체적분율은 잔유 유리상의 양과 조성을 변화시킨다.(4) 특히 알칼리 금속을 함유한 경우 손실인자는 주파수에 크게 영향을 받게 되고 저주파 영역에서는 온도에 따라서도 유전 특성이 많이 변하게 된다. 본 연구에서는 표1.의 조성으로 제조된 결정화 유리를 사용하여 1kHz - 10MHz의 주파수 범위에서 비유전율 K 및 손실인자 tan δ 을 측정했다. 시편의 두께는 1mm, 전극의 지름은 6mm로 하여 은 전극을 발랐고 측정 장비로는 LCR Meter(HP 4194A)를 사용했다.

1) 온도 특성

조성B에 대해서 주파수 1kHz일때의 온도대 비유전율 특성은 그림2.와 같은데 모유리는 온도의 영향이 거의 없었으며 열처리 시편은 50°C 최대값을 갖는데 이것은 Mg가 첨가되어 Curie온도가 이동했음을 가리킨다.

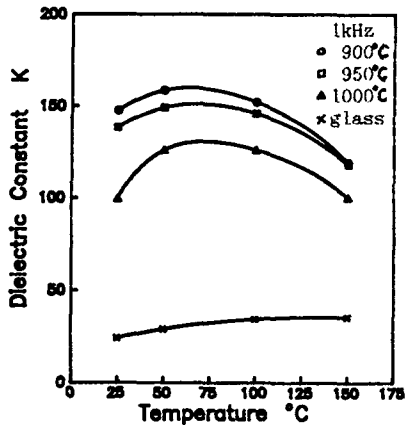


그림2. 조성B의 온도에 따른 비유전율 특성

2) 주파수 특성

조성A의 경우 1000°C에서 열처리 한 시편이 가장 큰 비유전율 값을 가졌으나 조성B에서는 900°C에서 가장 크게 나타났다. 두 조성 모두 1kHz - 10MHz 에서 주파수 의존성이 거의 없는 좋은 특성을 얻었으며 각 시편의

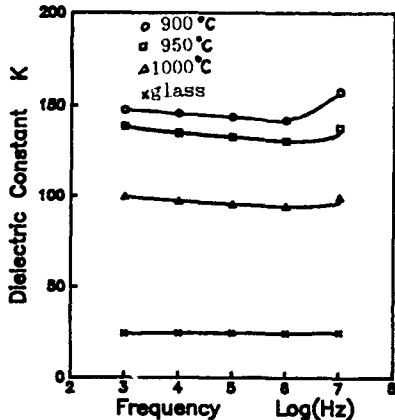


그림 3. 조성B의 주파수에 따른 비유전율 특성

$(K(1kHz) - K(1MHz)) / K(1kHz)$ 값은 열처리 온도에 따라 약간씩 다른데 조성A에서는 2 - 5.2%, 조성B에서는 4 - 5.5%로 나타났다. 그림3.에 조성B의 주파수 대 비유전율 특성을 나타냈다.

IV. 결론

표1.의 조성으로 제작된 시편은 비유전율 K가 모유리에 서는 20 - 30, 열처리 시편의 경우 열처리 온도에 따라서 다른데 조성A에서는 50 - 70, 조성B에서는 100 - 150 정도의 값을 얻었으며 손실인자 $\tan \delta$ 은 0.003 - 0.025 정도로 낮게 나타났다. 한편 1kHz - 10MHz의 주파수 영역에서 비교적 안정한 유전특성을 얻었는데 1kHz와 1MHz의 비유전율의 비율 $(K(1kHz) - K(1MHz)) / K(1kHz)$ 은 2 - 5.5%의 낮은 값을 얻었다.

F, Mg등의 미량 첨가제는 결정 생성 속도 및 결정화 온도에 영향을 주게 되는데 Mg의 첨가로 Curie 온도가 393°K 에서 323°K 로 이동했으며 fresnoit 결정만 석출 되는 조성에 K, Mg를 첨가함으로써 BaTiO₃ 결정상이 나타남을 X-선 회절로 알 수 있다.

참 고 문 헌

- 1) Andrew Herczog, "Microcrystalline BaTiO₃ by Crystallization from Glass", J.Am.Ceram. Soc., 47 [3] 107 - 115 (1964)
- 2) Andrew Herczog, "Barrier Layers in Semiconducting Barium Titanate Glass-Ceramics" J.Am. Ceram. Soc., 67 [7] 484 - 490 (1984)
- 3) U.S. Patent "Glass and Methods of Devitrifying Same and Making a Capacitor Therefrom" No.3195030, July 13, 1965
- 4) P.W. McMillan, Glass Ceramics, Academic Press 1979