

BaTiO₃계 세라믹 재료의 유전특성

The Dielectric Characteristics on BaTiO₃ Ceramic Material

*홍경진⁰, *정지원, *임장섭, **吉村 昇, *김태성

* 전남대학교, ** 秋田대학교

Kyung-Jin Hong, Ji-Won Jeong, Jang-Seob Lim,

Yoshimura Noboru, Tae-seong Kim

Chonnam National Univ., Akita National Univ.

ABSTRACT

The perovskite type ferroelectrics has been studied to make a film out of ceramic capacitor with large capacity and miniaturization.

In this study, we make a capacitor in small size and high capacity, and measure SEM and dielectric permittivity of BCTM ceramic capacitor.

1. 서론

페로브스카이트형 강유전체 BaTiO₃는 TiO₂ 고체 콘덴서를 개량하기 위한 개발 연구의 부산물로서 연구가 활발하게 되었다.

1955-1965년에 많은 결정이 강유전체로서 발견 되었으며 현재에는 약 200여종 이상이 보고 되고 있다. 강유전체는 여러 가지 고체내의 상전이로서 결정 격자의 불완전에 의해 일어나는 것도 있다. 상전이 온도는 물질에 의

해 1000℃부터 저온까지 분포하고 있다. 저온 영역에서는 자발분극이 발생하고 압전성을 나타내는 공통의 특징이 있다. 페로브스카이트형 유전체는 화학적으로도 안정하고 두개의 금속 이온을 다른 이온으로 치환하는 고용체 형성의 가능성도 있다.

본 연구에서는 광화제[mineralizer]로서 MnO₂를 첨가한 경우 세라믹 콘덴서인 BaTiO₃에 관하여 SEM 사진과 유전특성을 분석하여 저온 소결과 대용량 소형화 콘덴서로서의 성능을 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

BaCO₃와 TiO₂를 몰비로 혼합 평량하여 BaTiO₃를 만들고 CaCO₃를 치환제로 사용하였다. BaCO₃와 TiO₂의 몰비는 1:1과 1:1.03의 관계로 하였으며 광화제로서 MnO₂를 첨가하여 세라믹 콘덴서의 기초 재료를 만들었다. 혼합 평량한 재료는 습식으로 48시간 불밀하고

자연건조 시킨후 1150℃에서 하소 시켰다. 하소시킨 BCTM [(Ba_{0.5} Ca_{1.5})TiO₂ + MnO₂]는 24시간 다시 불밀하고 탈건조시켰다. 이것에 바인더(PVA)를 혼합하여 지름 16[mm], 두께 1[mm]의 원반형으로 프레스 한 후 1360℃와 1305℃에서 각각 2시간 소결시켰다. 소결된 재료는 소성밀도를 측정하고 수축률을 계산하였다. 소성밀도의 특성과 입계의 관계를 고찰하기 위하여 SEM사진을 분석하고, 전기적인 특성은 유전률 측정을 하였다.

3. 실험 결과 및 검토

BCTM은 48시간 불밀하여 입자를 분쇄하였다. 결정성 CaTiO₃는 Calcite로부터 Aragonite의 전이는 4600[Kg/Cm]의 압력이 필요하고 Calcite를 38.3시간 이상 분쇄하게 되면 Aragonite가 주성분이 되는 것이 잘 알려져 있다. 본 실험에서 CaTiO₃를 첨가하여 Ba를 치환한 결과 화학반응을 통하여 고온 영역에서 유전율이 안정되고 고상 반응시 반응이 촉진되어 낮은 온도에서도 소결할 수 있는 것을 알 수 있었다.

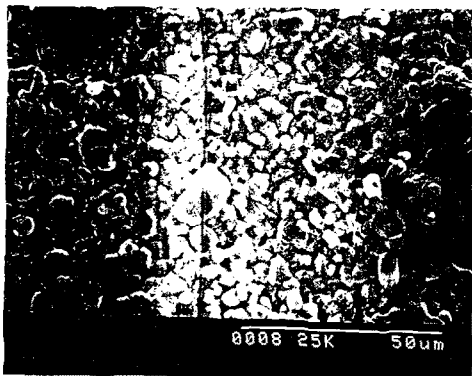


Fig.1 SEM of BCTM on Calcination

고상 반응법에 의한 분말은 Ba의 과승에 의해서 소결 온도가 상승하는 경향을 나타내고 있는데 그림1에서 1350℃로 소결한 BCTM의 경우 Ba/Ti=1.03일때 결정입자의 평균 크기는 크고 밀도가 낮았다. 1305℃에서 소결한 BCTM은 Ba/Ti=1.03에서 유전율이 저하되었다. 또한 1350℃와 1305℃에서 소결한 Ba/Ti=1.03의 결과를 비교하면 낮은 온도에서도 소결 가능하고 상대 밀도도 거의 비슷함을 알 수 있었다. Ba/Ti의 비가 BaTiO₃의 초기 소결에 영향을 주는데 일반적으로 700℃에서 소결한 경우(40-100nm) 화학 양론보다도 Ba의 과승의 경우가 수축 속도가 높다고 보고되고 있지만 1115℃에서 하소한 분말을 실험을 한 결과 그와 같은 현상은 확인되지 않았다. 그 이유는 하소 온도에 의해서 미량 존재하는 제2상의 수축이 감소되었기 때문이라고 추정된다.

Table 1. Relativity Density and Shrinkage of BCTM

	BCTM105	BCTM205	BCTM150	BCTM250
RELATIVITY DENSITY	92	91	90	90
SHRINKAGE [%]	16.66	16.23	15.75	16.45

표1은 BCTM의 상대 밀도를 BaTiO₃(6.012[g/Cm²])과 비교한 것으로 BCTM105와 BCTM205의 경우 수축률은 BCTM150, BCTM250보다 크게 나타났는데 본 실험에서도 1150℃에서 하소를 하였기 때문에 제2상에 의한 많은 수축은 일어나지 않았다.

BCTM의 유전특성은 구성 이온이 각각 부격자를 형성하지 않고 부격자간의 로렌즈 인자가 서로 다르게 되어 Ti 부격자와 O₂ 부격자간의 인자가 강유전적 협력 현상에 기인하는

것으로 생각된다. 이것은 관용계수가 크면 산소 팔면체 중에서 Ti^{4+} 가 변위하기 쉬워서 T_c 를 높은쪽으로 이동하는 것으로 그림2의 자발이온 변위의 패턴으로 설명할 수 있다.

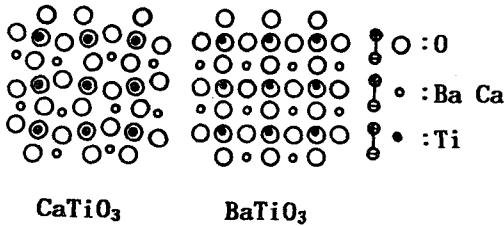


Fig.2 Dipole Movement of BaTiO₃ and CaTiO₃

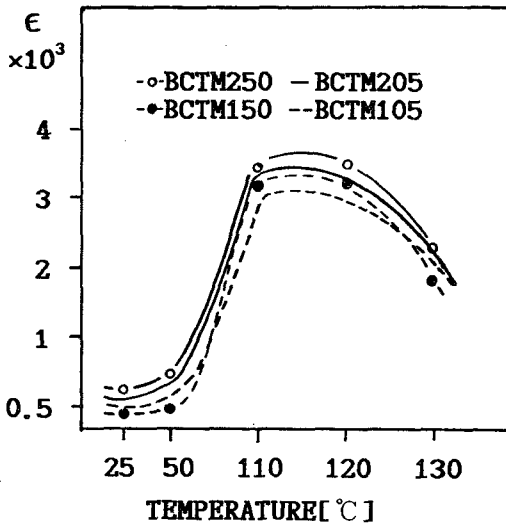


Fig.3 Dielectric Characteristics of BCTM by Temperature Change

고온에서는 이온이 움직이기 쉽기 때문에 비유전율도 온도 의존성을 나타낸다.

BaTiO₃는 O-Ti-O의 상호 작용에 의해서 분극이 일어나게 된다. Ba²⁺보다도 크기가 작은 Ca²⁺가 ABO₃의 구조에서 A의 위치에 존재하면 CaTiO₃에서는 Ca²⁺의 위치가 큰 격자 변동을 일으키지만 Ti⁴⁺는 TiO₆ 팔면체의 중심으로 변위하지 않기 때문에 분극성은 없다.

4. 결론

본 연구에서는 BaTiO₃계 세라믹 유전체 재료의 소결과 유전특성을 실험하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. CaCO₃를 첨가하여 소결한 BaTiO₃계 세라믹 유전체는 이온반경이 작은 CaTiO₃가 생성되어 고온으로 갈수록 온도에 대한 유전특성의 변화가 적음을 알 수 있었다.
2. BaTiO₃계 세라믹 유전체에 Ba를 1:1.03으로 혼합하여 소결할 때 BaTiO₃보다도 낮은 소결 온도인 1305°C에서 상대 밀도가 90%이상인 유전체를 얻을 수 있었다.
3. MnO₂는 입자간의 밀도를 높여주고 1150°C에서 1차 하소를 하였기 때문에 수축률이 17%미만으로 양호 하였다.

이상의 결과에서 BaTiO₃계 세라믹 유전체의 유전현상을 규명하였으나 현재 소형화, 박막화에 더불어 저온 소결의 연구가 더욱 활발해야 할 것으로 생각된다.

5. 참고문헌

1. 代律賀 望, "噴霧熱分解法によるBaTiO₃系微粉末の合成とその焼結性に及ぼすBa/Ti比とCuO添加の効果", 日本セラミックス協會學術論文誌, 98[8], 1990, pp. 794-800.
2. 藤川 信義, "貴金屬電極積層セラミックスコンデンサ", エレクトロニクスセラミックス, 1987, pp. 43-48.
3. 吉村承, "積層セラミックスコンデンサ 電氣傳導", 電氣學會論文誌A, 111-A, 1991.