

BaTiO₃ 세라믹의 유전손실에 미치는 Mn 첨가의 영향 Effect of Mn Addition on the Dielectric Loss characteristics of BaTiO₃ Ceramics.

김태중 한주환 이재열 이희영.

(Kimtaejoong, Joo-Hwan Han, Jai-Yeoul Lee, Hee Young Lee)

Abstract

Change of dielectric loss of use in high relative permittivity capacitor BaTiO₃ ceramic depends on Mn doping have been investigated. The powders used in this study were commercial BaCO₃, TiO₂ and, MnCO₃. Sample was fabricated by conventional ceramic process. The quantity of Mn was changed gradually from 0.1mol% to 10mol%. The sintering densities were reduced with increasing amount of MnCO₃. This result is because of increase of low density second phase BaMnO₃. When the samples were doped by over 0.2mol% of MnCO₃, average grain sizes were enlarge to several tens μ m. The dielectric losses were reduced by Mn doping to 1mol% but, increased from 1mol% to 10mol% gradually.

Key Words(중요용어) : Dielectric Loss, BaTiO₃, Ceramic, Mo-doping Effect

1. 서 론

Capacitor용 BaTiO₃세라믹에서 BaTiO₃의 강유전성을 이용하는 연구가 1950년 발견된 이후로 많이 이루어 졌으며, BaTiO₃의 120℃부근의 큐리픽을 Nb, Ta¹⁾ 및 다른 불순물 원소를 이용하여 상온으로 이동시켜 고유전율을 상온에서 이용하고자 하는 연구와 유전율을 온도에 대해 안정화하는 연구²⁾가 이루어졌다. 또한 Natsuko Kurata³⁾ 등은 Mn이 PTCR 효과에 미치는 영향이 고찰되어졌다.

전자 회로에서 높은 유전손실은 전력의 소모를 가져오는 원인이 되고, 최근 낮은 유전손실을 요구하는 유전체 공진기의 연구가 활발해짐에 따라 불순물 첨가제에 의한 유전손실변화를 관찰해 보고자 하였다. 저자 등은 온도에 대해 안정한 JIS 규격의 B 특성을 가지는 유전조성물 연구에서 Mn의 첨가에 따라 유전 손실의 변화가 급격한 것을 확인하였다. 유전손실은 전하 움직임의 반전에 의한 것⁴⁾으로 알

려져 있는데, Mn은 2가 3가 4가 6가 7가의 다양한 전자가를 가지므로 BaTiO₃ 세라믹 소결체에서 유전손실을 일으키는 전하 나르개의 Trap 효과를 기대할 수 있다.

본 연구에서는 다 전자가를 가지는 Mn을 불순물로 첨가하여 미세구조의 변화와 BaTiO₃세라믹의 유전손실의 변화를 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편제조.

본 연구에서 출발원료로는 BaCO₃, TiO₂, MnCO₃를 사용하였고 모두 상용분말을 사용하였다. 시편제조의 공정도는 fig1.과 같이 진행하였다.

{BaCO₃+TiO₂+(MnCO₃)x}의 화학조성에서 x는 0.001에서 0.01까지 0.01씩 변화를 주고 1.00에서 0.1까지 0.01씩 변화를 주어 칭량한 후 ethyl alcohol을 분산매로하여 지르코니아 불과 함께 Polyethylene Bottle에서 12시간 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄한 시료들을 각각 100℃ Dry oven에서 12시간동안 건조한 후 1200℃에서 2시간동안 하소하였다. 하소 시 온도상승을 300℃/hr로 하였고 냉각은 로냉을 하였

* 영남대학교 무기재료공학과
(경북 경산시 대동 영남대학교,
Fax: 053-811-4133
E-mail : kimtaejoong@hanmail.net)

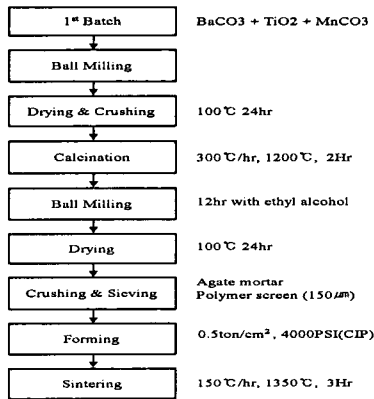


Fig 1. Fabrication procedures of samples

다. 하소된 분말을 Agate mortar에서 예비로 분쇄하고, ethyl alcohol에서 지르코니아볼로 24시간동안 분쇄를 실시한 후 건조하였다. 건조된 시료를 polymer Screen(150µm)을 통과시켜 채가름 하였다. 이렇게 제조된 분말을 원통형 금형(φ=12mm)에 0.8g씩 칭량하여 500Kg/cm²의 압력으로 예비성형한 후 40000Psi압력으로 냉간등압 성형하였다. 성형한 시료를 1350 °C에서 3시간동안 소결 하였다. 600 °C까지 200 °C/hr로 승온하고 1350 °C까지 150 °C/hr의 속도로 승온 하였다. 1350 °C에서 3시간동안 소결한 후 150 °C/hr의 속도로 냉각하였다.

2.2 분석 및 측정

2.2.1 밀도 측정

소결체의 밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 측정하였으며, 이때 사용한 식은

$$\text{소결밀도} = \frac{W_d + D_A \left(\frac{W_d - W_s}{D_w - D_A} \right)}{\frac{W_d - W_s}{D_w - D_A}}$$

이고, 여기서 W_d는 공기 중에서의 무게, W_s는 시편의 증류수 속에서의 현수무게, D_A는 공기의 밀도 그리고, D_w는 증류수의 밀도를 측정된 값이다. 밀도의 측정은 소수점 이하 4자리까지 측정할 수 있는 전자저울을 이용하였다.

2.2.2 X선 회절 분석

D-Max X선회절 분석기(RIKAKU, D-MAXIII)를 이용하여 하소된 분말을 취해 20mA의 조건에서 5° /min의 Scan Speed로 20° 에서 80° 까지의 2θ 구간을 측정하였다.

2.2.3 미세구조

미세구조를 관찰하기 위하여 15µm Diamond Plate에 grinding한 후, 6µm, 1µm diamond suspension으로 차례대로 연마하였고 1200 °C 30분간 thermal etching하였다. etching된 면에 gold coating을 하고 SEM(FE-SEM S-4100, HITACHI)으로 관찰하였다.

2.2.4 유전율과 유전손실 측정

소결된 시편의 양면을 잘 연마한 후 Silver paste (대주정밀화학 DS-7265)를 silk screen 인쇄법으로도포한 후 열처리하고, 25 °C로 유지되는 실내에서 4시간 방치후 HP4278A를 사용하여 정전용량과 유전손실을 측정하고 측정된 정전용량을 유전률로 환산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 소결체의 밀도

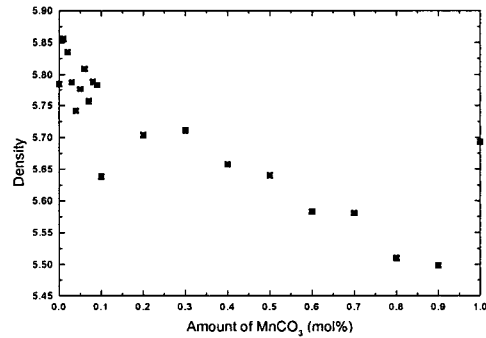


fig 2. Density of sintered body

Mn첨가량에 따른 밀도의 변화를 fig2.에 나타내었다. Mn첨가량의 증가에 따라 밀도가 점차적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 이차상인 BaMnO₃ 상의 증가와 비정상 입성장에 의한 것으로 판단된다.

3.2 X-선 회절

하소된 분말의 X-선 회절 결과를 Fig.3에 나타내었다. Mn의 첨가량이 증가함에 따라 이차상인 BaMnO₃의 증가가 뚜렷이 관찰되었다.

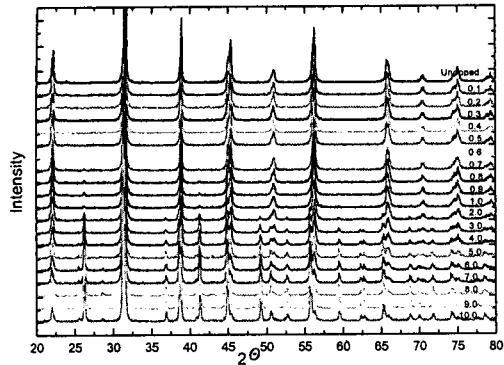


fig 3. XRD pattern of calcined powder μm

3.3 미세구조

Mn이 첨가되지 않은 시편의 입자 사이즈는 $2\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 로 균일하였으나 0.1mol%의 MnCO_3 를 첨가하였을 때 비정상 입성장이 일어나기 시작했다. 0.2mol%를 첨가하였을 때는 입성장이 일어나지 않은 일부분을 제외하고는 대부분의 영역에서 비정상 입성장이 일어났으며 0.3mol%이상 첨가하였을 때는 입자 사이즈가 $30\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ 정도의 입자 크기로 비정상 입성장이 일어났다. 이 결과는 Mn을 첨가하였을 때 BaTiO_3 의 미세조직화에 대한 연구가 SiO_2 , Al_2O_3 를 첨가하여 소결을 촉진시킨 결과와 Natsuko KURATA 등의 보고에서와 달리^{1), 5)-6)} 본 연구에서는 BaTiO_3 세라믹에서 MnCO_3 만을 첨가하여 BaTiO_3 의 소결거동이 관찰되었다.

3.3 유전율 및 유전손실

25°C에서의 Mn첨가량에 따른 유전율 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 0.1mol%의 Mn 첨가함에 의해 상온에서의 유전율이 급격하게 낮아 졌으며, 첨가량이 1.0mol%까지 첨가량이 증가함에 따라 유전율이 급격하게 감소하였다. 그리고, 1.0mol%에서 10mol%까지는 완만히 감소하는 경향을 보이고 있다. 유전손실의 변화는 Fig.5 에 나타내었다. Fig.5 (d)에서와 같이 Mn량이 1.0%까지 증가함에 따라 점차적으로 낮아 졌으며 1.0mol% 이상을 첨가하였을 때는 유전손실이 증가하였다.

4. 결 론

Mn의 첨가에 따라 밀도가 낮은 이차상인 BaMnO_3 가 생성이 많아짐으로써 밀도가 점차 감소하였다. Mn이 Doping 된 BaTiO_3 세라믹에서 Grain

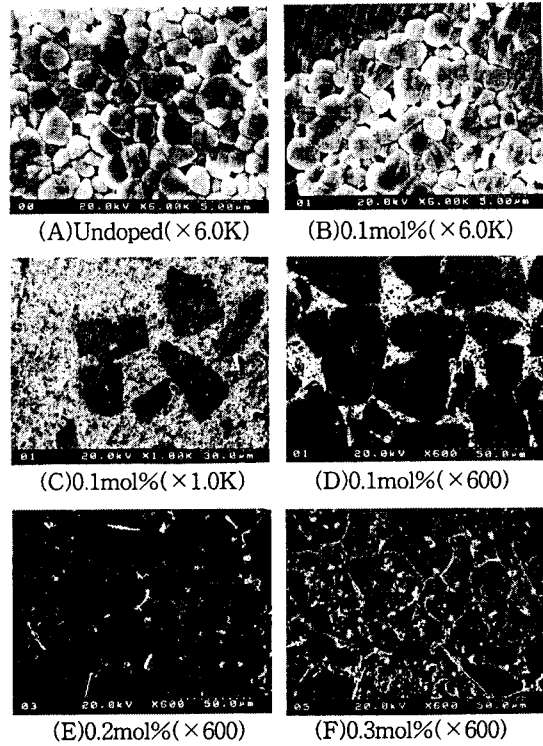


Fig 4. SEM Image of Undoped and doped sample

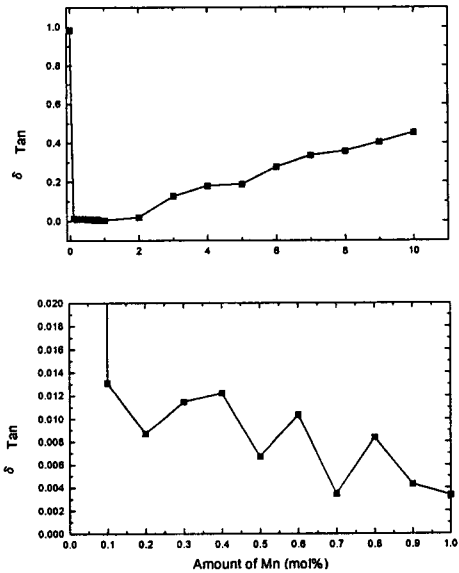


Fig 5. Dielectric loss

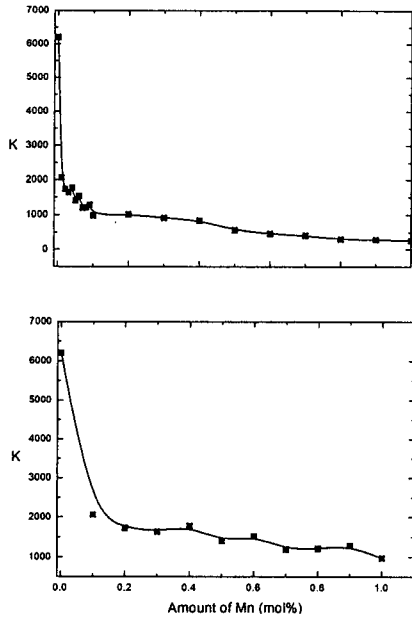


Fig. 6 Relative permittivity

성장은 Mn이 0.1mol%첨가함에 따라 비정상 입성장이 시작되었고 그 이상에서는 수십 μm 크기의 비정상 입성장이 진행되었다. 상온에서의 유전율은 Mn의 첨가에 따라 점차적으로 낮아졌으나 유전손실의 경우 Mn을 첨가하지 않았을 때 보다 0.1mol% 첨가하였을 때 현저히 저하되었고 1.0mol%를 첨가할 때까지는 점차적으로 감소하다가 1.0mol% 이상에서는 다시 점차 증가하였다.

참고 문헌

- [1]. E.C.SUBBARAO, G.SHIRANE "Dielectric and Structural Studies in the Systems $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$ and $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Ta})\text{O}_3$ " Journal of The American Ceramic Society, Vol.42, No.6, pp 279-284, 1959
- [2]. D. Hennings, G. rosenstein, "Temperature-Stable Dielectrics Based on Chemically Inhomogeneous BaTiO_3 " Journal of The American Ceramic Society, Vol.67, No.4 pp249-254, 1984
- [3] "Influence of Mn Addition on the Curie point and the PTCR Effect of La-Doped BaTiO_3 " Journal of The Ceramic Society of Japan Vol.103, No.3, pp307-310, 1995
- [4] J.M.Herbert "Ceramic Dielectrics and

Capacitors" GORDON AND BREACH SCIENCE PUBLISHERS pp28-32, 1985

- [5] C. J. Ting, C. J. peng, H. y. Lu and S. T. Wu. "Lanthanum-Magnesium and Lanthanum-Manganese Donor-Acceptor-Codoped Semiconducting Barium Titanate" Journal of The American Ceramic Society, Vol73, No.2, pp329-334, 1990
- [6] J. Illingsworth, H. M. Al-Allak, A. W. Brinkman, and J. Woods " Journal of Apply Physics, Vol.67 No.4, pp2088-2092, 1990