

Titan酸 Barium Ceramic Capacitor의 試作 (Fabrication of Barium Titanate Ceramic Capacitors)

正會員 鄭 萬 永*
(Chung, Man Yung)

正會員 李 炳 璿**
(Lee, Byung Suh)

要 約

強誘電材料로서 가장 代表的이며 電子部品으로서 많이 使用되는 것 中の 하나인 titan 酸 barium 磁器 capacitor의 製造方法과 그 特性을 記述하였다.

酸化 titanium과 炭酸 barium을 1:1 mole比로 하고 이에 몇가지의 鑛化劑를 添加해서 燒成한 어떤 磁器結晶의 電氣의 特性은 標準値와 잘 一致하였으며 絶緣抵抗, 溫度係數 및 吸水率은 一般의으로 볼 수 있는 値를 많이 넘었다. 이러한 特性을 낼 수 있는 適當한 製造方法을 알아낼 수 있었다.

Abstract

The fabrication of the barium titanate ceramic capacitors has been studied. The effects of the impurities for alumina and silica upon mechanical and electrical characteristics have been examined in detail. The preparation of equimolar titanium oxide and barium carbide in addition two percent of alumina and point two five percent of silica has shown the best results. This is fired up to thirteen hundred degrees Celsius with the rate of two hundred degrees Celsius per hour and soaked three hours at this temperature. The dielectric constant of this sample is approximately equal with the standard and theoretical values at room temperature.

The insulation resistances of the most fabricated capacitors are in the order of twenty thousand meg ohms, the dielectric constant and the dissipation factor are almost flat up to just below of curie temperature, and the porosities of the most ceramics are less than point one percent and well close or equal to zero percent.

1. 序 論

強誘電體結晶(ferroelectric crystal)이 相當한 關心을 갖게 된 것은 이것이 電子工學 및 音響工學分野에서의 應用價値가 大端히 크고 固體物理學(solid state physics)의 줄거리를 이루고

基礎를 이루고 있기 때문이다.

現象學的으로 보아서 強誘電材料는 強磁性材料(ferromagnetic material)의 電氣的 性質과 類似하기 때문에 ferroelectrics란 이름이 붙게 된 것이다. 다른 이름으로서는 強誘電性質의 發見者의 이름을 붙여서 Seignette electric (Rochelle 鹽的) 物質이라고도 부른다. 이러한 物質은 어떤 溫度範圍에서는 電束密度 또는 電氣變位 D와 電界의 強함 E와의 사이에는 磁性體內에서의 磁束密度 또는 磁氣誘導度 B와 磁界의 強함 H와의 사이에서 볼수있는 hysteresis現象을

* 韓國科學技術研究所
Korea Institute of Science & Technology

** 原子力研究所 電子工學研究室
Electronics Division, Atomic Energy Research Institute 接受日字, 1967年 3月10日

나타낸다.

普通의 誘電體에서는 $D = \epsilon E$ 의 比例關係가 成立한다. 여기에 ϵ 는 誘電率이고 이것은 電界의 強함 E나 溫度에 따라 크게 變하지 않는데 強誘電體의 大部分은 이 ϵ 의 値가 溫度에 依해서 顯著하게 變化하는 性質이 있고 特히 加해지는 電界 E에 따라서 e 이 크게 變하여 그림1에 表示한 바와 같은 hysteresis 曲線을 그린다. 그림1의 縱軸은 誘電分極 P를 取하였는데 D와 P와의 사이에는

$$D = \epsilon_0 E + P$$

의 關係가 있다.

여기에 ϵ_0 는 眞空의 誘電率이다.

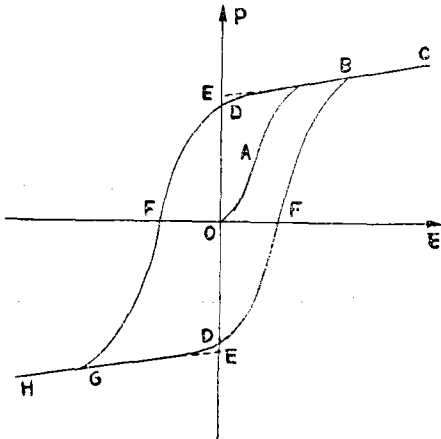


그림 1 強誘電 hysteresis 曲線
OE=自發分極, OD=殘留分極,
OF=拮電力

Fig. 1. Ferroelectric hysteresis curve

그리고 P와 E와의 사이에는

$$P = (\epsilon - \epsilon_0)E = \epsilon E$$

의 關係가 있어서 P도 E에 比例한다. 第1圖에서 OE는 電界를 加하지 않아도 생기는 分極이고 이것을 自發分極(spontaneous polarization)이라 한다.

強誘電材料는 25種程度가 發見되어 있으며 그 중에서 많이 알려진 것은 Rochelle鹽(sodium potassium tartrate tetrahydrate, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 酸性磷酸 karium(Potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4), niob酸 karium(Potassium niobates, KNbO_3), niob酸 cadmium(cadmium niobate, $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$), 三酸化

tungsten(tungsten oxide, WO_3), 硫酸 guanidine aluminum(guanidine aluminum sulfate hexahydrate, $\text{NHC}(\text{NH}_2)_2\text{AlH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), titan酸 barium(barium titanate, BaTiO_3), titan zircon酸鉛(lead titanate zirconate, PZT, $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$), 그리고 niobium酸 magnesium酸鉛($\text{Pb}(\text{Mg}^{1/3}\text{Nb}^{2/3})\text{O}_3$) 등이 있다(1~6). 이 중에서 우리에게 가장 잘 알려진 것은 Rochelle鹽과 titan酸 barium이며 最近에 PZT와 PCM(後述)가 注目을 끌게 되었다.

強誘電體로서 第一 먼저 알려진 것은 第一次大戰中에 水中聽音의 必要에서 壓電氣結晶에 對한 關心이 높아지고 水晶에 比해서 Rochelle鹽($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)이 큰 壓電定數를 갖고 있기 때문에 큰 單結晶을 만들고 壓電的 彈性的 諸定數 및 誘電率의 測定이 行해지게 되었는데 1920年頃에 이 結晶이 普通의 誘電體에서는 볼 수 없는 特異한 性質이 있는 것이 明白히 되었다. 그림2에 表示한 바와 같이 Rochelle鹽은 -18°C 와 $+23^\circ\text{C}$ 에 2個의 Curie溫度를 가지며 이 두 溫度사이에서만 強誘電性을 가진다. 높은 Curie

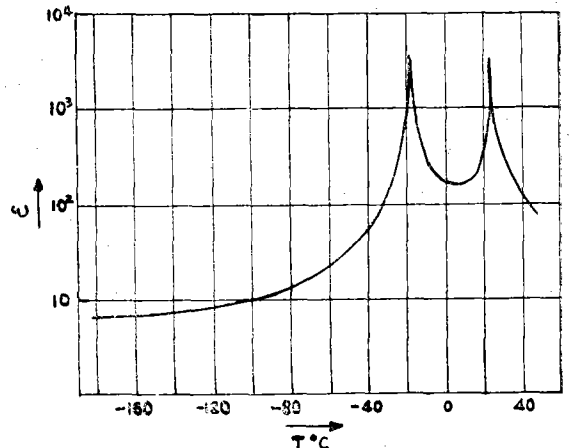


그림 2 Rochelle鹽의 誘電率-溫度特性
 -18°C 와 $+23^\circ\text{C}$ 에 2個의 Curie點이 있다.

Fig. 2. Dielectric constants of Rochelle salt

點의 上部와 낮은 Curie點의 下部에서는 結晶構造는 斜方格子(Orthorhombic)이고 壓電氣(Piezoelectric)性質을 가진다. 強誘電領域에서는 結晶構造는 單斜格子(monoclinic)이고 斜方格子일 때의 a軸方向으로 自發分極(spontaneous polarization)을 갖는다.

Titan酸 barium ($BaTiO_3$)은 誘電率이 높은 磁器(ceramic)로서 第二次大戰中에 美國, 소聯 및 日本에서 各各 獨自의로 發見된 것이다. 이것은 Rochelle鹽에 比해서 常溫에서 安定한 強誘電體이고 물에도 녹지 않고 熱에도 強하고 機械的으로도 強하며 任意의 形이나 크기로 成形되고 또 適當한 物質을 加해서 그 性質을 變化시킬 수 있는 點에서 工學的으로 特別 注目되게 되었다.

一方 物理學者사이에서는 Rochelle鹽에 比해서 簡單한 結晶構造를 가지고 있으므로 分子論的인 取扱도 되면 強誘電性 그 自體에 關해서 더 깊은 理解가 될 수 있다는 期待도 있어서 活潑히 研究하게 되었다.

Titan酸 zircon酸鉛系磁器(PZT)는 Curie點이 $300^{\circ}C$ 前後로 높고 添加物, 置換物을 適當하게 加함으로서 溫度係數 및 經年變化가 작은 材料를 얻을 수 있다.

Zircon酸鉛(lead zirconate, $PbZrO_3$)는 反強誘電體(antiferroelectric)이지만 titan酸鉛(lead titanate, $PbTiO_3$)을 10 mole % 以上 含有한 固溶體(solid solution)는 強誘電體이다(4, 7).

끝으로 niobium酸 magnesium 酸鉛은 Curie點에서 12,600이라는 大端히 큰 誘電率을 갖고 Curie點 以下에서 自發分極을 表示한다. 그러나 Curie點이 $-15^{\circ}C$ 이므로 이대로는 工業的으로 利用하기가 困難하다. 이 낮은 Curie點을 높이기 爲하여 Curie點이 $490^{\circ}C$ 인 titan酸鉛과 $230^{\circ}C$ 인 zircon酸鉛과의 三元系의 固溶體를 만들어서 室溫에서 큰 誘電率과 電氣·機械結合係數를 갖게 한 것이 PCM라고 하는 새로운 壓電磁氣材料이다 (5, 6).

本論文은 電子部品으로서 가장 많이 利用되는 것中의 한가지인 titan酸 barium磁器 capacitor의 製造方法을 研究하여 이 種類의 capacitor의 國內生産을 可能케하기 爲하여 原子力研究所 電子工學研究室에서 지금까지 實驗한 첫 段階의 結果를 記述한 것이다.

2. Titan酸 barium磁器의 性質

單結晶 $BaTiO_3$ 磁器

磁器(ceramic)의 性質을 理解하기 爲하여는

單結晶의 性質을 아는 것이 必要하다. $BaTiO_3$ 磁器의 單結晶의 單位格子(unit cell)는 그림3, 그림4에 表示한 바와 같이 barium 原子의 立方格子의 面心에 酸素原子가 있고 體心에 titanium 原子를 有하는 perovskite 結晶構造로 되어 있다. 이것은 x線回折寫眞으로 判明할 수 있다. 이 立方構造는 $120^{\circ}C$ 以上일 때이며 $120^{\circ}C \sim 0^{\circ}C$ 의

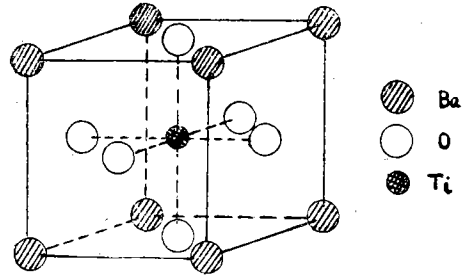


그림3 $BaTiO_3$ 單位格子의 Perovskite構造
Fig. 3. Perovskite structure of $BaTiO_3$ unit cell

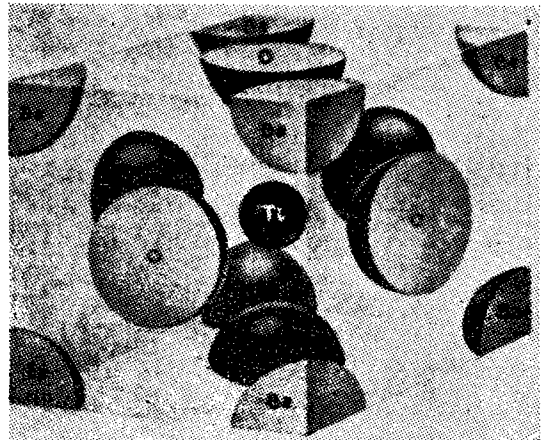


그림4 $BaTiO_3$ 單位格子의 模型圖
Fig. 4. Model of $BaTiO_3$ unit cell

範圍에서는 正方格子로 $0^{\circ}C \sim -90^{\circ}C$ 의 範圍에서는 斜方格子로 $-90^{\circ}C$ 以下에서는 菱面體格子를 이룬다. 이와같이 titan酸 barium은 3個의 轉位點을 가지며 $120^{\circ}C$ 를 Curie點이라 한다. Titan酸 barium의 溫度에 依한 誘電率의 變化는 그림5에 表示하는 바와같이 10,000에도 達하는데 이 溫度 以上에서는 誘電率의 値는 所謂 Curie-Weiss의 法則에 따라 다음과 같이 된다.

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_c}$$

여기에 T = 測定溫度($^{\circ}K$)

T_c = 特性溫度(또는 extrapolated curie

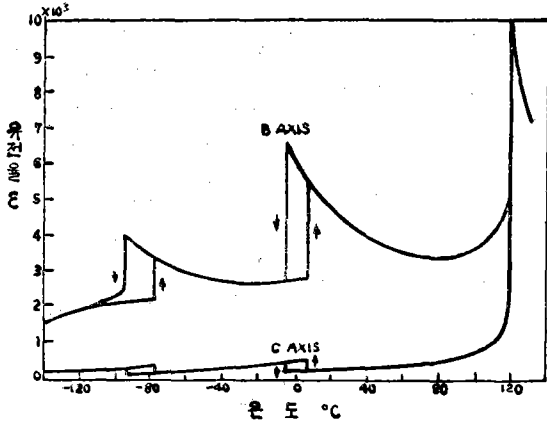


그림5 BaTiO₃單結晶의 3個領域에서의 誘電率—溫度特性

Fig. 5. Dielectric constants of a single domain crystal

溫度)

C=Curie常數

一般的으로 T_c 는 Curie溫度보다 낮다. 이境遇의 $C=1.7 \times 10^5 (^{\circ}K)$ 이고 $T_c=373^{\circ}K$ 即 $100^{\circ}C$ 이다. $120^{\circ}C$ 以上の Curie點을 넘으면 熱擾亂作用이 이기어 强誘電體가 아니되며 誘電率은 急激히 低下한다. Curie溫度가 $120^{\circ}C$ 程度로 낮은 것이 BaTiO₃結晶의 弱點의 하나이다.

$120^{\circ}C$ 以下에서는 體心에 位置한 titanium은 하나의 面心에 位置한 酸素쪽으로 움직이며 그 方向에 있는 酸素는 體心 方向으로 움직인다. Titanium은 陽電荷를 가졌고 酸素는 陰電荷를 가져서 陽電荷와 陰電荷의 重心은 平衡을 잃어

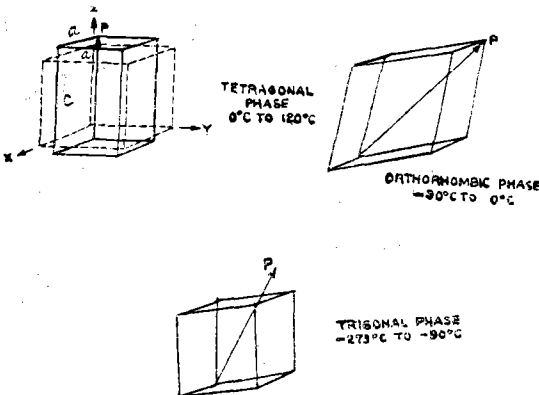


그림6 3個 轉位領域에서의 BaTiO₃單位格子의 構造와 自然分極方向

Fig. 6. Crystal structure of BaTiO₃ unit cell and spontaneous polarization in the 3 transition ranges

格子는 自然分極을 일으킨다.

이 原子들의 再配置는 單位格子內에 歪(distortion)을 일으키어 結局 單位格子의 c軸은 a軸의 1.01倍로 되어 그림6에 表示한 바와 같은 正方形格子를 이루게 되고 自然分極 P의 方向은 垂直 方向인 $[001]$ 軸으로 向한다. $0^{\circ}C \sim -90^{\circ}C$ 의 範圍에서는 斜方格子로 되고 P는 面의 對角線方向인 $[011]$ 軸으로 向하고 $-90^{\circ}C$ 以下에서는 菱面體格子를 이루고 P는 體對角線方向인 $[111]$ 軸으로 向한다.

多結晶 BaTiO₃磁器

BaTiO₃ 結晶 粉末에 다른 添加物과 結合劑를 加하여 燒成해서 만드는 一般의인 磁器는 多結晶 狀態이며 이것은 여러모로 單結晶의 性質과 비슷하다. 이러한 磁器의 特性은 그림7과 같으며 單結晶에서의 같이 誘電率의 3個 轉位領域을 가진다. 이 磁器의 誘電率은 多結晶의 各分域(domain)의 方向이 모든 方向에 對해서 均等하다고 假定하고 求한 것과 같고 첫 强誘電領域

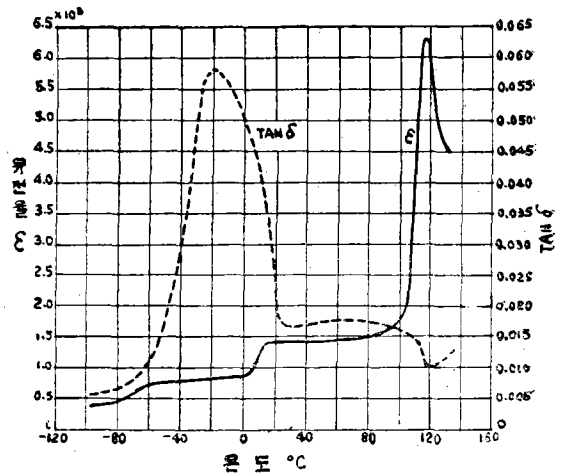


그림7 多結晶 BaTiO₃磁器의 誘電率 및 誘電正接—溫度特性

Fig. 7. Dielectric constants and dissipation factors of a polycrystalline BaTiO₃

에서의 誘電正接은 1乃至 2%이며 다른 領域에서는 相當히 높다.

3. BaTiO₃ 磁器 capacitor의 製造過程

BaTiO₃磁器는 酸化titanium(titanium oxide)과 炭酸 barium(barium carbide)을 mole 比로

1:1로 混合成型해서 1300~1450°C로 燒成함으로써 얻어진다. 그 製造工程을 그림8에 表示한다. 完全한 緻密한 磁器製品을 얻는 것은 一般的으로 困難하다. 이것은 BaTiO₃結晶의 生成機構에 關係하는 것이고 炭酸 barium의 分解溫度가 높은 것이 그 큰 原因으로 되어있다. 即 1000°C以上의 高溫에서 炭酸 barium이 分解해

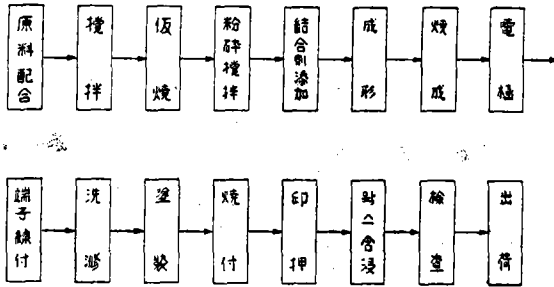


그림8 BbTiO₃磁器 capacitor의 製造工程
Fig. 8. Manufacturing process of BaTiO₃ ceramic capacitors

서 CO₂를 放出하고 TiO₂와 反應해서 磁器化가 進行되며 자칫하면 氣孔率이 많은 製品이 되기 쉽다. 이것을 防止하기 爲해서 通常 2回 燒成하는 方法이 取해진다. 첫번째의 燒成을 假燒라 하며 이것은 本燒成보다 낮은 溫度에서 한다. 우리 實驗에서는 1200°C에서 假燒를 하였다.

처음에 TiO₂와 BaCO₃를 mole比로 1:1 即 重量比로는 26.7:65.7로 化學天秤으로 달고 微量의 鑲化劑를 添加하여 ball mill로 混合한다. 이리하여 도가니(crucible)에 담아서 電氣爐에 넣고 假燒를 한다. 假燒를 함으로서 BaCO₃는 分解해서 CO₂는 날라가고 BaTiO₃ 結晶에의 過程이 進行되는 것이다. 假燒된 것은 다시 ball mill로 粉碎攪拌한다. 우리 實驗에서는 5時間以上 粉碎攪拌하였다. 粉碎해서 얻은 粉末은 結合劑(binder)를 加해서 成型器(die)와 press를 使用하여 所要의 크기의 tablet로 加壓成型한다. 우리 實驗에서는 10,000 PSI(pound per square inch)로 加壓成型하였다. Tablet의 두께가 0.5 mm 以內로 얇으므로 結合劑의 選擇 및 添加量이 大端히 까다롭다. 結合劑로는 樹脂, 油, 물,

밀가루 등을 使用한다. 우리 實驗에서는 melamine 樹脂를 擇하였다. 이 樹脂는 無色透明하고 粉末의 結合을 잘시킬 뿐더러 tablet를 만들어는 後에 時間이 經過함에 따라 잘 굳어지므로 tablet를 取扱하기가 容易하다. 添加量은 配分된 試料의 3%程度로 하면 된다. 이렇게해서 얻은 tablet는 다시 도가니(crucible)에 담아서 本燒成을 한다. 도가니는 白金도가니가 가장 좋고 그 다음이 zirconia(ZrO₂)로 된 도가니이다. Alumina(Al₂O₃)로 된 도가니도 使用해보았으나 燒成時에 tablet와 作用해서 1300°C程度에서도 tablet가 溶解한다. 白金과 zirconia는 tablet와 作用을 하지 않으므로 1400°C 以上에서도 넉넉히 使用할 수 있다. 白金의 溶解溫度는 1773°C 이고 zirconia는 2690°C, alumina는 2050°C, 石英(SiO₂)은 1713°C이다. 우리 實驗에서는 처음에 alumina로 된 도가니를 使用하였다가 나중에 zirconia로 된 도가니로 바꾸었다. zirconia로 된 도가니도 燒成時에 tablet의 作用하는 것을 볼 수 있었다. 그림9에 alumina로 된 도가니를 使用했을 때의 tablet의 溶解하는 溫度를 表示한다.

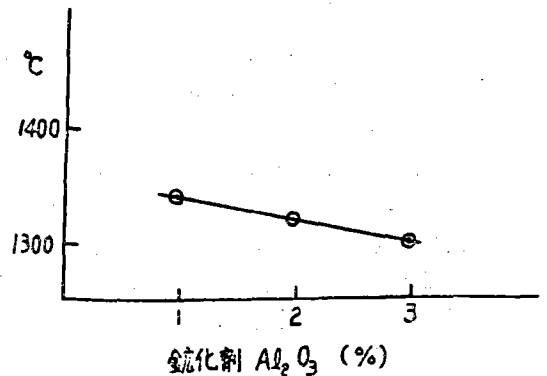


그림9 Alumina로 된 도가니를 使用했을 때의 BaTiO₃ tablet의 鎔化劑 Al₂O₃含有量에 對한 溶解溫度
Fig. 9. Melting temperature of BaTiO₃ tablet including Al₂O₃ fired on the alumina crucible

本燒成時의 爐의 溫度上昇率은 너무 빠르면 tablet에 금(crack)이 가서 못쓰게 될 뿐더러 capacitor의 電氣의 特性에도 影響이 있다. 따라서 可及的 徐徐히 加熱하는 것이 좋다. 冷却時에는 爐를 끄고 自然冷却시키면 된다. 우리 實驗

에서는 時間當 200°C式 올렸으나 이것은 100°C 程度가 더 좋다.

이와같이 두번 燒成해서 얻은 tablet의 燒成收縮率은 相當히 작아지고 氣孔率을 極度로 작게 할 수 있고 따라서 緻密한 磁器를 얻을 수 있다. 우리 實驗에서의 直徑收縮率은 10~15%程度의 좋은 值이있는데 假燒를 하지 않고 1回燒成만을 하면 收縮率이 約 30%에도 達한다(8).

BaCO₃와 TiO₂가 化學的으로 大端히 純粹할때에는 燒結이 아주 困難하고 1500°C로 溫度를 올려도 잘 燒結하지 않는다. 耐火物에도 여러가지 있으나 1500°C라하면 相當히 높은 溫度이고 相當히 良質의 耐火物이 아니면 爐의 壽命이 얼마가지 않는다. 磁器材料는 化學的으로 純粹하다고 해서 반드시 좋은 것은 아니다. 오히려 純粹함으로서 燒結이 困難하고 氣孔이 많은 것이 더 좋지 않은 것이다. 또 한가지 問題가 되는 것은 純粹하면 純粹할수록 爐의 溫度變化가 아주 작아야 하기 때문이다. ±1°C 程度로 溫度變化가 아주 작은 電氣爐가 있기는 하지만 이것은 高價이므로 工業的인 見地에서도 問題라 하지 않을 수 없다.

그리하여 微量의 鑛化劑를 加해서 tablet를 만들어 燒成하는 것이다. 鑛化劑로는 MgO, CaO, BaO, SrO, CbO, SiO₂, ZrO₂, ZnO₂, Al₂O₃, 그리고 Mn, Co, Fe, V, Se 等の 酸化物이 있다. 우리 實驗에서는 一次的으로 Al₂O₃와 SiO₂를 使用했다. 鑛化劑를 加하는 理由는 먼저 言及한 外에 이것을 加함으로서 燒成溫度를 내리는 同時에 電氣의 特性을 向上시키고 緻密한 組成의 磁器를 얻기 爲함이다.

本燒成은 그 材料의 配合에 適合한 最高溫度에서 1~2時間 維持(soaking)한 後에 冷却시킨다. 燒成을 끝내고 冷却한 後에 爐를 열어보면 燒成前의 粉體는 磁器로 變해있다. 變形할 程度로 늘어려고 하고 있으면 最高溫度가 너무 높았기 때문이고 거칠고 多孔質의 느낌이 있으면 最高溫度가 너무 낮기 때문이다. 最高溫度가 너무 높았거나 도가니가 適當하지 않았거나 不潔하면 tablet는 녹아버린다. BaTiO₃의 溶解溫度는 1612°C나 되지만 一般的으로 固溶體의 溶解溫度는 固溶된 各物質의 溶解溫度보다 낮은 것

이다.

BaTiO₃의 生成過程에 있어서 燒成前에 加壓 成型한 粉體의 密度는 2.2 g/cm³程度(8)이다. 우리 實驗值는 3.5內外이다. 이것이 收縮過程을 끝내면 5.5~5.6의 密度가 된다. 密度가 5.5라 하면 磁器로서는 相當히 무거운 것이다.

BaTiO₃ 磁器의 生成過程은 다음의 4段階로 大別된다.

1) 直線的膨脹領域(0~700°C)

粉體가 單純한 熱膨脹으로 若干 直線的으로 膨脹하는 領域이다. 水分같은 것은 이 사이에 蒸發하고 結合劑도 分解遊離한다.

2) 固相反應領域(700~1100°C)

BaCO₃와 TiO₂가 固相反應해서 BaTiO₃를 生하고 CO₂를 放出하는 領域이다. 2次燒成方法을 取할 때에는 假燒時에 이 反應이 進行되는 것이다.

3. 收縮領域(1100~1350°C)

固相反應을 끝내고 收縮하기 始作하는 領域이다.

4) 結晶生成領域(1250°C~)

微結晶이 成長해가는 領域이다.

燒成된 磁器 tablet에는 電極을 부친다. 電極의 取付方法은 다른 capacitor와는 달라서 銀燒付法을 利用한다. 이 方法은 酸化銀(Ag₂O) 또는 銀粉末에 5~15%程度의 glass質을 混合해서 이것을 桐油 또는 물 其他의 液體로 잘 개어서 電極 paint를 만든다. 이와같이 해서 만든 混合液을 適當한 方法으로 磁器 圓板의 兩面에 塗布해서 이것을 700~800°C의 溫度에 加熱하면 glass質 部分은 熔融해서 銀粒子(酸化銀은 銀으로 還元)와 같이 되어 銀色電極이 磁器基板(ceramic substrate)에 強하게 附着한다. 이때 glass質을 混合하는 것은 이것이 磁器基板에 銀을 接着시키기 爲한 結合劑로서 作用하는 것이고 이것이 없으면 銀粒子는 磁器基板에 強하게 接着하지 않는다. 그러나 glass質이 너무 많으면 電極表面의 抵抗이 커지고 電氣特性이 나빠질뿐 아니라 나중에 電極lead의 납땜(soldering)이 大端히 困難하여지므로 glass質 混合의 限度는 5~15%로 한다. glass質은 flint glass라고 불리우는 硼硅酸鉛 glass粉末을 使用한다. 우리

實驗에서는 glass質을 10% 加했으며 700°C에서 燒付하였다. 730°C에서도 燒付하여 보았는데 마찬가지로 좋았다.

다음에 銀粉末과 flint glass의 만드는 方法과 銀 paste를 만드는 方法을 더 仔細히 記述한다. 銀粉末은 물 2 litter에 窒酸銀(silver nitrate, AgNO₃) 50g을 넣어서 水溶液을 만들고 따로 물 2 litter에 hydroquinone 20g을 넣어서 水溶液을 만든다. 두가지다 물에 잘 녹는 化合物이다. 이 水溶液들을 各各 잘 저은 다음에 混合하면 AgNO₃에서 Ag가 分離하여 沈澱하게 된다. 이것을 큰 容器에 담고 물로 數回 시척내면 銀粉末을 얻을 수 있다. 이것을 말리면 덩어리가 지므로 乳鉢(mortar)에 넣고 빠서 100~150 mesh 程度의 漚(sieve)로 치면 使用할 수 있는 銀粉末을 얻을 수 있다.

Flint glass는 電氣的으로 有害한 alkali分이 작은 glass이다. Pb₃O₄ 82.5g, H₃BO₃ 20.2g, SiO₂ 1.1g, PbF₂ 5.0g를 配合해서 800~1000°C 程度로 加熱하면 溶解해서 glass가 된다. 이것을 물이 든 容器에 쏟아서 冷却시키면 glass粉末을 얻을 수 있다. 이것도 銀의 境遇와 마찬가지로 빠서 치면 된다.

銀 paste는 처음에는 桐油를 使用하였는데 電極을 燒付하는데 苦生을 많이 하였다. 爐에서 끄내보면 銀膜에 금이 가 있고 벗어져 있어서 잘 燒付가 안된다. 2,3回 反復해야 겨우 電極을 만들 수 있다. 爐의 溫度上昇을 느리게 하는 등 여러가지로 試圖했으나 모두 失敗였다. 桐油는 有機質이므로 이것이 爐속에서 乾燥한 다음에 炭化하여 遊離하는데 이때에 膜의 各部에 歪(stress)가 作用해서 結局 700°C가 되기前인 500°C 程度에서 膜이 磁器基板에서 떨어지게 된다. 그러므로 700°C에 遠하여 flint glass가 녹아도 膜이 磁器基板에 붙을 理가 없다. 그리하여 다음에 擇한 것이 有機質이 아닌 물이다. 우리 實驗에서는 銀 paste를 만드는데 물을 使用함으로써 問題가 解決되었다. 近來에는 導電 paint가 나오므로 이것을 使用하던 더욱 便利한 것이다.

4. 實驗結果

앞에 節에서 BaTiO₃ 磁器 capacitor의 製造過程에 關係되는 實驗結果는 이미 記述하였는데 여기서는 그 以外的 結果를 記述한다. 그림10~15는 鑛化劑의 含有量에 따른 誘電率, 誘電正接, 吸水率을 燒成溫度에 따라 表示한 것이다. 이것

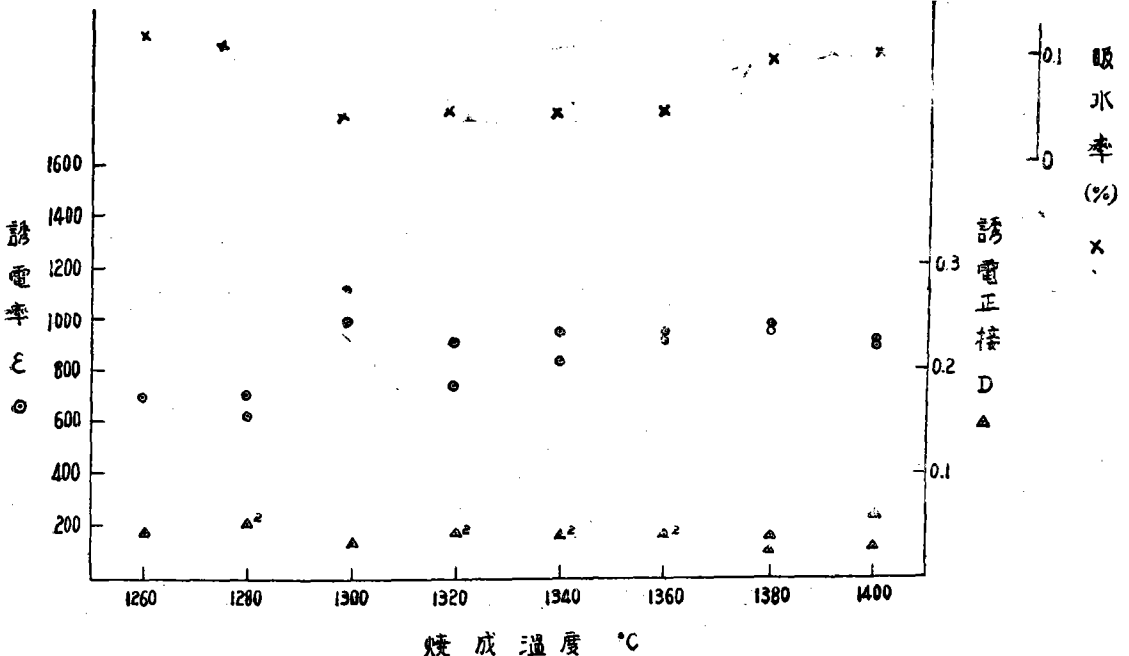


그림10 鑛化劑 Al₂O₃ 0.5% 含有한 BaTiO₃ tablet를 各 深度에서 2時間 燒成했을 때의 誘電率·誘電正接·吸水率 記號 옆에 2라는 數字는 두가지 다른 磁器의 測定值가 같음을 表示한다.
 Fig. 10. Dielectric constant, dissipation factor and porosity of BaTiO₃ ceramic capacitors including 0.5% Al₂O₃ as impurities soaked 2 hours at firing temperature

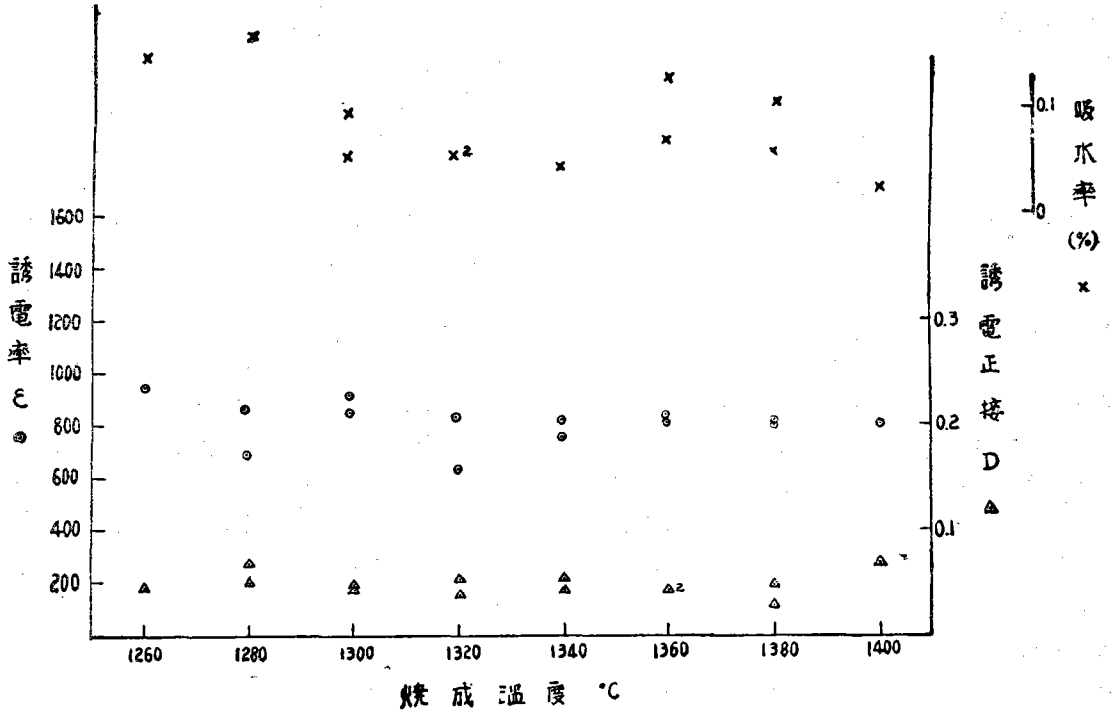


그림11 Al₂O₃ 1% 含有한 것을 各溫度에서 2時間 燒成했을때의 誘電率·誘電正接·吸水率
 Fig. 11. Dielectric constant dissipation factor and porosity of capacitors including 2% Al₂O₃.

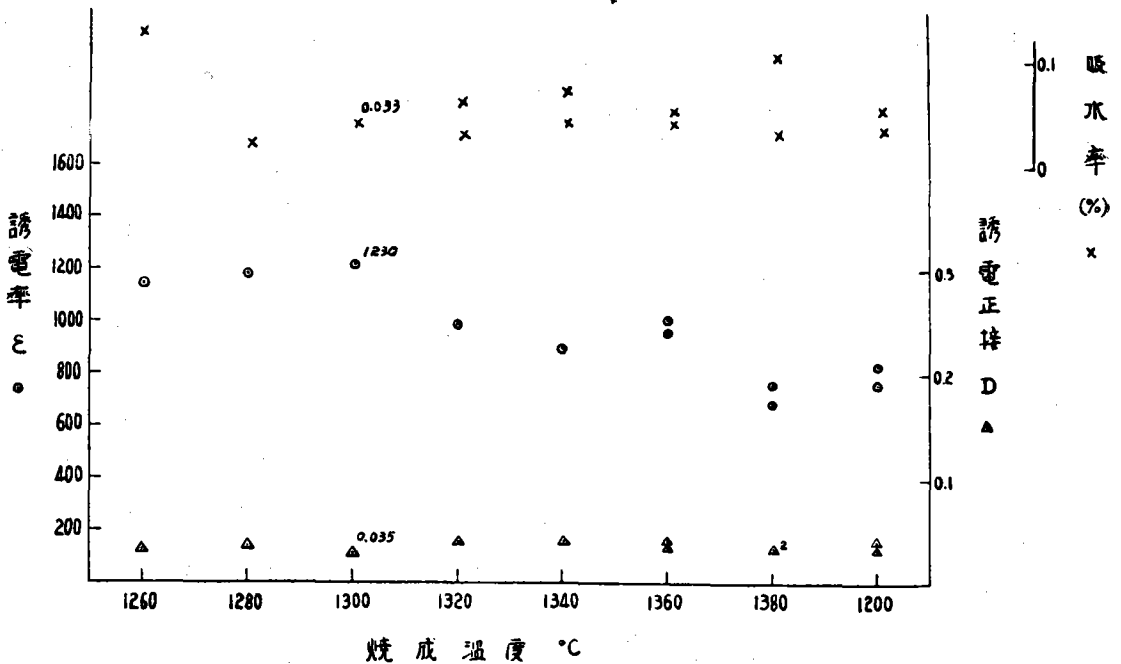


그림12 Al₂O₃ 2% 含有한 것을 各溫度에서 2時間 燒成했을때의 誘電率·誘電正接·吸水率
 Fig. 12. Dielectric constant dissipation factor and porosity of capacitors including 2% Al₂O₃.

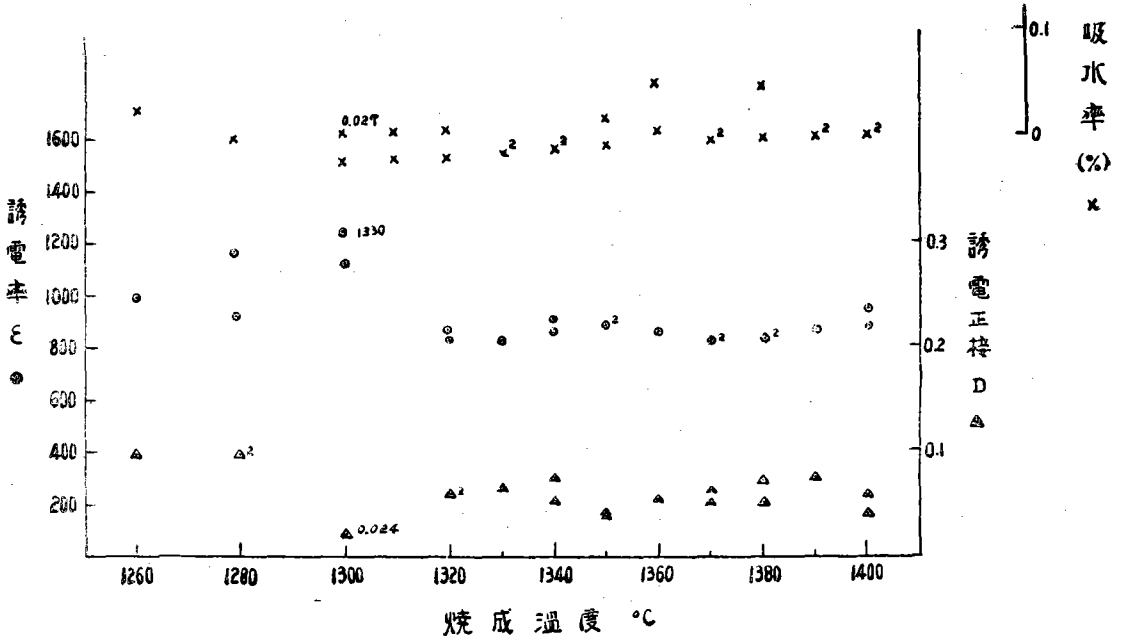


그림13 Al₂O₃ 2%, SiO₂ 0.25% 含有한것을 各温度에서 2時間 焼成했을때의 誘電率·誘電正接·吸水率
 Fig. 13. Dielectric constant, dissipation factor and porosity of capacitors including 2% Al₂O₃ and 0.25% SiO₂.

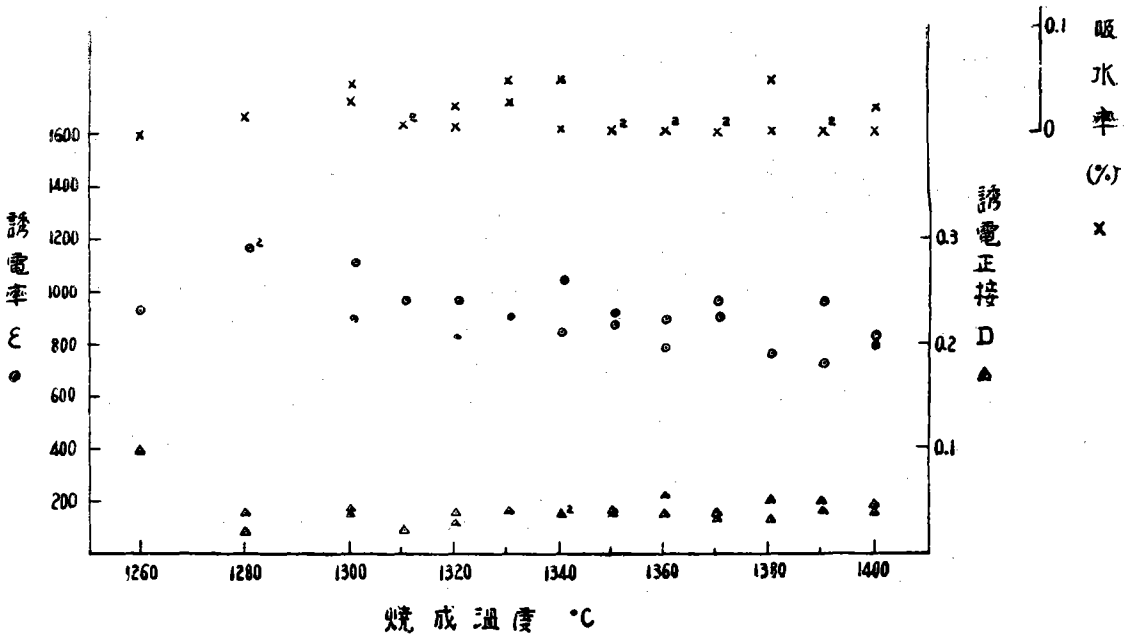


그림14 Al₂O₃ 2%, SiO₂ 0.5% 含有한것을 各温度에서 2時間 焼成했을때의 誘電率·誘電正接·吸水率
 Fig. 14. Dielectric constant, dissipation factor and porosity of capacitors including 2% Al₂O₃ and 0.5% SiO₂.

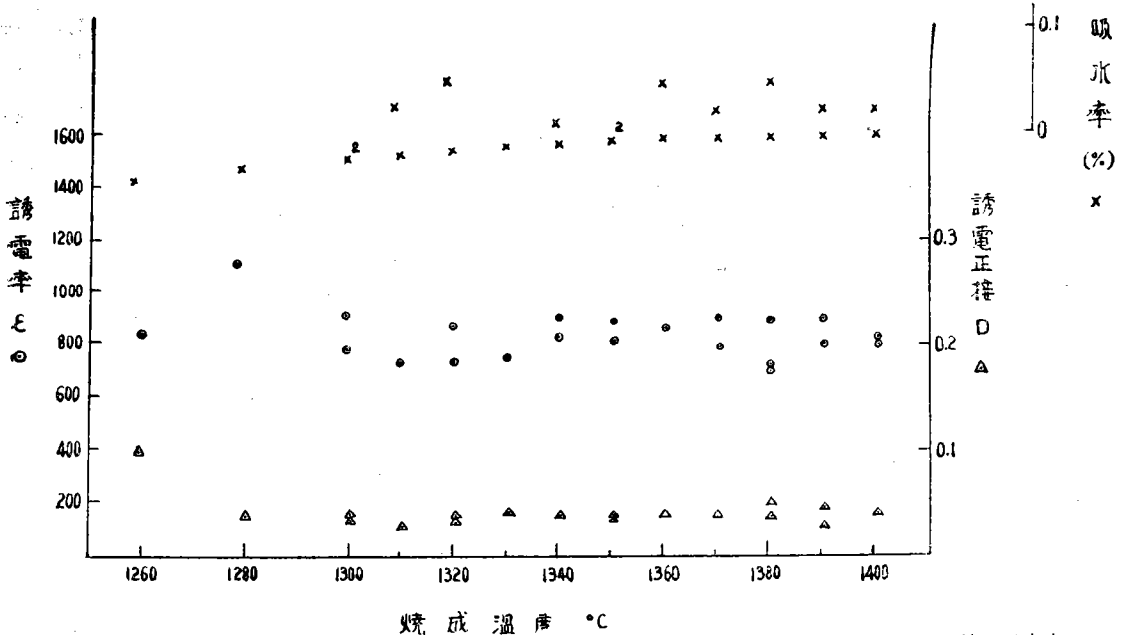


그림15 Al₂O₃ 2%, SiO₂ 1%含有한것을 各溫度에서 2時間 燒成했을때의 誘電率·誘電正接·吸水率
 Fig. 15. Dielectric constant, dissipation factor and porosity of capacitors including 2% Al₂O₃ and 1% SiO₂.

은 燒成溫度에서 2時間 維持한 tablet에 對한 것이다. 燒成溫度에 따라 誘電率의 變化가 全然없는 것은 아니나 大體로 크게 變하지 않은 것이 特色이다. 이것은 도가니(crucible)로 zirconia(ZrO₂)로 된 것을 使用했기 때문인지도 모른다. 全 그림에 걸쳐서 1260°C에서는 誘電率은 작고 誘電正接은 크고 吸水率이 大端히 많음을 알 수 있다. 이것은 溫度가 낮아서 BaTiO₃ 磁器結晶이 完成되지 않음을 意味한다. 따라서 燒成은 그 이상의 溫度에서 하여야 보다 좋은 磁器를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

鑛化劑로 Al₂O₃만 썼을 때와 Al₂O₃와 SiO₂를 같이 썼을 때 우선 눈에 띄는 것은 두가지를 같이 썼을 때에 吸水率이 아주 작다는 것이다. 이것은 SiO₂의 効果로서 따라서 緻密한 磁器를 만들려면 微量이나마 SiO₂를 넣는 것이 좋다는 것을 表示한다. 吸水率은 0.1% 以下면 좋다는 것인데 (8) 그림에서 보는 바와 같이 大部分의 境遇에 0.1%보다 작으며 0인 것도 많고 0에 아주 가까운 것이 많은 것이 우리 實驗의 한가지 좋은 結果라 하겠다. 反面에 SiO₂를 썼을 때는 誘電正接이 좋지않고 이것만을 썼을 때는 誘電率과 誘電正接 둘다 좋지 않다. SiO₂만을 썼을 때

의 誘電率은 많아야 600程度고 작은 것은 200程度의 것도 있다. 따라서 吸水率을 좋게 하기 爲하여 SiO₂를 다른 鑛化劑와 같이 쓰기는 해야 할 것인데 그 量은 極히 작아야 한다는 것이다. 우리 實驗에서는 SiO₂는 最少 0.25%인데 이것보다 더 작은 것이 좋겠다. 그림10-15에서 가장 좋은 sample을 골라보면 Al₂O₃만을 썼을 때는 그림12의 Al₂O₃ 2%를 含有하는 tablet를 1300°C에서 2時間 燒成했을 때이고 誘電率 1230, 誘電正接 0.035, 吸水率 0.033%이다. Al₂O₃와 SiO₂를 같이 썼을 때는 그림13의 Al₂O₃ 2%, SiO₂ 0.25%를 含有하는 tablet를 역시 1300°C에서 2時間 燒成했을 때이고 誘電率 1330, 誘電正接 0.024, 吸水率 0~0.027%이다. 亦是 SiO₂를 같이 썼을 때가 吸水率이 더 적다.

여기에 誘電正接은 capacitance bridge에서 읽은 數值이고 誘電率은 亦是 capacitance bridge에서 읽은 capacitance를 다음式에 依해서 求한 것이다.

$$C = \frac{0.0884 \cdot \epsilon \cdot S}{d}$$

여기에 C=capacitance(μμF)

ε=誘電率

S=面積(cm²)

d=電極사이의 距離(cm)

吸水率은 磁器 tablet를 蒸溜水에 담겨서 2時間 동안 끄린 後에 물기를 문질러서 化學天秤으로 무게를 달 後에 tablet를 oven에다 넣어서 充分히 乾燥시킨 다음 다시 무게를 달고 다음식에 依해서 求한다.

$$\text{吸水率} = \frac{\text{吸水한 tablet무게} - \text{乾燥한 tablet무게}}{\text{乾燥한 tablet무게}} \times 100\%$$

磁器 capacitor의 耐濕性은 外部에 발른 塗料에 依해서 維持되는 것이 아니라 塗料는 耐濕性에 對해서 第二義的인 役割을 하는데 不過하다. 磁器가 充分히 緻密하게 燒結되고 組成中에 可溶成分을 包含하지 않았으면 外部에 塗裝을 하지 않아도 本來 吸濕性은 없는 것이다(8,9).

그림16~19는 몇가지 tablet를 1300°C에서 1~5時間 燒成한 磁器capacitor의 誘電率과 誘電正接을 表示한 것이다. 維持時間이 많아졌을 때에 몇가지는 誘電率이 떨어지지만 3時間까지는 모다 많아지는 傾向이 있다. 그림19는 誘電率이 많아지는 率은 가장 높은데 誘電正接은 처음에는 아주 높았다가 떨어지는 傾向이 있다. 이것은 Al₂O₃가 2%와 SiO₂가 0.5% 含有되어 있는

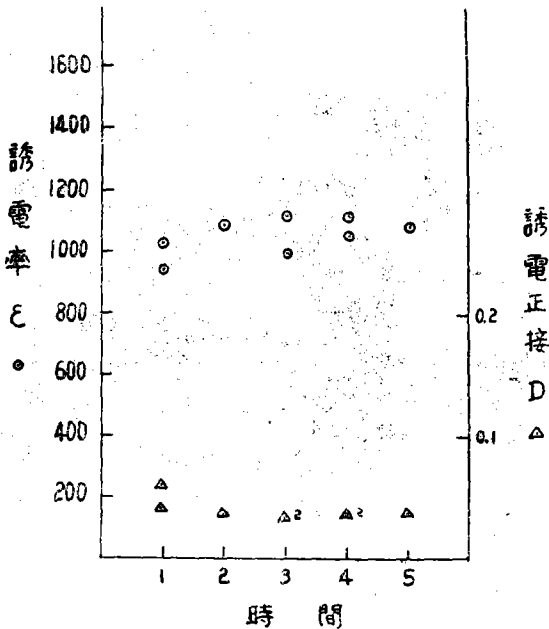


그림16 Al₂O₃ 0.5% 含有한 것을 1300°C에서 1~5時間 燒成했을 때의 誘電率·誘電正接
Fig. 16. Dielectric constant and dissipation factor of BaTiO₃ ceramic capacitors including 0.5% Al₂O₃ fired at 1300°C and soaked 1~5 hours

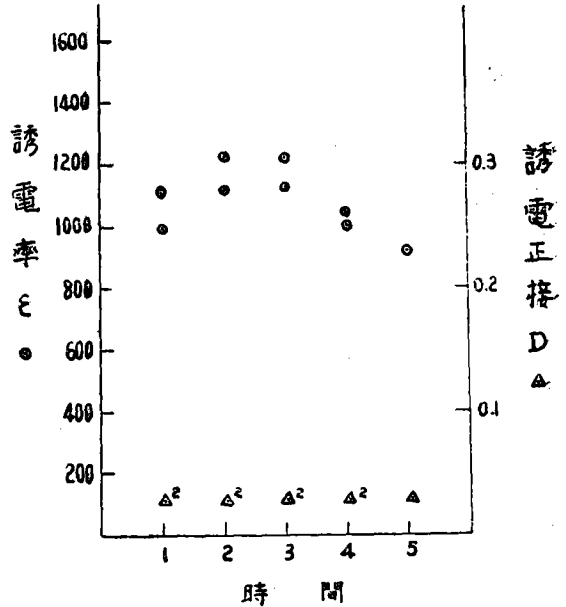


그림17 Al₂O₃ 2% 含有한 것을 1300°C에서 1~5時間 燒成했을 때의 誘電率·誘電正接
Fig. 17. Dielectric constant and dissipation factor of caoacitors including 2% Al₂O₃.

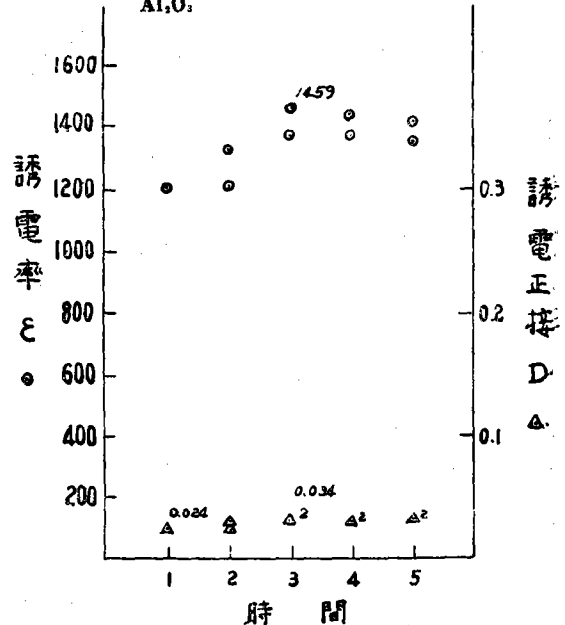


그림18 Al₂O₃ 2%, SiO₂ 0.25% 含有한 것을 1300°C에서 1~5時間 燒成했을 때의 誘電率·誘電正接
Fig. 18. Dielectric constant and dirssipation factor of capacitors including 2% Al₂O₃ and 0.25% SiO₂.

磁器이며 亦是 SiO₂가 많으면 좋지않은 것을 表示한다. 이 중에서 가장 좋은 것은 그림18에 表示한 Al₂O₃가 2%, SiO₂가 0.25% 들어있는 것

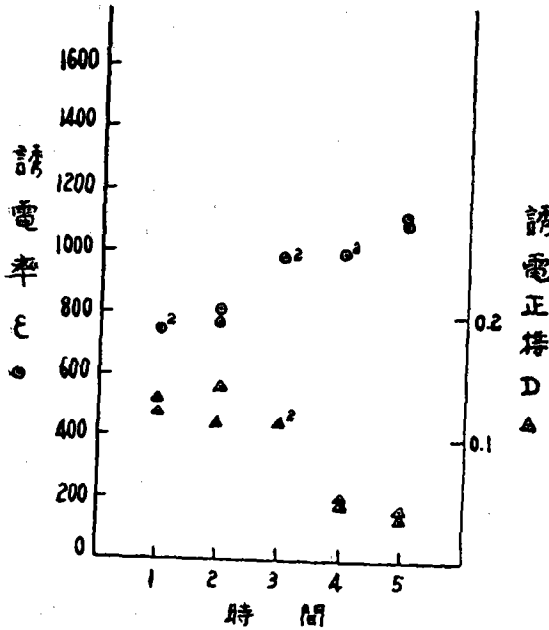


그림19 Al₂O₃ 2%, SiO₂ 0.5% 含有한것을 1300°C에서 1~5時間 燒成했을때의 誘電率·誘電正接
Fig. 19. Dielectric constant and dissipation factor of capacitors including 2% Al₂O₃, 0.5% SiO₂.

으로서 1300°C에서 3時間 燒成하였을때의 誘電率은 1459로 우리 實驗에서 얻은 가장 높은 値이고 誘電正接은 0.034이다. 1300°C에서 1時間 維持하였을 때의 誘電正接은 0.024로 이것 亦是 우리 實驗에서 얻은 誘電正接中에서 가장 낮은 値이다. 이것으로 이 配合은 우리 實驗에서 얻은 가장 좋은 것이라 할 수 있다. 이 誘電率 1459는 그림7에 表示한 多結晶 BaTiO₃ 磁器의 常溫에 있어서의 標準値에 達하였음을 알 수 있다. 먼저 言及한 바와 같이 SiO₂의 量을 더 주리는 것이 좋은 것으로 본다. 다음으로 좋은 配合이 Al₂O₃가 2% 含有된 磁器라 할 수 있다.

Al₂O₃가 含有된 BaTiO₃ 磁器 tablet는 相當히 굳어서 잘 깨어지지 않는다. 이에 對해서 SiO₂만 含有된 BaTiO₃ 磁器 tablet는 吸水率은 아주 작는데 反해 먼저 記述한 短點外에 tablet가 弱해서 잘 깨진다.

Al₂O₃가 2% 含有되어 있는 BaTiO₃ 磁器 capacitor의 誘電率 및 誘電正接의 溫度特性을 그림20에 表示한다. 誘電率 및 誘電正接 모두 capacitor의 使用溫度內에서 아주 平坦함을 알 수 있다. Curie 點은 鑛化劑를 含有함으로써 120°C 보다 낮으며 110°C에 가깝다.

우리가 試作한 BaTiO₃ 磁器 capacitor의 絶緣抵抗은 本研究所에 備置되어 있는 VTVM인

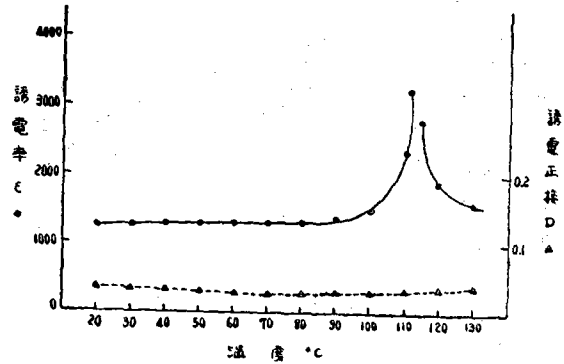


그림20 鑛化劑 Al₂O₃ 2% 含有한 磁器 capacitor의 誘電率·誘電正接 溫度特性
Fig. 20. Dielectric constants and dissipation factors of capacitors including 2% Al₂O₃.

Hewlett-Packard 會社製 model 412A로 測定한 結果 無限大의 full scale인 5000 megohm을 넘었다. 그리하여 megohm tester(megger)로 測定한 結果 거의 모든 試作品에 對하여 2萬 megohm 程度를 얻었다. 이것으로 보아 우리가 試作한 BaTiO₃ 磁器 capacitor의 絶緣抵抗은 아주 優秀한 것임을 알 수 있다.

그림21은 우리가 試作한 BaTiO₃ 磁器 capacitor의 寫眞이다.

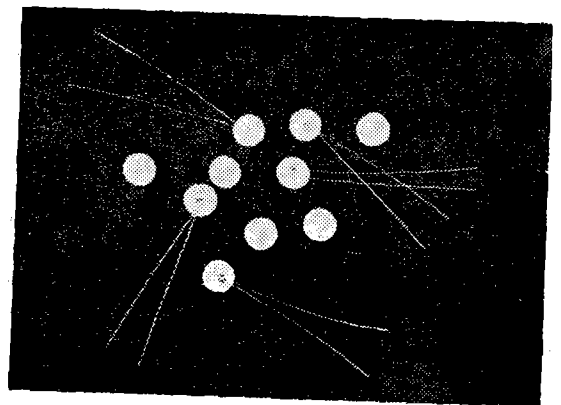


그림21 우리가 試作한 BaTiO₃ 磁器 capacitor의 寫眞
Fig. 21. Picture of fabricated BaTiO₃ ceramic capacitors

5. 結 論

1) 우리가 研究한 BaTiO₃ 磁器 capacitor中에서 가장 優秀한 特性을 갖는 配合은 鑛化劑로 Al₂O₃가 2%, SiO₂가 0.25% 含有한 것으로 이것을 1300°C에서 3時間동안 燒成하였을 때에 誘電率 1459, 誘電正接 0.034, 吸水率 0~0.027%

이다. 이配合으로 된 tablet를 1300°C에서 1時間 燒成한 것의 誘電正接은 0.024로 더 좋았다.

2) 다음으로 좋은配合은 Al_2O_3 가 2% 含有된 $BaTiO_3$ 磁器로서 1300°C에서 2時間 燒成한 것이며 誘電率 1230, 誘電正接 0.035, 吸水率 0.033%이다.

3) 鑛化劑로 Al_2O_3 를 쓴 것은 磁器 tablet가 相當히 굳고 SiO_2 만을 쓴 것은 잘 깨지며 誘電率과 誘電正接이 모다 좋지 않다. 이에 反해 吸水率은 0 또는 거의 0에 가까운 아주 작은 値를 보였다.

4) 이번에 試作한 거의 모든 tablet의 吸水率은 0.1% 보다 한單位가 낮은 優秀한 것이었다. 普通 吸水率이 0.1% 以下면 좋은 磁器라고 하는 것이다.

5) 誘電率과 誘電正接의 溫度特性은 Curie點 바로 밑까지 아주 平坦하여 이 種類의 磁器 capacitor의 短點의 하나인 使用溫度範圍에서의 溫度係數 $\pm 20\%$ (10)보다 越等하게 좋았다.

6) 絶緣抵抗은 거의 모다 2萬 megohm 程度로 아주 좋았다.

7) 誘電正接은 Al_2O_3 가 2%, SiO_2 가 0.25% 含有한 것을 1300°C에서 2時間 燒成했을때에 0.024로 第一 낮은데 이것은 SiO_2 의 含有量을 더 주리고 또한 다른 種類의 鑛化劑를 微量씩 加하여 誘電正接의 値를 더 내리는 것이 좋을 것이다.

參 考 文 獻

1. W. D. Kingery: "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, Inc, New York, U.S.A, 1960.
2. G. Shirane, F. Jona, and R. Pepinsky: "Some Aspects of Ferroelectricity", Proceedings of the IRE, Vol. 43, PP. 1738-1793, December 1955.
3. E. T. Jaynes: "Nonlinear, Dielectric Materials", Proc. IRE, Vol. 43, PP. 1733-1737, December 1955.

4. D. A. Berlincourt, C. Cmolik, and H. Jaffe: "Piezoelectric Properties of Polycrystalline Lead Titanate Zirconate Compositions", Proc. IRE, Vol. 48, PP. 220-229, February 1960.

5. H. Ouchi, K. Nagano, and S. Hayakawa: "Piezoelectric Properties of $Pb(Mg^{1/3}, Nb^{1/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ Solid Solution Ceramics", Journal of American Ceramic Society, Vol. 48, No. 12, PP. 630-635, December 1965.

6. 早川 茂, 大內 宏: "PCM 壓電磁器의 製法, 特性 및 應用", 電子材料, 1966年 7月號, PP. 69-74.

7. B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo: "Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics", Journal of Applied Physics, Vol. 25, PP. 809-810, June 1954.

8. 岡崎 清: "Ceramic 技術과 Ceramic Condenser", 電子工業, 1962年 12月號, PP. 50-57.

9. K. Henney and C. Walsh: "Electronic Components Handbook", McGraw-Hill Book Co., New York, U.S.A.

10. 城阪俊吉, 杉原寬治: "電子機器部品", 電氣書院 1960.

11. R. G. Graf: "Effect of Impurities upon the Dielectric Properties of Barium Titanate, Ceramic Age", December, 1951.

12. J. J. Rosenthal and S. D. Stoddard: "A study of Process Variables in Barium Titanate Ceramics", Ceramic Bulletin, Vol. 37, No. 8, 1958.

13. W. J. Merz: "The Electric and Optical Behavior of $BaTiO_3$ Single-Domain Crystals", Physical Review, Vol. 76, 1949, PP. 1221-1225.

14. W. J. Merz: "Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric $BaTiO_3$ Single Crystals," Phys. Rev. Vol. 97, 1954, PP. 690-698.

16. 渡邊二郎: "回路部品の 構成·保護材料", 電子材料, 1965年5月號, PP. 113-118.

17. 李炳璿: "電子部品解説——콘덴서編", 電子工學會誌, 第3卷, 第3號, PP. 144-160.