

## 비정상 입성장이 일어난 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 유전특성

조지만 · 김병호 · 김병국\* · 제해준\* · 이해원\*

고려대학교 재료공학과  
\*한국과학기술연구원 재료연구부  
(1999년 6월 21일 접수)

### Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics Having Abnormally Grown Grains

Ji-Man Cho, Byong Ho Kim, Byung-Kook Kim\*, Hae-June Je\* and Hae-Won Lee\*

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea  
\*Division of Materials, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea  
(Received June 21, 1999)

#### 초 록

비정상 입성장이 일어난 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 유전특성에 대하여 고찰하였다. CuO, CuO<sub>0.5</sub>, CuTi<sub>0.33</sub>O<sub>1.33</sub> 등을 0~5 mol% 첨가하여 1000~1300°C에서 소결하였을 때 Cu 첨가량이 증가할수록 또는 소결온도가 증가할수록 비정상 입성장이 촉진되었으며 비정상 입성장 면적분율이 증가할수록 정방정의 발달은 심화되고 상온에서의 비유전율은 감소, T<sub>C</sub>에서의 최대 비유전율은 증가하여 T<sub>C</sub>에서의 상전이는 급격히 일어났다. 이와 같은 비정상 입성장에 따른 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스 유전특성의 변화는 비정상 입성장 면적분율의 증가에 의한 90° 분역 생성의 촉진 및 그에 따른 내부응력의 완화과정으로 해석하였다.

#### ABSTRACT

The dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics having abnormally grown grains were investigated. When BaTiO<sub>3</sub> were doped by 0~5 mol% of CuO, CuO<sub>0.5</sub>, CuTi<sub>0.33</sub>O<sub>1.33</sub> and sintered at 1000~1300°C, the abnormal grain growth accelerated as the Cu content or the sintering temperature increased. As area fractions of abnormal grown grains increased, the amount of tetragonal phase increased. Also, the relative dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) at room temperature decreased, maximum  $\epsilon_r$  at T<sub>C</sub> decreased and hence sharper phase transformation occurred at T<sub>C</sub> as area fractions of abnormal grown grains increased. The results were interpreted as a process of internal stress relaxation resulting from the increase of 90° domains induced by the increase of area fractions of abnormally grown grains

**Key words :** Barium Titanate Ceramics, Copper Oxide, Copper Titanate, Abnormal Grain Growth, Dielectric Property, Internal Stress Model

#### 1. 서 론

최근 각종 전자기기의 경박단소화 및 전자회로의 고집적화에 의한 부품의 소형화 추세에 따라 세라믹 층층칩 커패시터(multilayer ceramic chip capacitor, MLCC) 역시 3216, 2012, 1608에 이어 1005 size(1.0×0.5×0.5 mm<sup>3</sup>)의 초소형 소자개발의 필요성이 급격히 대두되고 있다. 이러한 초소형 MLCC를 제조하기 위하여는 binder 기술이나 paste 기술 등 다양한 제조공정 기술이 필요하지만 가장 핵심이 되는 세라믹 유전체 조성의 개발이 선결되어야 한다. 초소형 MLCC용 유전체의 필요조건인 1 μm 이하의 평균입경과 소정의 유전특성을 만족시키는 동시

에 생산단가의 80%에까지 이르는 Pd계 전극재료를 Ag-Pd 합금이나 Ni로 대체할 수 있는 저온소결용 유전체 조성기술의 개발이 요구된다.

지금까지 BaTiO<sub>3</sub>의 소결성을 개선하기 위하여는 Pb계, Cd계, Bi계, B계, glass frit계 등의 소결조제를 첨가하여 액상소결 과정을 통해 치밀화를 촉진시키는 시도가 이루어져 왔다.<sup>1,2)</sup> 하지만 이들 소결조제는 모두 유독성, 비환경친화성, 유전체 소자와의 화학적 반응성, 수계에서 용매로 사용되는 물과의 반응성 등과 같이 적지 않은 문제점을 안고 있다. 이에 본 연구에서는 위와 같은 기존의 유전체 BaTiO<sub>3</sub>용 소결조제의 문제점을 배제할 수 있는 값싼 소결조제로써 Cu<sup>2+</sup>O, Cu<sup>1+</sup><sub>2</sub>O 및 Cu<sup>2+</sup>와 Cu<sup>1+</sup>가

1:2로 혼재해 있는  $\text{Cu}_3\text{TiO}_4$  등과 같은 Cu계 화합물을 선정하여, 이를 실제로 초미립  $\text{BaTiO}_3$  분말용 소결조제로 적용함으로써 유전체  $\text{BaTiO}_3$ 용 소결조제로써의 Cu계 화합물의 응용가능성을 탐색하고자 한다. 특히 초소형 MLCC용 유전체 조성기술에서 문제가 될 수 있는 비정상 입성장이 유전특성에 미치는 영향에 초점을 맞추었다.

## 2. 실험 방법

수열합성법으로 제조된  $\text{BaTiO}_3$ (BT-8, Cabot, U.S.A.) 분말을 출발물질로 사용하였다. BET법으로 측정된 비표면적은  $8.65 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 이상적인 구형입자를 가정하면 약 58 nm의 평균입경을 갖는 것으로 계산된다. Ba/Ti 비는 1.003, 순도는 99.95%이다. 첨가제로는  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_3\text{TiO}_4$ ( $> 99.9\%$ , 일본 고순도화학) 분말을 사용하였다. 상기의 Cu계 화합물을 Cu를 기준으로 해서, 즉  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuO}_{0.5}$ ,  $\text{CuTi}_{0.33}\text{O}_{1.33}$  기준으로 0~5 mol%가 되도록 칭량한 후 지르코니아 볼과 고순도 에탄올을 사용하여 테플론자 내에서 36시간 습식혼합하였다. 혼합된 분말을  $100^\circ\text{C}$ 에서 3시간 건조시킨 후  $900^\circ\text{C}$ 에서 2시간 하소하였다. 하소한 분말은 동일한 방법으로 습식혼합하고 건조시킨 후 분쇄하여 200 mesh 체를 사용하여 체거름하였다. 이 분말을  $1 \text{ ton}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 일축 건식기압 성형한 후  $3 \text{ ton}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 냉간동방가압(cold isostatic pressing, CIP)하여 지름이 10 mm인 디스크 형태의 시편을 만들고 공기분위기  $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 소결하였다( $6^\circ\text{C}/\text{min}$  승온, 로빙).

X-ray Diffractometer(PW1800, Philips, Netherlands)의 Cu-K $\alpha$  radiation( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ , 40 kV, 30 mA)을 사용하여  $0.005^\circ/\text{sec}$ 의 조건으로 회절각( $2\theta$ )  $44\sim 47^\circ$  구간에서 X선 회절패턴을 측정하였다. 소결체의 표면을 SiC 연마지(#1000), 다이아몬드 페이스트(15, 6, 1  $\mu\text{m}$ ),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  분말(0.05  $\mu\text{m}$ )로 순차적으로 연마한 후 주사전자현미경(S-4200, Hitachi, Japan)으로 미세구조를 관찰하였다. 평균입자 크기는 Image-pro analyser program(Ver. 3.0, Media Cybernetics, U.S.A.)을 이용하여 구하였다. 또한 입내와 입계 부분의 조성을 EPMA(JXA-8600, JEOL, Japan)로 정성·정량분석하였다. 은 전극을 입힌 소결체의 정전용량(capacitance, C)을 LCR meter(4263B, Hewlett Packard, U.S.A.)로  $0\sim 160^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 측정하여 비유전율(relative dielectric constant,  $\epsilon_r$ )을 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은  $\text{CuO}$ 를 0~5 mol% 첨가하여  $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ 에서 소결한  $\text{BaTiO}_3$  세라믹스의 소결온도에 따른 밀도

요업학회지

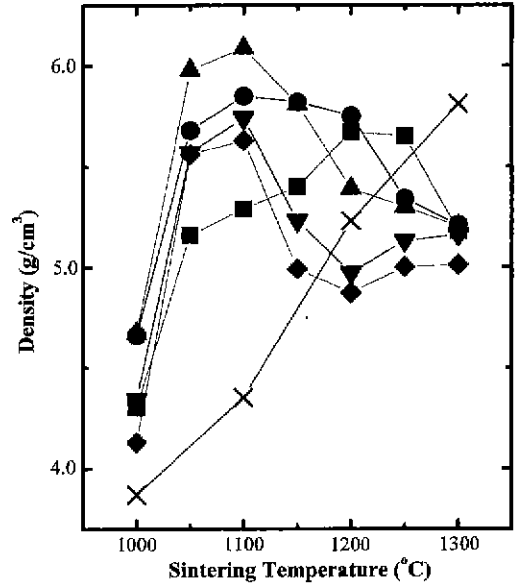


Fig. 1. Densities of 0~5 mol%  $\text{CuO}$ -doped  $\text{BaTiO}_3$  ceramics sintered at various temperatures; [  $\times$  : 0 mol%,  $\blacksquare$  : 1 mol%,  $\bullet$  : 2 mol%,  $\blacktriangle$  : 3 mol%,  $\blacktriangledown$  : 4 mol%,  $\blacklozenge$  : 5 mol% ].

변화이다.  $\text{CuO}$ 가 첨가되지 않은 순수한  $\text{BaTiO}_3$ 의 밀도는 소결온도에 따라 단조증가하지만  $1300^\circ\text{C}$ 의 소결온도에서도 이론밀도(정방정  $\text{BaTiO}_3$ :  $6.012 \text{ g}/\text{cm}^3$ )에 도달하지 않는다. 하지만  $\text{CuO}$ 가 1 mol% 첨가되었을 때의 소결밀도는  $1200^\circ\text{C}$ 까지 소결온도에 따라 증가하다가  $1200\sim 1250^\circ\text{C}$ 에서 최대값을 갖고  $1300^\circ\text{C}$ 의 소결온도에서는 현저히 감소한다.  $\text{CuO}$ 가 2~5 mol% 첨가되었을 때에도 이와 유사한 양상을 보이지만 밀도가 최대값에 이르는 소결온도가  $100^\circ\text{C}$  이상 감소하여  $1100^\circ\text{C}$ 의 소결온도에서 최대값을 갖고 그 이상의 소결온도에서는 급격히 감소한다.  $\text{CuO}_{0.5}$  및  $\text{CuTi}_{0.33}\text{O}_{1.33}$ 를 2~5 mol% 첨가한 경우도 밀도는  $1100^\circ\text{C}$ 의 소결온도에서 최대값을 갖고 그 이상의 소결온도에서는 급격히 감소했다 이와 같이 소결온도  $1100^\circ\text{C}$  전후에서  $\text{CuO}$ 를 첨가한  $\text{BaTiO}_3$  소결체의 밀도가 급격히 증가하는 것은 소결조제로 첨가된  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuO}_{0.5}$  및  $\text{CuTi}_{0.33}\text{O}_{1.33}$ 가 액상을 형성하여 치밀화를 촉진시키기 때문으로 생각된다. 실제로  $\text{CuO}$ 는  $1026^\circ\text{C}$ 에서  $\text{Cu}_2\text{O}$ 로 일부 분해되며  $\text{CuO}$ 와  $\text{Cu}_2\text{O}$  모두  $1070^\circ\text{C}$  이상에서  $\text{Cu}^{1+}$ 와  $\text{Cu}^{2+}$ 를 포함한 액상을 형성하고<sup>3)</sup>  $\text{CuTi}_{0.33}\text{O}_{1.33}$ 는  $1050\pm 15^\circ\text{C}$ 에서 액상을 형성한다고 알려져 있다.<sup>4)</sup>

Fig. 2는 주사전자현미경으로 관찰한  $\text{CuO}$ 가 첨가된  $\text{BaTiO}_3$  세라믹스 연마면의 미세구조이다. 소결온도  $1100^\circ\text{C}$ 에서  $\text{CuO}$ 가 첨가되지 않은 경우 평균입경이

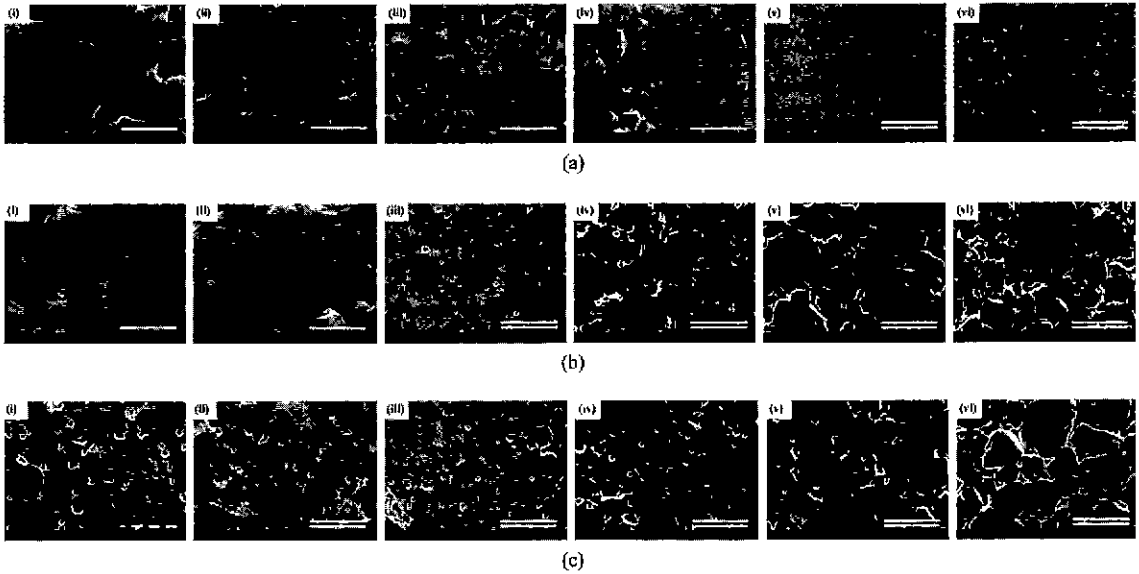


Fig. 2. SEM micrographs of CuO-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1100°C (a), 1200°C (b) and 1300°C (c) where [CuO] = 0(i), 1(ii), 2(iii), 3(iv), 4(v) and 5 mol% (vi); (— : 600 nm, - - - : 30 μm, = = = : 100 μm).

248 nm이지만 CuO 첨가량이 1~3 mol%일 때는 평균입경이 152~183 nm로 감소하며 CuO 첨가량이 4 mol% 이상이 되면 평균입경이 184~215 nm인 미립의 기지상(matrix) 내에 10.6~13.9 μm에 이르는 조대입자들이 불균질하게 분포하는 전형적인 비정상 입성장의 양상을 보인다. 1200°C의 소결온도에서는 CuO가 첨가되지 않은 경우 평균입경이 321 nm이지만 CuO 첨가량이 1 mol%일 때 평균입경이 214 nm로 다소 감소하며 CuO 첨가량이 2 mol%일 때 비정상 입성장이 일어나기 시작하여 CuO 첨가량이 3 mol% 이상인 경우에는 평균입경이 20~40 μm인 비정상 입성장에 의한 조대입자들이 입계간 병합을 이루면서 다공질의 미세구조를 가진다. 1100~1200°C의 소결온도에서 CuO가 첨가되지 않은 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 입계가 CuO가 첨가되면서 비정상 입성장이 발생하기 전에는 오히려 감소되는 현상은 초기에 입계에 생성된 액상층이 비정상 입성장을 유발하는 입계점까지는 오히려 물질이동거리를 증가시키는 데에 기인하는 것으로 추정된다. 1300°C의 소결온도에서는 CuO가 첨가되지 않은 경우에도 급격한 입성장이 일어나 평균입경이 14.8 μm이고 CuO 첨가량이 1 mol%일 때 이미 비정상 입성장이 일어나기 시작하여 CuO 첨가량이 2 mol% 이상일 경우에는 조대입자들이 입계간 병합을 이루는 다공질의 미세구조를 나타낸다.

이상의 결과로부터 CuO를 첨가한 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스는 소결온도가 높을수록 또는 CuO 첨가량이 많을수록 비정상 입성장이 현저하게 일어남을 알 수 있다. 이러한 비

정상 입성장은 소결 중의 불균일한 액상분포,<sup>5)</sup> 원료분말의 넓은 입도분포,<sup>5)</sup> 성형압력에 따른 국부적 밀도차이,<sup>6)</sup> 입계의 이방성,<sup>7)</sup> 입계에 존재하는 2차상<sup>8)</sup> 등에 기인하는 것으로 알려져 있다. 소결온도 1100°C에서 CuO가 4~5 mol% 첨가된 경우에 미립의 기지상에 비정상 입성장된 조대입자들이 이방성을 가지고 편평하거나 각지어 성장하는 양상을 보이는데(Fig. 2. (b)-(v), (vi)). 비정상 입성장된 조대입자와 주변의 작은 입자들 간의 입계는 서로 무질서한 방향성을 가지므로 순수한 고상소결의 경우에는 비정상 입성장된 조대입자가 편평하거나 각지어 성장할 수 없으나 조대입자 주위에 액상이 존재하게 되면 액상과의 계면에너지 최소화하기 위해 각진 형태를 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>9)</sup> 따라서 본 실험에서 관찰되는 비정상 입성장은 소결 중 생성되는 액상의 기계에 의한 것으로 추정된다.

Fig. 3은 CuO가 5 mol% 첨가되고 1300°C에서 소결한 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 EPMA 분석결과이다. Fig. 3(a)의 입계영역(A-region)과 입내영역(B-region)에서의 Ba, Ti, Cu에 대한 농도 line profile과 Cu에 대한 2차원적 mapping 결과로부터 Cu 성분은 입내영역에는 거의 존재하지 않으며 입계의 액상에 집중적으로 분포함을 알 수 있다. Table 1의 정량분석 결과는 이를 보다 명확하게 보여준다. 즉 입내영역은 Cu 성분이 극소량 존재하는 BaTiO<sub>3</sub> 상이고 입계의 액상은 Cu가 주성분으로 이루어진 Ba-Ti-Cu 상임을 알 수 있다. 따라서 CuO가 첨가된 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스에서 관찰되는 비정상 입성장은 CuO의

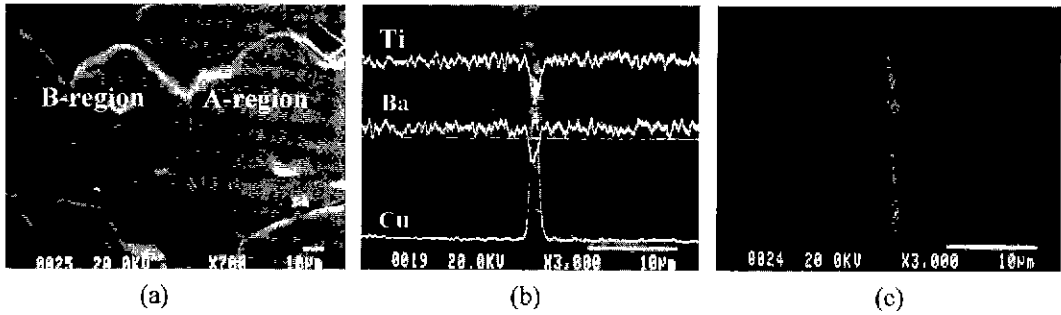


Fig. 3. EPMA results of the 5 mol% CuO-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1300°C; the image (a), the line profile (b) and the mapping of Cu (white) (c).

Table 1. EPMA Results of A and B Regions in Fig. 3(a)

| Element \ Region | A-region(at. %) | B-region(at. %) |
|------------------|-----------------|-----------------|
| Ba               | 29.904          | 48.204          |
| Ti               | 28.691          | 51.565          |
| Cu               | 41.405          | 0.230           |

첨가에 의해 생성되는 Ba-Ti-Cu를 주성분으로 하는 액상이 미세조직 내에 불균일하게 분포됨에 따른 극부적인 물질이동속도의 증가에 기인하는 것으로 추정된다. Fig. 1의 밀도변화는 위와 같은 액상소결의 관점에서 해석될 수 있다. 즉, CuO가 2~5 mol% 첨가된 경우 소결온도 1100°C에서 밀도가 최대값을 갖는 것은 액상소결에 의한 치밀화 촉진에 기인하고 1150°C 이상의 소결온도에서 밀도가 감소하는 원인은 실제로 Fig. 2의 미세구조에서도 관찰되는 바와 같이 급격한 비정상 입성장에 의한 기공의 포획에 기인한다. 입계의 이동속도가 기공의 이동속도보다 충분히 빠른 경우 입자는 기공들을 포획하며 계속적인 성장이 가능하며, 포획된 기공의 소멸과정은 체적확산에 의한 과정이므로 매우 느리기 때문에 비정상 입성장이 일어나면서 기공은 입자내부에 포획되고 따라서 밀도는 감소하게 된다.

Fig. 4는 주사전자현미경으로 관찰한 CuO, CuO<sub>0.5</sub> 및 CuTi<sub>0.33</sub>O<sub>1.33</sub>가 첨가된 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 미세구조로부터 계산된 평균입경 및 비정상 입성장된 조대입자의 면적분율이다. CuO<sub>0.5</sub> 및 CuTi<sub>0.33</sub>O<sub>1.33</sub>가 첨가된 경우도 CuO를 첨가한 경우와 유사하게 첨가량이 증가할수록 또는 소결온도가 증가할수록 비정상 입성장이 증가함을 알 수 있다. 단, 주어진 소결온도에서 비정상 입성장이 일어나기 시작하는 Cu 첨가량은 CuO<sub>0.5</sub> > CuO > CuTi<sub>0.33</sub>O<sub>1.33</sub>의 순이며 주어진 Cu 첨가량에서 비정상 입성장이 일어나기 시작하는 소결온도는 CuO<sub>0.5</sub> > CuO = CuTi<sub>0.33</sub>O<sub>1.33</sub>의 순이다. 즉, 예를 들어 1100°C의 소결온도에서 CuTi<sub>0.33</sub>O<sub>1.33</sub>

및 CuO를 첨가했을 때는 각각 3 및 4 mol%일 때부터 비정상 입성장이 관찰되기 시작하는 반면 CuO<sub>0.5</sub>를 첨가한 경우에는 5 mol%까지도 비정상 입성장이 일어나지 않으며, Cu 첨가량이 3 mol%일 경우 CuO 및 CuTi<sub>0.33</sub>O<sub>1.33</sub>를 첨가했을 때는 1200°C부터 비정상 입성장이 관찰되기 시작하는 반면 CuO<sub>0.5</sub>를 첨가한 경우에는 1300°C부터 비정상 입성장이 관찰되기 시작한다. 이와 같이 CuO, CuO<sub>0.5</sub> 및 CuTi<sub>0.33</sub>O<sub>1.33</sub>가 첨가된 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스에서 관찰되는 서로 다른 비정상 입성장의 양상은 Fig. 5에서 시각화될 수 있다.

Cu 첨가량이 4 mol%이고 소결온도가 1100°C일 때, CuO를 첨가한 경우는 평균입경 184 nm의 미립기지상 내에 비정상 입성장된 평균입경 14 μm의 조대입자들이 5%의 면적분율을 점하고 있는 반면 CuO<sub>0.5</sub>를 첨가한 경우는 비정상 입성장이 전혀 일어나지 않으며 CuTi<sub>0.33</sub>O<sub>1.33</sub>를 첨가한 경우는 평균입경 125 nm의 미립기지상 내에 비정상 입성장된 평균입경 3.4 μm의 조대입자들이 31%의 면적분율을 점하고 있다(Fig. 5(a)). 한편, Cu첨가량이 2 mol%이고 소결온도가 1200°C일 때, CuO를 첨가한 경우는 평균입경 199 nm의 미립기지상 내에 비정상 입성장된 평균입경 27 μm의 조대입자들이 52%의 면적분율을 점하고 있는 반면 CuO<sub>0.5</sub>를 첨가한 경우는 평균입경 23 μm의 조대입자들이 6%의 면적분율을 점하고 있으며 CuTi<sub>0.33</sub>O<sub>1.33</sub>를 첨가한 경우는 평균입경 197 nm의 미립기지상 내에 비정상 입성장된 평균입경 5.8 μm의 조대입자들이 33%의 면적분율을 점하고 있다(Fig. 5(b)). 이상의 결과로부터 CuO, CuO<sub>0.5</sub> 및 CuTi<sub>0.33</sub>O<sub>1.33</sub>가 첨가된 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 비정상 입성장은 Cu 첨가량이 증가할수록, 또는 소결온도가 증가할수록 활발히 일어나며 동일한 첨가량과 소결온도에서는 CuTi<sub>0.33</sub>O<sub>1.33</sub> > CuO > CuO<sub>0.5</sub> 순으로 활발히 일어남을 알 수 있다. CuO<sub>0.5</sub>를 첨가한 경우는 CuO를 첨가한 경우에 비해 비정상 입성장이 일어나기 시작하는 첨가량과 소결온도가 다소 증가한다는,

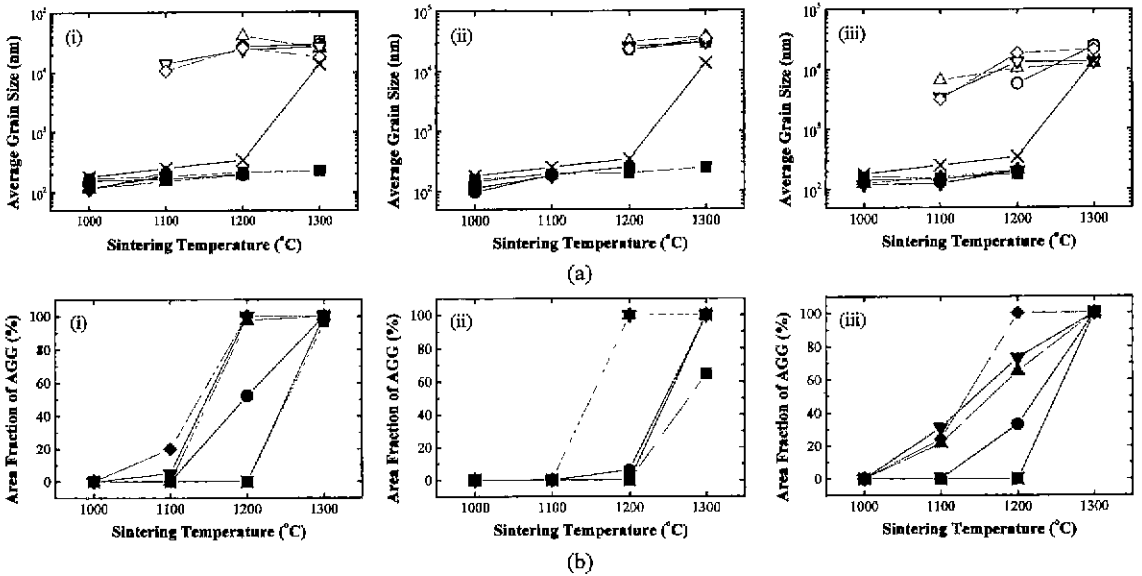


Fig. 4. Average grain size (a) and area fraction of AGG(abnormally grown grains) (b) of 0~5 mol% CuO- (i), CuO<sub>0.5</sub> (ii) and CuTi<sub>0.33</sub>O<sub>1.33</sub>- (iii) doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics sintered at various temperatures; [ × : 0 mol%, ■ : 1 mol%, ● : 2 mol%, ▲ : 3 mol%, ▼ : 4 mol%, ◆ : 5 mol% and the open symbols are for the abnormally grown grains.]

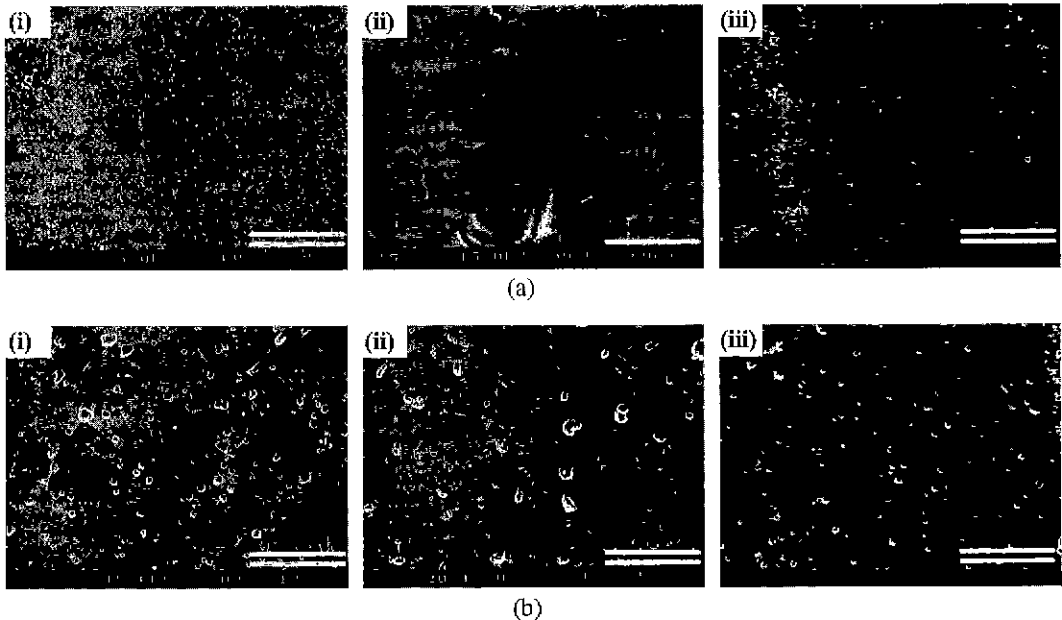


Fig. 5. SEM micrographs of CuO- (i), CuO<sub>0.5</sub>- (ii) and CuTi<sub>0.33</sub>O<sub>1.33</sub>- (iii) doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics; (a) [Cu]=4 mol% and sintered at 1100°C, (b) [Cu]=2 mol% and sintered at 1200°C (—: 600 nm, =: 100 μm).

즉 비정상 입성장이 상대적으로 일어나기 어렵다는 점 외에는 비정상 입성장된 20 μm 이상의 초대입자들이 미립기지상 내에 소량 존재하는 미세구조의 발달 양상이 크게 다르지 않은데 반해서 CuTi<sub>0.33</sub>O<sub>1.33</sub>를 첨가한 경우

에는 CuO 및 CuO<sub>0.5</sub>를 첨가한 경우에 비해 상대적으로 작은 3~6 μm 정도의 초대입자들이 미립기지상 내에 무수히 존재하는 특이한 양상을 보인다.

Fig. 6은 CuO가 첨가된 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 X선 회

결핵이다. 소결온도가 1200°C로 주어졌을 때, Cu 첨가량이 0~1 mol%인 경우에는 입방정과 정방정이 혼재해 있는 전형적인 양상을 보이지만 Cu 첨가량이 증가함에 따라 정방정의 특징인 (002) 및 (200) 회절피크의 분리가 보다 명확해지는 사실로부터 소결온도가 일정할 때 Cu 첨가량이 증가함에 따라 정방정의 발달이 심화됨을 알 수 있다(Fig. 6(a)). 또한 Cu 첨가량이 4 mol%로 주어졌을 때, 소결온도가 1000~1100°C인 경우에는 입방정과 정방정이 혼재해 있는 전형적인 양상을 보이지만 소결온도가 증가함에 따라 정방정의 특징인 (002) 및 (200) 회절피크의 분리가 보다 명확해지는 사실로부터 Cu 첨가량이 일정할 때 소결온도가 증가함에 따라 정방정의 발달이 심

화됨을 알 수 있다(Fig. 6(b)).  $\text{CuO}_{0.5}$  및  $\text{CuTi}_{0.33}\text{O}_{1.33}$ 를 첨가한 경우도 이와 유사한 양상을 보였으며 이와 같은 X선 회절패턴과 Fig. 4의 미세구조와의 비교 고찰로부터 다음과 같은 사실을 도출할 수 있다 즉, 비정상 입성장이 일어나지 않아 평균입경이 350 nm이하인 초미립  $\text{BaTiO}_3$  세라믹스는 입방정과 정방정이 혼재하지만 비정상 입성장이 촉진됨에 따라 정방정의 발달이 심화된다.

Fig 7은 CuO가 첨가된  $\text{BaTiO}_3$  세라믹스의 온도에 따른 비유전율 변화이다. 이하에서 이러한 비유전율의 온도특성으로부터 상온에서의 비유전율,  $T_C$ 에서의 최대 비유전율,  $T_C$ 에서의 상전이 완만화도 등을 변수로 잡아  $\text{BaTiO}_3$  세라믹스의 유전특성에 미치는 Cu 첨가효과에

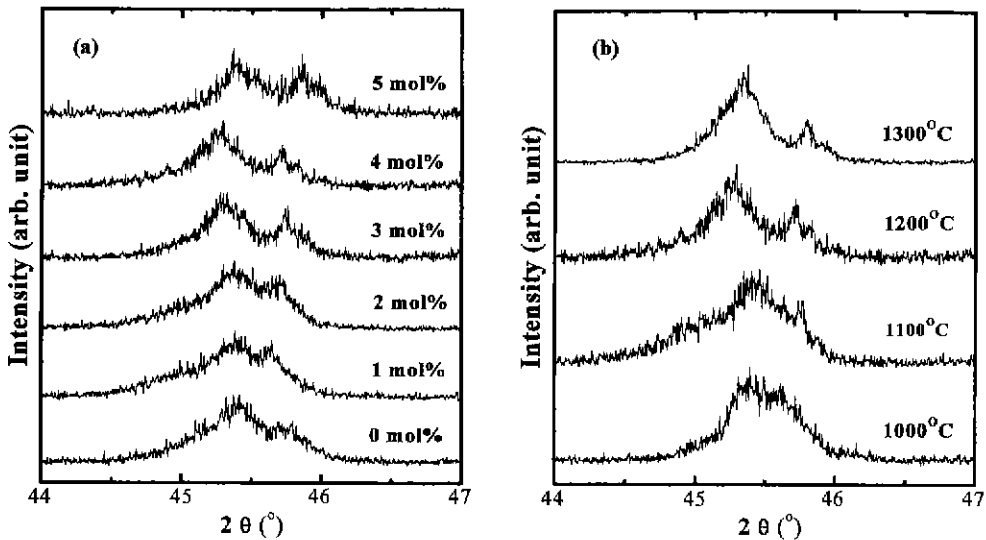


Fig. 6. XRD patterns of CuO-doped  $\text{BaTiO}_3$  ceramics, where the sintering temperature is 1200°C (a) and the  $[\text{CuO}]=4 \text{ mol}\%$  (b).

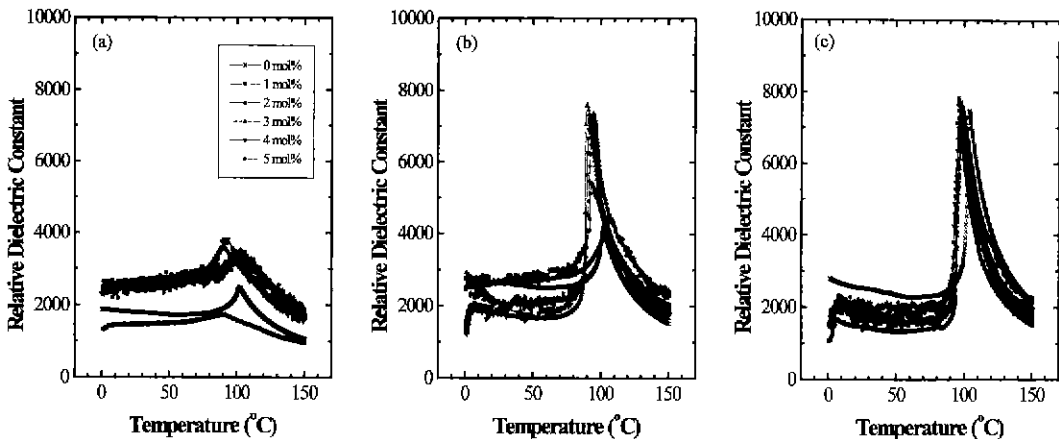


Fig. 7. Temperature dependence of the relative dielectric constant of 0~5 mol% CuO-doped  $\text{BaTiO}_3$  ceramics sintered at 1100°C (a), 1200°C (b) and 1300°C (c).

대해 고찰한다. Fig. 8은 CuO, CuO<sub>0.5</sub> 및 CuTi<sub>0.33</sub>O<sub>1.33</sub>를 0~5 mol% 첨가하여 1100~1300°C에서 소결한 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 비정상 입성장 면적분율에 따른 상온 비유전율, T<sub>C</sub>에서의 최대 비유전율, T<sub>C</sub>에서의 상전이 완만화도의 변화이다. T<sub>C</sub>에서의 상전이 완만화도, Δ<sup>-1</sup>은 T - T<sub>C</sub>가 0~40°C인 온도 범위에서 다음 식으로부터 구하였다.

$$\frac{\epsilon_r - \epsilon_r \text{ at } T_C}{\epsilon_i \text{ at } T_C} = -\Delta^{-1} (T - T_C)$$

Δ<sup>-1</sup>이 클수록 T<sub>C</sub>에서의 상전이가 완만히 일어남을 의미한다. Cu가 첨가된 경우 Cu source에 관계 없이, 즉 CuO, CuO<sub>0.5</sub> 및 CuTi<sub>0.33</sub>O<sub>1.33</sub>가 첨가된 경우 모두 비정상 입성장 면적분율이 증가함에 따라 상온 비유전율은 감소하고 T<sub>C</sub>에서의 최대 비유전율은 증가하여, 결과적으로 T<sub>C</sub>에서의 상전이 완만화도는 감소함을 알 수 있다.

BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 유전특성이 입경에 크게 의존한다는 사실은 잘 알려져 있다. 구조적인 관점에서 BaTiO<sub>3</sub>는 T<sub>C</sub>에서 정방정화 변형(tetragonal distortion)이 일어날 때 강유전체의 전형적인 특징 중의 하나인 강유전 분역이라 불리는 독특한 구조가 유기된다. 즉, 고온에서 냉각될 때 T<sub>C</sub>에서 a축으로는 줄어들고 c축으로는 늘어나 자발분극 방향이 되고, 이 과정에서 발생하는 내부응력과 정전기적 에너지를 최소화하기 위해 강유전 분역이 생성된다. 이 때 정방정 BaTiO<sub>3</sub>에는 인접한 분역간에 자발분극 방향이 이루는 각도에 따라 90° 분역과 180° 분역이 있을 수 있는데 180° 분역만 존재하면 한 방향으로 일방적으로 늘어나거나 줄어들어 주위 입자에 구속되는 소결체에 유기된 내부응력이 해소되지 못하는 반면, 90° 분역이 생성되면 c축과 a축이 교대로 배열되면서 격자상수의 늘고 줄어들음이 상쇄되어 내부응력이 최소화된다.

많은 연구자들이 T<sub>C</sub>에서 상유전체로부터 강유전체로

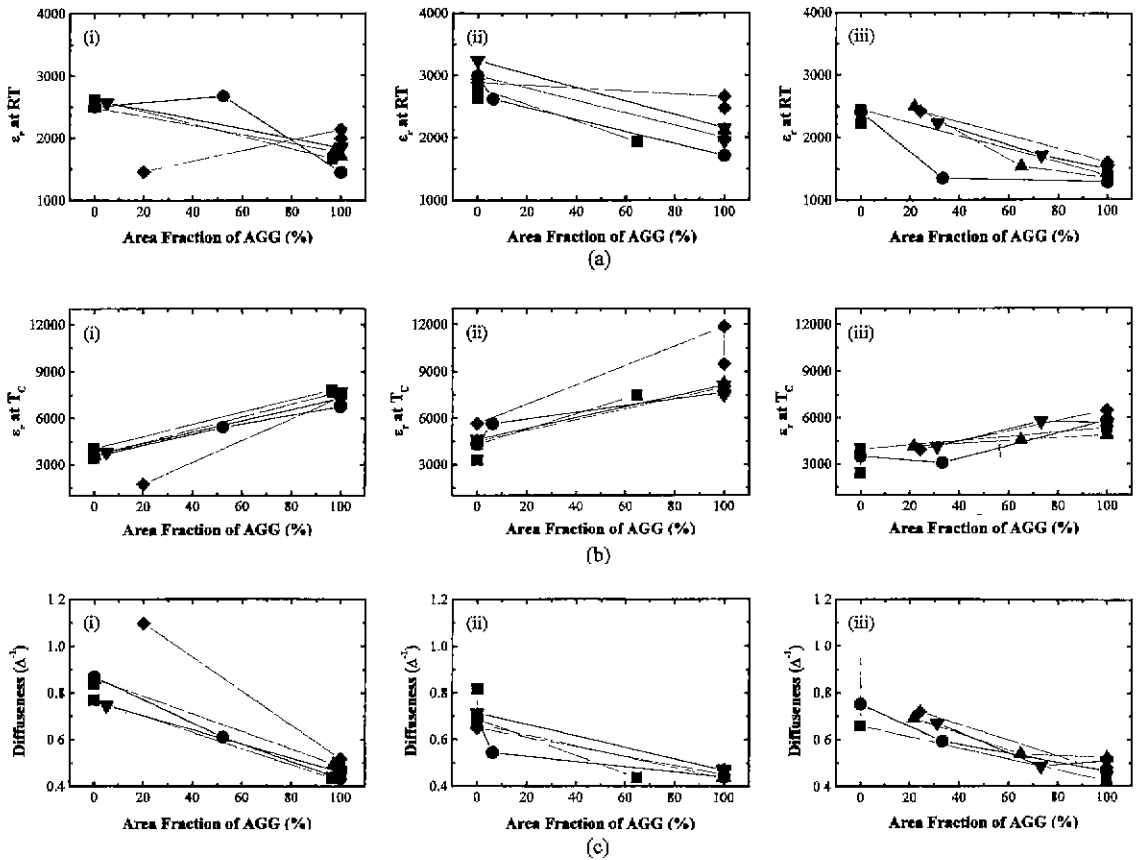


Fig. 8. Relative dielectric constant at room temperature (a), relative dielectric constant at curie temperature (b) and diffuseness of phase transformation (c) of 0~5 mol% CuO- (i), CuO<sub>0.5</sub>- (ii) and CuTi<sub>0.33</sub>O<sub>1.33</sub>- (iii) doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics having various area fractions of abnormally grown grains (AGG); [ × : 0 mol%, ■ : 1 mol%, ● : 2 mol%, ▲ : 3 mol%, ▼ : 4 mol%, ◆ : 5 mol%].

전이될 때의 응력해소과정에 있어서 90° 분역의 역할을 입경을 대개로 하여 상온 비유전율을 비롯한 유전특성과 결부시켜 설명하였다.<sup>10,15)</sup> Buessem 등은 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 평균입경이 감소함에 따라 상온 비유전율이 증가하여 평균입경이 0.7~1 μm 정도일 때 상온 비유전율이 4000~6000 정도로 최대값을 갖는 것으로 보고하고, 이를 입경이 1 μm 이하의 미세한 입자를 가진 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스에서의 응력 완화기구인 90° 분역의 생성이 공간적으로 제한됨에 따라 유기된 잔류내부응력에 의한 것으로 설명하였다.<sup>10)</sup> 또한, Enomoto 등은 Dy가 첨가된 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스에서 입도가 큰 분말을 출발물질로 사용한 경우에는 90° 분역의 부피비가 30%에 이르고 이러한 90° 분역의 존재에 의해 상온 비유전율은 1300을 넘지 않는데 반해, 미세한 분말을 출발물질로 하여 평균입경이 약 1.5 μm일 때에는 전체입자의 약 17%만이 90° 분역을 가짐으로써 상온 비유전율이 4500 정도로 증가된다고 보고하였다.<sup>11)</sup> Burggraaf 등은 PLT와 PLZT에서 관찰되는 평균입경 증가에 따른 T<sub>C</sub>에서의 최대 비유전율 증가를 내부응력으로 설명하였다.<sup>12)</sup> 또한 대표적인 완만형 상전이를 보이는 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>의 경우에는 입경이 커질수록 비유전율을 저하시키는 입체의 단면적이 감소하므로 입경이 증가할수록 T<sub>C</sub>에서의 비유전율이 증가하는 것으로 보고되고 있다. Okazaki,<sup>13)</sup> Kanata<sup>14)</sup> 등은 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 평균입경이 1 μm 이하로, Lobo<sup>15)</sup> 등은 0.2 μm 이하로 감소함에 따라 T<sub>C</sub>에서의 상전이가 완만해짐을 보고하고, 이를 입경의 감소에 의해 90° 분역의 발생이 억제됨에 따라 상전이시 발생하는 내부응력의 완화가 어렵게 되어 입방정상이 상온에서 준안정상으로 존재하는데 기인하는 것으로 해석하였다.

본 연구에서 얻어진 실험 결과, 즉 CuO, CuO<sub>0.5</sub>, CuTi<sub>0.33</sub>O<sub>1.33</sub>이 첨가된 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 Cu 첨가량 또는 소결온도가 증가하여 비정상 입성장이 활발해질수록 정방정의 발달이 심화되고 상전이 완만화도가 증가하는 것은 위와 같은 내부응력 완화의 관점에서 해석될 수 있다. 즉, 비정상 입성장이 일어나지 않아 평균입경이 350 nm 이하인 초미립 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스에서는 상대적으로 90° 분역의 생성이 억제되어 내부응력이 완화되지 못하지만 비정상 입성장이 일어난 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스에서는 90° 분역의 생성이 촉진되어 내부응력이 완화되고 T<sub>C</sub>에서의 상전이는 급격해진다.

#### 4. 결 론

CuO, CuO<sub>0.5</sub>, CuTi<sub>0.33</sub>O<sub>1.33</sub> 등이 0~5 mol% 첨가되어 1000~1300°C에서 소결한 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스에서 Cu 첨가량이 증가할수록 또는 소결온도가 증가할수록 비정상 입

성장이 촉진되었다. 비정상 입성장이 일어나지 않아 평균입경이 350 nm 이하일 경우에는 입방정과 정방정이 혼재하지만 비정상 입성장이 발생하여 입경이 3 μm 이상인 초대입자들이 존재하면 잘 발달된 정방정이 검출되었으며 비정상 입성장 면적분율이 증가할수록 상온에서의 비유전율은 감소하고 T<sub>C</sub>에서의 최대 비유전율은 증가하여 T<sub>C</sub>에서의 상전이는 급격히 일어났다. 이와 같은 비정상 입성장에 따른 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스 유전특성의 변화는 비정상 입성장 면적분율의 증가에 의한 90° 분역 생성의 촉진 및 그에 따른 내부응력의 완화과정으로 해석하였다.

#### REFERENCES

1. B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, New York, 1971.
2. M. Kuwabara and H. Matsuda, "Shift of the Curie Point of Barium Titanate Ceramics with Sintering Temperature." *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 2590-2596 (1997).
3. D. Hennings, "Liquid Phase Sintering of Barium Titanate," *Ber. Dt. Keram. Ges.*, **55**, 359-360 (1978)
4. K. Hayashi and M. Kato, "Single Crystal Growth of Cu<sub>3</sub>TiO<sub>4</sub> and Its Electrical Conductivity," (in Jpn.), *Nippon Kagaku Kaishi*, **6**, 1112-1114 (1975).
5. D. Kolar, "Discontinuous Grain-Growth in Multiphase Ceramics," *Ceram. Trans.*, **7**, 529-546 (1990).
6. R. E. Mistler and R. L. Coble, "Microstructural Variation due to Fabrication." *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 237-240 (1968).
7. C. A. Bateman, S. J. Bennison and M. P. Harmer, "Mechanism for the Role of Magnesia in the Sintering of Alumina Containing Small Amounts of a Liquid Phase." *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1241-1244 (1989).
8. R. D. Bagley and D. L. Johnson, "Effect of Magnesia on Grain Growth in Alumina," *Adv. Ceram.*, **10**, 666-678 (1982).
9. S. J. Bennison and M. P. Harmer, "Grain-Growth Kinetics for Alumina in the Absence of a Liquid Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C22-C24 (1985).
10. W. R. Buessem, L. E. Cross and A. K. Goswami, "Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine-Grained Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 33-36 (1966).
11. Y. Enomoto and A. Yamaji, "Preparation of Uniformly Small-Grained BaTiO<sub>3</sub>," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**, 566-570 (1981).
12. A. J. Burggraaf and K. Keizer, "Effects of Microstructure on the Dielectric Properties of Lanthanum Substituted PbTiO<sub>3</sub> and Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Ceramics," *Mater. Res. Bull.*, **10**, 521-528 (1975).
13. K. Okazaki and K. Nagata, "Effect of Grain Size and Porosity on Electrical and Optical Properties of PLZT



- Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 82-86 (1973).
14. T. Kanata, T. Yoshikawa and K. Kubota, "Grain-Size Effects on the Dielectric Phase Transition of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics." *Solid State Commun.*, **62**, 765-767 (1987).
15. R. P. S. M. Lobo, N. D. S. Mohallem and R. L. Moreira, "Grain-Size Effects on Diffuse Phase Transitions of Sol-Gel Prepared Barium Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1343-1346 (1995).