

A-site Ca 및 B-site Zr 첨가에 의한 BaTiO₃-CaTiO₃ 복합체의 유전특성 및 미세구조에 미치는 영향

윤만순[†] · 박영민*

주성대학 전자신소재공학과

*(주)바티오테크 정밀요업재료팀

(2002년 11월 18일 접수; 2002년 12월 16일 승인)

Effects of A-site Ca and B-site Zr Substitution on the Dielectric Characteristics and Microstructure of BaTiO₃-CaTiO₃ Composite

Mansoon Yoon[†] and Youngmin Park*

Department of Electronic Material & Application, Juseong College, Chungbuk 363-794, Korea

*Fine Ceramic Team, BATIOTECH Co., Chungbuk 363-883, Korea

(Received November 18, 2002; Accepted December 16, 2002)

초 록

BaTiO₃의 Ba 자리에 Ca, Ti 자리에 Zr을 첨가한 (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.96-y}Zr_ySn_{0.04})O₃ (0.15 ≤ x ≤ 0.20, 0.09 ≤ y ≤ 0.14) 조성에 2차상 형성을 유도하여 복합체를 만든 후 유전 및 소결 특성을 조사하였다. Ca량이 15 mol% 이상 첨가됨에 따라 CaTiO₃를 주성분으로 하는 2차상이 석출하여 복합체가 형성되었으며, Ca량의 증가에 따라 2차상 분율이 증가하였다. Ca량의 증가는 큐리 온도를 mol%당 1.7°C 감소시키며, 저유전율 2차상의 영향으로 Ca량 증가에 따라 최대 유전율은 mol%당 200 감소하였다. Zr 첨가는 큐리온도를 mol%당 10°C 감소시키며, 확산형 상전이 현상을 증가시켜 최대 유전율을 217 감소시켰다. 2차상의 증가에 의하여 비정상 입성장이 억제되어 소결밀도, 내전압 특성이 향상되었으며, Zr 첨가에 의하여 커패시턴스의 온도 안정성을 제어하여 EIA 규격을 만족하는 고압, 고유전율 Y5U 콘덴서 조성을 개발하였다.

ABSTRACT

The dielectric and sintering characteristics of composites made by substituting Ca ion to Ba-site and Zr ion to Ti site in (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.96-y}Zr_ySn_{0.04})O₃ (0.15 ≤ x ≤ 0.20, 0.09 ≤ y ≤ 0.14) were investigated. As the content of Ca was more than 15 mol%, composite was formed by precipitating the second phase whose main element was CaTiO₃ and the fraction of the second phase was increased. The curie temperature of composites was depended on Ca concentration, -1.7°C per mol% and the maximum dielectric constant of composite was decreased by the rate of 200/mol%. The substitution of Zr ion decreased the curie temperature by the rate of 10°C per mol% and the maximum dielectric constant was decreased by 217/mol% due to the increase of diffuse phase transition. The density and insulation breakdown characteristics were improved by suppressing the abnormal grain growth due to the increase of second phase. We developed the composition of Y5U (EIA standard) condenser which had high breakdown voltage and dielectric constant by controlling diffuse phase transition by the addition of Zr ion into composite.

Key words : BaTiO₃, CaTiO₃, Composite, Y5U

1. 서 론

최근 들어 전자부품의 회로가 소형·집적화 됨에 따라 더 작은 크기에 더 높은 용량의 유전율을 가지며 신뢰성이 높고 가격이 저렴한 새로운 종류의 유전재료가 연구 개발되고 있다. 세라믹유전체중 가장 널리 사용되고 있는

것은 BaTiO₃계 강유전체인데, BaTiO₃는 기존의 알루미늄, 탄탈륨계열의 유전체보다 상대적으로 유전율이 높으며 제조 공정이 비교적 간단하여 널리 이용되고 있다. 그러나 순수한 BaTiO₃의 상온부근의 유전율의 TCC 특성은 우수하나 유전율이 1500정도이다. 최근 고압용 콘덴서 재료로는 유전율이 7,000~8,000정도이며, 온도-커패시턴스 변화(Temperature Coefficient of Capacitance; TCC)가 EIA의 Y5U 특성을 만족하는 것이 널리 이용되고 있다.

일반적으로 알려진 고압용 Y5U 재료의 조성은 BaTiO₃를 주성분으로 하여 Ba 이온자리에 Ca 이온을 치환하고,

Corresponding author : Mansoon Yoon

E-mail : msyoon@jsc.ac.kr

Tel : +82-43-210-8205 Fax : +82-43-210-8205

Ti 이온자리에 Zr, Sn 이온을 치환한 고용체로서 큐리 온도를 상온부근으로 이동하여 상온에서의 유전율을 증가시키고, TCC 특성을 제어하기 위하여, Zr, Sn 이온의 첨가에 따른 DPT 특성을 이용하고 있다. 그러나 이러한 고용체는 소결온도 증가에 따른 평균입径의 급격한 증가에 따라 상온 유전율의 변화가 크며, 비정상입자성장이 진행됨에 따라 기공발생이 심하여 내전압 특성이 저하되는 문제점을 갖고 있다.¹⁻⁴⁾

따라서, 본 연구에서는 소결온도범위에서 BaTiO₃에 CaTiO₃를 고용한계 이상으로 첨가하여, 2차상을 형성시킴으로써 BaTiO₃의 소결온도에 따른 평균입径을 균일하고, 치밀하게 제어하여, 소결온도에 따른 상온 유전율의 변화를 감소시키는 것과 동시에 내전압특성을 향상시키고자 하였으며, Zr 이온의 첨가량에 따른 확산형상전이(Diffuse Phase Transition)현상을 제어하여, Y5U 온도특성을 만족하는 고유전율 복합체 콘덴서를 개발하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 제조한 시편의 조성은 (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.96-y}Zr_ySn_{0.04})O₃로 수산염법으로 제조된 BaTiO₃(BATIOTECH, BT-01S, 99.9%)를 사용하였으며, XRF를 이용하여 Ba/Ti 몰 비를 측정 한 결과 0.995였다. 첨가제로는 CaCO₃(Ube, 99%), TiO₂(Tronox, 99.9%), ZrO₂(第一希元素, EP grade), SnO₂(Kojundo, 99.9%) 분말을 이용하여 고상반응법으로 제조하였다. 소결조제로는 Bi₂O₃(Kojundo, 99.9%), SiO₂(Kojundo, 99.9%)를 사용하였으며, 유전 손실을 감소시키기 위하여 MnCO₃(Kojundo, 99.9%)를 사용하였으며, 소결조제의 영향을 무시하기 위하여 모든 조성에 걸쳐 일정량을 첨가하였다. 조성에 맞도록 분말을 칭량한 후 이트리아로 안정화된 지르코니아 볼을 이용하여 16시간동안 에탄올을 사용하여 습식혼합하였다. 혼합된 분말을 건조한 후 1100°C에서 2시간동안 하소하여, 혼합방법과 동일하게 습식분쇄 하였다. 분쇄효과에 따른 소결특성의 변화를 제거하기 위하여 PSA(Particle Size Analyzer, MICRO-P, Melvern Instrument Ltd.)를 이용하여 입도분포를 측정하면서 D₉₀이 0.8 μm이 되도록 분쇄시간을 결정하였다. 분쇄한 분말은 건조하여 80 mesh 표준체를 이용하여 체가름한 후 지름 15 mm 금속몰드를 이용하여 일축가압 성형한 후 다시 200 MPa의 압력으로 정수압 성형하였다. 성형체는 5°C/min의 승온속도로 1320-1390°C의 온도 범위에서 2시간 동안 소결하였다.

소결된 시편의 밀도는 아르키메데스법(Archimedes' method)을 이용하여 측정하였으며, 상분석은 X-Ray Diffractometer(XRD, DMAX-2000, Rigaku)를 이용하여 4°/min의 측정속도로 2θ=20-80°의 범위에서 행하였다. 소결체의 미세구조 관찰은 주사 전자 현미경(SEM, Scanning Electron

Microscopy, Personal SEM 2000, RJ Lee Instrument Ltd.)을 이용하여 소결체의 표면을 #800 SiC 연마지와 6, 3, 1 μm의 diamond paste를 이용하여 연마한 후, 소결온도보다 100°C 낮은 온도에서 20분간 thermal etching하여 연마면을 관찰하였다. 또한, 시편의 화학적 조성을 분석하기 위해 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy, Personal SEM 2000, RJ Lee Instrument Ltd.)분석을 행하였다. 소결체의 유전율과 손실율을 측정하기 위해 다음과 같이 시편을 준비하였다. 먼저 소결체의 양면을 양면 연마기를 이용하여 양면이 서로 평행하게 연마한 후, Ga-In paste(Kojundo, 99.99%)를 전극 표면에 발랐다. 시편의 유전상수와 손실율은 Impedance gain phase analyzer(HP4194A, Hewlett

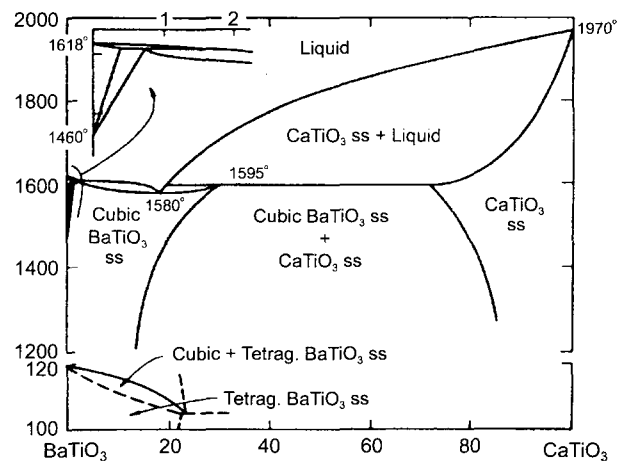


Fig. 1. BaTiO₃-CaTiO₃ phase diagram.⁵⁾

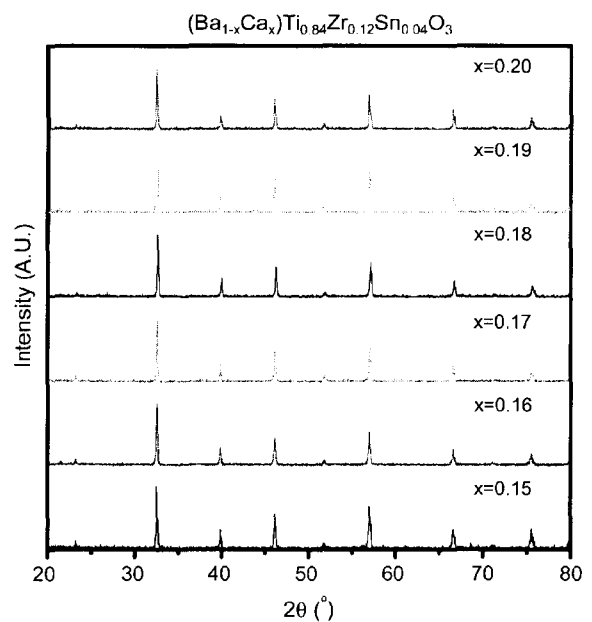


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of sintered (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O₃ specimens containing various amounts of CaO.

Fackard)를 이용하여 1 kHz에서 측정하였으며, 각 시편은 Temperature chamber(D9023, Delta Design)를 이용하여 -30~90°C 범위에서 승온하면서 0.2°C 간격으로 자체 제작된 프로그램을 이용하여 자동측정 하였다. 또한 내전압 특성을 측정하기 위하여 내전압측정장치(TOS5101, Kikusui)를 이용하여 실리콘 오일 내에 두께 1 mm의 시편을 장입한 후 교류 전압을 인가하면서 누설전류가 급격히 증가하는 전압을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상분석

BaTiO₃와 CaTiO₃의 상태도⁵⁾를 Fig. 1에 나타내었다. 본

실험에서 주어진 조성범위는 CaTiO₃가 15 mol%에서 20 mol% 영역으로 1200°C에서 BaTiO₃ 입방정상과 CaTiO₃ 입방정상이 공존하는 구역으로 온도가 증가함에 따라 입방정상의 BaTiO₃ 단일상으로 용해되는 영역임을 알 수 있다. Fig. 2는 (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O₃ 조성에 CaO 첨가량을 15 mol%에서 20 mol%까지 1 mol%씩 변화시키면서 상태도의 복합체영역인 1320°C에서 각각 2시간 소결한 후 X-선 회절분석을 행한 결과이다. 각각의 X-선 회절분석결과 2차상의 형성은 발견되지 않으며 BaTiO₃의 전형적인 회절 peak을 나타내고 있다. CaTiO₃의 2차상을 확인하기 위하여 1320°C에서 2시간 소결한 시편중에 CaO

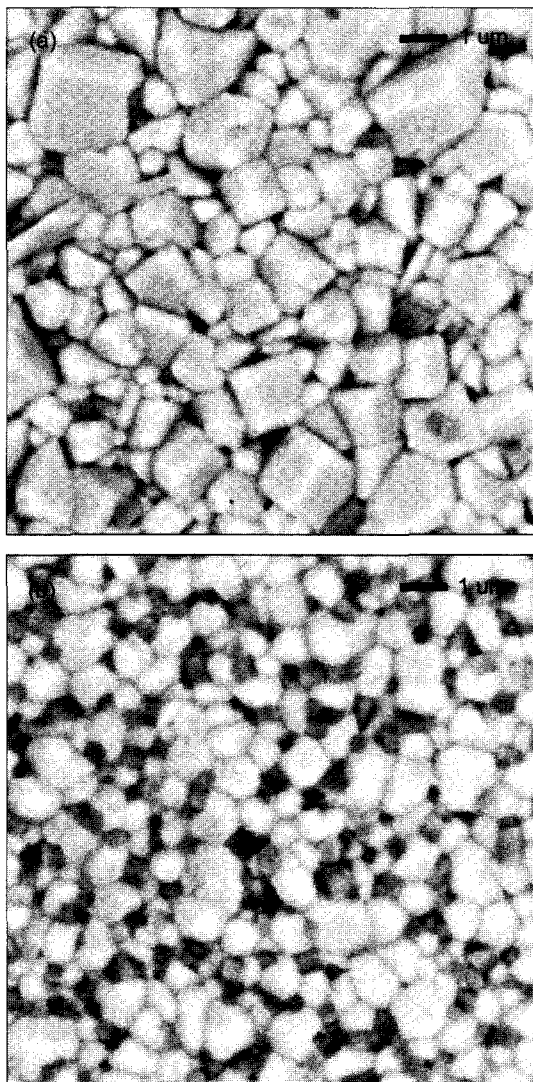


Fig. 3. SEM micrographs of polished and thermally etched surface of (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O₃ specimens sintered at 1320°C for 2 h in air : (a) x=0.15 and (b) x=0.20.

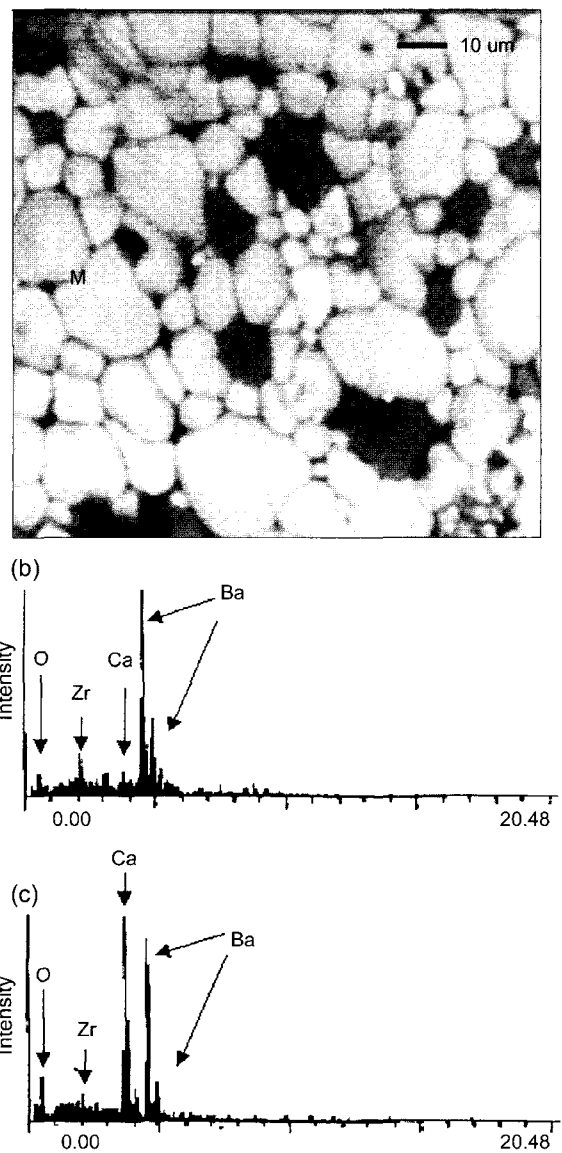


Fig. 4. (a) SEM tractograph showing second phase grain in (Ba_{0.8}Ca_{0.2})(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O₃ specimen sintered at 1320°C for 2 h in air and EDS spectra for (b) matrix grain and (c) second phase grain.

가 15 mol% 첨가된 시편과 20 mol% 첨가된 시편을 선택하여 미세구조를 관찰한 결과를 Fig. 3(a), (b)에 나타내었다. 그 결과로부터 검은색으로 구별되는 2차상이 나타나고 있으며, CaO 첨가량이 증가할수록 2차상의 양이 증가하는 것을 알 수 있다. 2차상의 성분을 조사하기 위하여, $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})(\text{Ti}_{0.84}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ 조성의 EDS 분석결과를 Fig. 4(a), (b)에 나타내었다. Fig. 4(a)는 흰색부분의 모상에 대한 스펙트럼 결과이며 (b)는 검은색으로 나타난 2차상을 포함한 부분의 스펙트럼 분석결과이다. 모상 결정립에는 Ba 성분이 주로 나타나고 있는 것으로 보아 BaTiO_3 성분임을 알 수 있으며, 2차상을 포함한 부분에서는 Ca peak이 크게 증가한 것을 알 수 있다. 따라서, 2차상은 CaTiO_3 인 것으로 판단되나, CaTiO_3 와 BaTiO_3 의 결정구조가 동일하여 X-선 회절 분석으로는 Fig. 2와 같이 2차상의 존재를 확인할 수 없는 것을 알 수 있다.

3.2. 첨가제에 따른 유전특성변화

3.2.1. CaO 함량에 따른 유전특성변화

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.84}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ 조성 계에서 CaO 첨가량을 증가시킬 때 온도에 따른 유전율의 변화를 Fig. 5에 나타내고 있다. 각시편의 소결 온도는 Fig. 3의 결과와 상태로로부터 2차상 석출이 유지되는 1320°C에서 2시간 소결하였다. 측정결과로부터 CaO 첨가량이 증가함에 따라 큐리온도가 감소하는 것을 알 수 있으며, 그 변화율을 각 조성에 대하여 정리하면 Fig. 6과 같다. 큐리온도는 CaO 첨가량이 1 mol% 증가함에 따라 1.7°C 감소하고 있다. 한편, Park 등⁶⁾의 실험 결과에 따르면 Ca^{+2} 이온이 Ti^{+4} 이

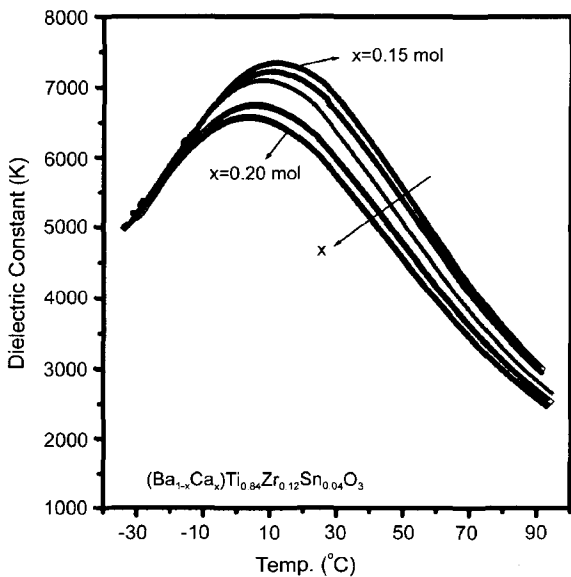


Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant (1 kHz) of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.84}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ specimens containing various amounts of CaO.

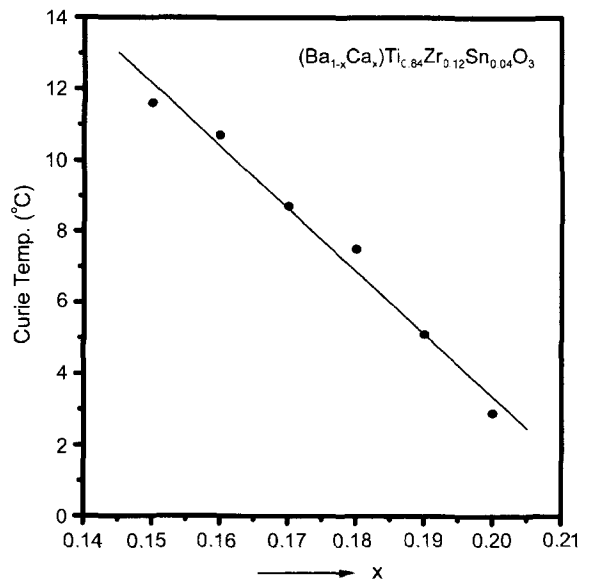


Fig. 6. The lowering of Curie temperature with Ca composition x in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.84}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ specimens.

온자리에 치환할 경우 Ca^{+2} 이온의 이온반경이 Ti^{+4} 이온 반경에 비하여 훨씬 크므로 산소공공생성에 의한 격자수축을 보상하며, 격자팽창에 의한 인접 단위격자에 유기되는 압축응력으로 인하여 큐리온도의 변화가 Ca 1 mol% 당 20°C의 급격한 감소를 나타낸다고 설명하고 있다. 그러나 본 연구결과에 따르면 Ca^{+2} 이온이 15 mol% 이상 첨가될 경우 앞서 실험한 결과와 같이 큐리온도의 급격한 감소는 관찰되지 않고 있으며, 이 결과는 R. C. Devrie 등⁵⁾의 실험 결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 그의 실험 결과에 따르면, Ca^{+2} 이온이 A-site에 치환되는 경우 큐리

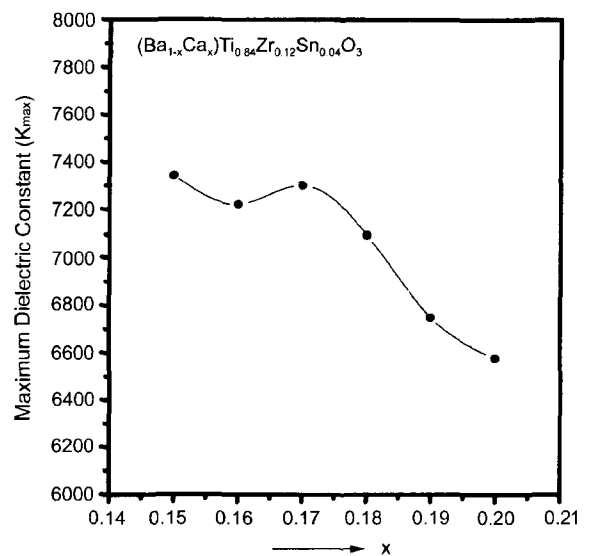


Fig. 7. The lowering of maximum dielectric constant with Ca composition x in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.84}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ specimens.

온도의 변화가 거의 나타나지 않는다고 보고하고 있다. 따라서, 본 실험의 조성범위의 경우 첨가된 CaO는 고 유전도 (15 mol%) 내에서는 Ba자리에 치환되어지며, 고 유전도 이상의 CaO는 CaTiO₃ 2차상으로 석출된다고 결론지을 수 있다. 또한, CaO 첨가량에 따른 큐리온도에 거의 최대유전율의 변화를 Fig. 7에 나타내었으며, 그 결과 CaO 1 mol% 증가 시 최대 유전율은 200씩 감소하고 있다. 이러한 유전율의 감소는 CaO량이 증가할수록 저 유전율의 CaTiO₃ 이차상이 증가하는 것으로 해석될 수 있다.

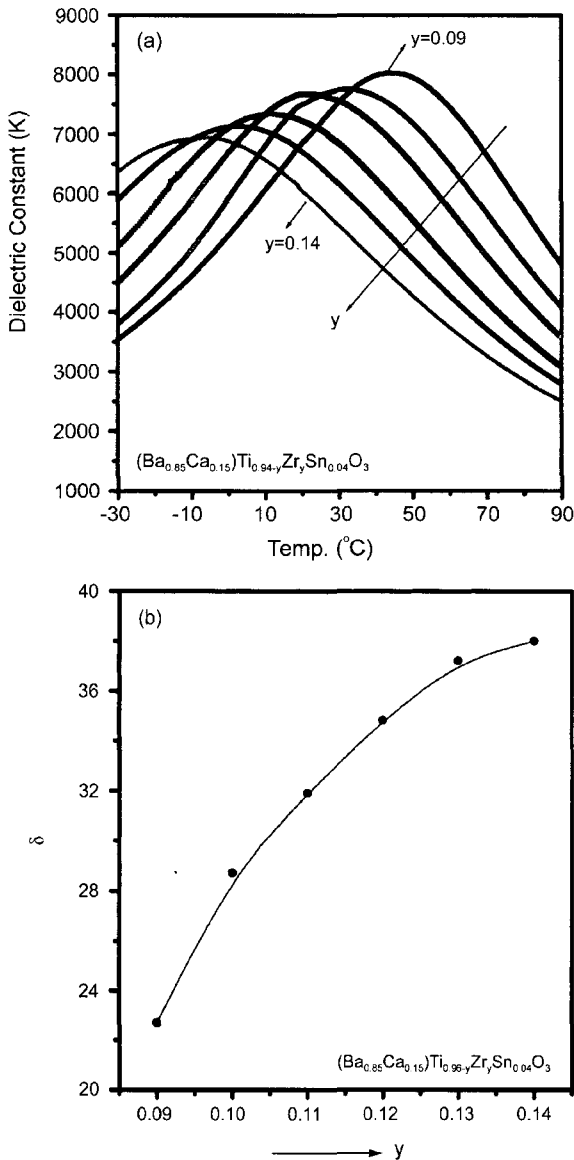


Fig. 8. (a) Temperature dependence of dielectric constant (1 kHz) of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.96-y}\text{Zr}_y\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ specimens containing various amounts of CaO, (b) Difference between Curie-weiss Temperature (T_0) and Curie Temperature (T_c).

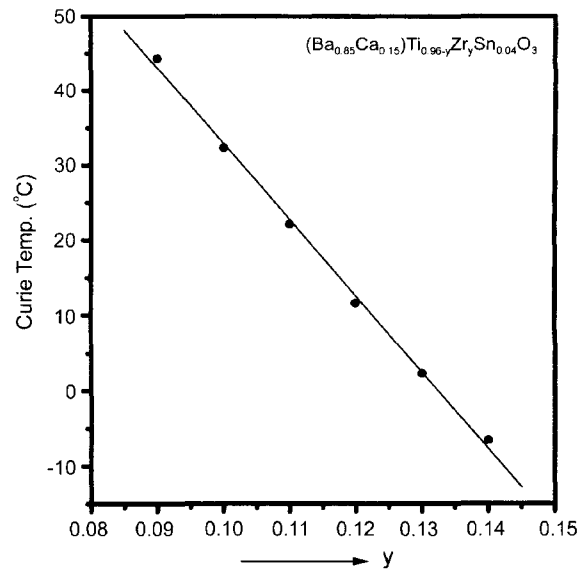


Fig. 9. The lowering of Curie temperature with Zr composition y in $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.96-y}\text{Zr}_y\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ specimens.

3.2.2. ZrO₂ 첨가량에 따른 유전특성

$(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.96-y}\text{Zr}_y\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ 조성에서 ZrO₂ 첨가량을 9 mol%부터 14 mol%까지 1 mol%씩 증가시키면서 온도에 따른 유전율 변화를 측정하여 Fig. 8(a)에 나타내었다. 각 시편의 소결온도는 상태도로부터 2차상이 석출되는 1320°C에서 2시간 소결하였다. 측정결과로부터 ZrO₂의 첨가량이 증가할수록 CaO를 첨가한 결과와 다르게 큐리온도의 급격한 감소와 DPT(Diffuse Phase Transition)현상에 의한 peak broadness가 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 이를 정량적으로 해석하기 위하여 확산형 상전이 현상의 척도인 T_0 (Curie-Weiss Temperature)와 큐리온도(T_c)의 차이(δ)를 Fig. 8(b)에 나타내었다.⁷⁾ ZrO₂의 첨가량이 증가할수록 δ 가 증가하는 것을 알 수 있으며, 따라서 ZrO₂ 첨가가 확산형 상전이 현상을 증가시키는 것으로 판단된다. ZrO₂의 첨가량에 따른 큐리온도의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 1 mol%의 ZrO₂ 첨가량이 증가함에 따라 큐리온도는 10°C 감소하고 있는 것을 알 수 있으며, CaO 첨가에 비하여 큐리온도에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 이러한 큐리온도의 급격한 감소는 Ti⁴⁺ 이온자리에 Ti⁴⁺ 이온보다 이온반경이 큰 Zr⁴⁺ 이온이 치환됨에 따라 Zr⁴⁺ 이온이 포함된 단위격자의 산소팔면체의 팽창이 발생하며, 따라서 인접한 Ti⁴⁺ 이온이 포함된 단위격자에 압축응력이 유기됨에 따라 발생하는 것으로 알려져 있다.⁸⁾

한편, ZrO₂ 첨가량에 따른 큐리온도에서 최대유전율의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 최대유전율의 변화는 ZrO₂ 1 mol% 증가 시 217씩 감소하고 있다. 이러한 결과는 CaO 첨가량의 변화에서 관찰된 결과와 같으나, CaO의 경우에는 달린 2차상의 증가가 발생되지 않으므로 DPT 현상 증

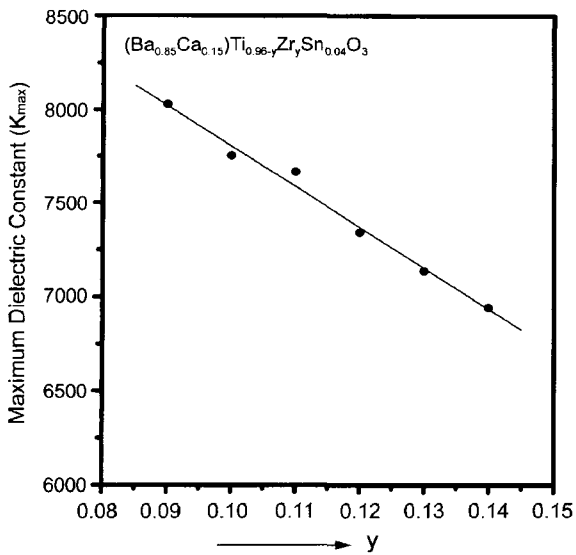


Fig. 10. The lowering of maximum dielectric constant with Zr composition y in $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.96-y}Zr_ySn_{0.04})O_3$ specimens.

가로 설명되어야 한다. J. N. Lui 등⁸⁾의 실험결과에 따르면 Ca^{+2} 이온이 Ba^{+2} 이온자리에 치환될 경우 Ba^{+2} 이온에 비하여 Ca^{+2} 의 이온반경이 작으므로 인접한 산소들이 치밀하게 배열하기 위하여 Ca^{+2} 이온을 향하여 변위하게 되어 <111> 방향의 격자변형을 발생시키나, <100> 방향의 산소팔면체에는 격자변형의 영향이 적어 Ti^{+4} 이온의 <100> 방향의 진동에는 거의 영향을 미치지 않으므로 완화형 상전이 현상에 의한 peak broadness는 발생하지 않는다. 그러나, Ti^{+4} 이온 자리에 이온반경이 큰 Zr^{+4} 이온이 치환될 경우 Zr^{+4} 이온이 포함된 산소팔면체의 산소이온을 <100> 방향으로 밀어내어 인접한 산소팔면체에 위치한 Ti^{+4} 이온의 <100> 방향의 공간이 감소하게 되며, 따라서 Ti^{+4} 이온의 진동이 억제되어 확산형 상전이 현상이 나타나며, 큐리온도에서 유전을 감소는 격자변형에 따른 Ti^{+4} 이온의 자발분극 크기의 감소에 기인하는 것으로 해석된다.⁸⁾

3.3. 소결온도에 따른 미세구조변화

2차상에 의한 미세구조 변화를 관찰하기 위하여 $(Ba_{0.85}$

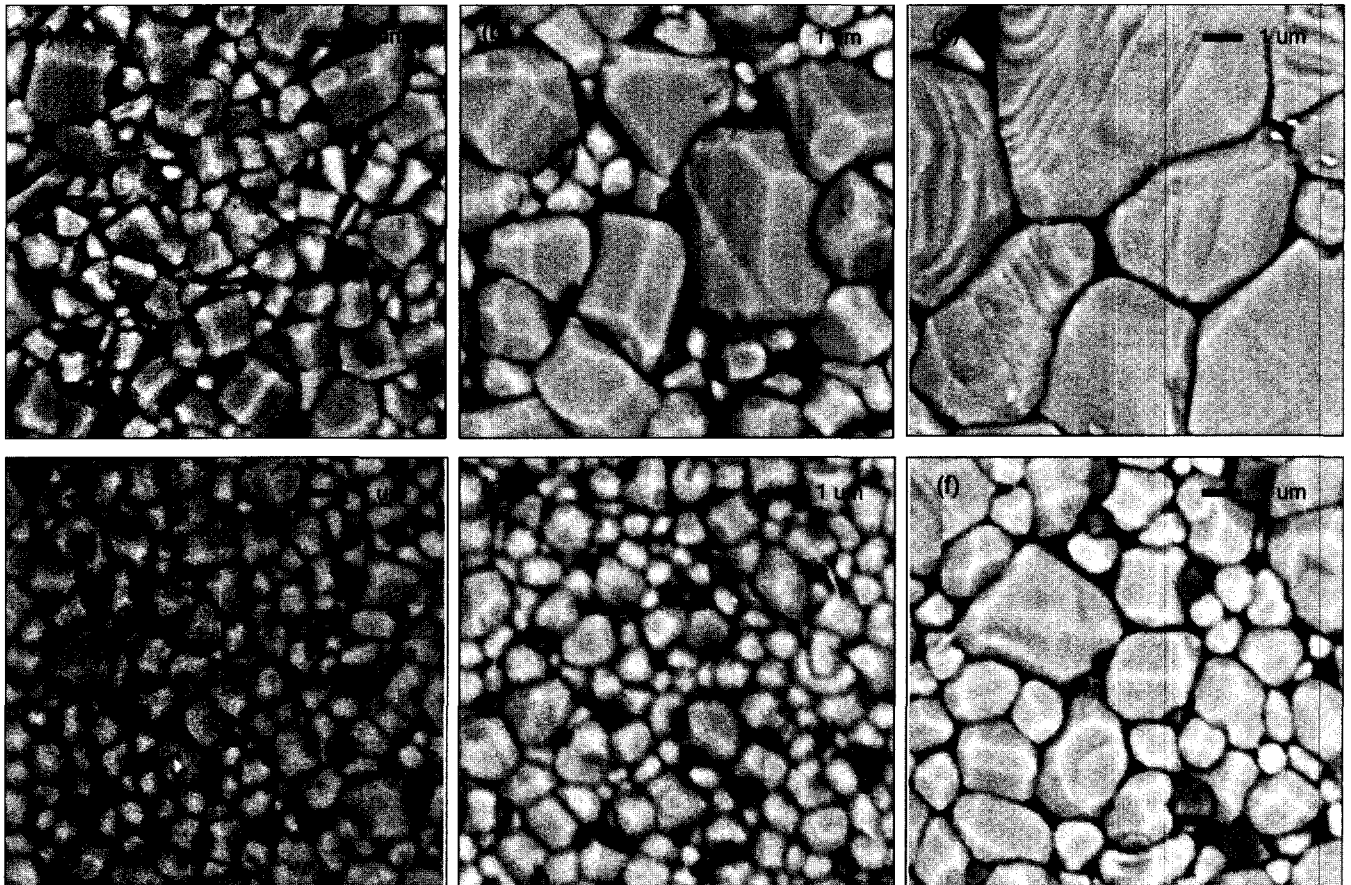


Fig. 11. SEM micrographs of polished and thermally etched surface of $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O_3$ specimens sintered at various temperature for 2 h in air : (a), (b), (c) $x=0.15$ (d), (e), (f) $x=0.18$ and (a), (d) sintered at 1320°C, (b), (e) sintered at 1340°C, (c), (f) sintered at 1380°C.

Ca_{0.15}(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O₃ 조성과 (Ba_{0.82}Ca_{0.18})(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O₃ 조성을 선택하여 소결온도를 1320°C부터 1380°C 까지 변화하면서 2시간 소결한 시편에 대하여 미세구조 변화를 관찰하여 Fig. 11에 나타내었다. CaO가 15 mol% 첨가된 경우 Fig. 11(a), (b), (c)에서 관찰된 바와 같이 1320°C에서 2-3 μm의 모상 결정립 내에 1 μm의 2차상이 식출된 것을 알 수 있으며, 1340°C의 경우 2차상은 감소하고 모상은 10 μm의 조대한 결정립 내에 1 μm 내외의 미세한 모상 입자가 공존하는 전형적인 비정상 입자성장 기동을 보이고 있다. 또한 소결온도가 1380°C로 증가할 경우 2차상은 완전히 소멸하고 비정상적으로 성장한 모상 입자의 분율이 증가하여, 이들 입자가 서로 접하게 되며 거대 입자 사이에 존재하던 1 μm 내외의 모상 입자들은 모두 소멸되어, 입자의 크기 분포가 정상적인 입성장을 하였을 경우와 동일하게 되었다. 상태도에서 예측할 수 있는 바와 같이 BaTiO₃와 CaTiO₃가 공존하는 온도구간에서는 CaTiO₃ 2차상의 입성장 억제효과에 의하여 균일한 미세구조가 나타나고 있으나, 소결온도가 증가함에 따라 BaTiO₃ 내에 CaTiO₃의 고용량이 증가하여 2차상이 감소하게 된다. 이와 같은 2차상의 감소는 Fig. 11(b)와 같이 2차상에 인접한 모상결정립의 입성장은 억제되나 2차상의 억제효과가 미치지 못하는 영역에서 모상의 입계이동이 선택적으로 증가하게 되어 비정상 입자성장이 진행되는 것으로 해석된다.

한편, CaO가 18 mol% 첨가된 경우 Fig. 11(d), (e), (f)에서 관찰된 바와 같이 1320°C에서 소결한 경우 CaO가 15 mol% 첨가된 것에 비하여 CaTiO₃ 2차상의 분율이 증가한 것을 알 수 있으며, 모상과 2차상 모두 1 μm내외의 균일한 입자 분포를 하고 있으며, 소결온도를 증가시키에 따라 모상의 입성장은 2차상에 의한 입성장 억제효과와 역형을 이루며 1380°C까지 2차상이 공존하며 균일하게 증가하고 있다. CaO가 15 mol% 첨가된 경우 1340°C에서 비정상입자성장이 발생하는 반하여, 이와 같은 균일한 입자성장이 발생하는 이유는 CaO량의 증가와 함께 2차상의 분율이 증가하여, 2차상에 의한 입성장억제효과가 모상 내에 균일하게 분포하며, 1380°C까지 2차상이 소멸되지 않는 영향으로 판단된다.

이상의 결과로부터 유전율과 온도특성을 고려하여 CaO량의 증가에 의한 2차상의 분율을 극대화시키는 것이 소결온도에 따른 미세구조의 안정성에 크게 기여하는 것으로 결론지을 수 있다. 이러한 미세구조의 소결 안정성은 고압용·고유전율 콘덴서의 소결온도에 따른 상온유전율 안정성과 밀도의 안정성에 기여할 것으로 판단되며, 이를 확인하기 위하여 소결온도에 따른 두 조성의 상온 유전율을 구하여 Fig. 12에 정리하였다. 예측한 바와 같이 2차상의 분율이 증가될수록 소결온도에 따른 상온 유전율 변화가 감소하였으며 (Ba_{0.82}Ca_{0.18})(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O₃ 조

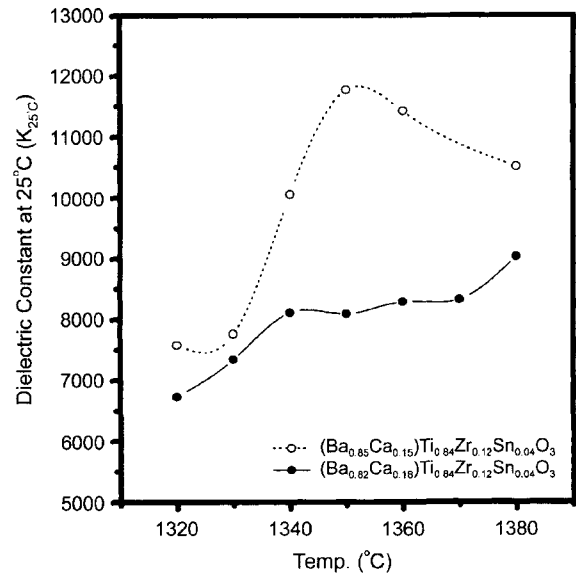


Fig. 12. Variation of dielectric constant at room temperature and 1 kHz with sintering temperature for (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O₃ and (Ba_{0.82}Ca_{0.18})(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O₃ compositions.

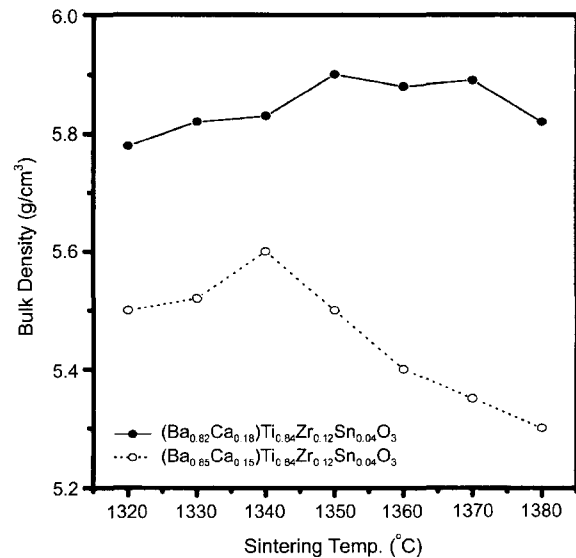


Fig. 13. Variation of bulk density with sintering temperature for (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O₃ and (Ba_{0.82}Ca_{0.18})(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O₃ compositions.

성의 경우 1340°C부터 1370°C까지 상온 유전율이 8000으로 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다.

3.4. 소결안정성이 소결밀도와 내전압특성에 미치는 영향

(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O₃ 조성과 (Ba_{0.82}Ca_{0.18})(Ti_{0.84}Zr_{0.12}Sn_{0.04})O₃ 조성의 소결온도에 따른 소결밀도와 변화를 Fig. 13에 나타내었다. Ba/Ca 비율이 감소함에 따라 Ba에 비해 분자량이 작은 Ca의 영향으로 소결 밀도는 감소

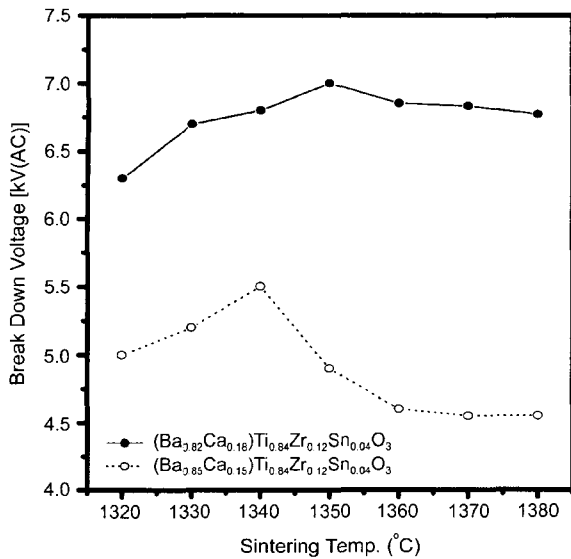


Fig. 14. Variation of break down voltage with sintering temperature for $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.84}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ and $(\text{Ba}_{0.82}\text{Ca}_{0.18})(\text{Ti}_{0.84}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ compositions.

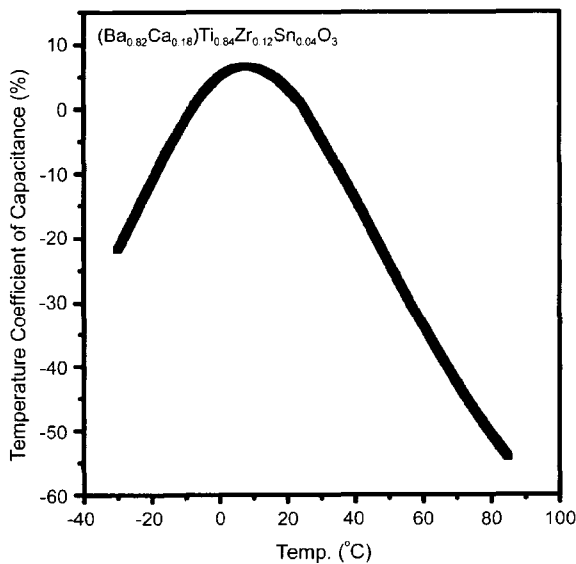


Fig. 15. Variation of temperature coefficient of capacitance with temperature for $(\text{Ba}_{0.82}\text{Ca}_{0.18})(\text{Ti}_{0.84}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ specimen sintered at 1340°C .

하여야 하나, $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.84}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ 조성의 경우 Fig. 11에서 보듯이 1320°C 이상에서 비정상입자성장이 발생하여 소결밀도가 $(\text{Ba}_{0.82}\text{Ca}_{0.18})(\text{Ti}_{0.84}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ 조성에 비하여 전체적으로 낮게 나타나고 있다. $(\text{Ba}_{0.82}\text{Ca}_{0.18})(\text{Ti}_{0.84}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ 조성의 경우 2차상의 분율이 증가하여 소결밀도가 일정하게 유지되었으며, $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.84}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ 조성의 경우 2차상이 소멸되는 1340°C 이상에서 소결온도에 따라 밀도가 감소하고 있는 것을 알

수 있다.

한편, 교류전계하에서 내전압 특성은 Fig. 14에서 보듯이 소결밀도와 유사한 거동을 나타내며, $(\text{Ba}_{0.82}\text{Ca}_{0.18})(\text{Ti}_{0.84}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ 조성의 경우 소결온도에 따른 2차상의 안정성이 증가함에 따라 내전압은 7 kV까지 증가하는 것을 알 수 있다.

3.5. BaTiO_3 - CaTiO_3 복합체의 TCC 특성

소결 안정성과 내전압이 우수한 $(\text{Ba}_{0.82}\text{Ca}_{0.18})(\text{Ti}_{0.84}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ 복합체의 커패시턴스 온도안정성을 평가하기 위하여, 1340°C 에서 2시간 소결한 후 $-30\sim 85^\circ\text{C}$ 온도구간에서 다음 식(1)에 따라 TCC 특성을 구하여, Fig. 15에 나타내었다.

$$TCC(\%) = \frac{C_T - C_{25^\circ\text{C}}}{C_{25^\circ\text{C}}} \times 100 \quad (1)$$

측정결과로부터 온도변화에 따른 커패시턴스 변화율은 $+6\sim -53\%$ 였으며, EIA 규격인 $+22\sim -56\%$ 의 규격을 만족하고 있다.

4. 결 론

1. Ca량이 15 mol% 이상 첨가됨에 따라 소결시 BaTiO_3 - CaTiO_3 복합체가 형성되었다. Ca량이 증가함에 따라 큐리 온도는 $1.7^\circ\text{C}/\text{mol}\%$ 로 감소하였으며, 저유전율의 CaTiO_3 2차상으로 석출은 최대 유전율을 mol%당 200씩 감소시켰다.
2. Zr 첨가량이 증가함에 따라 Ti 이온의 자발 분극 방향인 $\langle 100 \rangle$ 방향에 압축 응력이 유기되어 큐리온도는 $10^\circ\text{C}/\text{mol}\%$ 로 급격히 감소하였으며, DPT 현상의 증가에 의한 Curie peak broadening이 발생하였다.
3. 2차상은 소결온도에 따른 상온 유전율을 안정화시키며, 소결 밀도 및 내전압 특성을 증가시켰다.
4. 안정한 2차상이 유지되는 $(\text{Ba}_{0.82}\text{Ca}_{0.18})(\text{Ti}_{0.96-y}\text{Zr}_y\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ 조성에서 Zr 12 mol% 첨가시 상온 유전율 8000, -30 에서 85°C 온도 구간에서 온도-유전율 변화가 $+6.5\% -53\%$ 인 EIA규격 Y5U 특성을 만족하며 내전압 특성이 우수한 복합체 콘덴서를 개발하였다.

REFERENCES

1. D. Hennings, "Barium Titanate Based Ceramic Materials for Dielectric Use," *Int. J. High Tech. Ceram.*, **3** 91-111 (1987).
2. G. H. Jonker and A. L. Stuijts, "Controlling the Properties of Electroceramic Materials through their Microstructures," *Philips Tech. Rev.*, **32** [3/4] 72-95 (1971).
3. P. Chantikul, S. J. Bannison, and B. R. Lawn, "Role of

- Grain Size in the Strength and R-curve Properties of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [8] 2419-27 (1990).
- M. Hillert, "On the Theory of Normal and Abnormal Grain Growth," *Acta Metal.*, **13** [3] 227-38 (1965).
- R. C. Devries and R. Roy, "Phase Equilibria in the System BaTiO₃-CaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **38** [4] 142-46 (1955).
- J. S. Park, T. S. Oh, and Y. H. Kim, "Effects of A-site Sr and B-site Ca Substitution on the Dielectric Properties of BaTiO₃ Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28** [9] 689-95 (1991).
7. X. W. Zhang, Q. Wang, and B. L. Gu, "Study of the Order-Disorder Transition in A(B'B'')O₃ Perovskite Type Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [11] 2846-50 (1991).
8. J. N. Lin and T. B. Wu, "Effects of Isovalent Substitutions on the Lattice Softening and Transition Character of BaTiO₃ Solid Solutions," *J. Appl. Phys.*, **68** 985-93 (1990).
9. R. J. Brook, "Pore-grain Boundary Interaction and Grain Growth," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** [1] 56-7 (1969).