

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.03})\text{O}_3$ 계 세라믹스의 미세구조 및 유전 특성

신상훈¹, 류주현^{1,a}, 신동찬²

¹ 세명대학교 전기공학과

² 동일전자

Microstructure and Dielectric Properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.03})\text{O}_3$ Ceramics

Sang-Hoon Shin¹, Ju-Hyun Yoo^{1,a}, and Dong-Chan Shin²

¹ Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

² Dong-IL Electronics, Chungju 380-921, Korea

(Received September 11, 2014; Revised September 15, 2014; Accepted November 4, 2014)

Abstract: In this study, in order to develop the capacitor composition ceramics with the good dielectric properties, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.03})\text{O}_3$ (abbreviated as BCTZ) ceramics were prepared by the conventional solid-state reaction method. The effects of Ca substitution on the microstructure and dielectric properties was investigated. The X-ray diffraction patterns demonstrated that all the specimens showed perovskite phase, and secondary phases are indicated in the measurement range of X-ray diffraction. Also, all the specimens indicated an rhombohedron phase structure. It was identified from the X-ray diffraction patterns that the secondary phase formed in grain boundaries and then decreased the dielectric properties. For all the specimens, observed one peak was tetragonal cubic phase transition temperature(T_C), which is located in the vicinity of room temperature.

Keywords: CaCO_3 , Dielectric properties, BCTZSO₃, Microstructure

1. 서 론

콘텐츠는 TV, DVD, 카메라, 오디오와 같은 디지털 가전분야와 위성방송 수신기, PDA, CDMA, 무선통신과 같은 정보통신 분야, 그리고 세탁기, 냉장고, 에어컨, 엘리베이터, 충전기, 조명기기 등 모든 생활가전 부문과 산업전자 부문에 콘텐츠가 회로 구성 전자 부

품의 기본 base로서 필수적으로 적용되고 있다. 모든 산업분야에서 적용되며, 특히 소비자의 직접적인 관계가 있는 실생활에 사용되는 전자제품에서 필히 요구되는 친환경, 저전력 소비제품인 녹색제품의 need에 부응하여 콘덴서 부품도 친환경적이며 저전력 고효율화로 개발 적용되어 친환경 녹색 전자산업제품의 회로 구성에 핵심 부품으로 사용되고 있다. 1940년까지는 세라믹 커패시터의 유전체의 재료로는 TiO_2 를 주로 사용해왔다. 그러나 TiO_2 는 온도, 전압, 시간 등에 따른 특성은 좋으나, K값이 작아서 주로 온도 보상용회로나 고주파용으로 사용되었다 [1].

그 후, 제2차 세계대전 중 미국과 구소련 등에서 TiO_2

a. Corresponding author: juhyun57@semyung.ac.kr

Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

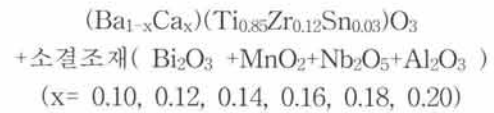
고체 콘덴서를 개량하던 중에 Ba가 첨가된 BaTiO₃ (barium titanate)를 발견하였으며 [2,3], perovskite 구조를 갖는 BaTiO₃계 무연 압전세라믹스가 PZT계의 특성과 비교할만한 우수한 특성을 가지고 있기 때문에 세라믹 유전체 중에서 무연 압전세라믹스에서 대체자로 가장 널리 사용되어져 왔다 [4-6]. BaTiO₃는 기존의 탄탈륨 계열의 유전체보다 상대적으로 유전율이 높으며 제조 공정이 비교적 간단하다. 고압용 콘덴서 재료로는 유전율이 7,000~8,000 정도이며, 온도 커패시턴스 변화 (temperature coefficient of capacitance, TCC)가 EIA (electronic industries association)의 Y5U의 특성을 만족하여야 한다 [7]. 일반적으로 BaTiO₃는 Ba²⁺ 이온자리에 Ca²⁺ 이온을 치환시키고, Ti⁴⁺ 이온자리에 Zr⁴⁺와 Sn⁴⁺를 치환하여 큐리온도를 상온으로 이동하여 상온에서의 유전상수를 증가시키고 TCC 특성을 제어한다. 고온에서 소성이 이루어지는데 고온에서 소성이 될 경우 입경의 급격한 증가에 따라 상온 유전율의 변화가 크며, 비정상입자정장이 진행되어 기공의 발생률이 심하여 내전압에 문제가 있다. 그리고 BaTiO₃는 온도에 따라 능면정계, 직방정계, 정방정계, 입방정계의 4 종류의 결정구조를 가진다. 고온에서는 입방정계의 구조를 가지고 상온에서는 정방정계의 결정구조를 가진다. 또한, 입방정계와 정방정계 간의 상 전이되는 온도를 큐리점이라고 하는데 일반적으로 BaTiO₃는 120°C~130°C 부근에 위치하고 있다 [8,9]. 최대의 비유전율을 나타내는 큐리온도(T_c)가 120°C 정도로 높기 때문에 상온에서 사용을 하면 낮은 유전율로 인하여 콘덴서의 응용에 많은 문제점이 발생한다 [10]. 그러므로 큐리온도(T_c)를 상온 부근으로 내리기 위한 온도 특성을 조절하는 Shifter (큐리점을 이동시키는 첨가제) 물질을 개발하여 상온으로 큐리온도를 이동시키고, 동시에 고 유전율과 온도 특성이 우수한 세라믹에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.85}Zr_{0.12}Sn_{0.03})(Zr_{0.12}Sn_{0.03})O₃ 조성으로 Ca 치환량에 변화를 주어 큐리온도(T_c)를 상온 부근으로 이동시키고, 동시에 온도-커패시턴스 변화 (TTC)를 작게 하여 온도 특성이 우수한 세라믹 콘덴서 조성을 개발하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서의 기본 조성식은 다음과 같으며, 일반

적인 고상소결반응법을 사용하여 시편을 제작하였다.



순도 99% 이상을 갖는 BaCO₃(99%), CaCO₃(99%), TiO₂(99%), ZrO₂(99%), SnO₂(99.9%)의 원료분말을 조성식에 따라 10⁻⁴ g까지 칭량하였으며, 분산매로 아세톤을 사용하여 3 Φ ZrO₂ Ball로 24시간 혼합 및 분쇄를 하였다. 혼합 및 분쇄된 시료를 80°C의 항온건조기속에서 12시간 이상 건조를 하였다. 건조된 시료를 1,120°C에서 2시간 30분 동안 하소하였으며, 하소된 시료와 소결조제인 Bi₂O₃(99%), MnO₂(99%), Nb₂O₅(99.9%), Al₂O₃(99%)를 첨가하여 24시간 재혼합 및 분쇄를 하였다. 2차 분쇄된 시료는 다시 건조를 시킨 후, PVA 수용액을 0.5 wt% 첨가하여 17 Φ 성형틀에 15 MPa의 성형압을 가하여 일축 성형하였다. 성형된 시편은 PVA 수용액을 날려버리는 burn out 과정을 600°C에서 3시간 동안 하였다. 승·하강 온도구배를 5°C/min로 하여 1,380°C에서 2시간 동안 소결하였다. 소성된 시편은 두께 1 mm로 lapping 기계를 사용하여 연마하였고, 스크린 프린트법으로 Ag 전극을 도포하였다. Ag 전극이 도포된 시편은 600°C에서 10분 간 열처리 하였다. 열처리를 끝낸 시편은 LCR meter (ANDO AG 4304)를 이용하여 1 kHz의 주파수로 유전 특성을 조사하였다. 소결된 시편의 밀도는 Archimede's method을 이용하여 측정하였으며, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM (scanning electron microscope)과 XRD (X-ray diffraction)를 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ca 치환량의 변화에 따른 X-ray 회절 패턴을 나타내고 있다. 그림 1(a)는 20°에서 60°의 범위로 하여 X-ray 회절패턴을 보여주고 있다. 모든 시편은 전형적인 perovskite 구조를 나타내고 있으며, 이차상 (secondary phase)이 관찰되었다. 이차상은 CaTiO₃ 인 것으로 보여지며, Ba 격자로 완전히 치환되지 못해 일부가 이차상으로 석출이 되는 것으로 사료된다. 그림 1(b)는 43°에서 47°까지 확대한 X-ray 회절 패턴을 나타내고 있다. Ca 치환량에 따라

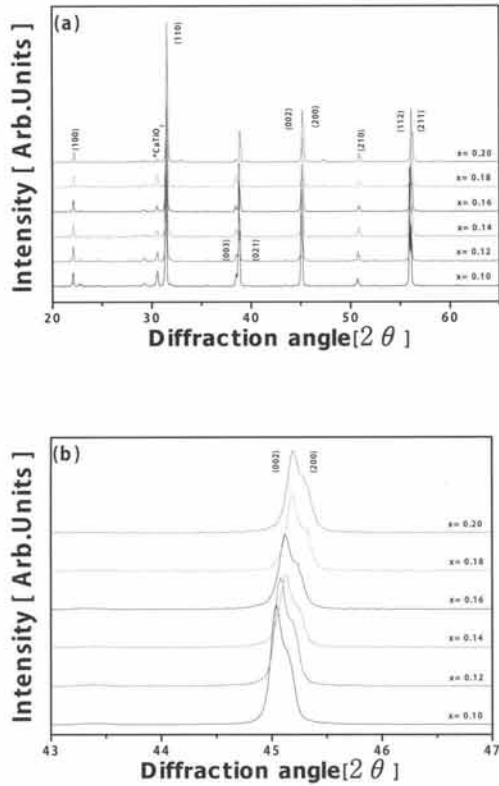


Fig. 1. XRD (X-ray diffraction patterns) of specimens as a function of Ca substitution.

상의 변화는 없으며, 45° 부근의 (002)/(200) peak에서 모든 시편은 능면체상 (rhombohedral phase)을 나타내었다. 그리고 Ca 치환량의 증가에 따라 약간 오른쪽으로 peak가 shift되었다. Ba²⁺(1.34 Å) 이온보다 이온반경이 작은 Ca²⁺(0.99 Å) 이온이 Ba로 치환되면서 격자상수가 감소한 것으로 보인다.

그림 2는 Ca 치환량의 변화에 따른 시편의 미세구조를 주사전자현미경 (SEM)으로 관찰한 것을 나타내고 있다. Ca 치환량이 증가함에 따라 x= 0.10(3.47 μm)과 x= 0.12(3.89 μm) 시편에서는 그레인이 성장하는 것을 확인할 수 있었지만, x= 0.14 이상의 Ca 치환량을 증가시킬수록 그레인은 성장하지 않고 감소하는 것으로 사료된다. 이는 Ca 치환량을 증가시킬수록 소성온도가 증가하면서 높아진 소성온도로 인해 그레인의 성장에 영향을 미치는 것으로 보이며 완전한 고상반응이 이루어지지 않는 것으로 사료된다. 또한, 유전상수는 감소하나 온도 안정성은 좋으므로 적용 가능 범위가 넓어짐에 따라 다양한 응용이 가능해 보인다.

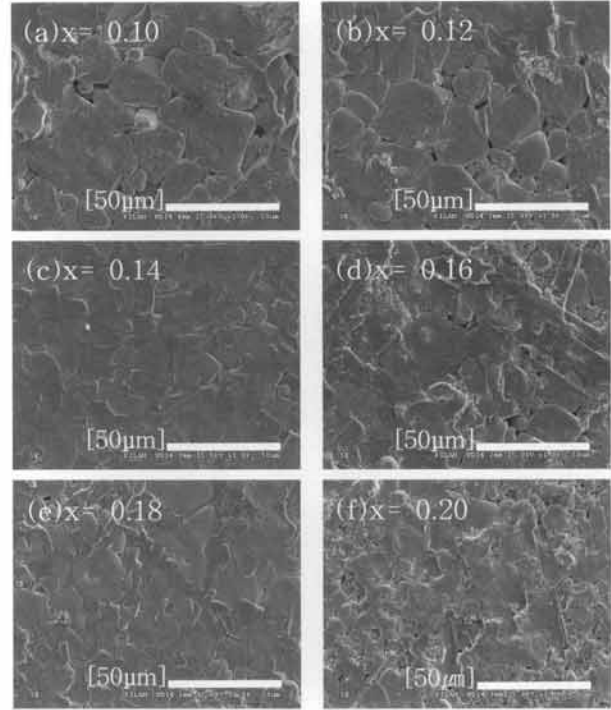


Fig. 2. The SEM (scanning electron microscopy(SEM)) micrographs of specimens as a function of Ca substitution (x= 0.10 ~ 0.20).

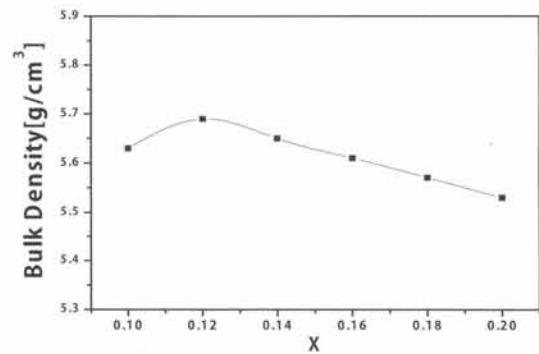


Fig. 3. Density of specimens as a function of the amount of Ca substitution.

그림 3은 Ca 치환량의 변화에 따른 제작한 시편의 밀도를 나타낸 것이다. Ca 치환량이 증가에 따라 밀도는 x= 0.12까지 증가하였다가 치환량을 x= 0.14 이상 증가시킬수록 밀도는 감소하는 경향을 나타내고 있다. x= 0.12 치환된 시편에서 5.69 [g/cm³]로 최댓값을 나타내었다.

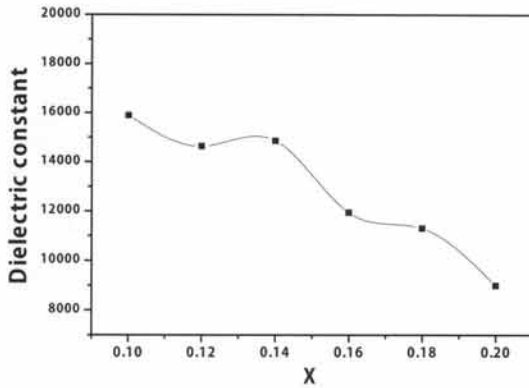


Fig. 4. Dielectric constant(ϵ_r) of specimens as a function of Ca substitution.

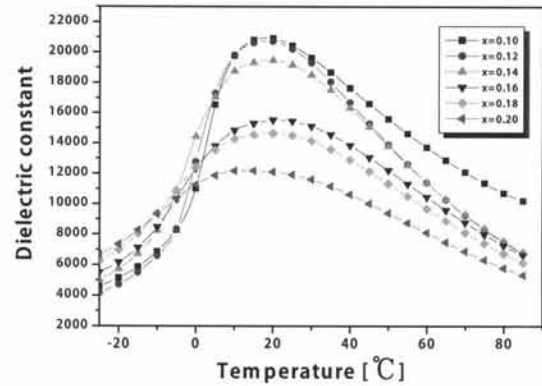


Fig. 6. Temperature dependence of dielectric constant of specimens as a function of Ca substitution.

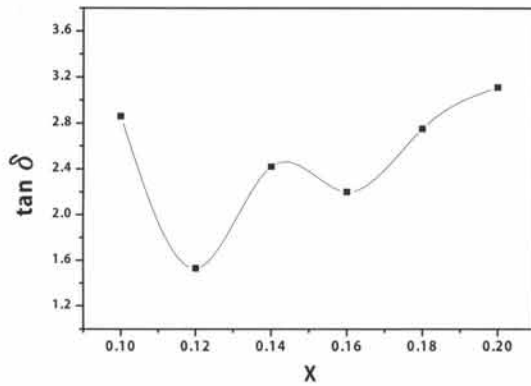


Fig. 5. Constant loss($\tan\delta$) of specimens as a function of Ca substitution.

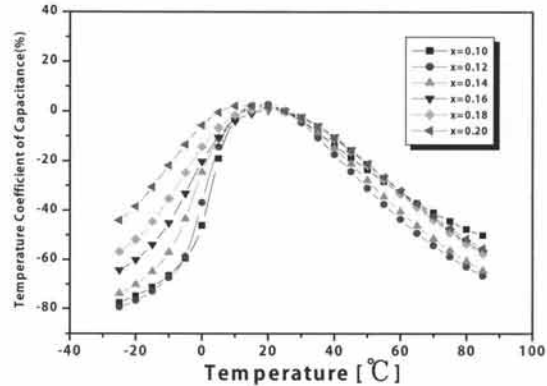


Fig. 7. Variation of temperature coefficient of capacitance with temperature for specimens as a function of Ca substitution.

Y. Shukai 등의 보고에 의하면 [11], Ca 첨가량을 증가시킬수록 소결밀도는 점차 감소하였지만 (Ca의 원자량과 이온반경이 Ba보다 작음), 상대밀도는 증가하기 때문에 치밀한 구조를 나타내는 것으로 사료된다.

그림 4는 Ca 치환량의 변화에 따른 유전상수(ϵ_r)를 나타낸 것이다. Ca의 치환량의 증가에 따라 유전상수는 점차적으로 감소하는 경향을 나타내고 있다. $x=0.10$ 치환된 시편에서 유전상수가 15,894의 최댓값을 나타내었다. 이는 Ca 치환량이 과잉으로 치환됨으로써 그래인이 성장하지 않고 소성온도가 높아지므로 유전상수가 감소하는 것으로 사료된다.

본 연구에서 $x=0.10$ 이상에서 실험을 한 이유는 0.1 이하에서는 큐리온도가 높고 TCC (temperature coefficient of capacitance) 특성도 좋지 않다, 따라서

큐리온도를 상온 부근으로 떨어뜨리고 TCC 특성을 좋기 위해 첨가량을 0.1 이상에서 실험을 하였다.

그림 5는 Ca 치환량의 변화에 따른 상온에서 측정된 유전손실 ($\tan\delta$)를 나타낸 것이다. $x=0.12$ 치환된 시편에서 1.53의 최솟값을 보였으며, 치환량의 증가에 따라 유전손실은 점차 증가하는 경향을 나타내고 있다.

그림 6은 Ca 치환량의 변화에 따른 1,380°C에서 소성된 시편의 유전상수 온도 의존성을 $-25^{\circ}\text{C} \sim 85^{\circ}\text{C}$ 까지 온도범위에서 1 kHz의 주파수로 측정하여 나타낸 것이다. Ca 치환량의 증가에 따라 큐리온도(T_c)는 미소하게 감소하며, 모든 시편에서, 10~20°C의 상온 부근에서 존재하는 것으로 사료된다. 치환량이 증가함에

Table 1. TCC properties of specimens as a function of Ca substitution.

x	TCC Max	TCC Min
0.10	2	-77
0.12	2	-79
0.14	1	-73
0.16	0	-64
0.18	0	-57
0.20	2	-55

따라 유전상수는 감소하는 특성을 보였다. 이러한 이유는 Ca 치환량이 증가할수록 A-site에 일부는 치환이 되지만 첨가된 소결조제인 Bi₂O₃, MnO₂, Nb₂O₅, Al₂O₃들과 그레인 경계에 액상으로 함께 작용하여 유전상수가 떨어지는 것으로 사료된다.

그림 7은 Ca 치환량의 변화에 따른 시편의 온도안정성을 평가하기 위해 1,380°C에서 소결한 시편을 -25°C~85°C까지의 온도 범위에서 측정할 후 다음의 식 (1)을 이용하여 TCC 특성을 구하여 나타낸 것이다.

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

순수한 BaTiO₃의 상온 부근의 유전상수의 TCC 특성은 우수하나 유전상수가 1,500 정도이다. 고압용 콘덴서 재료로 광범위하게 사용되는 Y5U 특성은 유전상수가 7,000~8,000 정도이며, 온도-커패시턴스 변화 TCC가 EIA의 Y5U 온도 특성범위 +22~-56%를 만족해야 한다. 이는 큐리온도를 상온 부근으로 이동시키면서 상온에서의 유전율을 증가시키고, TCC 특성을 제어하여 구현할 수 있다. 측정 결과로부터 온도 변화에 따른 커패시턴스 변화율은 x=0.20 치환된 시편에서 +2~-55%로 측정되었으며, EIA 규격에 만족하고 있는 것으로 사료된다.

표 1은 Ca 치환량의 변화에 따른 TCC 특성을 표로 정리한 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 온도-커패시턴스 변화 (TTC)를 작

게 하여 온도 특성이 우수하면서 동시에 고유전 상수를 갖는 세라믹 콘덴서 조성을 개발하고자 (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.85}Zr_{0.12}Sn_{0.03})O₃ 조성에 Ca를 치환하여 그 치환량의 변화에 따른 세라믹의 상구조와 미세구조, 그리고 유전 특성에 미치는 영향에 대하여 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 모든 시편은 전형적인 perovskite 구조를 나타내고 있으며, 이차상 (secondary phase)이 관찰되었다. 이차상은 CaTiO₃인 것으로 사료되고, Ca 치환량에 따라 상의 변화는 거의 없으며 45° 부근의 (002)/(200) peak에서 모든 시편은 능면체상 (rhombohedron phase)을 나타내었다.

2. Ca 치환량의 변화에 따라 시편의 미세구조는 x=0.12 치환된 시편까지는 그레인이 성장하였으며, 그 이상 치환 시에는 감소하였다.

3. 온도 변화에 따른 커패시턴스 변화율 (TCC)은 x=0.20 치환된 시편에서 +2~-55%로 측정되었으며, EIA 규격에 만족하고 있는 것으로 사료된다.

추후 연구에서는 소성 온도를 저온으로 유도할 것이며, 저융점을 갖는 첨가물을 소결조제로 사용하여 저온에서 액상을 형성함으로써 소성온도를 낮추는 동시에 고유전율을 갖는 세라믹콘덴서 조성을 연구하고자 한다.

감사의 글

본 연구는 2013년도 산업단지공단 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- [1] M. H. Lee and W. K. Choo, *J. of KIEE*, 28, 39 (1979).
- [2] J. Lee, K. J. Hong, *J. KIEEME*, 7, 73 (1994).
- [3] D. H. Woo, M. S. Yoo, Y. H. Son, S. L. Ryu, S. C. Ur, and S. Y. Kweon, *J. KIEEME*, 23, 206 (2010).
- [4] W. Li, Z. J. Xu, R. Q. Chu, P. Fu, G. Z. Zang, *Curr. Appl. Phys.*, 12, 748 (2012).
- [5] N. Ma, B. P. Zhang, W. G. Yang, D. Guo, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32, 1059 (2012).
- [6] K. J. Hong and T. S. Kim, *Journal of KIEE*, 13, 53 (1999).
- [7] M. S. Yoon and Y. G. Park, *JKPS*, 40, 37 (2003).

- [8] A. I. Ali, C. W. Ahn, Y. S. Kim, *Ceram. Int.*, 39, 6623 (2013).
- [9] C. Y. Chang, H. I. Ho, T. Y. Hsieh, C. Y. Huang, Y. C. Wu, *Ceram. Int.*, 39, 8245 (2013).
- [10] D. H. Jang, H. C. Ki, S. H. Oh, K. J. Hong, and T. S. Kim, *Proc. of Spring Conference*, 321 (1999).
- [11] S. K. Ye, J. Fuh, L. Lu, *J. Alloy Com.*, 541, 396 (2012).