

$(\text{Ba}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.03})\text{O}_3$ 계 세라믹스의 미세구조와 유전 특성

신상훈¹, 류주현^{1,a}, 이광민¹, 신동찬²

¹ 세명대학교 전기공학과

² 동일전자(주)

Microstructure and Dielectric Properties of $(\text{Ba}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.03})\text{O}_3$ Ceramics

Sang-Hoon Shin¹, Ju-Hyun Yoo^{1,a}, Gwang-Min Lee¹, and Dong-Chan Shin²

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

² Dong-IL Electronics Chungju 380-921, Korea

(Received June 3, 2015; Revised June 24, 2015; Accepted June 24, 2015)

Abstract: In this study, in order to develop the capacitor composition ceramics with the good dielectric properties, $(\text{Ba}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.03})\text{O}_3+x\text{CuO}$ ($x=0.006\sim 0.010$) ceramics were prepared by the conventional solid-state reaction method. The effects of CuO addition on the microstructure and dielectric properties was investigated. All specimens indicated rhombohedral phase without any secondary phase. As CuO addition increased, the variation width of TCC was increased at more than 40°C. Also, the specimen with $x=0.007$ sintered at 1,250°C showed the high dielectric constant of 9,632 in spite of low temperature sintering temperature.

Keywords: Dielectric properties, Microstructure, BCTZSO₃

1. 서 론

최근 들어, 전자부품이 소형화 됨에 따라 작은 크기로서 큰 유전상수를 가지며 신뢰성이 높고 가격이 저렴한 새로운 유전체료가 연구되고 있다 [1,2].

BaTiO₃계 강유전체는 기존의 탄탈륨, 알루미늄계열의 유전체보다 상대적으로 유전상수가 높고 제조 공정이 간단하여 널리 콘덴서 조성으로 이용되고 있다. 그러나 순수한 BaTiO₃는 상온 부근에서 정전용량의 TCC 특성은 우수하나 유전상수가 1,500 정도이고, 최근에는 고압용 콘덴서로는 유전상수가 7,000~8,000 정도이며 온도-커패시턴스 변화(TCC)가 EIA의 Y5U

특성을 만족하는 것이 많이 사용되고 있다 [3,4].

일반적으로 TCC의 제어는 BaTiO₃는 Ba²⁺ 이온자리에 Ca²⁺ 이온을 치환시키고, Ti⁴⁺ 이온자리에 Zr⁴⁺와 Sn⁴⁺를 치환하여 큐리온도를 상온으로 이동하여 상온에서의 유전상수를 증가시키며 제어한다. 또한, BaTiO₃는 120°C~130°C 부근에 큐리점이 위치하고 있는데 최대의 유전상수를 나타내는 큐리온도가 120°C 정도로 높기 때문에 상온에서 사용 하는데 있어서 낮은 유전상수 때문에 콘덴서로 사용하는데 많은 문제점이 있다 [5-8]. 따라서 큐리온도를 상온 부근으로 내리기 위한 조성을 개발하여, 상온으로 큐리온도를 이동시키며, 동시에 높은 유전상수와 온도 특성이 우수한 세라믹에 대한 연구가 필요하다 하겠다. BaTiO₃ 세라믹계 콘덴서는 소성온도가 1,380°C 이상으로 매우 높아 소성 중에 저융점산화물 성분의 휘발로 인하여 변색이 되어 제반 유전 및 미세구조 특성이 저하되어 분위기 분말제어 등 많은 문제점을 갖고 있다 [9].

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

따라서 본 연구에서는 $(\text{Ba}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.03})\text{O}_3$ 조성으로 CuO 첨가량에 변화를 주어 1,250°C 미만의 저온에서 소결한 상태에서 높은 유전상수를 갖는 우수한 세라믹 콘덴서 조성을 개발하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 다음의 조성식을 이용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.

$(\text{Ba}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.03})\text{O}_3 + \text{Sintering aids}(\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{MnO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) + x \text{ mol CuO}$

($x = 0.006, 0.007, 0.008, 0.009, 0.010$)

99% 이상의 순도를 가지는 원료를 10^{-4} g까지 칭량하였고, 분산매를 아세톤으로 하여 24시간 동안 3 Φ zirconia ball을 사용하여 혼합·분쇄하였다. 혼합·분쇄된 시료는 1,120°C에서 2시간 30분 하소하였다. 하소된 시료에 첨가제 Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , MnO_2 , Al_2O_3 , CuO를 소결조제로 첨가하여 2차 혼합·분쇄 후 건조하였다. 건조된 시료에 PVA 수용액을 5 wt% 첨가하고 직경 17 Φ 의 몰드로 15 MPa의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 1,250°C에서 3시간 소결하였다. 소결된 시편은 1 mm의 두께로 연마하고, Ag전극을 스크린 프린트법으로 도포한 뒤, 600°C에서 10분간 열처리 하였다. 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM (scanning electron microscope)과 XRD (X-ray diffraction)를 통해 분석하였다. 또한 시편의 유전상수는 LCR meter (Instek LCR-819)를 이용하여 1 kHz의 주파수로 C를 측정하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 CuO 첨가량에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 그림 1(a)는 20°C에서 60°C의 범위의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 모든 시편은 전형적인 perovskite 구조를 나타내고 있으며, 이차상 (secondary phase)은 관찰되지 않았다. 그림 1(b)는 43°C에서 47°C까지 확대한 XRD 패턴을 나타내고 있다. CuO의 첨가량에 따라 상변화는 없으며, 45°C 부근의 (200) peak에서 능면체상 (rhombohedral phase)을 나타내었다. 첨가량이 증가함에 따라 peak가 오른쪽으로 shift하였다.

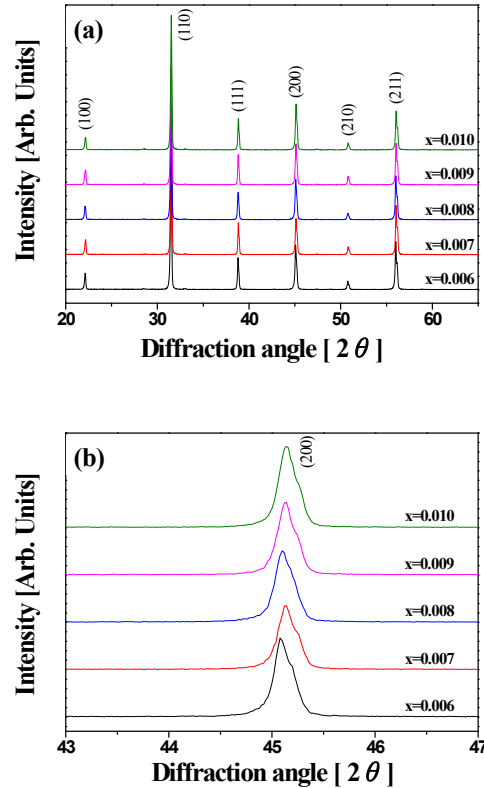


Fig. 1. XRD (X-ray diffraction patterns) of specimens as a function of CuO addition.

그림 2는 CuO 첨가량에 따라 제작된 시편의 미세구조를 주사전자현미경으로 조사하여 나타낸 것이다. CuO의 첨가량에 따라 불균일한 그레인에서 균일한 그레인으로 바뀌면서 그레인 크기가 균일하게 성장하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과는 CuO가 저융점 (melting point=1,060°C)을 갖는 산화물이기 때문에 소결조제로 작용하여 액상형성에 의한 효과와 더불어 Cu^{2+} (0.72 Å) 이온이 B-site의 Zr^{4+} (0.79 Å)과 Ti^{4+} (0.68 Å)에 치환되어 acceptor로 작용하여 산소 vacancy 형성으로 입자 확산 속도를 증가하여 그레인 크기의 증가에 기여할 수 있기 때문이라 생각된다.

그림 3은 (a) $x=0.006$, (b) $x=0.007$, (c) $x=0.008$, (d) $x=0.009$, (e) $x=0.010$ 를 나타낸 것이다. CuO의 첨가량에 따른 유전상수를 나타내고 있다. CuO를 첨가할수록 0.007에서 최댓값을 나타냈고 그 후 점차 감소하는 것으로 나타내고 있다. $x=0.006$ 에서 유전상수가 매우 낮은 것은 불균일한 작은 그레인이 많기 때문

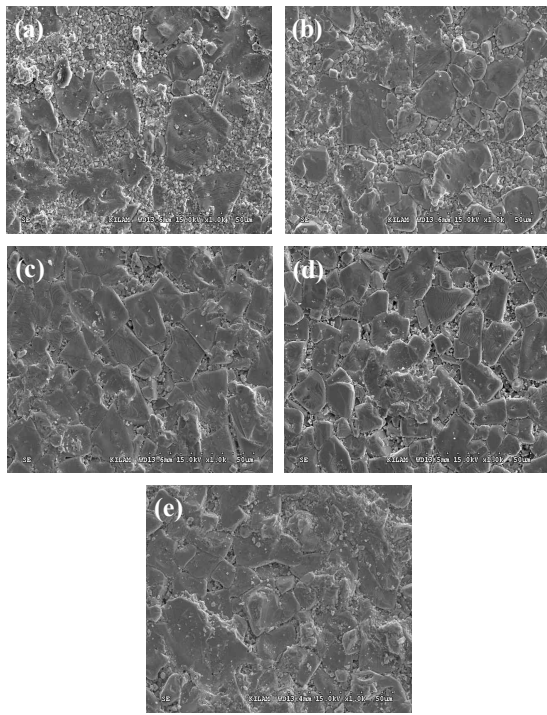


Fig. 2. The scanning electron microscopy(SEM) of specimens as a function of CuO addition ((a) $x=0.006$, (b) $x=0.007$, (c) $x=0.008$, (d) $x=0.009$, and (e) $x=0.010$).

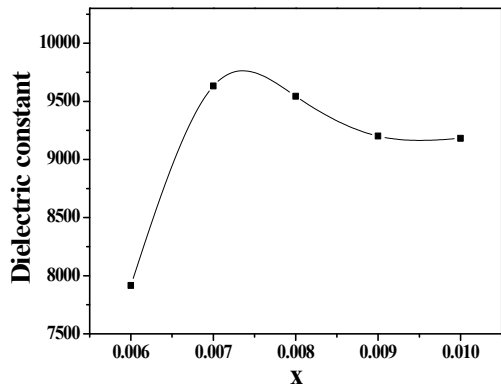


Fig. 3. Dielectric constant(ϵ_r) of specimens as a function of CuO addition.

으로 생각된다. 또한, CuO 첨가에 따라 유전상수가 증가한 것은 CuO의 액상형성으로 인하여 그래인의 균일하게 성장하여 유전상수가 상승한 것으로 사료된다. $x=0.007$ 이상으로 첨가될 때는, 과잉첨가로 그래인의 입성장이 방해되어, 미반응물의 증가로 그래인 경계에

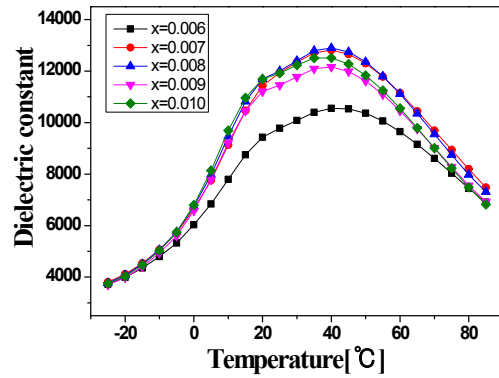


Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constant of specimens as a function of CuO addition.

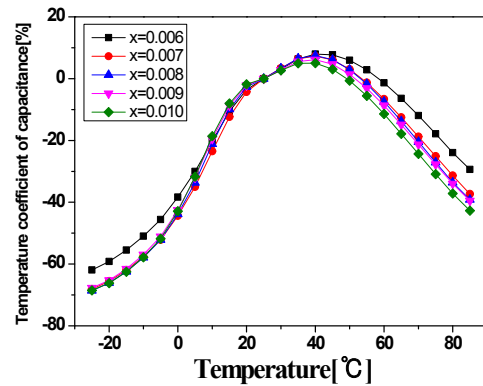


Fig. 5. Variation of temperature coefficient of capacitance with temperature for specimens as a function of CuO addition.

편석량이 증가하여 유전상수가 감소한 것으로 생각된다.

그림 4는 CuO의 첨가량에 따른 시편의 유전상수 온도 의존성을 $-25^{\circ}\text{C} \sim 85^{\circ}\text{C}$ 까지 온도 범위에서 측정한 것을 나타내고 있다. 모든 시편에서 큐리온도(T_c)는 40°C 부근에서 존재하는 것으로 사료된다. 첨가량이 증가함에 따라 유전상수는 약간 감소하는 경향을 보였다. $x=0.007$ 에서 가장 높은 9,632의 유전상수 값을 나타내었으며, 최적의 첨가량인 것으로 사료된다.

그림 5는 CuO의 첨가량에 따른 시편의 온도 안정성을 평가하기 위해 $1,250^{\circ}\text{C}$ 에서 소결한 시편을 $-25^{\circ}\text{C} \sim -85^{\circ}\text{C}$ 까지의 온도 범위에서 측정한 후 다음의 식 (1)을 이용하여 TCC 특성을 구하여 나타낸 것이다.

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

이 결과에서 알 수 있듯이 CuO의 첨가량이 증가함에 따라 40°C 이상에서 TCC 변화폭이 더욱 증가하였다. 본 실험에서 유전상수의 최대치가 40°C 부근에서 나타났기 때문에 콘덴서 조성으로 실제 적용하려면 이 온도를 10~15°C 낮추어 상온 부근으로 이동시킬 필요가 있을 것으로 생각된다.

Table 1. TTC properties of specimens as a function of CuO addition.

x	TCC Max	TCC Min
0.006	7	-61
0.007	7	-68
0.008	7	-68
0.009	6	-67
0.010	5	-68

표 1은 CuO의 첨가량에 따른 TCC 특성을 표로 정리한 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 저온소결 가능하며, 동시에 높은 유전상수를 갖는 세라믹 콘덴서 조성을 개발하고자 $(\text{Ba}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.03})\text{O}_3$ 조성에 CuO를 첨가하여 첨가량에 따른 세라믹스의 미세구조와 유전 특성에 미치는 영향을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 모든 시편은 전형적인 perovskite 구조를 나타내고 있고, 이차상(secondary phase)이 관찰되지 않았다. CuO의 첨가량에 따라 상변화는 없었으며, 모든 시편은 능면체상 (rhombohedral phase)을 나타내었다.

2. 시편의 미세구조는 CuO의 첨가량이 증가함에 따라 불균일한 그레인에서 균일한 그레인으로 바뀌면서 그레인의 크기가 균일하게 성장하는 것으로 나타났다.

3. CuO의 첨가량이 증가함에 따라 40°C 이상에서 TCC 변화폭이 더욱 증가하였다.

4. x= 0.007 첨가된 조성에서 1,250°C 저온소결 상태에서 가장 높은 9.632의 유전상수 값을 나타내었으며, 최적의 첨가량인 것으로 사료된다.

REFERENCES

- [1] M. H. Lee and W. K. Choo, *J. of KIEE*, **28**, 39 (1979).
- [2] S. M. Rhim, S. M. Hong, H. J. Bak, and O. K. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**, 767 (1999).
- [3] M. S. Yoon and Y. M. Park, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40**, 37 (2003). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4191/KCERS.2003.40.1.037>]
- [4] P. Chantikul, S. J. Bennison, and B. R. Lawn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2419 (1990). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb07607.x>]
- [5] A. I. Ali, C. W. Ahn, and Y. S. Kim, *Ceram. Int.*, **39**, 6623 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.01.099>]
- [6] C. Y. Chang, H. I. Ho, T. Y. Hsieh, C. Y. Huang, and Y. C. Wu, *Ceram. Int.*, **39**, 8245 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.009>]
- [7] S. H. Shin, J. H. Yoo, and D. C. Shin, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **27**, 797 (2014).
- [8] J. G. Fisher, D. G. Lee, J. H. Oh, H. N. Kim, D. Nguyen, J. H. Kim, J. S. Lee, and H. Y. Lee, *J. Korean Ceram. Soc.*, **50**, 157 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4191/kcers.2013.50.2.157>]
- [9] D. H. Jang, H. C. Ki, S. H. Oh, K. J. Hong, and T. S. Kim, *Proc. of Spring Conference*, 321 (1999).