

# 自動化技術을 위한 뉴세라믹스

## - BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스 -

BaTiO<sub>3</sub> (치탄酸 바리움, 略하여 “치타바리”라고도함) 이라는 材料는 第2次世界大戰中인 1942년부터 1945년까지는 美国, 소련등에서 各기따로 發見된 高誘電率材料, 強誘電體 材料이었으나 電子工業의 발전에 따라 필요 불가결한 材料로 된 것이다. 應用은 小形大容量의 세라믹콘

덴서에 머물렀으나 세라믹스로서 최초의 壓電體 이었으며 또한 PTC 特性 (정확한 온도특성) 을 가진 半導體이며 各종의 응용면이 열렸다. BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>系 세라믹스의 발전 발자취를 보면 圖 1과 같다.

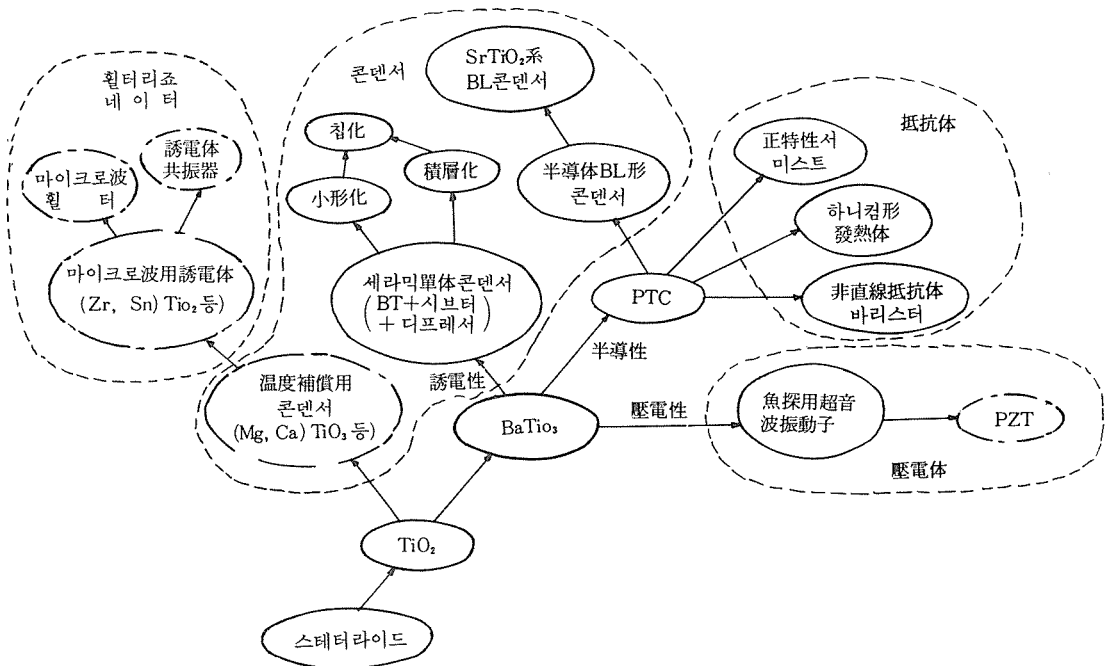


圖 1 BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>系 세라믹스의 發展의 발자취

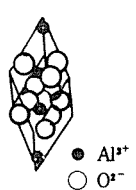
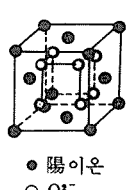
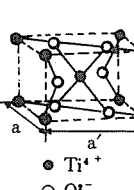
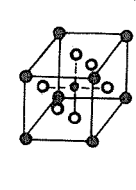
# 1. BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>系 세라믹스의 材料特性

알미나, 질코니어, 치타니어의 각 세라믹스를 結晶構造, 主成分과 副成分과의 관계를 정리하여 보면 表 1에 나타난 것과 같다. 여기에서 설명하는 BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>는 TiO<sub>2</sub>에 BaO, SrO가 各 1:1로 反應된 새로운 재료로서 結晶構造도 出發材料와는 다른 人工鑛物이며 天然鑛物의 CaTiO<sub>3</sub>(치탄酸칼시움)과 같은 結晶形의 베로프스 가이드形(베로프스 가이드는 CaTiO<sub>3</sub>鑛物의 發見者 베로프스키의 이름에서 由來된다.)이다. 치타니어 콘덴서의 溫度特性改良의 연구로부터 TiO<sub>2</sub>보다 1자리이상 큰 誘電率을 가진 BaTiO<sub>3</sub>가 出現하게 되었다. 이 BaTiO<sub>3</sub>의 比誘電率  $\epsilon/\epsilon_0$ 는 그 溫度特性을 圖 2에 나타난 것과 같이 常溫에서 1,500, 結晶系가 立方晶으로부터 正方晶으로 변하는 큐리點 Tc 부근에는

6,000~1万에도 달한다. BaTiO<sub>3</sub>에 SrTiO<sub>3</sub>, BaSnO<sub>3</sub>, CaSnO<sub>3</sub>와 BaSrO<sub>3</sub>등을 덧붙여 固溶體化하면 Tc는 低溫側으로 이동해(Tc의 이동의 樣子를 圖 3에 나타낸다.) 常溫附近에서  $\epsilon/\epsilon_0$ 가 3,000~1万5,000에도 달하는 세라믹스를 만들 수도 있다. 특성의 一例를 圖 4에 나타낸 것과 같이 이러한 添加物에 시프터라는 것이 있다. 이 시프터만으로 이 Tc부근에 있어서도  $\epsilon/\epsilon_0$ 의 溫度變化가 커지기 때문에 CaTiO<sub>3</sub>과 MgTiO<sub>3</sub>등을 첨가하여 온도특성을 평탄화 할 수 있으며 이러한 添加物에 데프레자라는 것이 있다.

이와 같은 특성의 BaTiO<sub>3</sub>系 세라믹 콘덴서는 強誘電性의 영향으로 誘電率이 온도, 周波數, 直流바이어스 電壓 등에 의하여 변화하여 損失 tan $\delta$ 도 커지며 그것 이전의 콘덴서 개념으로부터 보면 큰 변화라 할 수 있다. 개발 당초에는 실용화가 되지 않았으나 TV보급을 비롯하여 콘덴서의 용량에 다소 변동은 있었으나 高周波回路의 바이어스와 카프링의 곳이 그 움직임을 드러내

表 1 알루미나, 질코니어, 치타니어와 BaTiO<sub>3</sub>系 세라믹스의 結晶構造

	알루미나	질코니어	치타니어	BaTiO <sub>3</sub>	SrTiO <sub>3</sub>	
結晶形	코란담形  ● Al <sup>3+</sup> ○ O <sup>2-</sup>	螢石形  ● 陽이온 ○ O <sup>2-</sup>	루철形  ● Ti <sup>4+</sup> ○ O <sup>2-</sup>	베로프스가이드形  ● B 이온 ● A 이온 ○ O 이온 A : Ba, Sr B : Ti		
結晶系 (室溫)	六方晶 a=4.76Å c=12.99Å	運斜晶 a=5.17Å b=5.23Å c=5.34Å β=99°5'	正方晶 a=4.59Å c/a=0.644	正方晶 a=3.99Å c/a=1.01	立方晶 a=4.01Å	
主成分	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>			
副成分	SiO <sub>2</sub>	안정화질코니어 PSZ				
	MgO					
	CaO					
	SrO			CaTiO <sub>3</sub>		
	BaO			SrTiO <sub>3</sub>		
	PbO			BaTiO <sub>3</sub>		
		PbZrO <sub>3</sub>	PbTiO <sub>3</sub>	PZT		

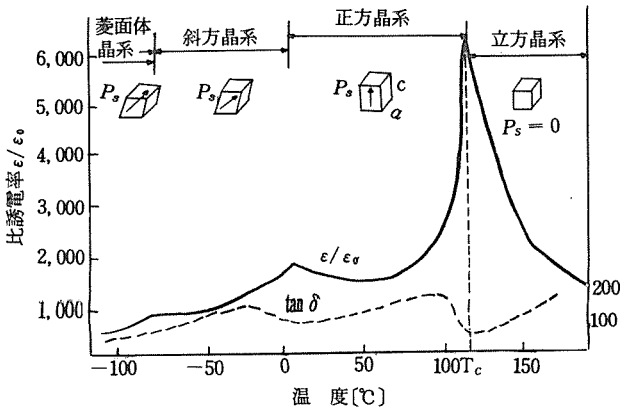


圖 2 BaTiO<sub>3</sub>세라믹스의 比誘電率  $\epsilon/\epsilon_0$ 과 誘電損失  $\tan\delta$ 의 溫度特性

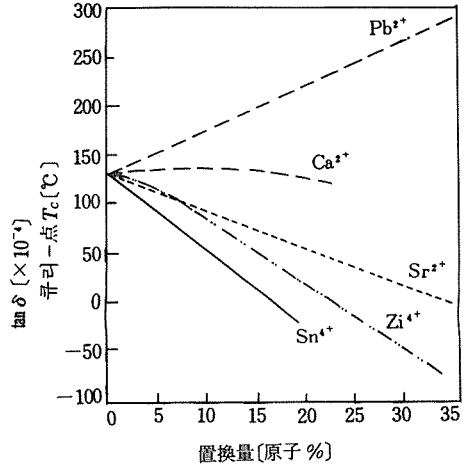


圖 3 BaTiO<sub>3</sub>큐리-點Tc에 미치는 置換元素의 效果

게 되었다.

BaTiO<sub>3</sub>가 가진 하나의 特性은 1950年代 필립스社의 Haayman으로부터 發見된 PTC 半導體性에 있다. BaTiO<sub>3</sub>는 좋은 絶緣體( $P \approx 10^{10} \Omega \text{cm}$ )로 되어 있으며 希土類元素의 酸化물을 微量添加할 BaTiO<sub>3</sub>系 세라믹스는 실온에서 比抵抗이 크게 내려가( $10 - 10^4 \Omega \text{cm}$ ) 그것은 圖 5에 나타나는 것과 같이 120°C 부근의 온도로서 抵抗値가 몇자로 상승할 것이라는 正의 溫度特性(PTC: Positive Temperature Coefficient)가 나타난다.

첨가량에는 일정한 한도(0.5몰% 정도)가 있어 그것을 넘으면 半導體化하지 않는다. PTC

를 보인 온도는 큐리點과 대응하므로서 Ba를 Pb와 Sr로 置換하면 圖 6에 보는 바와 같이 PTC 온도를 선택할 수 있다. 이 PTC 현상은 單結晶에서는 나타나지 않으며 多結晶세라믹스의 경우에만 관찰된다. 세라믹스 粒界가 PTC에 대하여 중요한 역할을 할 뿐이다. 약 20年前 電氣通信研究所에서는 BaTiO<sub>3</sub>系 半導體 세라믹스의 표면에 Cu, Fe, Bi와 같은 金屬이온의 산화물을 도포하여 熱處理를 하였으나 金屬이온이 세라믹스의 粒子와 粒子사이에 따라 확산되어 粒界를 전기적으로 絶緣하는 것을 발견하였다. 이

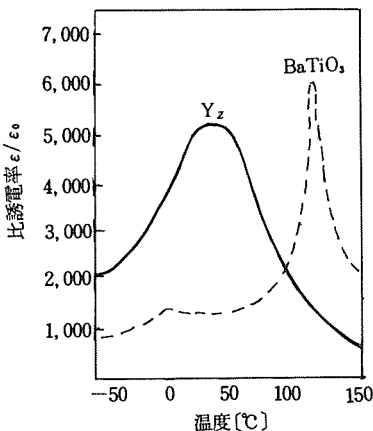


圖 4 큐리-點Tc을 室溫附近에 移動시킨 BaTiO<sub>3</sub>系 세라믹스의 比誘電率의 溫度特性 (YZ)

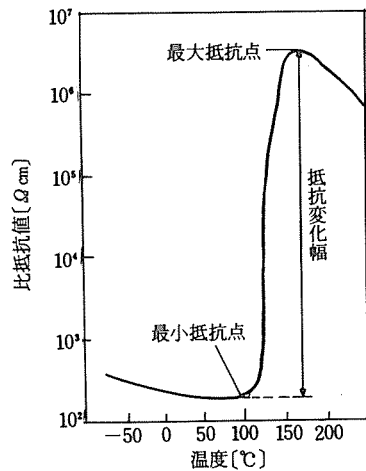


圖 5 BaTiO<sub>3</sub>세라믹스 半導體의 代表的인 PTC特性

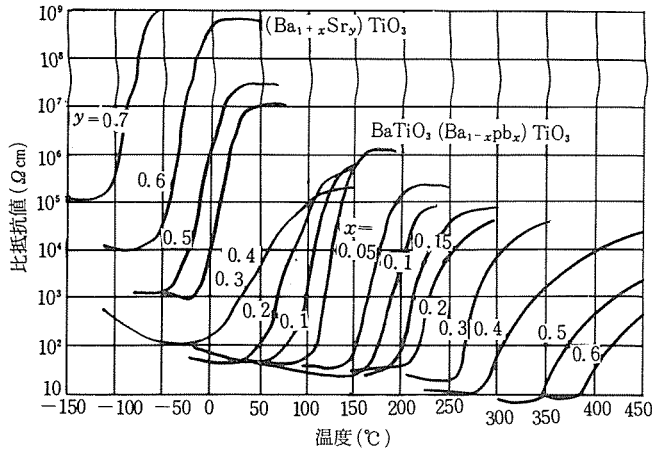


圖 6 Pb까지는 Sr로서 Ba을 置換한 BaTiO<sub>3</sub>系 세라믹半導體의 抵抗溫度特性

	종래의 세라믹콘덴서	PTC半導體	BL形半導體콘덴서
微構造			
粒子	誘電性	半導性	半導性
粒界	絶緣性(誘電性)	T <sub>c</sub> 以下로서 半導性 T <sub>c</sub> 以上으로 絶緣性	絶緣性(誘電性)

表 2 종래의 세라믹콘덴서 PTC半導體, BL形半導體콘덴서의 세라믹스의 微構造의 比較

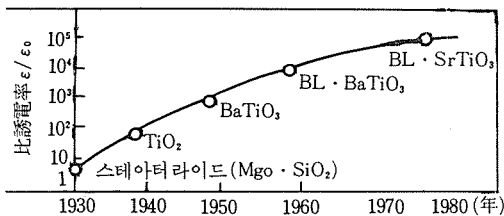


圖 7 세라믹콘덴서 材料의 進歩

	常誘電材料	強誘電材料
材料名	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> 등	BaTiO <sub>3</sub> , PZT 등
電壓V와 電荷Q (또는 電界E와 電束密度D의 關係)		

表 3 常誘電材料와 強誘電材料의 特性比較

樣子を 종래의 세라믹 콘덴서, PTC 반도체 및 반도체 세라믹 콘덴서에 관하여 粒子和 粒界의 수준에서 모델의으로 表 2 에 나타내었다.

粒子的 얇은層(Boundary Layer)가 誘電性을 보이기 때문에 (BL形 콘덴서라 함) 크나큰 比誘電率이다. 또한 약10년전 太陽誘電은 SrTiO<sub>3</sub>를 基材로 하여 BL形 誘電體를 開發하여 數萬~10萬의 高誘電率을 가지고 誘電體 損失도 적은 콘덴서를 公業적으로 양산하는데 성

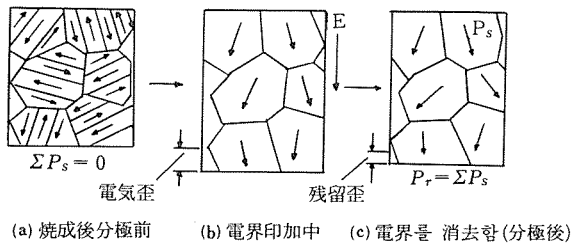


圖 8 BaTiO<sub>3</sub>세라믹스의 分極過程

공하였다. 세라믹콘덴서 材料 진보의 樣子를圖 7에 나타내었다. BaTiO<sub>3</sub>는 高誘電率 材料 이며 強誘電材料이다. 이 強誘電性(Ferroelectricity)는 1946년 MIT의 Von Hippel에 의하여 발견 되었기 때문에 表 3에 보는 바와 같이 強誘電材料 특유의 전압-電荷特性으로 히스테리시스 曲線을 보여주고 있다. 이와 같은 性質은 單結晶으로는 이미 로실塩으로 확인된 바 있으나 多結晶세라믹스에는 BaTiO<sub>3</sub>가 처음이다. 힘을 주면 電壓이 發生하고 거꾸로 電壓을 주면 變位를 發生하는 壓電性(Piezoelectricity)도 單結晶에는 水晶, 로실塩으로 발견되는 性質이 있으나 1946年頃 BaTiO<sub>3</sub>가 최초의 電壓세라믹스가 된 것이다. 그것에 直流電壓을 조금 보내거나 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스에 交流電壓을 加하여도 音이 發生할 것이라는 기미가 發見의 단서가 된 것이다. BaTiO<sub>3</sub>는 表 1에서 보는 바와 같이 ABO<sub>3</sub> 베로프스 가이드形의 結晶形으로서 캐리-點이상의 온도에서는 立方晶, 캐리-點이하의 온도에서는圖 2에서 보는 바와 같이 立方晶으로부터 變形된 結晶系(正方晶, 斜方晶, 菱面體晶)으로 되며 ABO<sub>3</sub>의 B의 위치가 중심으로부터 적지 않은 위치를 占해 極性(方向性) PS를 가지게 된다. 이 多結晶體의 粒子는 圖 8(a)에서 보는 바와 같이 同一 方向性을 가진 ABO<sub>3</sub>結晶유니트셀의 集合體(分域, 도메인)으로부터 成立된다. 다시 燒成만으로 된 세라믹스에는 各分域의 벡틀의 總和가 零이되며 세라믹 전체로서는 極性을 가지지 않으나 높은 直流電界를 印加하면 粒子內의 各

形狀	構造
丸形, 非金屬外裝 리-드선端子同一方向	
丸形非金屬外裝 레지端子反對方向 (軸과 平行)	
丸形金屬케이스 리-드線端子貫通 패턴加工, 取付 구조불임	
円筒形非金屬外裝 액시알 리-드形	
円筒形, 裸形, 칩形	
角形, 裸形, 積層 칩形	

表 4 각종세라의 콘덴서의 구조

分域의 方向이 그 電界(分極電界)에 最近 가능한 方向으로 反轉하던가 回轉하며(電界를 없애

	溫度센서	限流抵抗體	發熱體
利用할 基本特性			
応用例	<ul style="list-style-type: none"> <li>모터등의 過熱保護</li> <li>火災報知器</li> <li>從來의 負特性 서미스터의 應用分野</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>컬러 TV消磁回路素子</li> <li>모터起動用(扇風機의 微風回路등)</li> <li>機器過電流保護</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>파워트랜지스터의 溫度補償</li> <li>各種定溫發熱體(足溫器, 양카, 電子자-헤어드라이어, 衣類乾燥機등)</li> </ul>

表 5 PTC · BaTiO<sub>3</sub>系 세라믹스의 應用例

기 위하여도) 圖 8(c)에 보는 바와 같이 分域이 변화하여 極性이 가진 것이 된다. 이 結果 세라믹스 전체로서 分域을 가진 성질이 나타나며 壓電性이 나오게 된다.

또한 이와 같은 分域의 反轉, 回轉이 電界에 의하여 일어나기 때문에 前述의 強誘電 히스테리시스 특성도 나타나게 된다.

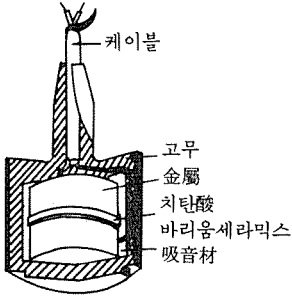


圖 9 란지반形 超音波振動子

## 2. BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>系 세라믹스의 應用

BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>系 세라믹스의 응용은 市場規模의 관점에서 본다면 대부분은 세라믹스 콘덴서이다. 거기에 BaTiO<sub>3</sub>系 高誘電率 材料를 이용하면 BaTiO<sub>3</sub> 및 SrTiO<sub>3</sub>의 BL形 半導체 콘덴서로 大別된다. 대표적인 세라믹콘덴서의 構造를 表 4에 나타내었다.

요즘 半導체 IC가 보급에 따라 세라믹 콘덴서에 요구되는 성능도 변화하고 있으며

① IC의 C成分으로서 프린트基板에 直接붙이는 用의 積層形 칩콘덴서와 円筒形 칩콘덴서

② 自動化에 따른 코스트 다운을 위한 自動插

入用 콘덴서(테이핑된 円板形콘덴서)

③ IC化할 수 없는 高電壓回路 部分에 필요하게 되는 高壓콘덴서가 쓰여지게 되었다. PTC 特性의 BaTiO<sub>3</sub>系 半導체세라믹스를 실제로 사용할 때에는 電極으로서 오뮤크콘다트할 In電極과 실용적으로는 Ni電極을 붙이게 된다. 이용하는 기본특성에 따라 表 5에 나타난 것과 같이 3가지로 分類할 수 있다. 온도센서로서 이용은 오래되었고 電子回路 가운데 넣어서 사용된다. 마치 負特性(NTC) 서미스타가 쓰여지는 것과 같다. PTC특성 스스로 이용은 電流를 제한할 限界抵抗과 발열체로 되어 있다. 최초의 발열체 이용은 板狀의 것으로 電子蚊取器로 응용되고 계속하여 하니컴(蜂의 巢)狀의 發熱體가 개발되었다. 헤어 드라이어, 의류건조기등에 응용되고 過熱의 위험을 없애고 長壽命이며 組立이 용이하게 되었다.

또한 溫度의 상승이 빠른 점 등의 장점에 따라 대량보급이 되었다. 변화된 이용방법으로서는 放熱特性을 이용한 液体(자동차의 가솔린등)의 레벨센서로서 사용되는 경우가 있다. 表 3에 나타난 強誘電性의 非直線性을 이용한 응용은 直列로 인덕턴스L를 접속하고 非直線의 C素子에 電流를 흘리면 電流i의 시간에 대한 변화가 커지고 인덕턴스L에 펄스의으로 크나큰 電壓이 誘起된다. 이것을 이용하여 螢光灯스타터가 개발되었다.

BaTiO<sub>3</sub>의 壓電性 응용에 관하여는 魚群探知用 超音波振動子の 내부구조(數千 KHz用)를 圖 9에 外觀(200KHz用)도 함께 나타내었다. 현재 壓電세라믹의 主流는 BaTiO<sub>3</sub>는 아니고 PZT로 되어 있다. 壓電 세라믹에 관하여는 다음에 PZT系 세라믹스로서 상세히 소개코자 한다.

