

자기 캐패시터용 (Ba Sr Mg)TiO₃ 세라믹스의 제조 및 유전특성

10-7-5

The Preparation and Dielectric Properties of (Ba Sr Mg)TiO₃ Ceramic Capacitors

김범진*, 박태곤*

(Beom-Jin Kim, Tae-Gone Park)

Abstract

Ternary compound ceramics, $(1-y-x) BaTiO_3 - y SrTiO_3 - x MgTiO_3$ ($0.00 \leq y \leq 0.25$ and $0.00 \leq x \leq 0.20$), were fabricated by the conventional ceramic process. The structural and dielectric properties of specimens were investigated while varying the composition and sintering temperature ($1,200 \sim 1,450^\circ C$) in order to obtain the optimum condition of capacitor. As is well known, Curie temperature (T_c) of high dielectric-based ceramic ($BaTiO_3$) was shifted and temperature coefficient of capacitance was decreased in according to increase of solid solution with $(Sr, Mg)TiO_3$.

As a result, a suitable condition of compound rate for capacitor was obtained such as the BSM-11 ($0.8BaTiO_3 - 0.1SrTiO_3 - 0.1MgTiO_3$), and sintering temperature was sintered at $1,250^\circ C$ for two hours. In this case, dielectric constant $< 1,300$, dielectric loss ($\tan \delta$) < 0.03 , and the variation rate of capacitance had less than 3% in the range $-10 \sim 70^\circ C$.

Key word (중요 용어) : BSM-11 ($0.8BaTiO_3 - 0.1SrTiO_3 - 0.1MgTiO_3$), sintering temperature (소결온도)

1. 서 론

고유전율용 자기 캐패시터는 (Ba,Sr)(Ti,Sn)O₃계가 중심이 되고 고주파용으로는 저손실로 완화 주파수가 큰 (Ba,Sr)TiO₃ 계가 많다. 온도 보상용으로는 온도 계수가 작은 (Mg,Sr,Ca)TiO₃, TiO₂ 등이 있다. 어느 것이든지 고용체의 형성에 의해서 그 성능의 향상이 기대된다.^{1),2)} 따라서 안정된 고유전율 캐패시터를 만들기 위하여 고유전율용 페로브스카이트(perovskite)형 구조를 갖는 BaTiO₃에 같은 구조를 갖는 SrTiO₃를 고용체로 하여 BaTiO₃의 Curie 온도 ($T_c : 120^\circ C$)를 상온 부근으로 내릴 수가 있다. 이러한 첨가물을 시프터(shiftter)라고 하며, 이것은 T_c 부근에서 최대의 비유전율을 가지고 있기 때문에 상온에서 사용되는 일반 캐패시터용으로는 부적당하여 T_c 를 $120^\circ C$ 에서 상온으로 이동시키기 위한 것이다. 또한, 시프터만으로는 T_c 부근에서 유전상수의 온도 변화가 너무 크기 때문에 온도 변화에도 안정된 캐

패시터를 만들기 위하여 다시 일메나이트(Ilmenite)형 구조를 갖는 MgTiO₃를 첨가하여 온도특성을 평탄화 해야 하며, 이와 같은 첨가물을 억제제(depressor)라고 한다.^{1),3),4),5),6)}

본 논문에서는 이미 알려져 있는 바와 같이, 고유전율 자기 재료인 BaTiO₃에 SrTiO₃를 고용하여 T_c 가 상온으로 이동되는 변화와 MgTiO₃를 고용하여 비유전율이 평탄화 되는 변화 특성을 재확인하고, 이러한 3종류의 고용체(BaTiO₃, SrTiO₃, MgTiO₃)를 동시에 적정량을 혼합하여 일반 캐패시터용으로 가장 알맞은 조성조건을 찾고자 하였으며, 그에 따라 몇 가지의 자기 캐패시터를 제조하여 온도와 주파수 변화에 따른 유전 특성을 관찰하였다.

2. 실험

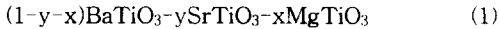
2.1. 시편의 제작

본 논문에서는 시편을 제조하는 일반적인 소성법으로 시편을 제조하였으며, 각 시료를 조성식 (1)에 의해 몰비 $0.00 \leq y \leq 0.25$ 및 $0.00 \leq x \leq 0.20$ 에 따라 변화시키면서 제조하였다.¹⁾

* : 창원대학교 공대 전기공학과

접수일자 : 1997년 5월 12일

심사완료 : 1997년 8월 13일



윗식에서 y/x 는 Sr/Mg의 몰비이며, 표 1과 같이 준비한 시료를 전자칭평(JL-180,Chyo)을 이용하여 10^{-4}g 까지 평량하였다. 평량이 끝난 시료를 알루미늄이나 유발에 넣어 9시간 동안 혼합 및 분쇄하였으며, 분산매로는 아세톤을 사용하였다. 혼합 분쇄후 건조된 시료를 알루미늄(Al_2O_3) 도가니에 담아 800°C 에서 3시간 동안 전기로에서 1차 열처리한 후 분말을 유발에 넣어 재분쇄하여 건조시키고, 결합제로 PVA를 첨가하여 원통형 금형($\phi 10\text{mm}$)에 넣고 약 $1,000\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형하였다. 성형된 시료를 알루미늄 도가니에 담아 승온 속도와 하강속도를 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하였으며, 소결온도는 BaTiO_3 의 소결 상태가 좋고 유전 손실도 작은 $1,250^\circ\text{C}$ 로 하고 소결시간은 모두 2시간동안 유지하였다.⁷⁾ 소결된 시편을 두께 $0.5 \sim 0.8\text{mm}$ 정도로 표면 연마한 후 silver paste를 바른 후 400°C 에서 5분간 가열하여 은착시켜 전극면을 만들었으며, 전극면에 송진납으로 전극을 부착시키고 주위 습기의 영향과 전극면을 일정한 조건으로 유지시키기 위하여 에폭시 수지로 도포하여 세라믹 캐패시터를 완성하였다. 표 1은 각 시편의 조성비를 나타내고 있다. 그리고, 조성비 조건이 가장 우수한 BSM-11은 소결 온도에 따라 세라믹 구조와 유전특성을 측정하였으며, 그 온도 범위는 $1,200 \sim 1,450^\circ\text{C}$ 로 하였다.

표 1. 시편번호 및 조성

Table 1. specimen number and composition

specimen	composition[mol%] ($\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-MgTiO}_3$)	remarks(company)
BS -25	75 - 25 - 0	aldrich社
BM -20	80 - 0 - 20	"
BSM-11	80 - 10 - 10	"
BSM-12	70 - 10 - 20	"
BSM-21	70 - 20 - 10	"
BSM-22	60 - 20 - 20	"
B - 100	100 - 0 - 0	"

2.2. 측정

측정을 위하여 표 1의 조성비에 따른 7종류의 자기 캐패시터를 만들었다. 이 시편들의 정전용량 및 유전손실 $\tan \delta$ 의 측정에는 impedance analyzer (4194A, HP社)를 사용하였다. 측정된 정전용량으로부터 각 시료의 두께(d)와 은착된 면적(s)을 측정하여 식 (2)를 이용하여 비유전율 ϵ_r' 를 구하였으며, 이때 $\epsilon_0=8.854 \times 10^{-12}$ [F/m]로 하였다.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r' \frac{s}{d} \quad [\text{F}] \quad (2)$$

온도 범위는 $-40 \sim +150^\circ\text{C}$ 까지 측정하였고, $-40 \sim 0^\circ\text{C}$ 는 드라이 아이스(dry ice)를 사용하였으며 $0 \sim +150^\circ\text{C}$ 까지는 절연유 속에 담가 냉각 또는 가열하면서 측정하였다. 또한, 강유전체에서 상유전체로 되는 변화를 알기위하여 쇼야타워(Sawyer-Tower)회로를 사용하여 이력곡선(hysteresis loop)을 측정하였다.

덧붙여서, 조성비 조건이 우수한 BSM-11의 소결 온도에 따른 측정은 결정구조 및 격자 상수의 변화를 보기 위하여 X선 회절 분석을 하였으며, 시편의 결정립의 성장 과정과 미세 구조를 관찰하기 위하여 소결된 시편을 열적 에칭(thermal etching)한 후 SEM(scanning electron microscope)을 이용하여 관찰하였다. 그리고 소결된 시편의 밀도를 아르키메데스법에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Curie 온도의 이동 특성(shopter)

BaTiO_3 의 큐리온도(T_c)가 약 120°C 에서 최대의 유전상수를 가지고 있기 때문에 주로 상온에서 사용되는 캐패시터용으로 부적당하다. 따라서 T_c 를 상온 측으로 끌어 내리기 위하여 BaTiO_3 에 고용체로 SrTiO_3 를 25 mol% 고용한 결과를 그림 1과 그림 2에 나타내었다. 그림 1에서 시편 B-100의 T_c 가 약 130°C 에서 BS-25는 T_c 가 60°C 로 낮아 짐을 알 수 있으며, 이때 최고 유전상수도 9,500 정도에서 4,500 정도로 억제됨을 알 수 있다. 그림 2는 유전손실 $\tan \delta$ 를 나타낸 것으로 시편 B-100은 상온에서 실용

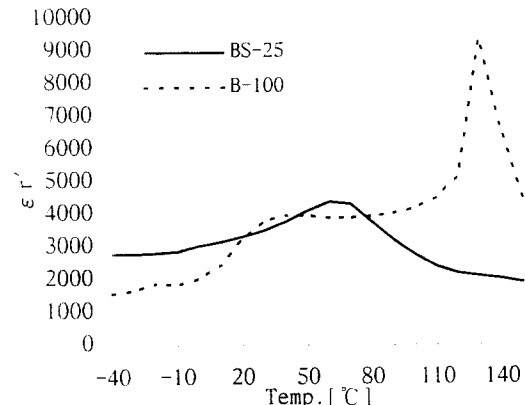


그림 1. B-100과 BS-25의 비유전율 비교

Fig. 1. Comparison with relative dielectric constants between B-100 and BS-25.

할 수 없을 정도로 비교적 높게 나타났으며, 오히려 Tc부근에서 낮아졌다. 그러나 시편 BS-25는 80℃ 이상에서는 실용할 수 없을 정도의 높은 값을 나타내고 있으나 상온 근처에서는 비교적 폭넓게 안정된 값을 나타내고 있다.

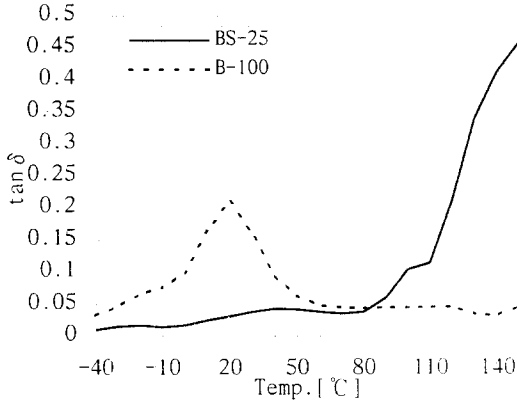


그림 2. B-100과 BS-25의 유전손실 비교
Fig. 2. Comparison with dielectric loss between B-100 and BS-25

3.2 비유전율의 완화 특성(depressor)

BaTiO₃가 높은 유전상수를 가지고 있으나 온도 변화에 따라서 유전상수의 변화가 심하기 때문에 일반 캐패시터용으로 실용할 수가 없다. 따라서 유전상수의 온도 의존성이 적은 억제제(depressor)를 고용하여 안정적인 유전 특성을 가질 수 있도록, 고용체로 MgTiO₃를 20 mol% 고용한 결과를 그림 3과

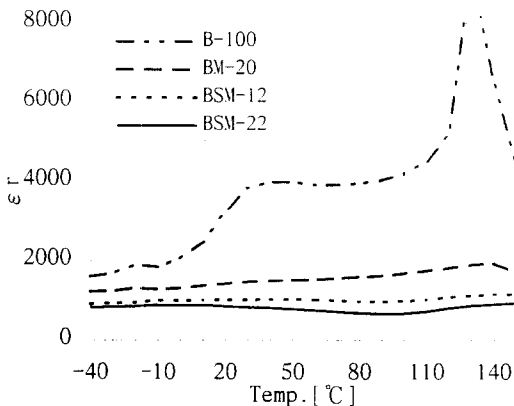


그림 3. B-100, BM-20, BSM-12, 22의 비유전율 비교
Fig. 3. Comparison with relative dielectric constants of B-100, BM-20, BSM-12 and BSM-22

그림 4에 나타내었다. 그림 3에서 시편 B-100은 유전상수의 변화폭이 크게 분산되었으나, 시편 BM-20에서는 많이 억제됨을 나타내고 있다. 또한 BaTiO₃에 MgTiO₃만을 고용하는 것보다도 SrTiO₃를 동시에 고용하는 것이 유전상수의 변화폭이 낮아 짐을 알 수 있다. 그림 4는 유전손실을 나타낸 것으로 B-100에 억제용 고용체를 고용한 것에서는 상온 근처에서 점점 평탄하게 됨을 알 수 있다.

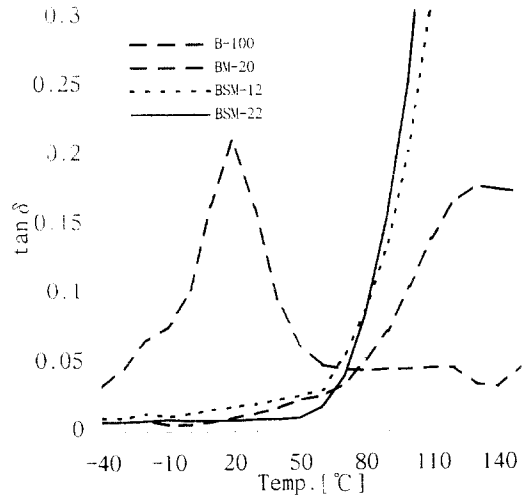


그림 4. B-100, BM-20, BSM-12, 22의 유전손실 비교
Fig. 4. Comparison with dielectric loss of B-100, BM-20, BSM-12 and BSM-22

3.3 BSM-11의 유전 특성

BaTiO₃에 SrTiO₃ 및 MgTiO₃를 각각 10 mol% 고용한 시편 BSM-11은 그림 5의 (a)에 나타낸 것과 같이 40℃를 기준으로 하여 비유전율 및 유전 손실이 아주 안정적인 것으로, 그 값은 비유전율이 1,300 정도를 나타내었으며, 유전 손실은 0.03~0.01 정도를 나타내고 있다. 또한, 그림 (b)에는 온도 변화에 따른 정전용량의 변화율(%C)을 아래 식을 이용하여 나타내었다.

$$\%C = \frac{t^{\circ}\text{C의정전용량} - 20^{\circ}\text{C의정전용량}}{20^{\circ}\text{C의정전용량}} \times 100[\%]$$

20℃ 온도를 기준으로(0%)하여 계산한 값으로써, 온도 범위 10~60℃에서 1% 이하의 변화율을 나타내고 있으며, -20~+120℃의 넓은 온도 범위에서도 5% 이하의 우수한 온도 변화 특성을 나타내었다.

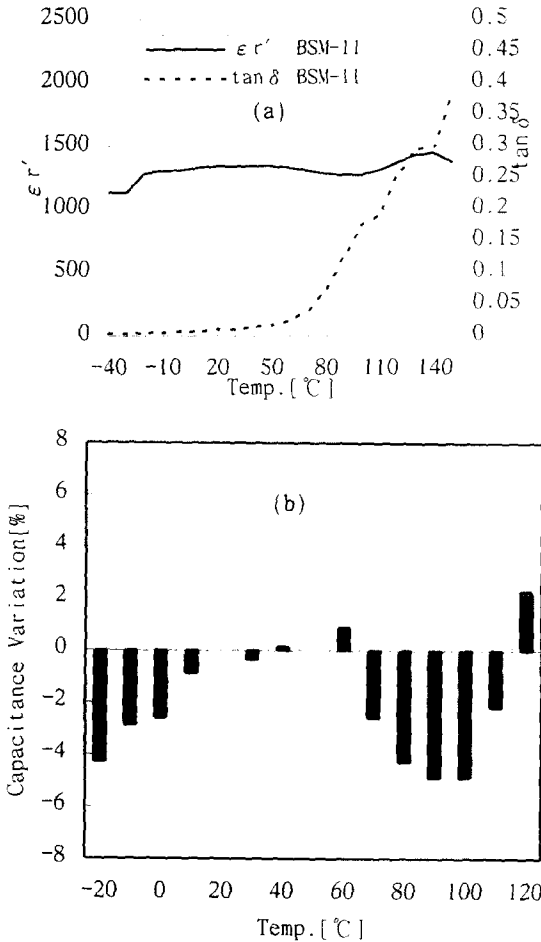


그림 5. BSM-11의 (a)비유전율 및 유전손실, (b)정전용량의 변화율
 Fig. 5. (a)Relative dielectric constants and dielectric loss, (b)Variation rate of capacitance, BSM-11

3.4 비유전율의 주파수 의존성

유전율의 크기는 분극의 정도를 나타내고 분극이 소멸되는 주파수는 분극의 종류에 따라 달라진다. 그림 6에서 시편 B-100은 주파수 증가에 따라 비유전율(ϵ_r') 및 비유전손실(ϵ_r'')이 모두 감소하는 비교적 큰 변화를 나타내고 있으므로 일반 캐패시터용으로는 부적당하다. 그러나 시편 BS-25, BM-20은 주파수 의존성이 캐패시터용으로 점점 안정되어 갔으며, 시편 BSM-11은 주파수 변화에도 매우 안정된 유전 특성을 보이고 있다.

3.5 주파수 변화에 따른 비유전율의 온도 의존성
 주파수 범위를 $10^1, 10^3, 10^4$ kHz로 하고, 온도 범위를

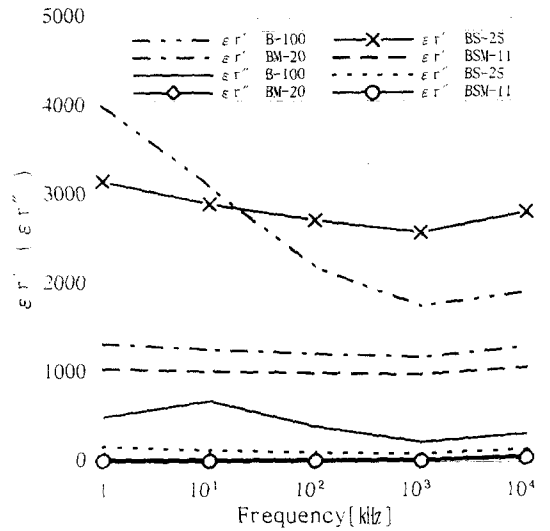


그림 6. 각 시편에 대한 비유전율의 주파수 의존성
 Fig. 6. Frequency dependence of relative dielectric constant ϵ_r' (real part) and ϵ_r'' (imaginary part) for each specimen

0~150°C로 하여 비유전율의 온도 의존성을 측정하여 그림 7~그림 10과 같은 결과를 얻었다. 시편 B-100을 주파수 10⁴ kHz로 인가할 경우에 온도 100~110°C에서 분극이 완전히 소멸되었으며, 시편 BM-20의 경우에는 10kHz 이상의 주파수에서는 Tc 미만에서 변화폭이 어느정도 일정한 유전상수를 가지고 있으나, Tc 이상에서는 분극이 모두 소멸됨을 알 수 있다. 시편 BS-25인 경우에는 온도에 따라 비유전율이 상당히 분산되어 일반 캐패시터용으로는

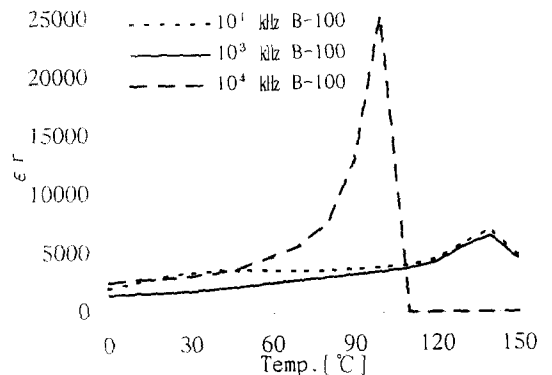


그림 7. 주파수 변화에 따른 B-100에 대한 비유전율의 온도 의존성
 Fig. 7. Temperature dependence of relative dielectric constant at 10¹, 10³, 10⁴ kHz for B-100

부적당함을 알 수 있으며, 한편 시편 BSM-11은 주파수 변화에 따른 비유전율의 온도 특성이 안정적이므로 일반 캐패시터 제조용으로 사용하여도 양호할 것으로 판단되었다.

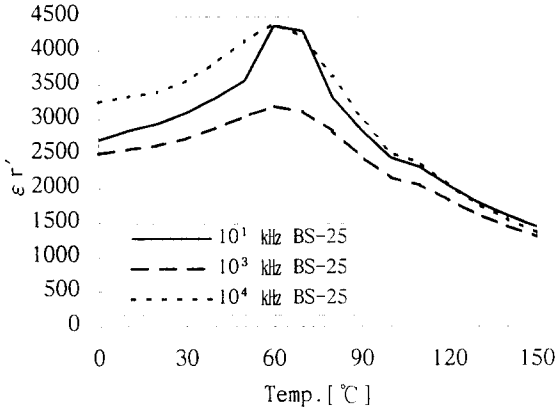


그림 8. 주파수 변화에 따른 BS-25에 대한 비유전율의 온도 의존성

Fig. 8. Temperature dependence of relative dielectric constant at 10¹,10³,10⁴kHz for BS-25

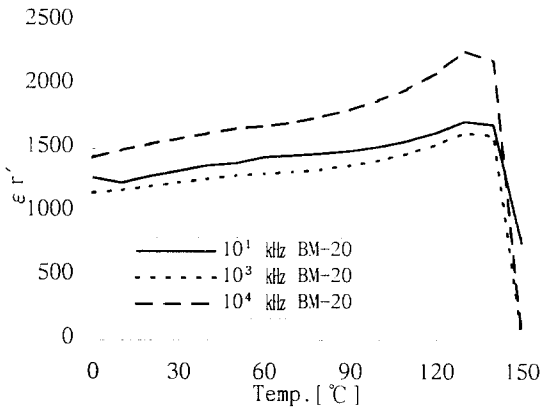


그림 9. 주파수 변화에 따른 BM-20에 대한 비유전율의 온도 의존성

Fig. 9. Temperature dependence of relative dielectric constant at 10¹,10³,10⁴kHz for BM-20

3.6 이력 곡선 측정

Sawyer-Tower 회로를 구성하여 같은 조건하에서 시편을 측정 한 결과, 그림 11과 같이 시편 B-100은 강유전체에서 나타나는 히스테리시스 곡선을 형성하고 있으며, 그 현상은 BS-25에서도 조금 나타나고 있다. 이것은 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖

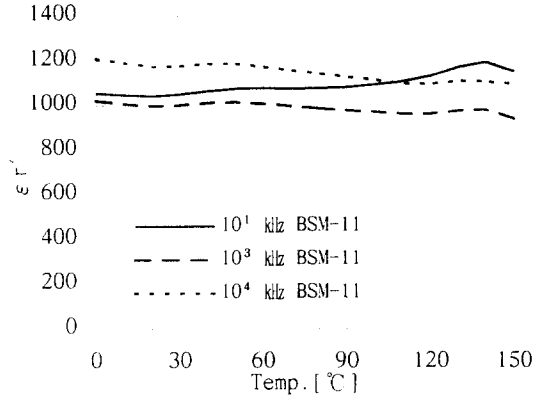


그림 10. 주파수 변화에 따른 BSM-11에 대한 비유전율의 온도 의존성

Fig. 10. Temperature dependence of relative dielectric constant at 10¹,10³,10⁴ kHz for BSM-11

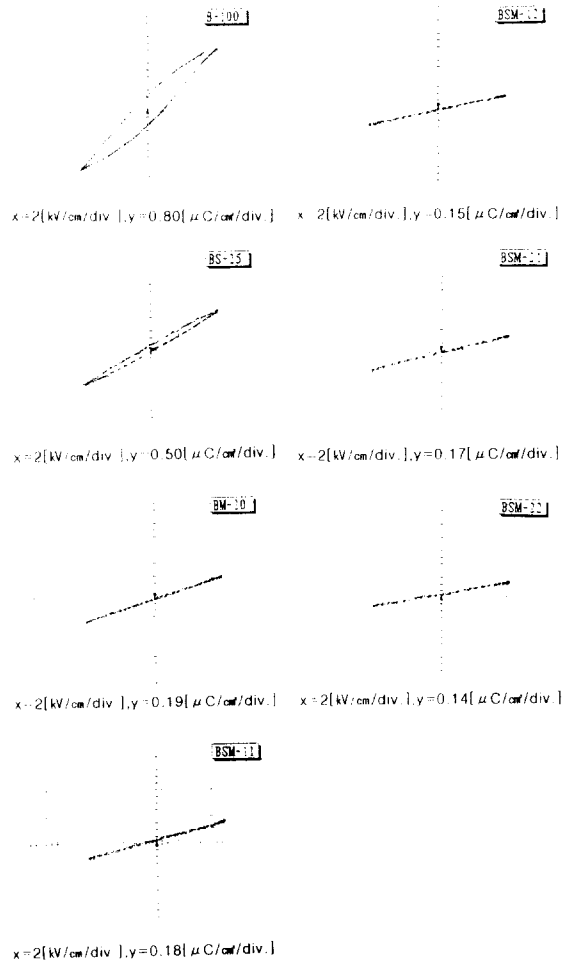


그림 11. 시편의 P-E 히스테리시스 곡선

678 Fig. 11. Hysteresis loops of specimens

는 것으로서, 자발분극이 있음을 알 수 있다. 여기에 $MgTiO_3$ 를 고용하면 자발분극이 없어지고 상유전체로 되어 캐패시터 재료로 적당하게 됨을 알 수 있다.

3.7 BSM-11의 소결 온도에 따른 특성 측정

3.7.1 밀도 측정 및 미세구조 관찰

일반적으로 밀도는 소결온도가 증가함에 의해 치밀화가 이루어져 증가한다. 그림 12에서 소결온도 $1,200^{\circ}C$ 에서 부피밀도가 $3.766 g/cm^3$ 이고, $1,250^{\circ}C$ 에서는 부피밀도가 $4.556 g/cm^3$ 로 급격히 상승하여 겔보기밀도($4.867 g/cm^3$)의 94%로 양호하게 소결되었음을 알 수 있으며, 더 이상의 소결온도에서는 크게 변화되지 않았다. 이때 소결온도에 따른 유지시간은 모두 2시간으로 하였다.

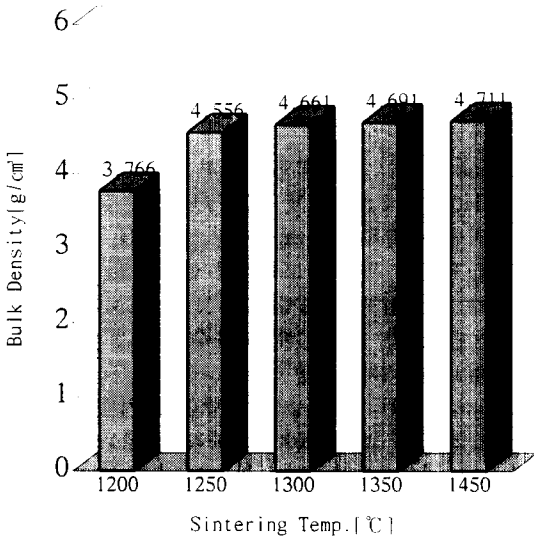


그림 12. BSM-11의 소결 온도에 따른 부피밀도

Fig. 12. Bulk density of BSM-11 by sintering temperature

격자상수의 변화와 미세구조를 관찰하기 위하여 그림 13, 사진 1에 X-선 회절 및 SEM 사진을 나타내었다. X-선 회절에서 반사선의 강도는 거의 동일하며, 제 2상의 형태는 발견할 수 없었다. (200)면과 (002)면의 반사선이 나누어진 형태로 보아 소결에 의한 제 2변태가 일어남을 알 수 있으며 확산형 상전이를 일으키는 것으로 사료된다. 사진 1은 BSM-11의 각 소결온도에 따른 전자 현미경 사진(SEM)을 나타내고 있다. 사진 1의 (a)는 세라믹의 수축영역으로 입성장영역을 완전히 거치지 못한 형태로 입자들이 비교적 작다. 사진 (b),(c)는 완전한

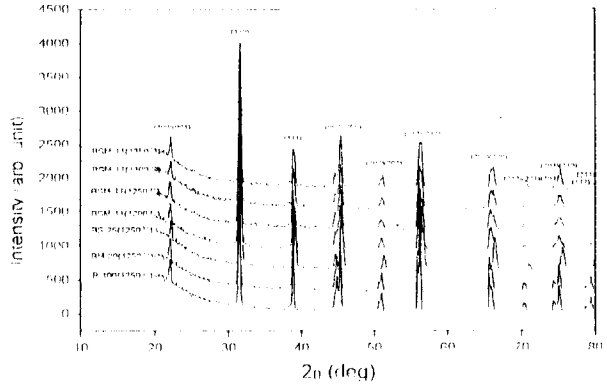


그림 13. 시편의 X-선 회절 결과

Fig. 13. X-ray diffraction of specimens

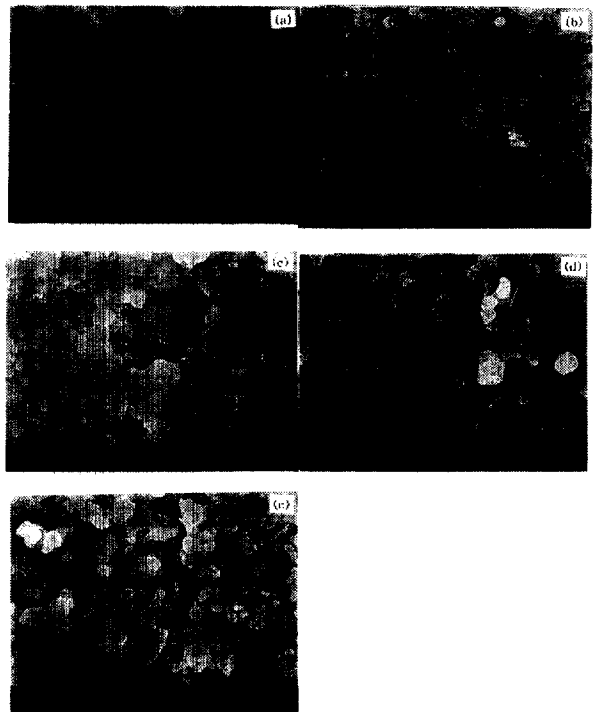


사진 1. BSM-11의 소결 온도에 따른 전자 현미경 사진, (a)소결온도 $1,200^{\circ}C/2h$, (b)소결온도 $1,250^{\circ}C/2h$, (c)소결온도 $1,300^{\circ}C/2h$, (d)소결온도 $1,350^{\circ}C/2h$, (e)소결온도 $1,450^{\circ}C/2h$

Photo. 1. SEM Photographs of BSM-11 by sintering temperature, (a)sintered at $1,200^{\circ}C/2h$, (b)sintered at $1,250^{\circ}C/2h$, (c)sintered at $1,300^{\circ}C/2h$, (d)sintered at $1,350^{\circ}C/2h$, (e)sintered at $1,450^{\circ}C/2h$,

입성장 영역을 지나지는 않았지만 수축의 영역을 거쳐 적당한 입성장을 통해 치밀화 되어 있음을 나타내고 있다. 사진 (d),(e)는 입자들이 미처 소결에 의한 치밀화가 이루어지기 전에 급격한 입성장을 하였던지, 큰 입자가 작은 입자를 흡수 함체하게 되어 소결체 속에 이상한 큰 입자가 분포된 형태로 유전 특성이 나쁘게 나타나고 있다.

3.7.2 유전 특성 측정

그림 14, 그림 15는 소결온도에 따른 유전 특성을 측정한 결과이다. 소결온도가 높아짐에 따라 비유전율은 높아졌으며, 소결온도가 1,350°C 및 1,450°C의 시편은 오히려 비유전율이 낮아졌다. 1,300°C에서 비유전율이 다소 높게 나타나고 있지만, 정전용량의 온도에 대한 변화와 유전 손실을 비교해 볼 때, 소결온도 1,250°C가 적당함을 알 수 있다. 이때 소결온도에 따른 유지시간은 모두 2시간으로 하였다.

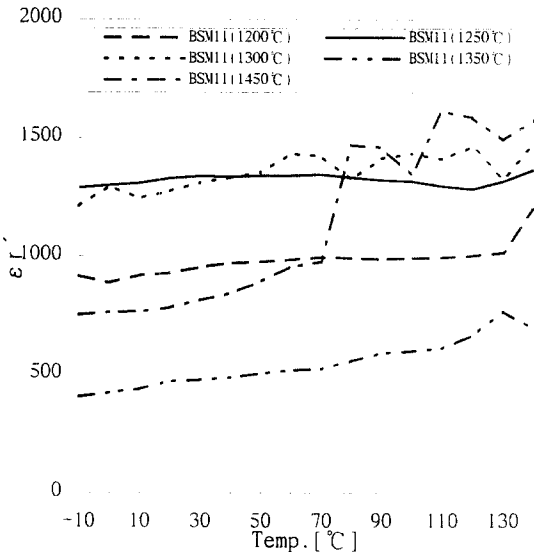


그림 14. BSM-11의 소결온도에 따른 비유전율 비교
Fig. 14. Comparison of relative dielectric constants of BSM-11 by sintering temperature

4. 결 론

고유전체 BaTiO₃ 에 SrTiO₃ 및 MgTiO₃를 조성비별로 고용하여 세라믹 캐패시터를 제작한 후 유전 특성 변화를 측정한 결과, 1)BaTiO₃에 SrTiO₃를 고용하면 큐리온도(T_c)를 상온으로 끌어 내릴 수가 있었으며, 비유전율의 피크(peak)값도 어느정도 완화되었다. 2)BaTiO₃에 MgTiO₃를 고용하면 비유전율의 피

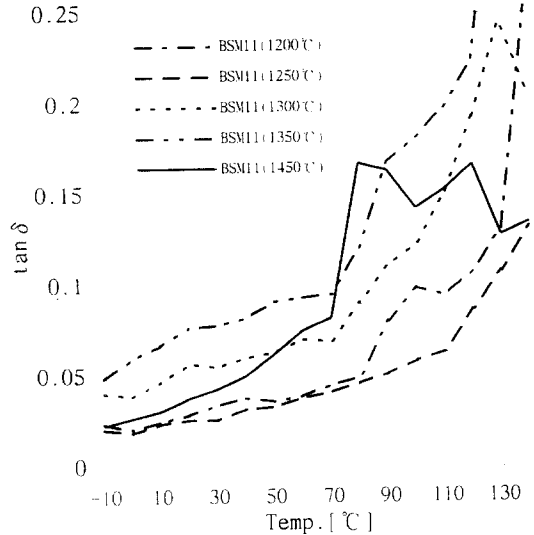


그림 15. BSM-11의 소결온도에 따른 유전손실 비교
Fig. 15. Comparison of dielectric loss of BSM-11 by sintering temperature

크(peak)값을 평탄하게 완화시킬 수 있었다. 3)BaTiO₃ 에 SrTiO₃ 및 MgTiO₃ 만을 고용하면 비안정적인 유전특성을 보였지만, BaTiO₃ 에 SrTiO₃ 와 MgTiO₃를 동시에 고용하면 안정적인 유전특성을 보였다. 4)안정적인 조성비를 갖는 BSM-11의 경우에 소결온도가 1,250°C에서 우수한 유전 특성을 나타내었으며, 3가지 종류를 고용시킨 고용체(solid solution)에서는 제 2상의 혼합물의 생성은 발견할 수 없었으며, 조성 몰비에 따라서 페로브스카이트(perovskite) 구조인 ABO₃의 구조에서 치환되는 원자가 작은 치환형의 형태로 고용되어 변위를 받게 되고, 그로 인해 제 2의 변태점이 이동되어 T_c의 이동은 물론이고, ABO₃의 구조가 더욱 치밀해져 비유전율의 완화특성을 나타내는 것으로 사료된다. 5)특히, 같은 조건하에서 BSM-11 (0.8BaTiO₃-0.1SrTiO₃-0.1MgTiO₃)의 경우에 비유전율 값이 1,300 이상이고 비유전율의 변화율도 상온 근처(10~60°C)에서 1% 이하였으며, 유전손실 tan δ도 0.01~0.03으로 측정되어, BSM-11은 캐패시터용으로 상용될 수 있는 유전 특성을 나타내었다.

참 고 문 헌

- 岡崎清, 세라믹 誘電體工學, 學獻社, pp.265-318, 31, 40, 1983
- 柳田博明, 세라믹스의化學, 第2版, 原出版社,

- pp.219-231, 1993
3. 澤岡 昭, 新素材のはなし, 日本實素出版社, pp.142-146, 1992
 4. B. Jaffe et al. Piezoelectric Ceramics, Academic Press, p.94, 1971
 5. 泉 弘志, 不思議な石ころ電子セラミックス, 誠文堂 新光社, pp.24-44, 1990
 6. 岡崎清, 栢原茂, 高誘電率磁器微細構造と誘電特性, Microstructure and Dielectric Properties of High Permittivity Ceramics, J. Ceramic Assoc. Japan, 73, 3-1, pp.60-66, 1965
 7. 金昌煜外1人, BaTiO₃계 Ceramic Capacitor 제조용 재료의 개발에 관한 연구, The T. of KIT, Vol.9, 1980
-

시시 소개



김범진

1960년 2월 20일생. 1984년 2월 중앙대 공대 전기공학과 졸업. 1997년 2월 창원대 대학원 전기공학과 석사. 1997년 현재 동대학원 박사과정.



박태곤

1954년 2월 20일생. 1976년 홍익대 공대 전기공학과 졸업. 1980년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1985년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 1989-1991년 동경 공대 객원연구원. 현재 창원대 공대 전기공학과 교수.