

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

류주현^a

세명대학교 전기공학과

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

Ju-Hyun Yoo^a

Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 27136, Korea

(Received April 16, 2016; Revised May 6, 2016; Accepted May 9, 2016)

Abstract: In this study, to develop low temperature sintering capacitor composition ceramics with the good dielectric properties, $(\text{Ba}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.12}\text{Sn}_{0.03})\text{O}_3$ (BCTZ) ceramics were prepared by the conventional solid-state reaction method. The effects of B_2O_3 addition on the dielectric properties and microstructure was investigated. The XRD patterns demonstrated that all the specimens showed Perovskite phase, and secondary phases are indicated in the measurement range of XRD. And also, temperature coefficient of capacitance(TCC) of all the specimen sintered at $1,180^\circ\text{C}$ showed $+3 \sim -56\%$ except for $x=0.006$. For all the specimens, observed one peak was tetragonal cubic diffuse phase transition temperature(T_c), which is located in the vicinity of room temperature.

Keywords: Dielectric properties, Microstructure, BCTZSO₃, B₂O₃

1. 서 론

BaTiO₃는 기존의 탄탈륨 계열의 유전체보다 상대적으로 비유전율이 높으며 제조 공정이 비교적 간단하다. 고압용 콘덴서 재료로는 비유전율이 7,000~8,000 정도이며, 온도 커패시턴스 변화(temperature coefficient of capacitance, TCC)가 EIA (electronic industries association)의 Y5U의 특성을 만족하여야 한다 [1].

일반적으로 BaTiO₃는 Ba²⁺ 이온자리에 Ca²⁺ 이온을 치환시키고, Ti⁴⁺이온자리에 Zr⁴⁺와 Sn⁴⁺를 치환하여 큐리온

도를 상온으로 이동하여 상온에서의 유전상수를 증가시키고 TCC 특성을 제어한다. 따라서 (Ba,Ca)(Ti,Zr)O₃계 무연 세라믹스에 관한 연구가 최근 활발히 되고 있다 [2-6]. 그러나 이 조성 세라믹은 소결온도가 $1,350^\circ\text{C}$ 이상으로 매우 높아 Ti, Sn 등의 휘발로 인하여 변색이 생기는 등 많은 문제점을 가지고 있다. 만약 소결 온도를 $1,200^\circ\text{C}$ 미만으로 하게 되면 변색이 안 생겨 시편의 특성이 일정하며, 가격 경쟁력도 있게 된다. 세라믹 콘덴서용 세라믹 조성은 원료의 조성과 저온소결 및 소결성 향상을 위한 소결조제의 종류와 첨가량에 따라 소결 특성 및 전기적 특성이 변한다. 이러한 소결 특성과 전기적 특성은 시편의 미세구조에 의존하며, 시편의 미세구조는 세라믹의 입자 크기에 관련이 있는 것으로 사료된다 [7].

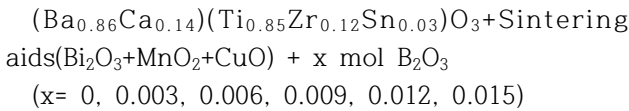
따라서 본 연구에서는 $1,200^\circ\text{C}$ 미만의 낮은 온도에

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

소결되는 콘덴서용 세라믹 조성을 개발하기 위하여 소결 조제로서 melting point가 매우 낮은 B_2O_3 (m.p.=460°C) 를 $(Ba_{0.86}Ca_{0.14})(Ti_{0.85}Zr_{0.12}Sn_{0.03})O_3$ +Sintering aids (Bi_2O_3 + MnO_2 + CuO) [8] 조성에 첨가하여 B_2O_3 변화가 미세구조와 유전 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 다음의 조성식을 이용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



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 , MnO_2 , CuO , B_2O_3 를 소결조제로 첨가하여 2차 혼합·분쇄 후 건조하였다. 건조된 시료에 PVA 수용액을 5 wt% 첨가하고 직경 17 ϕ 의 몰더로 15 MPa의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 1,180°C에서 2시간 소결하였다. 소결된 시편은 1 mm의 두께로 연마하고, Ag 전극을 스크린 프린트 방법으로 도포한 뒤, 600°C에서 10분간 열처리 하였다. 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 미세구조와 결정구조는 각각 SEM (S-4300, Japan, HITACHI)과 XRD (D/MAX 2,500 V Japan, Rigaku)를 통해 분석하였다. 또한 시편의 유전상수는 LCR meter (Instek LCR-819)를 이용하여 1 kHz의 주파수로 C(capacitance)를 측정하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 B_2O_3 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)을 나타내고 있다.

본 실험에서는 소결조제로서 B_2O_3 (m.p.=460°C) 이외에도 Bi_2O_3 (m.p.=825°C), CuO (m.p.=1,060°C)가 함께

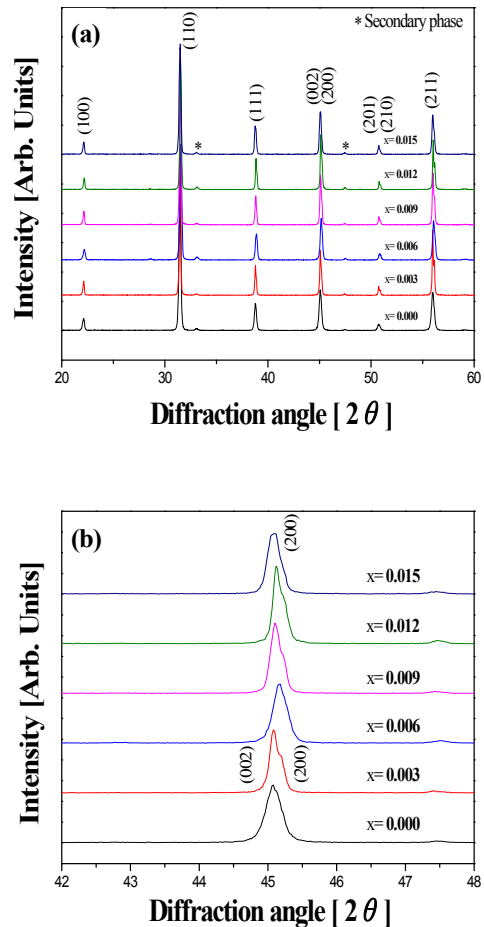


Fig. 1. XRD (X-ray diffraction patterns) of specimens as a function of B_2O_3 addition.

첨가되었다.

따라서, 이차상은 이들 상인 것으로 보여지며 이들이 $(Ba_{0.86}Ca_{0.14})(Ti_{0.85}Zr_{0.12}Sn_{0.03})O_3$ 격자로 완전히 치환되지 못하고 석출된 것으로 사료된다. 그림 1(b)는 42°에서 48°까지 확대한 XRD 패턴을 보여주고 있다. $x=0$ 첨가되었을 때 peak intensity가 약하여 소결성이 떨어진 것으로 생각되며, B_2O_3 가 첨가됨에 따라 peak가 오른쪽으로 약간 이동하는 것을 보였으나 $x=0.015$ 첨가되었을 때 능면체상을 나타내었다. 이는 B^{3+} 이온은 원자반경이 작아 치환이 잘 안되고, Bi^{3+} 의 이온 및 Cu^{3+} 이온이 각각 A-site, B-site로 되어 [9], 약한 정방정계상에서 입방상을 나타내는 것으로 사료된다.

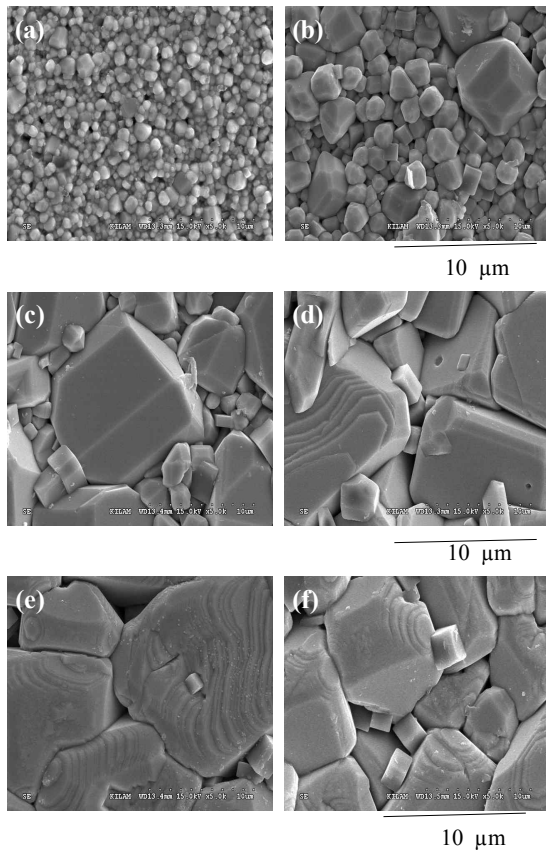


Fig. 2. The scanning electron microscopy(SEM) of specimens as a function of B_2O_3 addition ((a) $x=0$, (b) $x=0.003$, (c) $x=0.006$, (d) $x=0.009$, (e) $x=0.012$, and (f) $x=0.015$).

그림 2는 B_2O_3 첨가량에 따른 SEM을 나타낸 것이다. 그림 2(a)~(e)까지 점차 그래인이 커지는 것을 나타내고 있다. 그림 2(f)에서 그래인이 작아지는 것으로 나타내고 있다. B_2O_3 의 첨가량에 따라 증가하는 그래인 사이즈는 그림 2(e)에서 최댓값인 $14.81 \mu m$ 를 나타내며 그 후 감소되는 그림 2(f)는 $8.77 \mu m$ 의 값을 나타냈다. 이는 B_2O_3 의 낮은 융점($460^\circ C$)으로 소성과정 중에 액상의 형성으로 인해 그래인이 커진 것으로 사료된다. 그러나 $x=0.015$ 첨가됐을 때 감소하는 이유는 과잉 첨가로 인해 그래인 경계의 지나친 액상으로 인하여 오히려 소결성이 떨어져서 그래인 사이즈의 감소가 된 것으로 사료된다.

그림 3은 B_2O_3 첨가량에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. B_2O_3 의 첨가로 증가하다 미소하게 감소하는 경향을 나타내고 있다. $x=0.009$ 에서 최댓값인 9,088의 값을 나타냈다. 이는 B_2O_3 의 첨가가 소결조제 Bi_2O_3 , CuO 와 액상을

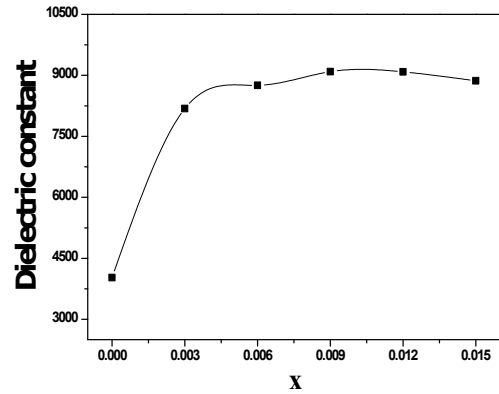


Fig. 3. Dielectric constant(ϵ_r) of specimens as a function of B_2O_3 addition (x axis = B_2O_3 mol).

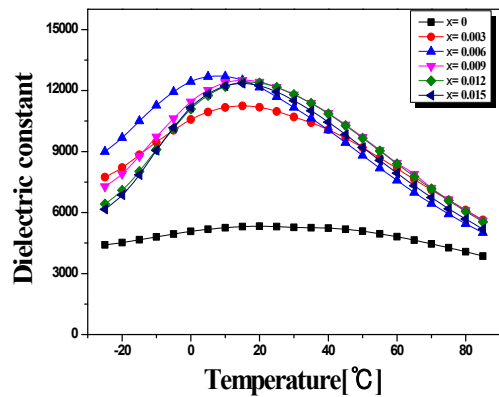


Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constant of specimens as a function of B_2O_3 addition.

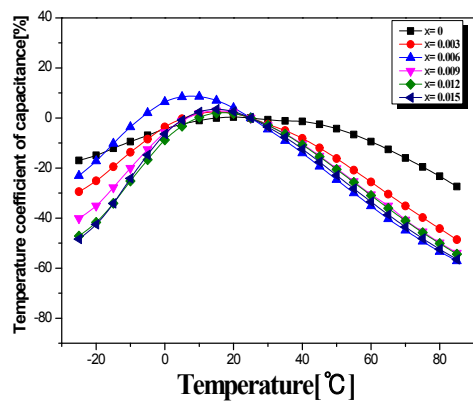


Fig. 5. Variation of temperature coefficient of capacitance with temperature for specimens as a function of B_2O_3 addition.

Table 1. TTC properties of specimens as a function of B₂O₃ addition.

x	TCC Max	TCC Min
0.000	0	-27
0.003	2	-48
0.006	8	-57
0.009	2	-53
0.012	1	-54
0.015	3	-56

형성하여 그레인 성장을 유도하여 유전상수가 증가하였다. 그 이유는 그레인이 성장되면 저유전율층인 그레인 바운더리(grain boundary) 영역이 감소하고, 고유전율층인 그레인 영역이 많아지기 때문이다.

그림 4는 B₂O₃ 첨가량에 따른 1,180°C에서 소성된 시편의 유전상수 온도 의존성을 -25°C~85°C까지 범위에서 1 kHz의 주파수로 측정하여 나타낸 것이다. B₂O₃의 첨가량에 따라 큐리온도(Tc)는 미소하세 감소하며, 모든 시편에서 10~20°C의 상온 부근에서 존재하는 것으로 사료된다. 첨가량이 증가함에 따라 유전상수는 증가하다 미소하게 감소하는 특성을 보였다. 이러한 이유는 그림 3에서 나타낸 것같이 사료된다.

그림 5는 B₂O₃ 첨가량에 따른 시편의 온도 안정성을 평가하기 위해 1,180°C에서 소성된 시편의 유전상수 온도 의존성을 -25°C~85°C까지 범위에서 측정한 후 다음의 식 (1)을 이용하여 TCC 특성을 구하여 나타낸 것이다.

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

온도-커패시턴스 변화 TCC가 EIA의 Y5U 온도 특성 범위 +22~-56%를 만족해야 한다. 이는 큐리온도를 상온 부근으로 이동시키면서 상온에서의 유전율을 증가시키며, TCC 특성을 제어하여 구현할 수 있다. 측정 결과로부터 온도 변화에 따른 커패시턴스 변화율은 x=0.006 첨가된 시편에서만 -56%를 넘어갔으며 나머지 시편들에서는 +3~-56% 사이로 측정되었고, 이는 EIA 규격에 만족하고 있는 것으로 사료된다.

표 1은 B₂O₃ 첨가량에 따른 TCC 특성을 표로 정리한 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 온도-커패시턴스 변화(TCC)를 작게 하

여 온도 특성이 우수하면서 동시에 고유전 상수를 갖고 1,200°C 미만 저온에서 소결되는 세라믹 콘덴서 조성을 개발하고자 (Ba_{0.86}Ca_{0.14})(Ti_{0.85}Zr_{0.12}Sn_{0.03})O₃+Sintering aids(Bi₂O₃+MnO₂+CuO) 조성에 B₂O₃의 첨가량 변화에 따른 상구조, 미세구조와 유전 특성에 미치는 영향에 대하여 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 모든 시편은 전형적인 Perovskite 구조를 나타내고 있으며, 이차상이 관찰되었다. 이차상은 B₂O₃로 사료되며, 첨가량에 따라 정방정계(tetragonal)상에서 x=0.015일 때 입방정계(cubic)상을 나타내었다.
2. B₂O₃ 첨가량에 따라 시편의 미세구조는 x=0.012까지 그레인이 성장하였으며, 그 이상 첨가 시에는 감소하였다.
3. 온도 변화에 따른 커패시턴스 변화율(TCC)은 x=0.006을 제외한 모든 시편에서 +3~-56%로 측정되었으며, EIA 규격에 만족하고 있다.

REFERENCES

- [1] S. H. Shin, J. D. Han, and J. H. Yoo, *Mater. Lett.*, **154**, 120 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.121>]
- [2] S. H. Shin, J. H. Yoo, and S. D. Lee, *Ferroelectr. Lett. Section*, **41**, 1 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/07315171.2014.908678>]
- [3] S. M. Rhim, S. M. Hong, H. J. Bak, and O. K. Kim, *J. Korean Ceram. Soc., Lett.*, **36**, 767 (1999).
- [4] D. K. Yim, J. R. Kim, D. W. Kim, K. S. Hong, *J. Eur. Ceram. Soc. Lett.*, **27**, 3053 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.11.029>]
- [5] J. G. Fisher, D. G. Lee, H. H. Oh, H. N. Kim, D. Nguyen, J. H. Kim, J. S. Lee and H. Y. Lee, *J. Korean Ceram. Soc. Lett.*, **50**, 157 (2013).
- [6] Q. Zeng, W. Li, J. L. Shi, J. K. Guo, H. Chen, M. L. Liu, *J. Eur. Ceram. Soc., Lett.*, **27**, 261 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.174>]
- [7] B. J. Kim, M. H. Kim, S. Nahm, H. T. Kim, J. H. Kim, J. H. Paik, H. Ryu, H. J. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc., Lett.*, **27**, 1065 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.060>]
- [8] S. H. Shin, J. H. Yoo, and D. C. Shin, *Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **27**, 797 (2014).
- [9] G. M. Lee, J. H. Yoo, and J. Y. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **28**, 690 (2015).