

BaTiO₃ 유전자기에 대하여

박 순 자

서울대학교 요업공학과
(1975년 3월 15일 접수)

On the BaTiO₃ Dielectric Ceramics

Soon-Za Park

Department of Ceramic Engineering, Seoul National University

(Received Mar. 15, 1975)

ABSTRACT

Bodies whose compositions are in the ternary system BaCO₃-TiO₂-SnO₂ containing from 5 to 90 mol % stannic oxide were prepared to improve the thermal characteristics of barium titanate dielectrics.

Bodies having dielectric constant (K) of 2100 at 1 KHz, low negative temperature coefficients of 1500 ppm up to about 90°C, Curie Temperature of 20°C, and dissipation factor of 0.2-0.4% were obtained with addition of 15 mole% stannic oxide.

1. 서 론

1942년경 일본, 미국, 소련에서 거의 때를 같이하여 TiO₂ 계 자기에 관한 연구에서 개발된 BaTiO₃ 자기¹⁾는 유전율이 상온에서 약 1,500, 120°C 부근의 Curie point, T_c에서는 6,000~10,000 까지 달하게 된다. JIS 규격 (JIS-C-6423, 6422)에 의하면 고 유전율 자기 콘덴서로 사용되는 재료는 YY와 YZ로 분류되고 있는데, YY는 거의 순수한 BaTiO₃ 자기의 특성을 이용한 것으로 실온부근의 유전율의 온도변화는 극히 적으나 이용할 수 있는 유전율의 값이 1,500 정도이다. YZ는 T_c를 상온까지 저하시키고, 상온부근의 유전율의 온도특성을 평탄하게 하였으며, 이용할 수 있는 유전율의 값은 3,000~7,000이다.

본 연구에서는 YZ에 속하는 고 유전체를 일반적인 자기제조방법으로 제조하여 BaTiO₃ 자기의 온도의 특성을 개량하고자 하였다.

BaTiO₃의 온도특성을 개량하는 방법으로 BaTiO₃의 Ba²⁺, 혹은 Ti⁴⁺ 이온을 다른 금속이온으로 일부 치환

하는 것²⁾, 다시 말하여 BaTiO₃와 이의 유사화합물을 고용체로 만드는 연구가 특히 유효하다고 생각되고 있다.

이들 자기의 일반적인 경향으로 유전율을 크게 하던 온도특성이 나빠지고, 온도특성을 개선하던 유전율이 저하되는 이율상반되는 현상이 나타나는데 최근의 연구 동향으로 상기한 유전체로서의 두 요구조건을 양립시키기 위하여 동일 자기내에 2상 혹은 그 이상의 특성이 다른 상을 공존시키는 연구가 행해지고 있다.

본 연구에서도 이와 같은 연구동향에 따라 BaTiO₃ 상이외의 상을 자기내에 생성시키고자 SnO₂을 첨가하여 자기를 제조하고 이들 자기의 유전율, 유전체손실 및 이들의 온도특성에 대하여 실험하고 이 전기적특성과 자기의 광물구조에 관하여 검토하였다.

2. 실험 및 결과

2.1. 원료 및 소지조합

본 시험에 사용한 TiO₂와 SnO₂는 일본 Wako(和光)제, BaCO₃는 서독 E. Merck 제의 C.P. 급 시약이며

Table 1. Batch composition of the specimens. (mol %)

	BaCO ₃	TiO ₂	BaTiO ₃	SnO ₂
A	100	100	—	—
B	—	—	100	—
C	95	95	—	5
D	85	85	—	15
E	70	70	—	30
F	40	40	—	60
G	10	10	—	90

비교하기 위하여 일본 Kyoritsu(共立)제의 하소(假燒)된 BaTiO₃도 사용하였다.

표 1과 같은 소지 조합물을 경질 porcelain ball mill에서 10시간 습식으로 혼합, 분쇄한 다음 건조시켰다.

2.2. 성형 및 소성

성형시의 binder로서 5% PVA-용액을 소지 증량에 대하여 5% 가하였다.

시편은 직경 2.0cm, 두께 0.25cm 가 되도록 pellet press로 1700kg/cm²의 압력으로 성형하였다.

이들 성형물을 실험실용 Siliconit 로에 넣어 백금판 위에서 180°C/hr의 상승율로 가열하고 각기 최고온도에서 30분씩 유지시킨 후 같은 하강률로 냉각시켰다.

2.3. 유전체의 특성측정

2.3.1. 물리적 성질

물리적 성질은 일반자기의 시험방법⁹⁾에 따라 측정하였으며 표 2와 같다.

2.3.2. 전기적 특성

소성시편의 전기적 성질을 측정하기 위하여 원판형 시편의 상면에 전극을 부착시켰다. 전극을 부착기 위하여 시편 양면에 도전도료(du Pont Thick Film Conductor Composition 8151)을 도부하고 800°C에서 소성한 후 soldering하여 단자를 부착했다.

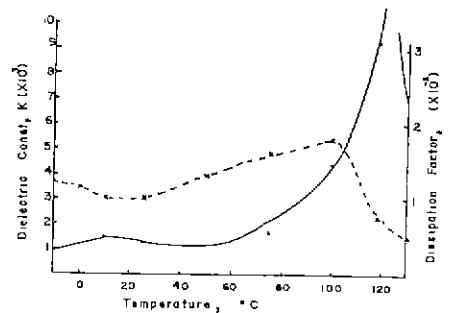
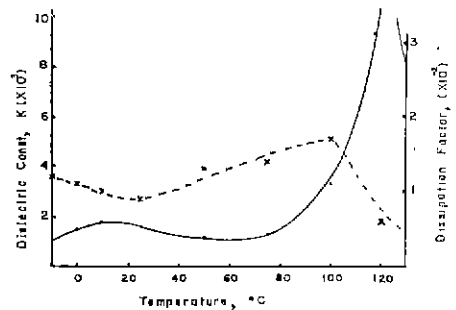
또 공기중의 습도의 영향을 고려하여 melamin 수지로 방습처리한 후 전기적 측정을 행하였다. 정전용량과 dissipation factor를 1 kHz에서 impedance bridge (GR Type 1, 650-A)로 측정하였으며 온도특성을 측정하기 위하여 온도조절이 ±0.1%로 되는 Temperature Humidity Test Chamber, Conrad-Missimer Model FD 4-100×350 (Conrad-Missimer G. & W. Co.)에 넣어 온도를 변화시켰다.

각 시편의 유전율과 dissipation factor의 온도특성은 Fig. 1~6과 같이 온도계수는 표 3과 같으며 모든 전기적 성질을 종합하여 표 4에 수록하였다. 시편 G

Table 2. Physical properties of BaTiO₃-SnO₂ ceramics.

	Max. firing temp. (°C)	Color	Shrinkage (%)	Wat. abs. (%)
A	1,400	light brown	26.5	0.01
B	1,300	"	11.5	0.0
C	1,330	"	25.0	0.01
D	1,350	yellowish light brown	24.0	0.01
E	1,350	"	23.5	0.02
F	1,400	"	23.5	0.2
G	1,400*	"	16.5	5.32

*: Maturing temperature of the specimen: above 1,400°C.

**Fig. 1.** Temperature dependence of dielectric constant and dissipation factor of specimen A.**Fig. 2.** Temperature dependence of dielectric constant and dissipation factor of specimen B.

는 소결이 완전히 못하여 porous 하였으므로 전기적 측정에서 탈락되었다.

2.3.3. 광물조성

각 소성물의 광물조성을 구명하기 위하여 X-선 회절분석을 행하였으며 그중 몇개의 회절도를 Fig. 7에

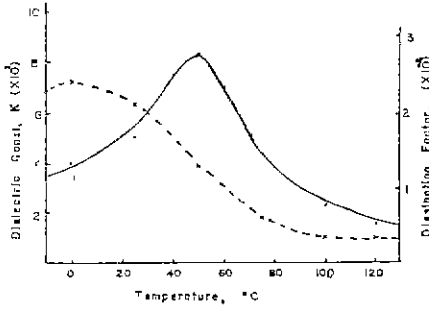


Fig. 3. Temperature dependence of dielectric constant and dissipation factor of specimen C.

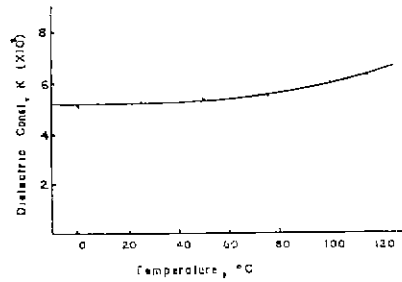


Fig. 6. Temperature dependence of dielectric constant of specimen F.

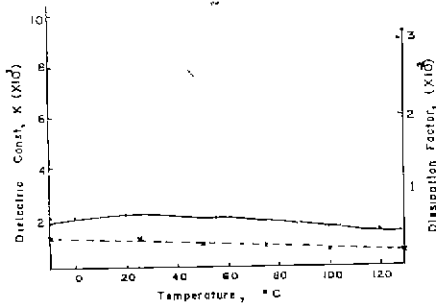


Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constant and dissipation factor of specimen D.

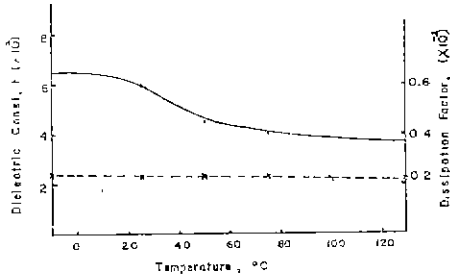


Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant and dissipation factor of specimen E.

표시하였다.

시료 A와 B에서는 d-value 1,642, 2,01, 2,315, 2,84, 4,00의 BaTiO₃의 주 peak가 잘 나타나 있고 시료 C에서는 이들의 intensity가 좀 약화되어 있다. 반면 시료 E, G로 갈수록 SnO₂의 peak intensity가(d-value 1,497, 1,675, 1,759, 2,368, 2,637, 3,351) 증가하고 있다.

Table 3. Temperature coefficient of dielectric constant.

Specimen	T. C. (ppm)	Temp. range (°C)
A	23,000	-10~90
B	8,200	"
C	21,800	-10~50
D	-1,500	-10~90
E	-4,000	"
F	1,200	"

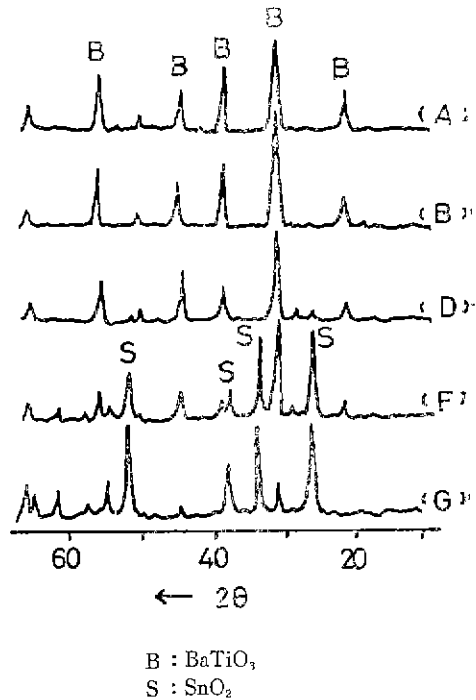


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of specimens.

Table 4. Electrical properties of specimens.

Sp.	T _c (°C)	Dielectric const.		Dissipation factor	
		T _c	25°C	T _c	25°C
A	120	10,100	1,400	0.005	0.008
B	120	10,200	1,600	0.006	0.0095
C	50	8,300	5,000	0.013	0.021
D	20	2,100	2,100	0.002	0.012
E	0	658	600	0.002	0.002

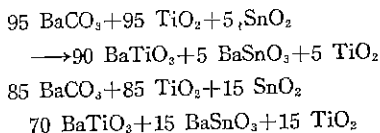
3. 고 찰

BaTiO₃의 T_c를 저하시키는 shifter로서 BaSnO₃가 알려져 있으며 또한 Ba(Ti-Sn)O₃는 고유전율의 물질로 알려져 있다.

W. W. Coffeen⁴⁾에 의하면 BaSnO₃는 1,200°C에서 소성되기 시작하며 그 완전한 소결은 1594°C 이상이라고 발표되었고 BaSnO₃ 자체의 유전율은 적으나 BaSnO₃의 결정구조가 BaTiO₃와 같은 perovskite 형이어서 BaTiO₃와 고용체를 이루리라고 생각되고 있다. 따라서 Ba의 titanate와 stannate에 관한 여러가지 연구가 많이 행하여졌으며 Smolenski⁵⁾은 BaTiO₃-BaSnO₃의 고용체가 만들어지면 Sn⁴⁺ 이온은 single domain 내에서 Ti⁴⁺ 이온과 같은 방향으로 이동함을 지적하고 있다. 또 Dungan⁶⁾은 BaTiO₃에 BaSnO₃가 약 40 mol%까지 가해짐에 따라 T_c가 직선적으로 저하하며 curie peak는 그 온도가 저하함에 따라 확대한다고 보고하고 있다.

이들의 연구는 BaTiO₃ 분말과 반응성이 높은 hydrated barium stannate^{7),8)}를 원료로 사용하고 있으나 본 연구에서는 혼한 요입체제로 쓰이는 BaCO₃, TiO₂ 및 SnO₂를 사용하여 직접 동일자기내에 BaTiO₃와 BaSnO₃를 공존시키도록 시도하였다.

Fig. 7의 X선회절도로서는 Ba(Ti-Sn)O₃ 고용체의 identification은 곤란하나 fig. 2~6의 T_c의 저하로 보아서 Okasaki⁹⁾가 가정할 반응을 예상할 수 있다. 즉 시편 C, D의 경우



단일 상기 반응이 생겼다고 가정하면 Fig. 7의 D의 경우 TiO₂의 peak가 나타날 가능성이 있으나 이 회절도에서 TiO₂의 peak를 전혀 볼 수 없음을 추측컨대 TiO₂가 유리상으로 되지 않았나 예상된다. 또 pattern

의 B와 D를 비교하면 BaTiO₃의 peak intensity에 차가 있는 사실이 상기 반응을 뒷받침하고 있다.

Curie 온도의 저하를 간추려 보면 표 4와 같아서 SnO₂가 30 mol% 함유된 시편 E에서는 0°C까지 내려 갔으나 그 peak가 굉장히 broad하게 퍼있음을 알 수 있다. 유전율의 온도변화율이 가장 작은 것은 시편 D의 1,500 ppm/°C이며 이의 Curie 온도는 20°C이며 이 때의 유전율이 2,100이어서 순수한 BaTiO₃의 상온에서의 유전율보다 큰 값이어서 상온에서의 T. C. 가 적은 유전체로서 이용할 수 있을 것이다.

시편 F, G에서 SnO₂의 양이 BaTiO₃ 양보다 많았던 유전율의 값이 훨씬 떨어지며 SnO₂가 들어간 시편은, 연구에서 적용한 로의 온도로서는 소결시킬 수가 없었다.

Fig. 7의 X-ray pattern으로서도 F, G에서는 SnO₂의 peak를 검출할 수 있는 것으로 미루어 보아 SnO₂가 BaTiO₃에 비해 과잉으로 들어간 시편에서는 미반응의 SnO₂가 그대로 남아 있으며 특히 시편 F, G에서는 소결도 완전하지 못하였다.

본 연구가 시도한 대로 화학적 활성이 hydrated barium stannate보다 훨씬 약한 요입에서 흔히 사용하는 산화 주석으로도 충분히 BaTiO₃-BaSnO₃ 고용체를 만들 수 있음이 확인되었으며 YZ 제로라고 할 수 있는 온도특성이 좋은 고유전체를 제조할 수 있었다. 특히 SnO₂가 15 mol% 함유된 시편 D는 -10~120°C 간의 유전율의 변화가 1,250~2,100, T_c가 20°C이며 dissipation factor도 이 온도범위에서 0.004~0.002로서 온도특성이 양호한 유전체라고 할 수 있다.

4. 결 론

- 1) BaCO₃, TiO₂, SnO₂로서 BaTiO₃-BaSnO₃ 고용체의 고유전체를 제조하였다.
- 2) BaTiO₃에 BaSnO₃가 포함됨에 따라 Curie 온도가 저하하며 유전율과 dissipation factor의 온도특성이 달라졌다.
- 3) SnO₂가 15 mol% 함유된 소성시편은 상온에서의 유전율이 2,100, -10~90°C 간의 T. C. 는 1,500 ppm, Curie 온도도 20°C로서 curie peak가 대단히 평탄하고 dissipation factor도 0.002~0.004인 YZ 재료에 속하는 것이라고 할 수 있다.

인 용 문 헌

- 1) Eugene Wainer, "High Dielectric Material," U. S. Pat. 2,452,532, October 26, 1948: *Ceram.*

- Abstr.*, 1949, April, p. 110a.
- 2) R. Roy. "Multiple Ion Substitution in the Perovskite Lattice," *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 581 (1954).
 - 3) 日本窯業協會, "窯業工學 Hand book" p. 1102 1971年, 技報堂.
 - 4) W. W. Coffeen, "Ceramic and Dielectric Properties of the Stannates" *J. Am. Ceram. Soc.*, **36** (7), 207 (1953).
 - 5) G. A. Smolenskii, M. A. Karamyshev, & K. I. Rozacher, "Seignettelectric Properties of Some Solid Solution," *Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **79**, 53 (1951).
 - 6) R. H. Dungan, D. F. Kane & L. R. Bickford, Jr. "Lattice Constants and Dielectric Properties of Barium Titanate-Barium Stannate—Strontium Titanate Bodies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **35** (12), 318 (1952).
 - 7) W. W. Coffeen, "Dielectric Bodies in the Quaternary System BaTiO₃-BaSnO₃-CaSnO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **36** (7), 215 (1953).
 - 8) W. W. Coffeen, "Dielectric Bodies in Metal Stannate-Barium Titanate Binary Systems." *J. Am. Ceram. Soc.*, **37** (10), 480 (1954).
 - 9) K. Okazaki, "Microstructure and Dielectric Properties of high Permittivity Ceramics." *J. Ceram. Assoc. Japan*, **73**, 3-1, 60 (1965).