

하소공정과 ZrO₂ 첨가량이 BaTiO₃의 전기적 특성에 미치는 영향

차진이 · 박재관 · 오태성 · 김윤호

한국과학기술연구원 정밀요업연구소

(1991년 9월 7일 접수)

Effects of Calcination Process and ZrO₂ Addition on the Electrical Properties of BaTiO₃ Ceramics

Jin-Yee Cha, Jae-Gwan Park, Tae-Sung Oh and Yoon-Ho Kim

Fine Ceramics Lab., Korea Institute of Science and Technology

(Received September 7, 1991)

요 약

[(Ba_{0.82}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_m(Ti_{1-x}Zr_x)O₂ 유전체에서 하소공정이 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하고, ZrO₂ 첨가량에 따른 유전특성을 분석하였다. A/B-site 이온비 m을 변화시 하소조건에 따라 소결특성과 환원분위기 소결 후의 비저항 특성이 크게 변하였다. A/B-site 이온비 m=1.01 조성에서 일회 하소한 시편의 상온에서의 비저항은 환원분위기 소성 후에도 공기 중 소결시의 비저항값인 10¹² Ω·cm를 유지하였으나 이회 하소한 시편의 경우 10⁹ Ω·cm로 저하되었다. Ca 첨가 BaTiO₃의 환원분위기 소성시 내환원성은 Ca이 Ti-site를 치환하여 형성되는 Ca_{11''}이 acceptor로 작용함으로써 이루어지며, 내환원성을 유지하기 위한 B-site Ca의 임계 치환량은 0.005 mol 정도이었다. ZrO₂ 첨가량이 증가할수록 diffuse phase transition 특성이 강화되어 큐리 피크가 depress되며 큐리온도가 저온으로 이동하였다.

ABSTRACT

Effects of calcination process and ZrO₂ addition on the electrical properties of [(Ba_{0.82}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_m(Ti_{1-x}Zr_x)O₂ ceramics have been investigated. With the variation of A/B-site ratio m of the dielectric formulations, sintering behavior and the resistivity after sintering in a reducing atmosphere have been affected by the calcination process. When the dielectric formulations of m=1.01 were sintered in a reducing atmosphere, the room-temperature resistivity of 10⁹ Ω·cm was obtained for samples processed with two-step calcination, which was much lower than 10¹² Ω·cm of samples calcined once. It was confirmed that high resistivity of Ca-doped BaTiO₃ ceramics, after sintering in a reducing atmosphere, is maintained by acceptor-like behavior of Ca_{11''} which is formed by Ca substitution to Ti-site. It was also found out that the critical amount of B-site Ca substitution for reduction inhibition of BaTiO₃ is around 0.005 mol. With the increasing amount of ZrO₂ addition to dielectric formulations, Curie peak was depressed and Curie temperature was lowered due to the enhanced diffuse phase transition.

1. 서 론

적층 세라믹 캐패시터는 크기의 소형화와 단위 면적당 큰 정전용량의 특성상 전자회로에 고밀도 실장이 가능하며, 또한 칩 형태로 제작이 되어 표면실장법(surface mounting technology)에 의해 고속실장이 가능하기 때문에 그 수요가 급격히 증가하고 있다^{1,2)}.

최근 적층 세라믹 캐패시터의 제조원가 절감을 위해 Ni 등의 비금속(base metal) 내부전극을 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되어³⁻⁸⁾, 환원분위기 소성시에도 절연저항의 내환원성이 유지되는 유전체로 BaTiO₃ 세라믹스에 2가 이온 대 4가 이온의 비인 A/B-site 이온비가 1 이상이 되도록 A-site에 Ca를 첨가하고 큐리온도의 조절을 위하여 B-site에 Zr을 첨가한 유전체 조성이 개

발되었다^{5,7,8}. 이와 같이 첨가 성분에 의해 특성을 제어하는 전자 세라믹스에 있어서 특성의 균일성과 재현성을 얻기 위해 소결전 조성의 균일한 혼합이 매우 중요하며, 하소공정을 이회 반복함으로써 조성의 균일성을 얻을 수 있다고 보고되었다^{9,10}.

Ni 내부전극과 동시소성이 가능한 내환원성 유전체로 $[(Ba_{0.82}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_m(Ti_{1-x}Zr_x)O_2$ 의 유전특성 연구 중 A/B-site 이온비 m 을 변화시 하소조건에 따라 소결특성과 환원분위기 소결 후의 비저항 특성이 크게 변하는 것을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 $[(Ba_{0.82}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_m(Ti_{1-x}Zr_x)O_2$ 의 조성식을 기초로 $0.1 \leq x \leq 0.18$ 범위의 조성에서 하소공정이 비저항 특성에 미치는 영향을 분석하여 Ca 첨가 $BaTiO_3$ 의 내환원성 기구로 Ca의 Ti-site 치환을 확인하였으며, 또한 ZrO_2 첨가량의 변화가 유전특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

순도 99% 이상의 $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$, TiO_2 및 ZrO_2 시약급 원료분말을 $[(Ba_{0.82}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_m(Ti_{1-x}Zr_x)O_2$ 조성 중 $0.98 \leq m \leq 1.02$, $x=0.1, 0.15, 0.18$ 에 맞게 칭량 후 플라스틱 jar에 분산매인 증류수 및 지르코니아 볼과 함께 넣어 12시간 혼합한 후 건조하였다. 건조된 분말을 $3^\circ C/min$ 의 승온속도로 $1050^\circ C$ 에서 $1200^\circ C$ 까지의 온도에서 2시간 하소한 후, 플라스틱 jar에 증류수 및 지르코니아 볼과 함께 넣어 24시간 분쇄한 후 건조하였다. $1050^\circ C$ 에서 하소하여 24시간 분쇄한 분말의 일부를 $1100^\circ C$ 에서 2시간 재하소하고 같은 조건으로 다시 24시간 분쇄하였다. 건조된 분말에 PVA 수용액을 소량 가하여 원통형 금형에서 $1500 kg/cm^2$ 의 압력으로 일축가압 성형하여 직경 1 cm, 두께 약 1 mm인 단관형 시편을 제조하였다. 소성은 공기 중 또는 환원분위기에서 $5^\circ C/min$ 의 승온속도로 $1400^\circ C$ 에서 2시간 행하였다. 환원분위기 소성시 로내의 산소분압은 CO 와 CO_2 가스를 혼합하여 조절하였으며 산소분압은 ZrO_2 산소센서를 이용하여 측정하였다. 소결 후 공기 중에서의 외부 온전극 소부가 환원분위기 소성한 시편의 절연저항에 미치는 영향을 배제하기 위하여, 연마한 시편의 양면에 Au를 스퍼터링하여 외부전극을 형성하였다.

시편의 유전특성은 Temperature Test Chamber[Heraeus VMT 04.16]를 사용하여 온도를 변화시키면서 LCR Meter[Hewlett Packard 4262A]로 1 kHz에서 측정하였으며 절연저항은 High Resistance Meter[Hewlett

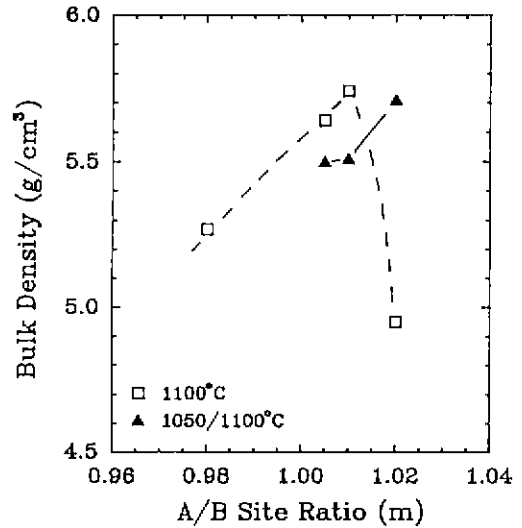


Fig. 1. Bulk density of $[(Ba_{0.82}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_m(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O_2$ ceramics, sintered at $1400^\circ C$ for 2 hr in air, as a function of A/B-site ratio m (Calcination was processed at $1100^\circ C$ or $1050/1100^\circ C$).

Packard 4329A)를 이용하여 100 V dc하에서 측정하였다. 소결시편의 미세구조는 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 하소조건에 따른 이차상의 생성은 하소 분말과 소결시편을 분쇄한 분말에 대한 X선 회절분석을 사용하여 조사하였다

3. 결과 및 고찰

3.1. A/B-site 이온비에 따른 소결 특성

Fig. 1에 $[(Ba_{0.82}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_m(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O_2$ 유전체를 공기 중 소결시 A/B-site 이온비 m 에 따른 소결밀도를 나타내었다. $1100^\circ C$ 에서 일회 하소의 경우 A/B-site 이온비 m 이 증가할수록 소결밀도가 증가하였으나, $m=1.02$ 조성에서는 소결밀도가 $4.95 g/cm^3$ 으로 치밀한 소결이 이루어지지 않았다. 이와 같은 A/B-site 이온비 m 에 따른 소결밀도의 변화는 $1050^\circ C$, $1100^\circ C$ 또는 $1200^\circ C$ 의 각 온도에서 일회 하소시 하소온도에 무관하였다. $m=1.02$ 조성을 $1050^\circ C$ 와 $1100^\circ C$ 의 온도에서 이회 하소함으로써 $1.0 \leq m \leq 1.01$ 조성에서 일회 하소에 의해 얻었던 $5.5 g/cm^3$ 이상의 소결밀도를 얻을 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 내환원성 유전체로 알려져 있으며^{7,8}, 또한 소결능이 하소공정에 의하여 크게 영향을 받지 않는 $m=1.01$ 조성에서 하소공정이 유전체의 전기적 특성에 미치는

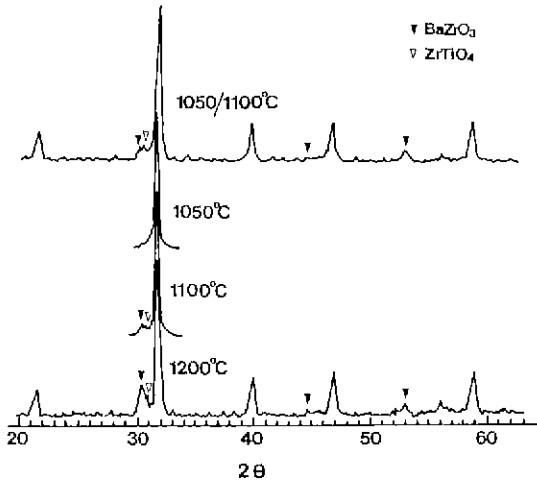


Fig. 2. XRD patterns of [(Ba_{0.82}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_{1.01}(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O₂ powder calcined at 1050°C, 1100°C, 1200°C, or 1050/1100°C.

영향을 분석하였다.

3.2. 하소조건에 따른 이차상 분석

A/B-site 이온비 m이 1.01인 [(Ba_{0.82}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_{1.01}(Ti_{1-x}Zr_x)O₂ 조성의 하소분말의 평균입경은 1050°C, 1100°C 및 1200°C의 각 온도에서 일회 하소의 경우 0.8 μm이었으나, 1050°C와 1100°C에서 이회 하소시 분쇄시간의 증가에 의해 0.4 μm로 감소하였다.

Fig. 2의 XRD 분석에서와 같이 하소분말은 거의 페로브스카이트 구조로 이루어져 있으며 이차상으로 미량의 ZrTiO₄와 BaZrO₃를 함유하고 있었다. 이차상의 양은 하소온도가 높아질수록 또한 ZrO₂ 첨가량이 증가함에 따라 증가하였으며, 1050°C와 1100°C에서 이회 하소한 시편이 1200°C 이외의 온도에서 일회 하소한 시편들보다 많은 양의 이차상을 함유하고 있었다. 그러나, Fig. 3과 같이 소결 후에는 이차상 피크가 전부 없어져서 소결시 하소조건에 관계없이 완전한 반응이 일어남을 알 수 있었다.

B-site에 Zr이 0.1 mol 이상 치환된 [(Ba_{0.82}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_{1.01}(Ti_{1-x}Zr_x)O₂ 유전체 조성의 소결 후 결정구조는, (200)과 (002) 피크가 분리되지 않는 Fig. 3의 XRD 결과에서 보듯이, grain 내부에서의 ZrO₂의 불균일한 분포에 의해 형성되는 core-shell 구조에 의한 내부응력^{11, 21)}으로 pseudocubic phase를 나타내었다.

3.3. 하소조건에 따른 비저항 특성

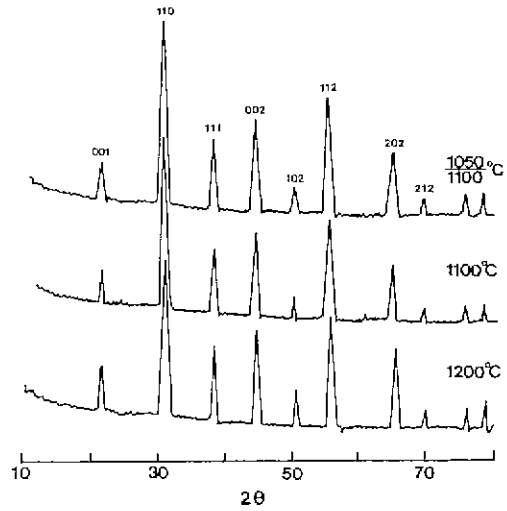


Fig. 3. XRD patterns of [(Ba_{0.82}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_{1.01}(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O₂ ceramics sintered at 1400°C for 2 hr in air. (Calcination was processed at 1100°C, 1200°C, or 1050/1100°C).

Table 1. Room-temperature resistivity of [(Ba_{0.82}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_{1.01}(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O₂ ceramics sintered at 1400°C for 2 hr at various sintering atmospheres (Ω·cm)

calcination temperature (°C) P(O ₂) (MPa)	1050	1100	1200	1050/1100
air	4.2 × 10 ¹²	7.2 × 10 ¹²	7.4 × 10 ¹²	3.4 × 10 ¹²
2 × 10 ⁻⁹	3.8 × 10 ¹²	1.5 × 10 ¹²	3.8 × 10 ¹²	3.8 × 10 ¹⁰
3 × 10 ⁻¹⁰	2.3 × 10 ¹²	6.7 × 10 ¹¹	3.4 × 10 ¹²	1.7 × 10 ⁹

[(Ba_{0.82}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_{1.01}(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O₂ 조성의 시편을 공기 및 환원분위기에서 소결한 후 100 V dc하에서 측정된 비저항을 Table 1에 실었다. 공기 중 소결시 하소조건에 관계없이 10¹² Ω·cm 정도의 비저항을 나타내었으며, 산소분압 2 × 10⁻⁹ MPa 및 3 × 10⁻¹⁰ MPa의 환원 분위기 소성시 일회 하소한 시편의 경우에는 이와 같은 비저항이 유지되었다. 그러나 1050°C와 1100°C에서 이회 하소한 시편에서는 절연저항이 10⁹ Ω·cm로 떨어졌으며 시편의 색도 검은 색으로 변하였다. 이와 같은 환원분위기 소성시 하소조건에 따른 비저항의 변화는 유전체 조성내 0.1 ≤ x ≤ 0.18 범위의 ZrO₂ 첨가량의 변화에 무관하게 일정하였다.

Ni 등의 비금속을 내부전극으로 사용하는 적층 세라믹 캐패시터에서는 환원분위기 소성시 유전체의 비저항의

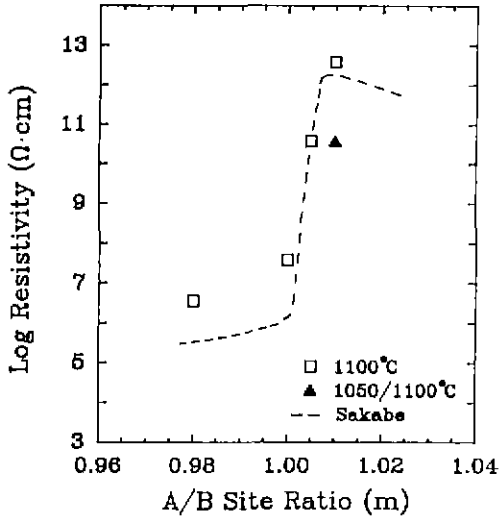


Fig. 4. Resistivity of $[(Ba_{0.82}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_m(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O_2$ ceramics, sintered at $1400^\circ C$ for 2 hr in a reducing atmosphere of $P(O_2)=2 \times 10^{-9}$ MPa, as a function of A/B-site ratio m (Calcination was processed at $1100^\circ C$, or $1050/1100^\circ C$). Sakabe's data^{5,7)} was obtained for $[(Ba_{0.85}Ca_{0.15})O]_mTiO_2$ formulations sintered at $P(O_2)=2 \times 10^{-12}$ MPa.

저하를 방지하기 위하여 유전체 조성에 Ca를 첨가한다^{3-8,13)}. 즉 Ca이 $BaTiO_3$ 의 Ti-site를 치환함으로써 형성되는 Ca_T 가 acceptor로 작용하여 환원분위기 소결시에 발생하는 격자내 산소 vacancy에 의한 unlocalized 된 전자를 trap함으로써 비저항의 내환원성이 얻어진다^{5,6,8,13)}. 따라서 Table 1의 결과는 이회 하소한 시편의 경우 환원분위기 소결시 유전체가 일부 환원되었음을 나타내며 B-site Ca 치환량이 이회 하소한 경우보다 줄었음을 의미한다. 그러나 Fig. 3의 XRD 결과에서와 같이 소결 후 하소조건에 무관하게 이차상의 생성없이 페로브스카이트로의 완전한 반응이 일어나, 환원분위기 소결시 하소조건에 따른 비저항의 변화가 이차상과는 무관하다고 판단하였다.

$BaTiO_3$ 의 A-site에 Ca를 첨가한 유전체 조성에서 환원분위기 소결시 Fig. 4와 같이 $1.0 \leq m \leq 1.01$ 의 범위에서 비저항이 급격하게 변화한다^{5,7)}. 따라서 하소조건에 의한 A/B-site 이온비 m 의 미세 변화가 환원분위기 소결시 비저항의 변화를 일으켰다고 분석하였다. 플라스틱 jar에서 지르코니아 불을 사용하는 유전체 제조과정 중 지르코니아 불은 미량이나마 마모가 되어 유전체 조성내로 혼입되며 그 양은 유전체 조할 batch의 크기에 따라 변한다는 보고¹⁴⁾와 같이, 유전체 분말 하소

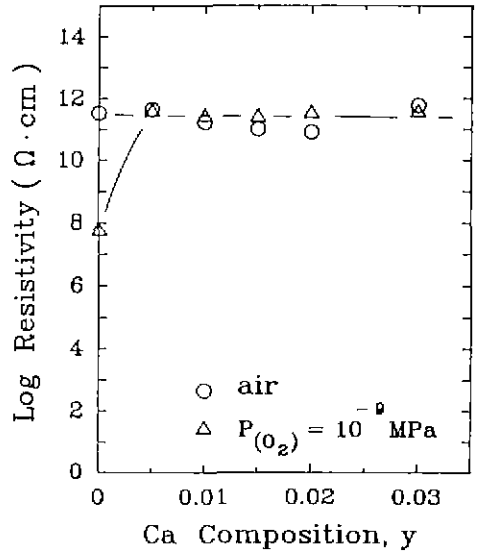


Fig. 5. Resistivity of $Ba_{0.92}Sr_{0.08}Ti_{1-y}Ca_yO_{3-x}$ ceramics, sintered at $1400^\circ C$ for 2 hr in air and a reducing atmosphere of $P(O_2)=10^{-9}$ MPa, as a function of Ca composition y

후 24시간 분쇄하여 습식 화학분석 결과 유전체로 혼입된 ZrO_2 의 양은 0.23 wt%이었다. 따라서 이회 하소한 시편은 그 제조공정상 분쇄시간이 48시간으로 되어 이회 하소 시편의 24시간에 비하여 길어짐에 따라 더 많은 ZrO_2 가 유전체 조성내로 함유되어 $[(Ba_{0.82}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_{1.01}(Ti_{1-x}Zr_x)O_2$ 의 조성에서 4가 이온의 양을 증가시키는 역할을 하여 $m=1.01$ 인 A/B-site 이온비를 감소시킨다.

본 연구에서 사용된 유전체 조성인 $[(Ba_{0.82}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_{1.01}(Ti_{1-x}Zr_x)O_2$ 는 A/B-site 이온비가 1인 stoichiometry에 맞게 표시하면 $(Ba_{0.8282}Sr_{0.0808}Ca_{0.0916}) [Ti_{0.95(1-x)}Zr_{0.05x}Ca_{0.005}]O_{2.995}$ 로 되어 A-site Ca 치환량은 0.096 mol, B-site Ca 치환량은 0.005 mol이 된다. 따라서 이회 하소 시편의 경우 분쇄공정에서의 ZrO_2 유입에 의해 A/B-site 이온비 m 이 감소하여 A-site Ca 치환량은 0.096 mol보다 증가하며 B-site Ca 치환량은 0.005 mol보다 감소된다.

$BaTiO_3$ 의 B-site를 Ca로 치환한 $Ba_{0.92}Sr_{0.08}Ti_{1-y}Ca_yO_{3-x}$ 세라믹스를 공기 및 환원분위기 중에서 소결 후 Ca 첨가량에 따른 비저항을 측정할 Fig. 5에서와 같이, B-site에 Ca이 0.005 mol 이상 치환시에는 환원분위기 소결 후에도 공기 중 소결시 얻은 $10^{11} \Omega \cdot cm$ 이상의 높은 비저항이 유지되었다. $Ba_{0.92}Sr_{0.08}Ti_{1-y}Ca_yO_{3-x}$ 세라믹스에서 0.02 mol 이내의 Ca 첨가량 증가에 따라 c축의 격자상수는 직선적으로 감소하고 a축은 증가하며 정방성 c/a가 직

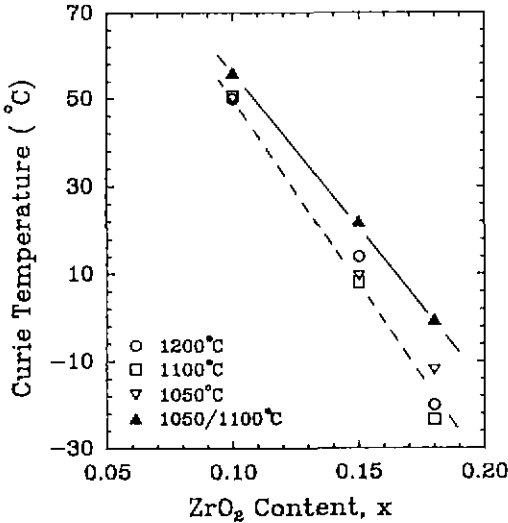


Fig. 6. The variation of Curie temperature of $[(Ba_{0.82}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_{1.01}(Ti_{1-x}Zr_x)O_2$ ceramics, sintered at 1400°C for 2 hr in air, as a function of ZrO₂ content x (Calcination was processed at 1050°C, 1100°C, 1200°C, or 1050/1100°C).

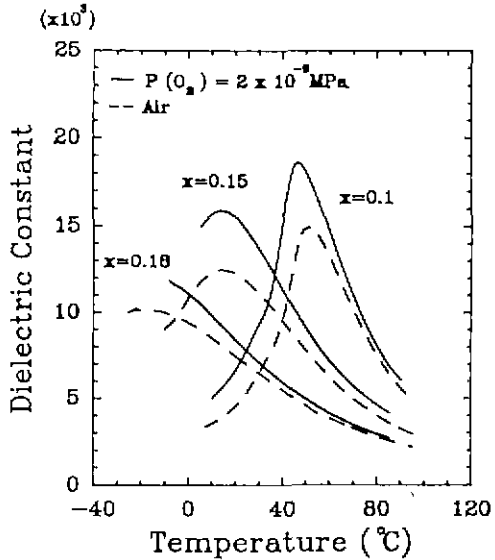


Fig. 7. Temperature dependence of dielectric constant of $[(Ba_{0.82}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_{1.01}(Ti_{1-x}Zr_x)O_2$ ceramics sintered at 1400°C for 2 hr in air and a reducing atmosphere of $P(O_2)=2 \times 10^{-9}$ MPa.

선적으로 감소한다¹³⁾. Ca이 BaTiO₃의 A-site를 치환시에는 c축과 a축 모두 감소하고 c/a는 거의 일정하게 유지된다¹⁵⁻¹⁷⁾. 따라서 Ba_{0.92}Sr_{0.08}Ti_{1-x}Ca_xO_{3-y} 세라믹스에서 0.02 mol 이내로 첨가될 Ca은 대부분이 stoichiometry에 맞게 B-site를 치환함을 알 수 있다¹³⁾. Table 1과 Fig. 5의 결과에서 Ca 첨가 BaTiO₃의 환원분위기 소성시 내환원성은 Ca이 Ba를 치환함으로써 격자내 산소 결합에너지를 증가시킴에 따른 고유 산소결합의 발생이 억제됨에 의한 것^{18,19)}이기 보다는 Ca이 Ti-site를 치환하여 형성되는 Caⁿ⁺가 acceptor로 작용함으로써 이루어지는 것^{5,6,8,13)}을 확인하였으며, 내환원성을 유지하기 위한 B-site Ca의 임계 치환량은 0.005 mol 부근으로 밝혀졌다. 이와 같은 B-site Ca의 임계 치환량은 환원분위기 소결시 분위기내 산소분압에 따라 변할 것으로 판단된다.

3.4. 하소조건에 따른 유전 특성

Fig. 6에 $[(Ba_{0.82}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_{1.01}(Ti_{1-x}Zr_x)O_2$ 조성물 공기 중에서 소결시 ZrO₂ 첨가량 x에 따른 각 하소조건에서의 큐리온도를 나타내었다. 1050°C, 1100°C 및 1200°C의 온도에서 일회 하소한 시편들은 하소온도에 무관하게 유사한 큐리온도를 보였으나, 1050°C와 1100°C에서 이회 하소한 시편의 경우 각 온도에서 일회 하소한 시편보다 높은 큐리온도를 나타내었다. 또한 ZrO₂의

첨가량이 증가할수록 일회 하소한 시편과의 큐리온도 차이가 증가하였다. 즉 일회 하소한 시편들은 하소온도와 무관하게 ZrO₂ 첨가 mol%당 약 9°C의 큐리온도의 감소를 보였으나, 1050°C와 1100°C에서 이회 하소한 시편은 ZrO₂ 첨가 mol%당 약 7°C의 감소를 나타내었다.

BaTiO₃ 세라믹스에서 B-site Ca 치환에 의한 큐리온도의 감소율은 Ca 첨가 mol%당 16~20°C로¹³⁾ 본 연구에서의 ZrO₂ 첨가 mol%당 9°C보다 훨씬 크다. 따라서 이회 하소한 시편에서 큐리온도가 높은 원인으로서는 하소조건에 따른 비저항 특성에서 고찰한 바와 같이 이회 하소의 경우 분쇄시간 증가에 따른 유전체 조성내 ZrO₂ 유입량 증가가 유전체 조성의 A/B-site 이온비를 감소시킴에 따라 B-site Zr 치환량은 증가하는 반면에 B-site Ca 치환량이 감소하는 것에 기인한다. $[(Ba_{0.82}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_{1.01}(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O_2$ 조성을 1200°C의 온도에서 일회 하소 후 분쇄시간을 48 hr로 증가시 하소 후 24 hr 분쇄하여 소결한 시편의 큐리온도(Fig. 6)보다 약 10°C 높은 큐리온도가 얻어졌다.

3.5. ZrO₂ 함량에 따른 유전 특성

$[(Ba_{0.82}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_{1.01}(Ti_{1-x}Zr_x)O_2$ 유전체의 ZrO₂ 함량 x를 0.1, 0.15 및 0.18로 바꾸어 주었을 때 공기 중 소결 및 산소분압 2×10^{-9} MPa의 환원분위기 소결시

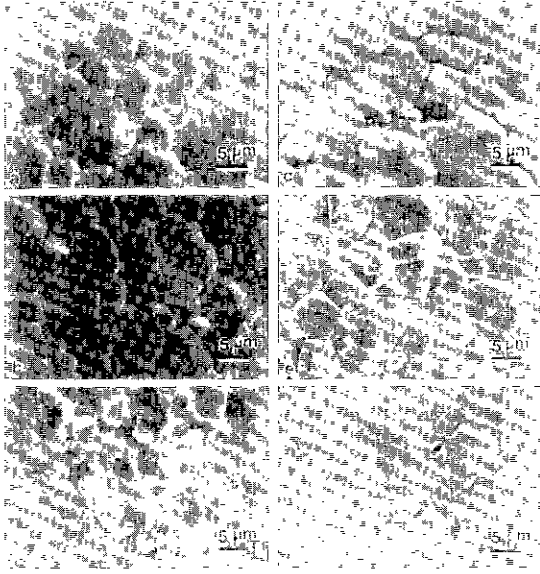


Fig. 8. SEM micrographs of as-fired surface of $[(Ba_{0.92}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_{1.01}(Ti_{1-x}Zr_x)O_2$ ceramics sintered at $1400^{\circ}C$ for 2 hr in air for a, b and c, and in a reducing atmosphere of $P(O_2)=2 \times 10^{-9}$ MPa for d, e and f ($x=0.1$ for a and d, $x=0.15$ for b and e, $x=0.18$ for c and f).

유전상수의 온도의존성을 Fig. 7에 나타내었다. 이 시편들은 소결전 $1200^{\circ}C$ 에서 일회 하소하였다. ZrO_2 첨가량이 증가할수록 큐리 피크가 depress되어 유전상수가 감소하고 큐리온도가 저온으로 이동하여 $x=0.15$ 조성의 경우 상온에서 공기 중 소결시 12,000, 환원분위기 소결시 15,000 정도의 유전상수를 나타내었다. $BaTiO_3$ 에 ZrO_2 첨가시 결정립 내부에 Zr의 불균일한 분포에 의하여 순수한 $BaTiO_3$ 인 core와 Ti이 Zr으로 치환된 shell로 구성된 core-shell 구조를 형성하며^{11,12,20}, 또한 shell 부위에서도 Zr의 chemical gradient에 의하여 각 부위의 큐리온도가 달라져 전체적으로 큐리온도가 넓은 분포를 나타내는 확산 상전이(diffuse phase transition) 특성을 갖게 되어^{12,14,21} ZrO_2 첨가량이 증가할수록 Fig. 7과 같이 큐리 피크의 broadening이 일어나며, Fig. 6와 같이 큐리온도가 저온으로 이동한다.

Fig. 8에 공기 및 산소분압 2×10^{-9} MPa의 환원분위기 소결시 ZrO_2 첨가량에 따른 표면 미세구조를 나타내었다. 미량의 NiO , Dy_2O_3 , Nb_2O_5 및 Ta_2O_5 첨가가 입성장 억제에 역할을 한다고 보고된 것과 같이^{11,22-24}, 소결분위기에 관계없이 ZrO_2 첨가량이 증가할수록 고용되지 않고 입계에 잔류하는 ZrO_2 에 의해¹¹ 입성장이 억제되었으며

grain size도 균일하여 졌다.

유전손실은 전체 조성에서 2.5% 이하였으며, ZrO_2 첨가량이 증가할수록 감소하였다.

4. 결 론

Ni 내부전극과 동시소성이 가능한 $[(Ba_{0.92}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_{1.01}(Ti_{1-x}Zr_x)O_2$ 조성의 내환원성 유전체에서 하소공정 및 ZrO_2 첨가량에 따른 전기적 특성에 관한 연구 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. $[(Ba_{0.92}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_{1.01}(Ti_{1-x}Zr_x)O_2$ 유전체의 소결 거동은 A/B-site 이온비 m 및 하소공정에 영향을 받아, $m=1.02$ 의 조성에서 $1050 \sim 1200^{\circ}C$ 의 온도에서 일회 하소시 치밀한 소결이 이루어지지 않았으나 이회 하소에 의해 $5.7 g/cm^3$ 의 밀도를 갖는 소결체를 얻을 수 있었다.

2. 환원분위기 소성시 A/B-site 이온비에 따라 비저항이 급격히 변화하는 $1.0 \leq m \leq 1.01$ 범위인 $m=1.01$ 조성의 비저항 특성은 하소공정에 따라 크게 변하였다. 일회 하소한 시편은 환원분위기 소성 후에도 공기 중 소결시의 비저항 값인 $10^{12} \Omega \cdot cm$ 를 유지하였다. 그러나 이회 하소한 시편의 경우 분쇄과정 중 ZrO_2 유입량 증가에 따른 A/B-site 이온비 m의 감소로 B-site Ca 치환량이 감소하여 비저항이 $10^9 \Omega \cdot cm$ 로 저하되었다.

3. Ca 첨가 $BaTiO_3$ 의 환원분위기 소성시 내환원성을 Ca이 Ti-site를 치환하여 형성되는 Ca_{Ti} 가 acceptor로 작용함으로써 이루어지며, $10^{-9} \sim 10^{-10}$ MPa의 산소분압을 갖는 환원분위기 소성시 내환원성을 유지하기 위한 B-site Ca의 임계 치환량은 0.005 mol 부근으로 밝혀졌다.

4. $[(Ba_{0.92}Sr_{0.08}Ca_{0.1})O]_{1.01}(Ti_{1-x}Zr_x)O_2$ 유전체에서 ZrO_2 첨가량이 증가할수록 diffuse phase transition 특성이 강화되어 큐리 피크가 depress되며 큐리온도가 저온으로 이동하여 $x=0.15$ 조성의 경우 상온에서 공기 중 소결시 12,000, 산소분압 2×10^{-9} MPa의 환원분위기 소결시 15,000 정도의 유전상수를 나타내었다. ZrO_2 첨가량이 증가할수록 입성장이 억제되고 grain size가 균일하여 졌으며, 유전손실이 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 1990년도 과학기술처 특種연구개발사업비 지원에 의하여 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. "Ceramic Materials for Electronics: Processing, Pro-

- erties and Applications," R.C. Buchanan (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York (1986).
2. "Soldering in Electronics," R.T.K. Wassink (ed.), Electrochemical Publications, Ayr (1989).
 3. I. Burn and G.H. Maher, "High Resistivity $BaTiO_3$ Ceramics Sintered in $CO-CO_2$ Atmosphere," *J. Mater Sci.*, **10**, 633-640 (1975).
 4. I. Burn, "Ceramic Disk Capacitors with Base-Metal Electrodes," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**(6), 600-604 (1978).
 5. Y. Sakabe, "Dielectric Materials for Base Metal Multilayer Ceramic Capacitors," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(9), 1338-1341 (1987).
 6. Y.H. Han, J.B. Appleby, and D.M. Smith, "Calcium as an Acceptor Impurity in $BaTiO_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(2), 96-100 (1987).
 7. Y. Sakabe, K. Minai, and K. Wakino, "High-Dielectric Constant Ceramics for Base Metal Monolithic Capacitors," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**(4), 147-150 (1981).
 8. Y. Hwang, Y.H. Kim, and S.J. Park, "The Role of Calcium as a Reduction Inhibitor in $BaTiO_3$," *J. Korean Ceram Soc.*, **27**(6), 741-746 (1990).
 9. S.B. Desu and M.M. O'Bryan, "Microwave Loss Quality of $BaZn_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(10), 546-551 (1985).
 10. A.K. Sarkar, T.O. Salyer, and B. Kumar, "Preparation of Superconductor/Polymer Composite with Resistance Transition Temperature (T_c) above 77 K," *J. Am. Ceram Soc.*, **72**(7), 1247-1248 (1989).
 11. T.R. Armstrong, L.E. Morgens, A.K. Maurice, and R.C. Buchanan, "Effects of Zirconia on Microstructure and Dielectric Properties of Barium Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(4), 605-611 (1989).
 12. H.Y. Lu, J.S. Bow, and W.H. Deng, "Core-Shell Structures in ZrO_2 -Modified $BaTiO_3$ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(12), 3562-3568 (1990).
 13. J.G. Park, T.S. Oh, and Y.H. Kim, "Effects of A-site Sr and B-site Ca Substitution on the Dielectric Properties of $BaTiO_3$ Ceramics," *J. Korean Ceram. Soc.*, **28**(9), 689-695 (1991).
 14. T.R. Armstrong and R.C. Buchanan, "Influence of Core-Shell Grains on the Internal Stress State and Permittivity Response of Zirconia-Modified Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(5), 1268-1273 (1990).
 15. R.C. DeVries and R. Roy, "Phase Equilibria in the System $BaTiO_3-CaTiO_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**(4), 142-146 (1955).
 16. M. McQuarrie and F.W. Behnke, "Structural and Dielectric Studies in the System $(Ba, Ca)(Ti, Zr)O_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**(11), 539-543 (1954).
 17. T. Mitsui and W. Westphal, "Dielectric and X-ray Studies of $Ca_xBa_{1-x}TiO_3$ and $Ca_xSr_{1-x}TiO_3$," *Phys. Rev.*, **124**(5), 1354-1359 (1961).
 18. S. Shirasaki, *Solid State Commu.*, **19**, 721 (1976).
 19. 近藤 秀信, 白崎 信一, 羽田 肇, 藤本 正之, "非化学量論組成ペロブスカイトの缺陷構造," 第27回日本セラミクス基礎討論會 (1987).
 20. "Ceramic Materials for Electronics," R.C. Buchanan (ed.), Marcel Dekker, New York (1986)
 21. D. Hennings, A. Schnell, and G. Simon, "Diffuse Ferroelectric Phase Transitions in $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(11), 539-544 (1982).
 22. Y. Enomoto and A. Yamaji, "Preparation of Uniformly Small-Grained $BaTiO_3$," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**(5), 566-570 (1981).
 23. M. Kahn, "Preparation of Small-Grained and Large-Grained Ceramics from Nb-Doped $BaTiO_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(9), 452-454 (1971).
 24. D.A. Payne and H.U. Anderson, "Inhibition of Grain Growth in Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(9) (1967).