

메카노케미컬 방식에 의한 BMN 세라믹 합성

Mechanochemical Synthesis of $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Ceramics

조정호*, 조종래*, 김강언*, 정수태*, 조상희**

(Jung Ho Cho*, Jong Rae Cho*, Kang Eun Kim*, Su Tae Chung*, Sang Hee Cho**)

Abstract

$Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ powders were synthesised from mechanochemically treated mixtures of $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, MgO and Nb_2O_5 . Perovskite BMN powder of nanosized particles was successfully synthesized by using mechanochemical methods. Density and dielectric constant of samples with mechanochemical methods showed higher values than those of conventional processing.

key words(중요용어) : mechanochemical, BMN, nanosize

1. 서 론

$Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ [BMN] 세라믹은 상유전체로서 마이크로공진자로 알려져 있다. 그러나 치밀하고 양호한 세라믹스를 얻기 위해서는 비교적 소결온도(약 $1600^\circ C$)가 높다. 소결온도가 높으면 경제적 측면에서 불리할 뿐만 아니라 고온에서 시료와 sagger와의 반응으로 인한 불순물의 혼입 우려가 있기 때문에 소결 온도를 낮추는 것이 바람직하다. 소결 온도를 낮추기 위해서는 입자의 조성이 균일하고, 입자상호간의 응집 현상이 적으며 입자의 크기가 매우 작은 분말이 요구된다¹⁾²⁾. 최근 이러한 문제점의 해결을 위해 열적

공정에 의한 산화물합성이 아닌 물리적 힘에 의한 분쇄효과로써 산화물을 합성하는 메카노케미컬 공정이 보고되어지고 있다. 최근 메카노케미컬 합성법은 금속분말 뿐 아니라 산화물 분말의 합성에 적용되고 있으며, 높은 에너지를 가지는 볼밀의 일종(주로 planetary mill)으로 건조 상태의 분말을 혼합분쇄한다. 이 방법으로 만든 분말은 입자의 응집이 적고 조성이 균일하며 입자의 크기가 매우 작으므로 파인세라믹이나 전자세라믹 분말로 적합하다.³⁾⁴⁾

본 실험에서는 분쇄효율이 높은 Planetary ball mill을 사용하여 MgO 와 Nb_2O_5 및 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 의 혼합물을 혼합 분쇄함에 따라 이들의 고체상태 반응에 의한 BMN상의 생성을 고찰했다. 또한 그들의 소결 특성 및 유전특성을 검토하고자 하였다.

2. 실험공정

$Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ [BMN] 합성에 사용된 출발원료는 MgO (99% Yakuri pure chemical)와 Nb_2O_5 (99.9%,

* : 부경대학교 공과대학 전자공학과
(608-737 부산광역시 남구 대연 3동 599-1,
Fax: 051-620-6460
E-mail : imcho08@hanmail.net)
** : 경북대학교 무기재료공학과

Junsei chemical) 및 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (98% Kanto chemical)을 사용하였다. 먼저 MgO 및 Nb_2O_5 와 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 를 화학양론적으로 측량하여 용기에 물과 함께 ZrO_2 볼로 4시간동안 혼합하였다. 그 후 H_2O 성분의 완전한 휘발을 위해 $180^\circ C$ 에서 건조과정을 거쳤다.

세라믹 소결특성 조사를 위해 다음과 같은 3가지 공정을 수행했다. 첫째 전통적 세라믹 제조공정과정이인 하소공정으로 제작된 BMN(이후 A), 둘째 메카노케미컬에 의한 기계적 분쇄효과에 의해 생성된 BMN(이후 B), 셋째 원료물질로써 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 을 사용함으로 인해 (OH)의 잔존으로 인한 소결시의 과도한 수축현상발생을 고려해, $500^\circ C$ 에서 열처리한 후 기계적분쇄를 통해 얻어진 BMN(이후 C)을 각각 제조하였다. 그림2에서와 같이 건조되어진 분말은 A시료의 경우 $1000^\circ C$ 에서 4h동안 하소되어지고 다시 24h동안 2차 분쇄 및 건조하였다. 그리고 B시료의 경우 어떠한 추가적인 열처리도 없이 오직 20h 동안 분쇄하였다. 한편 C시료의 경우 $500^\circ C$ 에서 4h동안 열처리한 후 1h동안 분쇄하였다.

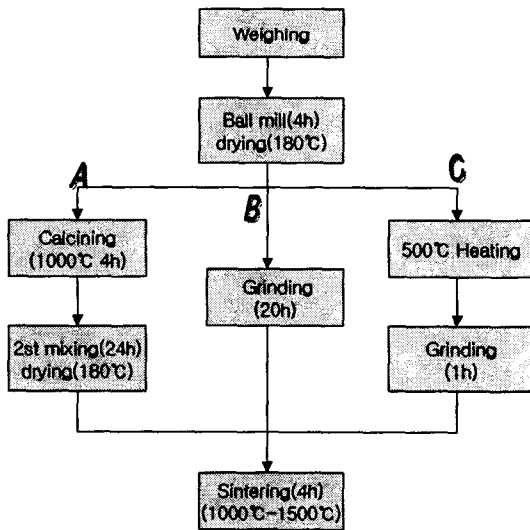


Fig. 1. Processing of BMN ceramics

메카노케미컬 공정을 위해 80ml 내부용량의 알루미늄 용기를 사용했으며 ball과 시료의 무게 비는 15:1정도였다. 10mm직경의 ZrO_2 ball(2g/EA)을 사용했으며 용기에 ball과 시료가 넣어져 밀폐되었다. Planetary ball mill (Pulverisett5, FRITSCH)에 의해 300rpm의 회전속도로 50분 분쇄하고 장비 보

호 및 용기내부의 과도한 온도 상승방지를 위해 10분 동안 쉬었다. 1h, 5h, 10h, 20h의 다양한 분쇄 시간에 따라 공정을 행하였다. 소결체 제작을 위해 4wt%의 결합제(PVA)를 사용하였고 이 분말은 $1000kg/cm^2$ 의 압력으로 성형하였다. 이 시료는 $1000^\circ C \sim 1500^\circ C$ 의 다양한 온도에서 4시간동안 소결을 행하였다. 결정상의 변화에 대한 관찰을 위해 X-선 회절기(XRD)($CuK\alpha$, Model D/Max-2400, Rigaku)를 사용했다. 또한 Scherrer의 방정식을 통해 혼합물의 미세 입자크기를 구할 수 있었다. 유전 특성을 측정하기 위하여 두께 1mm로 연마 후 은 전극을 도포하여 LCZ 매터(HP4192A)로써 시료의 정전용량을 측정하고 비유전율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림2는 B공정에서 분쇄 시간에 따른 (0-20h) BMN상의 형성 과정을 XRD로써 관찰한 것이다. 분쇄하지 않은 시료의 경우 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 및 MgO , Nb_2O_5 각각의 원료물질 피어커가 나타나고 있다.

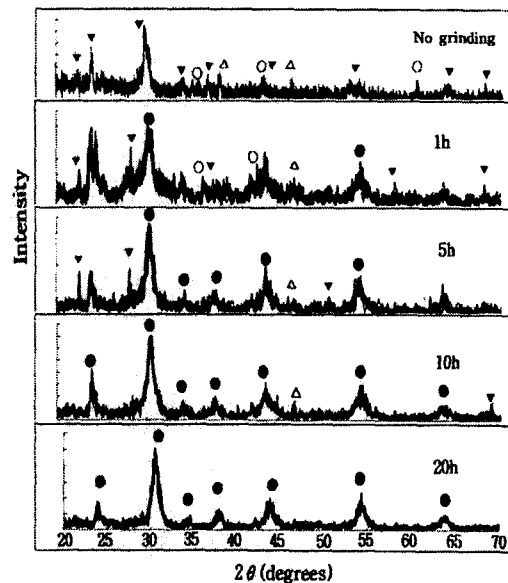


Fig. 2. XRD patterns of the BMN composition mechanochemically treated for various times (○: MgO , △: $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, ▽: Nb_2O_5 , ●: BMN)

1h의 분쇄시 $2\theta = 44.6, 55.4$ 에서 BMN (202, 204)의 상이 나타났다. 그 이후 점차적으로 BMN상의 생성이 관찰된다. 10h의 분쇄시 $2\theta = 47, 68$ 근처에서

Ba(OH)₂·8H₂O와 Nb₂O₅의 피어커가 나타나고 있지만 20h분쇄 시 BMN상만을 얻을 수 있었다.

표 1은 분쇄시간에 따른 입자의 크기를 보여주고 있다. 회절특성상의 BMN(102)면의 반치폭 β를 이용해 미세한 결정립의 크기를 다음과 같은 Scherrer의 식⁵⁾을 이용해서 분쇄 시간별 입자의 크기를 조사하였다.

$$D = \frac{(0.9 \cdot \lambda)}{(\beta \cdot \cos \theta)}$$

여기서 β는 피어커의 반치폭, θ는 피어커의 위치, 그리고 λ는 X-선의 파장이다. 비교적 분쇄 초기에 입자의 크기가 180nm(1h)까지 작아짐을 알 수 있었고 그 이후의 분쇄 시 60-70nm의 nanosize대의 입자크기로 분쇄할 수 있었다. 이러한 nanosize대의 미세한 입자구조는 산화물합성에 있어 좀더 균일한 구조의 페롭스카이트 BMN생성에 중요한 변수가 될 수 있다.

그림 3은 500℃열처리 후에 1h의 분쇄시간에 따른 XRD 분석을 보여주고 있다. 분쇄시료(b)와

Table. I. Particle characteristics of BMN powder mechanochemically treated for various times.

sample	particle size(nm)
starting materials	640
1h grinding	180
5h grinding	73
10h grinding	65
20h grinding	60

열처리만 한 시료(a)간에 회절피어커상의 큰 차이는 관찰할 수 없었지만 분쇄하지 않은 시료의 경우 미미한 Ba(OH)₂·8H₂O 원료물질의 피어커가 관찰되었다. 비교적 짧은 시간인 1h에서 분쇄 시 BMN상이 형성되었다. B시료의 경우 20h의 분쇄로 BMN 상을 얻었지만 C시료의 경우 상대적으로 매우 짧은 시간에 그 상이 형성되었다. 그 이유는 500℃에서의 열처리로 (OH)기가 분해되어 보다 짧은 시간에서 BMN이 생성되었다고 생각한다.

그림 4는 세 가지의 공정에 의해 제작된 소결체의 소결 온도에 대한 밀도를 보여주고 있다. A시료의 경우 소결온도 증가에 따라 비례적으로 그 밀도가 증가하였으며, 1500℃에서 소결시 4.75g/cm³의

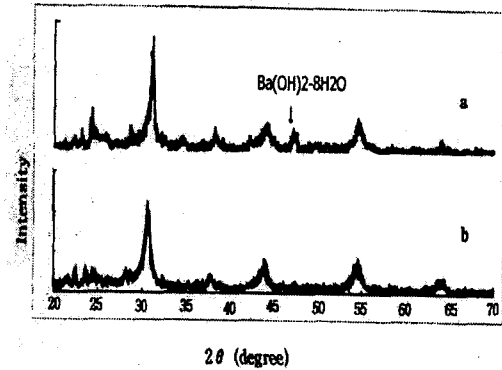


Fig. 3. XRD patterns of a: heated at 500℃ and b: mechanochemically treated for 1h after heated at 500℃

밀도 값을 나타내었다. B시료의 경우 1300℃까지 밀도 값이 증가하다가 그 이후에는 일정하게 유지되었다. 500℃열처리 후에 1h 분쇄한 C시료의 경우 1200℃부터 비교적 일정한 밀도 값을 나타내고 있으며 1300℃에서 5.7g/cm³의 밀도를 나타내었다. 이와 같은 밀도 값들은 BMN이론밀도인 6.25g/cm³에는 못 미치는 값들인데 그 원인을 조사하기 위해서 XRF(SAIMADZU XRF-1700)로 정량 분석하였다. 표2는 화학양론적 BMN조성과 본 연구에서 사용했던 시료간의 정량분석 결과이다. 그 결과 Ba의 함량이 이론적인 값보다 적음을 보였다. 따라서 조성의 불균형으로 인해 그 밀도 값이 낮게 측정된 것으로 생각한다.

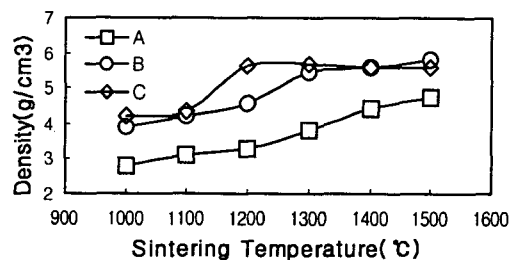


Fig. 4. Sintered density of BMN made of three processes. (A: Calcined at 1000℃, B: mechanochemically treated for 1h after heated at 500℃, C: only mechanochemically treated for 20h.)

Table. II. XRF analysis of BMN composition

Analytical-Object	Theoretical BMN	used sample
Ba	52.6%	49.6%
Nb	23.7%	26.7%
Mg	3.1%	5.2%
O	20.6%	18.4%

표3은 세 공정에 의해 제작된 소결체의 유전특성을 나타내고 있다. B와 C 시료의 유전특성은 거의 비슷함을 보인다. 1200℃에서 소결한 C 시료의 경우 비유전율(ϵr)이 37로써 비교적 높았고 손실계수($\tan \delta$)값은 0.0012를 보였다. 1300℃에서 소결한 B 시료의 경우 비유전율 값은 35였고 그 손실값은 가장 적은 0.001을 나타냈다. 하소공정에 의해 제작된 A시료의 경우 1500℃의 높은 소결 온도에서도 상대적으로 낮은 20의 비유전율 값과 0.056의 아주 큰 손실값을 보였다. 이것은 A시료의 밀도가 아주 낮았으므로 그 손실값이 크게 측정된 것으로 생각한다. BMN의 비유전율 값은 31~33으로 보고되고 있는데 오히려 B, C 시료의 경우 더 높은 값이 나왔음을 알 수 있다.

Table. III. Dielectric constant and Dielectric loss of BMN made of three process(A, B, C) as a function of sintering temperature at 1MHz frequency

sample	ϵr	$\tan \delta$	sintering temperature
A	20	0.056	1500℃
B	35	0.0010	1300℃
C	37	0.0012	1200℃

4. 결 론

Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃[BMN] 세라믹스를 메카노케미컬 방식으로 합성하였다.

메카노케미컬 방식으로 제조한 시료는 일반 하소

공정으로 만들어 진 시료에 비해 소결특성이 우수하고 유전율이 높으며 유전손실이 적었다. 특히 500℃에서 열처리후 1h의 분쇄로 얻어진 시료의 경우 1200℃에서 4h 소결로써 양호한 세라믹을 얻었다.

참 고 문 헌

- [1] Guomin.Mi, Fumio saito, Shigeru Suzuki, Yoshio Waseda, power Technology Vol 97(1998) pp178-182.
- [2] Dongmei Wan, Junmin Xue, and John Wang, J. Am Ceram. Soc. 83[1] pp53-59(2000)
- [3] J. Temuujin, Kenneth. J. D. Mackenzie, etal J, master. Chem. Vol 2000,10 pp1019-1023.
- [4] K. Hamada, T. Isobe, M. Senna, J. Material Science Vol 15(1996) pp603-605.
- [5] Junmin Xue, Dongmei Wan, John Wang, J. Am, Ceram. Soc Vol 83[1] pp232-34(2000).