

소결온도에 따른 (Ba,Sr)(Nb,Ti)O₃ 세라믹스의 구조적 특성

박보근*, 김지현*, 이문기*, 류기원**, 이영희*
 광운대학교 전자재료공학과*, 여주대학 전자과**

The structural properties of (Ba,Sr)(Nb,Ti)O₃ ceramics with sintering temperature

Park Bo Geun*, Kim Ji Heon*, Lee Moon Kee*, Ryu Ki Won**, Lee Young Hie*
 Kwangwoon Univ. Dept. of Electronic Materials Engineering*, Yeojoo College Dept. of Electronic Engineering**

Abstract - The (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Nb_{0.5}Ti_{0.5})O₃ [BSNT] ceramics were prepared by conventional mixed oxide method. The structural properties of the BSNT ceramics with sintering temperature were investigated by XRD, SEM, EDS. Increasing the sintering temperature, diffraction intensity of the BST(110) peak was increased. The average grain size of BSNT ceramics were increased with sintering temperature. In the case of BSNT ceramics sintered at 1550°C, the grain was uniform and the pore was not existed. Increasing the sintering temperature from 1400°C to 1500°C, the amount of Nb and Sr were decreased. The density of BSNT ceramics sintered at 1550°C was 1.125g/cm³.

세라믹스를 일반소성법으로 제작하였으며, 출발원료로 BaCO₃, SrCO₃, TiO₂, Nb₂O₅ (GR급, 순도)99%)를 사용하였다. BSNT 세라믹스의 제조를 위해 BaCO₃, SrCO₃, Nb₂O₅, TiO₂를 조성비(Nb/Ti=1/1)에 따라 평량한 후 아세톤 분산매로 하여 지르코니아볼로 24시간동안 혼합분쇄 하였다. 혼합 분쇄한 시료는 100°C 전기오븐에서 24시간동안 건조하였으며, 건조한 시료를 핸드밀로 재분쇄를 하였다. 혼합분쇄한 시료는 알루미늄나도가니에 넣어 1000°C에서 2시간동안 하소를 하였다. 하소된 시료분말은 100mesh의 체로 체가름을 한 후, 원통형 금형(φ=12mm)에 넣고 1000kg/cm²의 압력을 가해 성형을 하였다. 성형한 시편은 1350°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C, 1550°C에서 2시간 동안 소결하였다. 이상의 제조공정은 그림 1에 나타내었다.

1. 서 론

최근 정보화 사회로의 급속한 발전에 따라 전자소자의 소형화 및 집적화, 저 전력화의 필요성이 크게 요구되고 있다. 회로 내에서 전하의 충,방전을 이용하는 축전기로부터 메모리 소자의 기억셀 등 다양한 분야에 이용되는 캐패시터의 경우 높은 유전율을 통한 소자의 소형화 및 집적화로의 연구가 진행되고 있으며, 특히 BaTiO₃, PbTiO₃, PLZT, SBT 등의 고유전율 세라믹을 이용한 MLCC(multi-layer ceramic capacitors)와 DRAM 및 FRAM 등의 캐패시터로의 응용이 활발히 이루어지고 있다.[1] 이러한 고유전율 세라믹스의 유전 및 전기적 특성은 제조된 세라믹스의 미세구조에 따라 많은 영향을 받게되어, 원료물질의 순도 및 제조방법 등의 제조공정과 세라믹스의 조성 및 첨가물 등을 변화시켜 개선하려는 시도가 계속되고 있다.

대표적인 고유전율 세라믹인 BaTiO₃(BT)는 0°C와 120°C에서 급격히 유전특성이 변화하는 큐리점(Curie point)을 갖고 있어 온도변화에 따른 소자 특성의 변화가 매우 큰 단점을 갖고 있어 실온에서의 메모리소자로의 캐패시터로는 응용이 불가능하다.[2] 이러한 단점을 보완하기 위해 Sr을 치환한 (Ba,Sr)TiO₃(BST) 세라믹스를 제작하여 온도 의존성의 안정화를 가져왔으나 높은 소결온도에 따른 공정상의 문제점과 전극과의 계면에서 나타나는 누설전류 등의 단점이 발생하였다.[3][4]

따라서 본 실험에서는 BST 세라믹스의 높은 소결온도에 따른 제조공정상의 문제점을 개선하기 위해 Ti을 Nb으로 치환하여 (Ba,Sr)(Nb,Ti)O₃[BSNT] 세라믹스를 제조하였으며, 소결온도에 따른 BSNT 세라믹스의 구조적 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시편 제조

본 연구에서는 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Nb_{0.5}Ti_{0.5})O₃[BSNT]

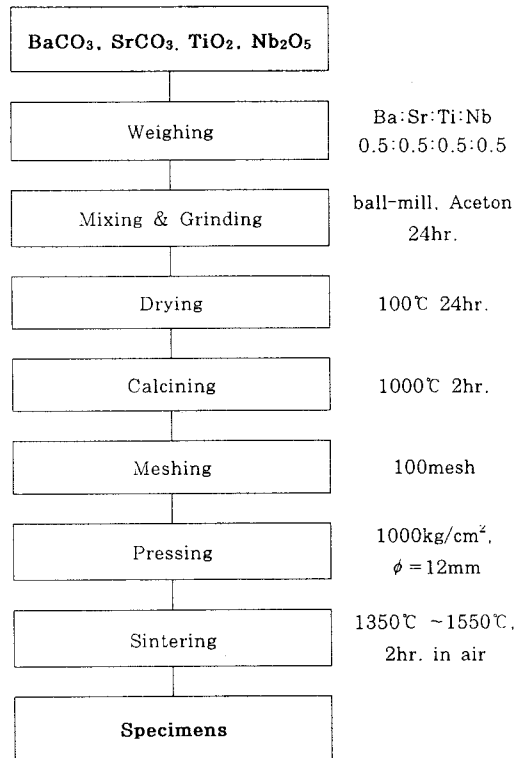


그림 1. BSNT 세라믹스의 제조공정

2.2 측정

소결온도에 따른 결정구조 및 결정상 변화, 고용체 형성과정 등을 조사하기 위하여 XRD 측정을 하였으며, 스텝 폭과 주사속도는 각각 0.05deg., 10deg./min.으로

하였다. 소결시에 각각의 시편의 밀도는 아르키메데스의 원리를 이용하여 측정하였으며, SEM을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 조사하였다. 소결온도에 따라 조성분석을 위해 EDS 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 소결온도에 따른 BSNT 세라믹스의 X-선 회절분석 결과이다. 소결온도가 증가함에 따라 저온영역에서의 주피크인 BT(110) 피크의 회절강도는 감소하였으며, 1500°C 이상에서 소결한 시편에서 BST(110) 피크가 주피크로 형성되었다. 이는 낮은 소결온도에서는 BaO와 Ti₂O가 반응하여 BaTiO₃상이 형성되었으며, 소결온도가 증가함에 따라 높은 소결온도(1400°C 이상)를 가지는 SrO 및 Nb₂O₅와 BaTiO₃ 및 TiO₂가 반응하여 BST 및 BT, SrTiO₃ 등의 Barium multi-titanate상이 형성되었으며, 미반응 피크의 회절강도는 감소하였다. 이차상인 Sr₂Ba₄Ti₂Nb₈O₃₀(410), (551)면의 회절피크는 전 소결온도에서 나타났으며, 1550°C에서 소결한 시편에서는 회절강도는 급격히 감소하였다. 낮은 소결온도에 형성한 Sr₂Ba₄Ti₂Nb₈O₃₀상이 소결온도의 증가에 따라 BST와 BaNb₄O₆, SrTiO₃ 상으로 재형성되어 소결온도가 증가함에 따라 BaNb₄O₆ 및 SrTiO₃ 상의 회절강도가 증가하였다.

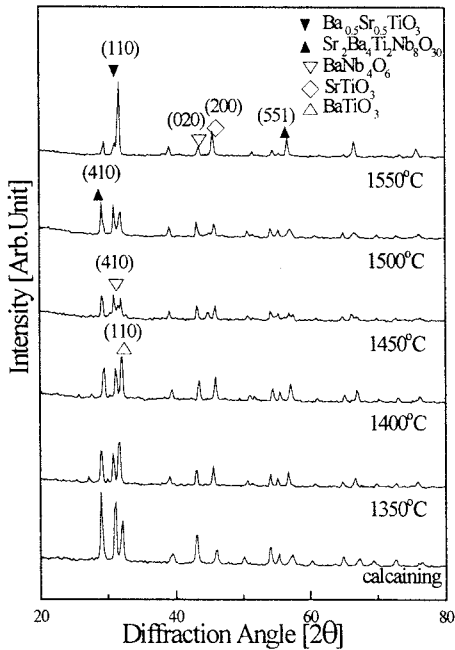


그림 2. 소결온도에 따른 BSNT 세라믹스의 X-선 회절모양

1550°C에서 소결한 BSNT 세라믹스의 단면 미세구조를 그림 3에 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 평균 결정립 크기는 증가하였으며, 1550°C에서 소결한 시편의 경우 가장 크고 균일한 결정립 크기를 나타냈다. 또한 1550°C에서 소결한 시편은 기공이 나타나지 않았다. 이는 1550°C에서 소결온도가 증가함에 따라 BST, SrTiO₃, BaNb₄O₆ 상의 결정립의 성장이 원인이 되며 성장 과정을 통해 기공이 감소된 것으로 사료된다.

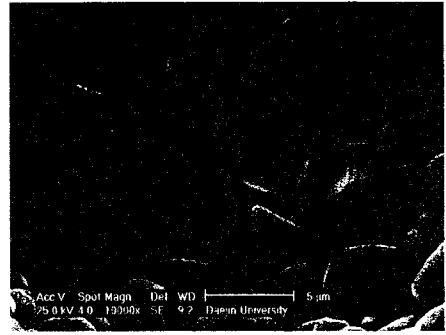
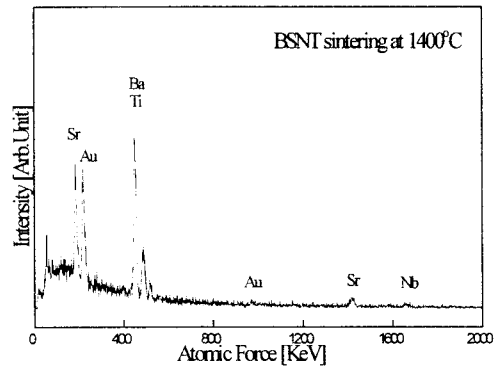
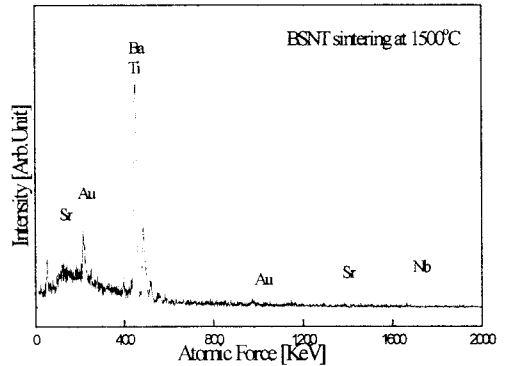


그림 3. 1550°C에서 소결한 BSNT 세라믹스의 단면

소결된 BSNT 세라믹스의 각각의 결정립에 대한 조성을 EDS 분석을 통하여 고찰하였으며 형성된 결정립 중 이차상인 Sr₂Ba₄Ti₂Nb₈O₃₀ 조성의 결정립에 대한 EDS 분석 결과를 그림 4의 (a)와 (b)에 나타내었다. 소결온도가 1400°C에서 1500°C로 증가함에 따라 Nb-rich인 Sr₂Ba₄Ti₂Nb₈O₃₀상이 BST와 BaNb₄O₆, SrTiO₃상으로 재형성되어 Sr과 Nb의 조성비는 감소하였다. 소결온도에 따른 조성비를 표1에 나타내었다.



(a) 1400°C



(b) 1500°C

그림 4. 1400°C와 1500°C에서 소결한 BSNT 세라믹스의 EDS 분석

표 1. 소결온도에 따른 BSNT 세라믹스의 조성비

	Ba(A%)	Sr(A%)	Nb(A%)	Ti(A%)	O(A%)
1400°C	1.66	1.40	82.40	3.71	10.16
1500°C	5.59	0.35	66.78	10.31	15.77

그림 5에 소결온도에 따른 BSNT 세라믹스의 밀도 측정 결과를 나타내었다. 소결온도의 증가에 따라 밀도는 증가하였으며, 1350°C에서 1450°C에서 소결한 시편의 밀도는 급격히 증가하였다. 1500°C 이상에서 소결한 BSNT 시편의 밀도는 큰 변화를 나타내지 않았다. 1550°C에서 소결한 BSNT 세라믹스의 밀도는 1.125 g/cm³ 이었다.

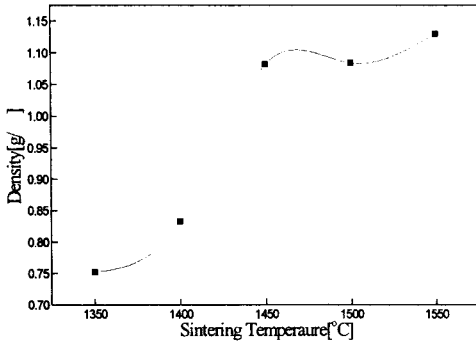


그림 5. 소결온도에 따른 BSNT 세라믹스의 밀도변화

4. 결 론

소결온도에 따른 BSNT 세라믹스의 구조적 특성에 대해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결온도 1350°C에서 1450°C의 저온영역에서의 주 피크인 BT(110) 피크의 회절강도는 감소하였으며, 1500°C 이상에서 소결한 시편에서 BST(110) 피크의 회절강도가 주피크로 형성되었다.
2. 소결온도가 증가함에 따라 평균 결정립 크기는 증가하였으며, 1550°C에서 소결한 시편의 경우 가장 크고 균일한 결정립 크기를 나타냈다.
3. 소결온도가 1400°C에서 1500°C로 증가함에 따라 Sr과 Nb의 양은 감소하였다.
4. 1450°C의 소결온도까지 급격한 밀도의 증가를 나타냈으며, 1550°C에서 소결한 BSNT 세라믹스의 밀도는 1.125 g/cm³ 이었다.

이상의 결론으로부터 1550°C에서 소결한 BSNT 세라믹스는 우수한 구조적 특성을 나타내었으나, 소결온도를 좀더 낮추는 연구가 이루어져야 될 것이다.

[참 고 문 헌]

- [1] D. Hennings, A. Schnell, and G. Simon, "Diffuse Ferroelectric Phase Transition in Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 65(11)539-44, 1982
- [2] D. Hennings and R. Rosenstein,

- "Temperature-Stable Dielectrics Based on Chemically Inhomogeneous BaTiO₃," J. Am. Ceram. Soc., 67(4) 249-54, 1984
- [3] J. F. Scott, M. Azuma, E. Fujii, T. Otsuki, G. Kano, M. C. Scott, C. A. Paz de Araujo, L. D. McMillan and T. Roberts, "Microstructure-Induced Schottky Barrier Effects in Barium Strontium Titanate (BST) Thin Films for 16 and 64 Mbit DRAM Cells," in Proc. 8th IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics, 356-359, 1992
 - [4] T. Kuroiwa, T. Honda, H. Watarai and K. Sato, "Electrical Properties of SrTiO₃ Thin Films Prepared by RF Sputtering," JPN. J. Appl. Phys., 31, 3025-3028, 1992