소결온도에 따른 $BaTiO_3$+10wt%Nb_2O_5 세라믹스의 구조 및 유전특성

The structural and dielectric properties of the $BaTiO_3$+10wt%Nb_2O_5 ceramics with the sintering temperature

이상철*, 이성갑**, 배선기***, 이영희*
(Lee Sang-Chul*, Lee Sung-Gap**, Bae Seon-Gi***, Lee Young-Hie*)

Abstract

The $BaTiO_3$+10wt%Nb_2O_5 ceramics were prepared by conventional mixed oxide method. The structural and dielectric properties of the $BaTiO_3$+Nb_2O_5 ceramics with the sintering temperature were investigated. Increasing the sintering temperature, the 2θ value of $BaTiO_3$ peaks were shifted to the higher degree and intensity of the $BaTiO_3$ and $BaNbO_3$ peaks were increased. In the $BaTiO_3$+Nb_2O_5 ceramics sintered at 1350℃ and 1375℃, the grain was fine and uniform. Increasing the sintering temperature, the pore was decreased and the dielectric constant was increased. In the $BaTiO_3$+Nb_2O_5 ceramics sintered at 1375℃, the dielectric constant and dielectric loss were 5424, 0.02 respectively.

Key Words : $BaTiO_3$+10wt%Nb_2O_5 ceramics, Sintering temperature, Structural properties, Dielectric properties

1. 장 서 론

전자소자의 소형화가 진행되어짐에 따라 좀더 소형화된 캐패시터, 특히 MLCCs(Multi-layer couple capcitors) 제조를 위해 높은 유전율(ε_r=4000~25000) 및 낮은 소결온도(〈1150℃)를 가지는 유전체의 사용이 중요하게 되었다.[1] 이러한 고유전율 재료인 세라믹스의 유전특성과 전기적 특성 등은 세라믹스의 미세구조에 많은 영향을 받게 된다. 그러므로 MLCCs에 요구되는 세라믹스 유전체의 특성을 가지기 위해서는 세라믹스 제조시에 미세구조의 조절이 매우 중요하며, 이러한 세라믹스의 미세구조는 하소 및 소결 조건, 조성에 따라 많은 영향을 받게 된다.

고유전율 세라믹스 유전체 물질로서 널리 알려진 $BaTiO_3$[BT]는 넓은 온도 범위에서 상천이로 인한 급격한 유전율의 상승점을 가지고 있다. 이러한 BT의 온도 의존성은 실온에서의 캐패시터 응용에 중대한 단점이 되고 있다. 따라서 BT에 첨가물을 첨가하여 BT의 온도에 따른 유전율의 변화를 안정화시키는 연구가 지속적으로 진행되어왔다.[2-4] Henning's 등은 BT에 Nb와 Co를 첨가한 BT-Nb_2O_5-Co_3O_4 세라믹스를 제조하여 Nb/Co의 비에 따라 결정립의 성장과 전기적 특성에 크게 영향을 주었다고 보고하였다. 또한 Nb/Co 첨가비에 따라 액상반응이 증가하였으며, 이러한 액상반응이 소결온도를 낮춘다고 보고하였다.[5]

* 광운대학교 전자재료공학과
(서울 노원구 월계동 447-1, Fax: 02-940-5164
E-mail : yhlee@dasiy.kwangwoon.ac.kr)
** 서남대학교 전기전자공학과
*** 인천대학교 전기공학과

따라서 본 실험에서는 $BaTiO_3$ 세라믹스의 높은 소결온도에 따른 소결조건을 개선하기 위해 $BaTiO_3$의 세라믹스에 Nb_2O_5를 첨가하였으며, 소결온도를 조절하여 구조 및 유전특성에 대해 조사하였다.

2. 장 실 험

본 실험에서는 BT의 소결조건을 개선하기 위해 Nb_2O_5를 첨가하여 $BaTiO_3$+10wt%Nb_2O_5 세라믹스를 일반 소성법으로 제조하였다. 출발원료는 $BaCO_3$ (순도 99.9%), TiO_2(순도 99.9%), Nb_2O_5(순도 99.9%)를 사용하였다. $BaCO_3$, TiO_2, Nb_2O_5를 각각의 비율에 따라 평량한 후, 아세톤을 분산매로 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 동안 볼밀을 하였다. 볼밀을 한 $BaTiO_3$+10wt%Nb_2O_5 세라믹스 시료를 100℃ 전기오븐에 24시간 동안 건조한 후 핸드밀로 다시 혼합분쇄를 하였다. 혼합분쇄한 $BaTiO_3$+10wt%Nb_2O_5 세라믹스 시료를 알루미나 도가니에 넣어 1000℃에서 2시간동안 하소하였다. 하소 후 알루미나 유발을 이용하여 분쇄하고, 성형밀도를 높이기 위하여 100mesh 체를 사용하여 체가름하였다. 체가름한 시료를 원통형 금형(φ=12㎜)에 넣고 1000kg/㎠의 압력으로 성형하였으며, 성형한 시료를 각각의 소결온도(1300℃, 1325℃, 1350℃, 1375℃)에서 2시간동안 소결하였다. 이상의 제조과정은 그림 1에 나타내었다.

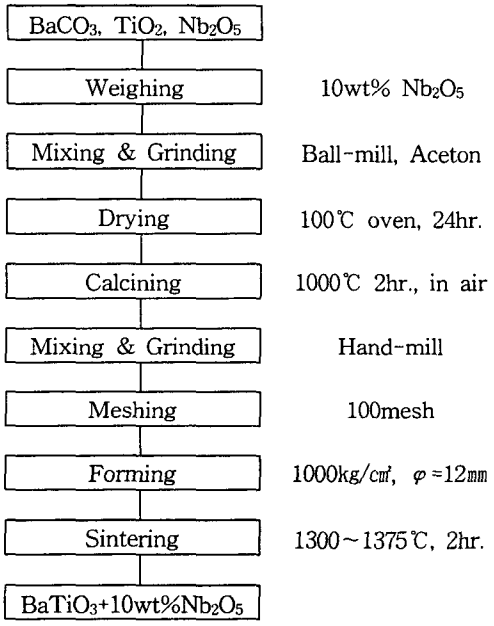


그림 1. $BaTiO_3$+10wt%Nb_2O_5 세라믹스의 제조공정

소결온도에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성 과정을 관찰하기 위해 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuKα1(λ=1.542Å)을 사용하였으며, 스텝 폭과 주사 속도는 각각 0.2deg., 10deg./min.로 하였다. 주사전자현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계 및 기공 등의 미세구조를 관찰하였다. 제조한 $BaTiO_3$+10wt%Nb_2O_5 세라믹스의 유전특성을 조사하기 위해 LCR-meter(ANDO AG4311B)를 이용하여 주파수(100Hz~100kHz)에 따라 $BaTiO_3$+10wt%Nb_2O_5 세라믹스의 유전특성을 조사하였다.

3. 장 결 과 및 고 찰

그림 2는 소결온도에 따른 $BaTiO_3$+10wt%Nb_2O_5 세라믹스의 X-선 회절분석 결과이다. 모든 소결온도에서 $BaTiO_3$ 상과 $BaNbO_3$ 상이 나타났으며, 소결온도가 증가함에 따라 $BaTiO_3$ 상의 모든 피크에 2θ 값이 증가하였다. 또한 $BaNbO_3$ (100), (110), (310), (200) 피크는 회절강도가 증가하였으며, FWHM 값이 감소하였다. 이는 소결온도가 증가함에 따라 $BaNbO_3$ 상의 결정화 과정이 진행되었으며, 그에 따라 이미 형성된 $BaTiO_3$ 상의 결정구조가 왜곡되어 나타난 것으로 생각된다.

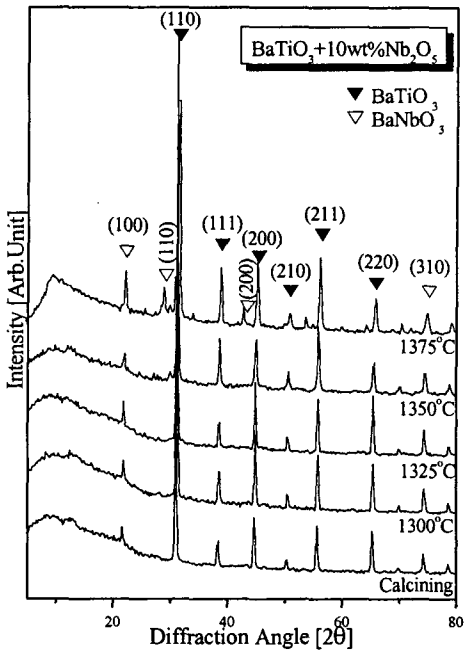
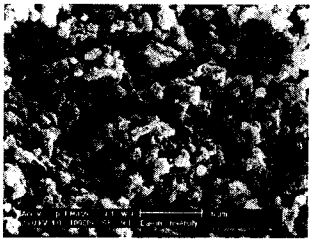
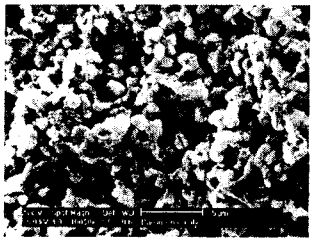


그림 2. 소결온도에 따른 $BaTiO_3$+10wt%Nb_2O_5 세라믹스의 X-선 회절모양

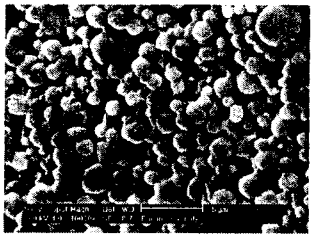
1375℃에서 소결한 $BaTiO_3$+10wt%Nb_2O_5 시편의 경우, $BaTiO_3$ (110) 피크와 $BaNbO_3$ (110) 피크가 나타났으며, 이것은 $BaTiO_3$와 $BaNbO_3$ 구조가 입방정 구조가 아닌 정방정 구조를 가지는 복합페로브스카이트 구조를 형성한 것으로 생각된다[6].



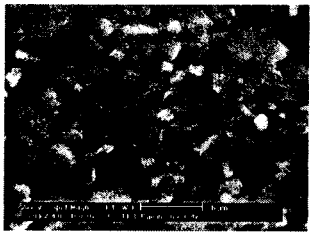
(a) 1300 ℃



(b) 1325 ℃



(c) 1350 ℃



(d) 1375 ℃

그림 3. 소결온도에 따른 $BaTiO_3$+10wt%Nb_2O_5 세라믹스의 단면

그림 3은 소결온도에 따른 $BaTiO_3$+10wt%Nb_2O_5 세라믹스의 단면미세구조이다. 소결온도의 증가에 따라 균일한 결정립이 성장되었으며, 평균 결정립 크기도 증가하였다. 1300℃에서 1350℃에서 소결한 시편의 경우, 소결온도가 증가에 따라 기공은 감소하였으며, 1375℃에서 소결한 시편에서는 기공이 나타나지 않았다. 이것은 소결온도가 증가되어 결정립 성장이 이루어졌기 때문으로 생각된다. 1350℃, 1375℃에서 소결한 시편의 경우 균일한 결정립을 형성하였으며, 1375℃에서 소결한 시편의 경우 가장 큰 평균 결정립 크기를 가졌다.

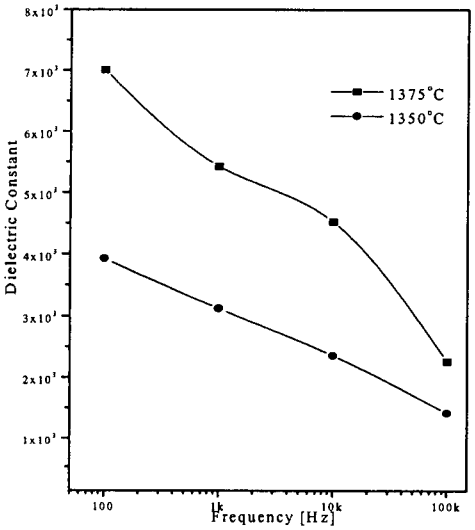


그림 4. 소결온도 및 인가주파수에 따른 $BaTiO_3$+10wt%Nb_2O_5 세라믹스의 유전상수

그림 4는 소결온도 및 인가주파수에 따른 $BaTiO_3$+10wt%Nb_2O_5 세라믹스의 유전상수의 변화이다. 1300℃, 1325℃에서 소결한 시편의 경우 유전손실 값이 허용범위를 넘어서 측정할 수 없었다. 이는 결정화 과정이 진행되지 않은 결정립과 기공 때문으로 생각된다. 주파수가 증가함에 따라 유전상수 값이 감소하는 전형적인 세라믹스 유전체의 특성을 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 유전상수 값은 증가하였다. 이는 $BaTiO_3$ 및 $BaNb_3$ 상의 형성 때문으로 생각된다. 1375℃에서 소결한 시편의 유전상수는 1 [㎑]에서 5424 이었다.

그림 5는 소결온도 및 인가주파수에 따른 $BaTiO_3$+10wt%Nb_2O_5 세라믹스의 유전손실의 변화이다. 소결온도에 따라 유전손실은 증가하였으며,

이는 1350℃에서 소결된 시편의 경우 내부에 포함되어 있는 기공 때문으로 생각된다. 인가주파수의 증가에 따라 유전손실은 증가하였으며, 1375℃에서 소결한 시편의 경우 0.04이하의 우수한 유전손실 특성을 나타내었다.

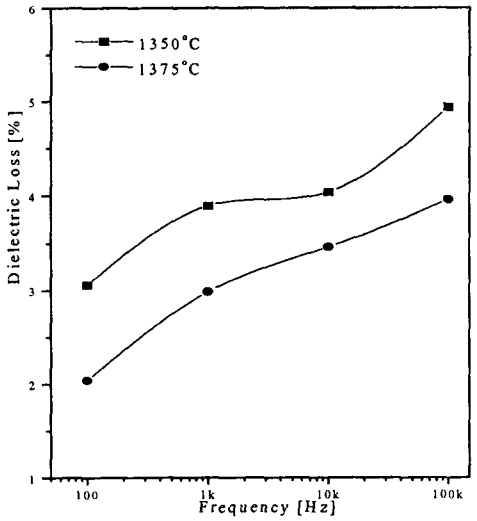


그림 5. 소결온도 및 인가주파수에 따른 $BaTiO_3$+10wt%Nb_2O_5 세라믹스의 유전손실

4. 장 결 론

소결온도에 따른 $BaTiO_3$+10wt%Nb_2O_5 세라믹스의 구조 및 유전특성에 대해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결온도의 증가에 따라 $BaTiO_3$ 피크와 $BaNbO_3$ 피크의 회절 강도가 증가하였으며, FWHM은 감소하였다.
2. 1375℃에서 소결한 시편의 경우 기공은 나타나지 않았으며, 균일한 결정립을 가졌다.
3. 주파수에 따라 유전상수는 감소하였으며, 유전손실은 증가하였다. 소결온도에 따라 유전상수는 증가하였다.
4. 1375℃에서 소결한 시편의 유전상수 및 유전손실은 1 [㎑]에서 각각 5424, 0.02 이었다.

이상의 결론으로부터 1375℃에서 소결한 $BaTiO_3$+10wt%Nb_2O_5 세라믹스는 비교적 우수한 구조 및 유전특성을 가졌으며, 순수한 $BaTiO_3$ 세라믹스의 높은 소결온도에 대한 저온소결의 가능성을 나타내었다.

참고 문헌

[1] S. L. Fu, C. C. Wei, S. Y. Cheng, and T. P. Yeh, "Low Temperature Firing of Ceramics," ISHM Proc., 8[1]1-5, 1985

[2] M. L. Mecartney, R. sinclair, and G. J. Ewell, "Chemical and Microstructural Analyses of Grain Boundaries in $BaTiO_3$-Based Dielectrics" pp.207-14 in Advances in Ceramics, Vol. 1, Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics. Edited by L. M. Levinson. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1981

[3] 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] 1268-73, 1990

[4] D. Hennings and G. Rosenstein, "Temperature -Stable Dielectrics Based on Chemically Inhomogeneous $BaTiO_3$," J. Am. Ceram. Soc., 73[12] 3562-68. 1990.

[5] D. F. K. Hennings and B. S. Schreinemacher, "Temperature-stable Dielectric Materials in the System $BaTiO_3$-Nb_2O_5-Co_3O_4," J. Eur. Ceram. Soc., 14, 463-71. 1994

[6] K. Kinoshinta and A. Yamaji, "Grain-Size Effects on Dielectric Properties in Barium Titanate," J. App;. Phys., 47[1] 371-74, 1976