

소결온도에 따른 (Ba,Bi,Sr)TiO₃ 세라믹스의 구조적 특성

The structural properties of the (Ba,Bi,Sr)TiO₃ ceramics with sintering temperature

남규빈*, 최의선*, 김지현*, 이문기*, 이영희*

(Nam Gyu-Bin*, Choi Eui-Sun*, Kim Ji-Heon*, Lee Moon-Kee*, Lee Young-Hie*)

Abstract

The (Ba_{0.3}Bi_{0.3}Sr_{0.4})TiO₃[BBST] ceramics were prepared by conventional mixed oxide method. The structural properties of the BBST ceramics with sintering temperature were investigated by XRD, SEM, EDS. In the case of BBST ceramics sintered at 1150~1350°C, the Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ and SrBi₄Ti₄O₁₅ phase were coexisted. The 2θ value of the BST (110) peaks were shifted to the lower degree at the sintering temperature of 1300°C and 1350°C. The grains of the BBST ceramics sintered at 1300°C and 1350°C were not appeared. Increasing the sintering temperature, the densities of the BBST ceramics were increased. In the BBST ceramics sintered at 1300°C and 1350°C, the mole ratio of Bi was decreased.

Key Words : (Ba_{0.3}Bi_{0.3}Sr_{0.4})TiO₃ [BBST] , Sintering Temperature, SrBi₄Ti₄O₁₅, Structural properties

1. 서 론

전자산업이 발전되어짐에 따라 고기능을 가지며 있으면서 가볍고 작은 소자의 개발이 요구되어지고 있다. 그러나 기존에 사용된 유전체 재료들은 낮은 유전율로 인해 소자의 소형화 및 경량화에 많은 어려움을 가지고 있다.¹⁾ 따라서 이러한 유전체 재료를 대체하기 위해 우수한 유전특성을 가지고 있는 세라믹스에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 일반적으로 세라믹스의 유전특성은 소결조건에 따라 개선될 수 있지만, 높은 소결온도 등의 문제점은 공정상의 문제점으로 작용한다.²⁾ 이러한 소결조건을 문제점을 개선하기 위해 액상반응 및 재료의 조밀화, 소결제의 첨가 등 다양한 방법의 연구가 진행되고 있다.^{3),4)} 그 중에서 (Ba,Sr)TiO₃[BST] 세라믹스는 Sr 비에 따라 상유전상 및 강유전상 특성 등의 우수한 유전특성을 가지며, 실온에서는 안정된 온도의존

성을 가지고 있다. 그러나 1400°C 이상의 높은 소결온도 및 전극 종류에 따른 계면특성 등 공정상의 어려움을 가지고 있다.⁵⁾

본 실험에서는 BST의 높은 소결온도에 따른 소결조건을 개선하기 위해서 저온 소결용 재료인 Bi를 첨가하여 소결온도에 따른 구조적 특성을 고찰하여 소결조건을 개선 여부를 조사하였다.

2. 실험

본 실험에서는 BST의 소결 조건을 개선하기 위해 Bi를 첨가하여 (Ba_{0.3}Bi_{0.3}Sr_{0.4})TiO₃[BBST] 세라믹스를 일반소성법으로 제조하였다. 출발원료는 BaCO₃(순도 99.0%), SrCO₃(순도 98.0%), TiO₂(순도 99.0%), Bi₂O₃(순도 99.0%)를 사용하였다. BaCO₃, SrCO₃, TiO₂, Bi₂O₃를 각각의 몰비(Ba : Bi : Sr = 0.3 : 0.3 : 0.4)로 평량한 후, 아세톤을 분산매로 지르코니아볼을 이용하여 24시간 동안 혼합분쇄을 하였다. 혼합분쇄 한 BBST 시료를 100°C 전기오븐에 24시간 동안 건조한 후 BBST 시료를 알루미늄

* 광운대학교 전자재료공학과
(서울시 노원구 월계동 447-1, Fax: 02-915-8084
E-mail : yhlee@daisy.kwangwoon.ac.kr)

도가니에 넣어 1000℃에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 시료는 알루미나 유발을 이용하여 분쇄하고, 성형밀도를 높이기 위하여 100mesh로 체가름하였다. 체가름한 분말을 원통형 금형($\phi=12\text{mm}$)에 넣고 1000 kg/cm²의 압력으로 성형한 후, 성형한 시료를 각각의 소결온도(1150℃, 1200℃, 1250℃, 1300℃, 1350℃)에서 2시간동안 소결하였다. 이상의 제조과정은 그림 1에 나타내었다.

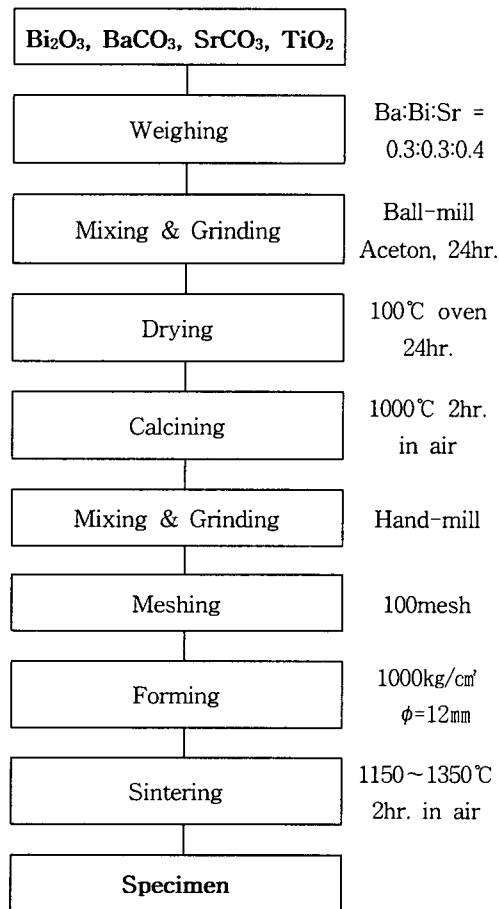


그림 1. BBST 세라믹스의 제조과정

소결온도에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 관찰하기 위해 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuK α_1 ($\lambda=1.542\text{\AA}$)을 사용하였으며, 스텝 폭과 주사 속도는 각각 0.2deg., 10deg./min.로 하였다. 주사전자현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계 및 기공 등의 미세구조를 관찰하였다. 또한 소결체의 조성변화는 EDS 분석을 하였으며, 아르키메데스 원리를 이용하여 밀도변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 소결온도에 따른 BBST 세라믹스의 X-선 회절 분석 결과이다. 소결온도의 증가에 따라 원 시료 및 미반응상의 회절피크는 감소하였으며, 1300℃ 이상의 온도에서 소결한 시편의 경우 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃상 이외에 이차상인 SrBi₄Ti₄O₁₅상이 혼재하였다. 소결온도 1300℃에서 소결한 시편의 경우 모든 피크에서 다른 시편보다 낮은 회절강도를 나타내었다. 이는 낮은 소결온도를 가지고 있는 Bi의 휘발 때문에 결정구조의 변화가 일어났기 때문으로 생각된다. 소결온도가 증가함에 따라 SrBi₄Ti₄O₁₅상과 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃상의 격자구조의 왜곡이 발생하여, Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃상의 회절피크의 2 θ 값은 감소하였다.

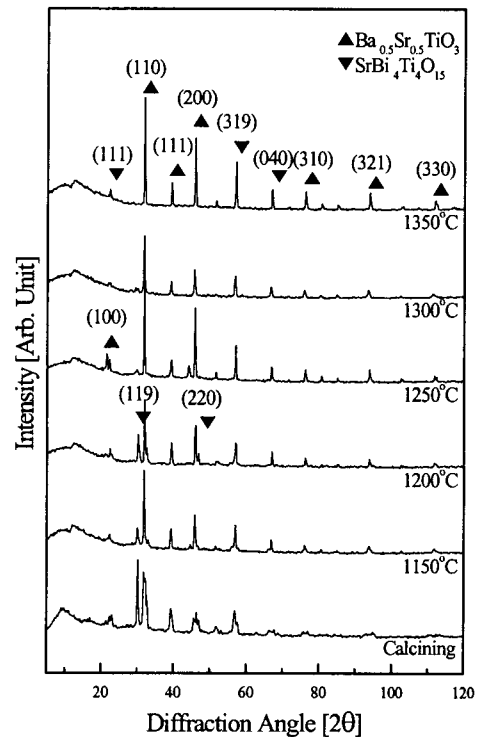
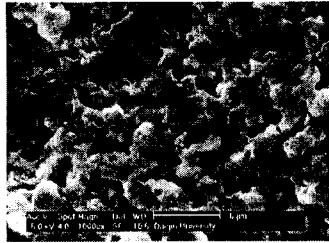


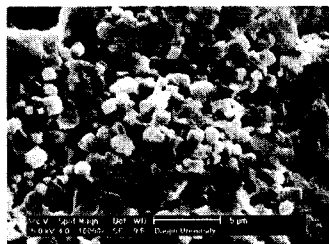
그림 2. 소결온도에 따른 BBST 세라믹스의 X-선 회절모양

그림 3은 소결온도에 따른 BBST 세라믹스 단면의 미세구조를 보여주고 있다. 소결온도가 증가함에 따라 기공의 감소가 나타났다. 그러나 1300℃ 이상의 소결온도에서는 결정립 파괴현상이 나타났다. 이는 저온 소결 재료인 Bi₂O₃(m.p. : 817℃)에 의

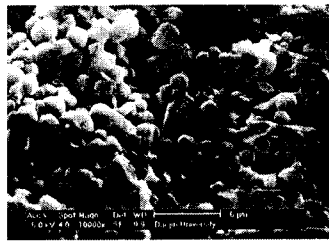
한 것으로 사료된다.



(a) 1150°C



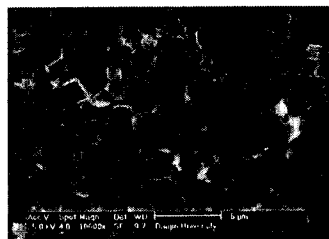
(b) 1200°C



(c) 1250°C



(d) 1300°C



(e) 1350°C

그림 3. 소결온도에 따른 BBST 세라믹스의 단면

그림 4는 소결온도에 따른 BBST 세라믹스의 밀도 변화를 나타내었다. 소결온도의 증가에 따라 밀도는 증가함을 나타내고 있다. 이는 SEM에서 나타나듯이 소결온도의 증가에 따라 기공이 감소에 의한 것으로 사료된다. 소결온도 1300°C와 1350°C에서 소결한 시편의 경우 큰 밀도변화를 나타내지 않았다. 이는 단면 미세구조에서 확인한 것과 같이 결정립 파괴에 따른 현상으로 사료된다.

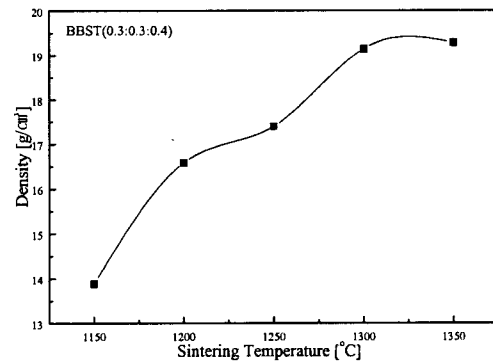
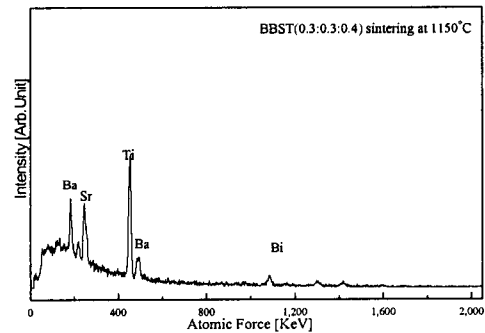
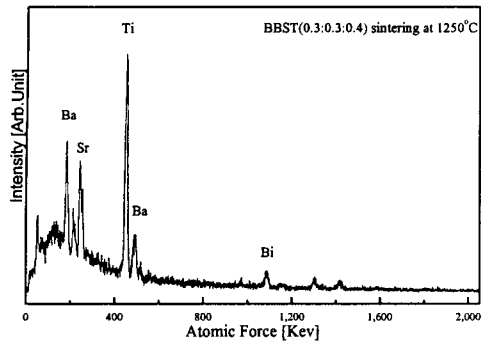


그림 4. 소결온도에 따른 BBST 세라믹스의 밀도변화

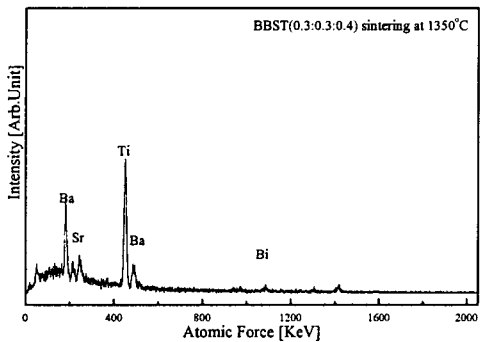
1150°C, 1250°C, 1350°C에서 소결한 BBST 세라믹스의 EDS 분석 결과를 그림 4에 나타내었다. 모든 시편에서 제조시의 조성비에 비해 Bi의 양이 감소하였다. 이것은 819°C의 용융점을 가지는 Bi의 휘발에 의한 것으로 생각된다. 소결온도 1150°C와 1250°C에서 소결한 시편들은 조성비가 변화되지 않았으나, 1350°C에서 소결한 시편의 경우 Bi의 양이 많이 감소하였다. 이것은 앞서 X-선 회절분석에서 보여주는 것과 같이 1300°C 이상에서 급격한 Bi의 휘발에 의해 나타나는 것으로 생각된다.



(a) 1150 °C



(b) 1250 °C



(c) 1350 °C

그림 4. 소결 온도 1150°C, 1250°C, 1350°C에서 소결한 BBST 세라믹스의 EDS 분석

4. 결론

소결 온도에 따른 BBST 세라믹스의 구조적 특성에 대해 조사하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결 온도의 증가에 따라 원시료 및 미반응상의 회절 피크는 감소하였으며, 1300°C 이상의 온도에서 소결한 시편의 경우 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 상 이외에 이차상인 $SrBi_4Ti_4O_{15}$ 상이 혼재하였다.
2. 소결 온도가 증가함에 따라 기공은 감소하였으며, 1300°C 이상에서 소결한 시편의 경우 결정립 파괴 현상이 나타났다.
3. 1150°C에서 1250°C에서 소결한 시편의 경우, 소결 온도의 증가에 따라 밀도는 증가하였으나, 1300°C와 1350°C에서 소결한 시편은 큰 밀도변화를 나타내지 않았다.

4. 1350°C에서 소결한 시편의 경우 Bi의 양이 다소 감소하였다.

이상의 결론으로부터 1250°C에서 소결한 BBST 세라믹스는 비교적 우수한 구조적 특성을 나타내었으며, 높은 소결 온도를 가지고 있는 BST 세라믹스의 제조공정에 대한 문제점의 개선 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] J. Kim, S. I. Kwun and J. G. Yoon, "Precursor Dependant Properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ Thin films Fabricated by Sol-Gel Method" Proceedings of the IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 423-426, 1995
- [4] T. Kawahara, M. Yamamuka, T. Makita, K. Tsutahara, A. Yuuki, K. Ono and Y. Matsui, "Preparation of $(Ba,Sr)TiO_3$ Thin Films by Chemical Vapor Deposition Using Liquid Sources," Jpn. J. appl. Phys., 33(10), 5897-5902, 1994
- [5] P. J. Harrop and D. S. Campbell, " Selection of Thin film Capacitor Dielectric," Thin Solid Films, 2, 273-292, 1968