

## BaTiO<sub>3</sub>+xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 구조 및 유전특성

### The structural and dielectric properties of the BaTiO<sub>3</sub>+xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics

이상철\*, 류기원\*\*, 이성갑\*\*\*, 이영희\*

(Lee Sang-Chul\*, Ryu Ki-Won\*\*, Lee Sung-Gap\*\*\*, Lee Young-Hie\*)

#### Abstract

The BaTiO<sub>3</sub>+xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[x=6, 8, 10wt%] ceramics were prepared by conventional mixed oxide method. The structural properties of the BaTiO<sub>3</sub>+xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics with the sintering temperature and addition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were investigated by XRD and SEM. Increasing the sintering temperature, the 2θ value of BT (110) peak was shifted to the lower degree and intensity of the BN (310) peak was increased. Increasing the addition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, the intensity of BN (100) peak was decreased and BN (310), (110) peaks were increased. The grain size of the BaTiO<sub>3</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics sintered at 1350°C were almost uniform. In the BaTiO<sub>3</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics sintered at 1350°C, the dielectric constant and dielectric loss were 5424, 0.02 respectively.

**Key Words** : BaTiO<sub>3</sub>+xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Ceramics, Sintering Temperature, Structural Properties, Dielectric Properties

#### 1. 서론

전자소자의 소형화가 진행됨에 따라 좀더 소형화된 캐패시터, 특히 MLCCs(Multi-layer couple capacitors) 제조를 위해 높은 유전율 ( $\epsilon_r=4000\sim 25000$ ) 및 낮은 소결온도(<1150°C)를 가지는 세라믹스 유전체의 사용이 중요하게 되었다.[1] 이러한 고유전율 재료인 세라믹스의 유전특성과 전기적 특성은 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 알려

진 BaTiO<sub>3</sub>[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 진행되어 왔다.[2][3] Henning's 등은 BT에 Nb와 Co를 첨가한 BT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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.[4]

따라서 본 실험에서는 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 높은 소결온도 등의 문제점과 온도의존성을 개선하기 위해 BaTiO<sub>3</sub>의 세라믹스에 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하였으며, 소결온도 및 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량을 조절하여 구조 및 유전특성에 대해 조사하였다.

#### 2. 실험

본 실험에서는 BT의 소결조건을 개선하기 위해

\* : 광운대학교 전자재료공학과  
(서울시 노원구 월계동 447-1,  
Fax : 02-940-5164  
E-mail : yhlee@daisy.gwu.ac.kr )  
\*\* : 여주대학 전자과  
\*\*\* : 서남대학교 전기전자공학과

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하여 BaTiO<sub>3</sub>+6, 8, 10wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스를 일반 소성법으로 제조하였다. 출발원료는 BaCO<sub>3</sub>(순도 99.9%), TiO<sub>2</sub>(순도 99.9%), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(순도 99.9%)를 사용하였다. BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 각각의 비율에 따라 평량한 후, 아세톤을 분산매로 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 동안 볼밀을 하였다. 볼밀을 한 BaTiO<sub>3</sub>+xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스 시료를 100℃ 전기오븐에 24시간 동안 건조한 후 핸드밀로 다시 혼합분쇄를 하였다. 혼합분쇄한 BaTiO<sub>3</sub>+xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스 시료를 알루미늄 도가니에 넣어 1000℃에서 2시간동안 하소하였으며, 하소한 후 알루미늄 유발을 이용하여 분쇄하였다. 성형 밀도를 높이기 위하여 100 mesh 체를 사용하여 체가름하였다. 체가름한 시료를 원통형 금형(φ=10mm)에 넣고 1000 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였으며, 성형한 시료를 각각의 소결온도(1300℃, 1350℃, 1400℃)에서 2시간동안 소결하였다. 이상의 제조 과정은 그림 1에 나타내었다.

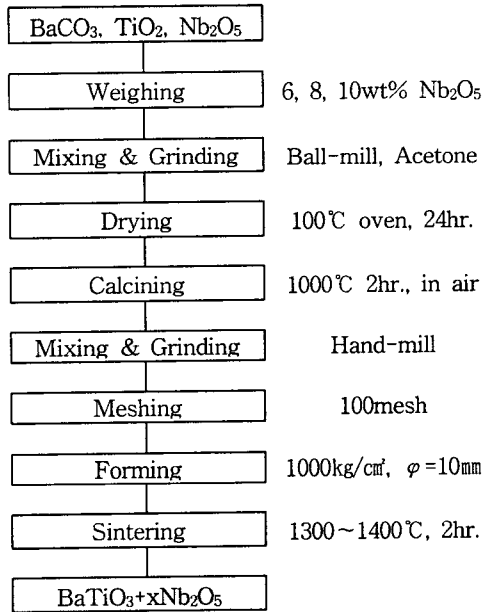


그림 1. BaTiO<sub>3</sub>+6, 8, 10wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 제조과정

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 소결온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub>+6wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 X-선 회절분석 결과이다. 각각의 소결온도에서 소결한 시편에서 이차상 없이 BaTiO<sub>3</sub>[BT]와 BaNbO<sub>3</sub>[BN] 상들이 나타났으며,

BT(110), (111), (211) 피크와 BN (100), (310) 피크가 나타났다. 또한 소결온도가 증가함에 따라 BT (100) 피크의 2θ 값이 작은 값으로 이동을 하였으며, BN (100), (310) 피크의 회절강도가 증가하였다. 이러한 현상은 소결온도의 증가에 의한 BN 상의 결정화에 따른 격자의 찌그러짐 현상 때문으로 생각된다.

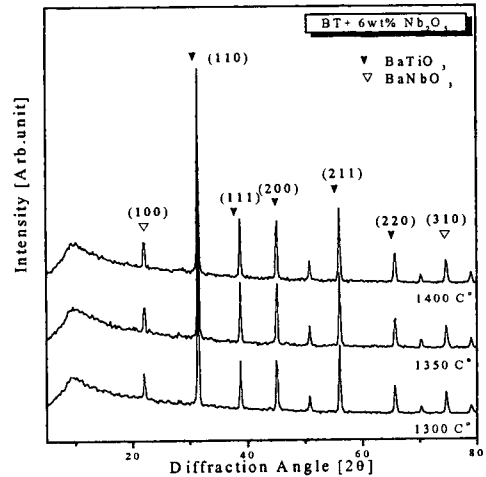


그림 2. 소결온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub>+6wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 X-선 회절모양

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the BaTiO<sub>3</sub>+6wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics with the sintering temperature

그림 3은 소결온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub>+8wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 X-선 회절분석 결과이다. 그림 2에서 보여준 것과 같이, BT (100) 피크의 2θ 값은 소결온도의 증가에 따라 작은 값으로 이동하였으며, BN (100), (310) 피크의 회절강도가 증가하였다. 또한 이차상은 나타나지 않았다. 소결온도의 증가에 따라 BN (310) 피크의 반치폭이 감소하였다. 이것은 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량이 증가하여 BaTiO<sub>3</sub>+6wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스보다 BN 상의 형성 및 결정화의 증가에 의해 나타난 것으로 생각된다.

그림 4는 소결온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub>+10wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 X-선 회절분석 결과이다. 6, 8wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 세라믹스에 비해 상대적으로 소결온도에 따라 BT (100) 피크의 이동정도 커졌으며, BN (100) 피크의 회절강도는 감소하였다. 그러나 소결온도의 증가에 따라 BN (310) 피크의 회절강도는 증가하였으며, 반치폭은 감소하였다.

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량의 증가에 따라서 BT+10wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 BN (110) 피크는 증가하였다. 따라서 모든 시편에서 소결온도 및 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량의 증가에 따라 BN 상의 형성 및 결정화가 증가하였다.

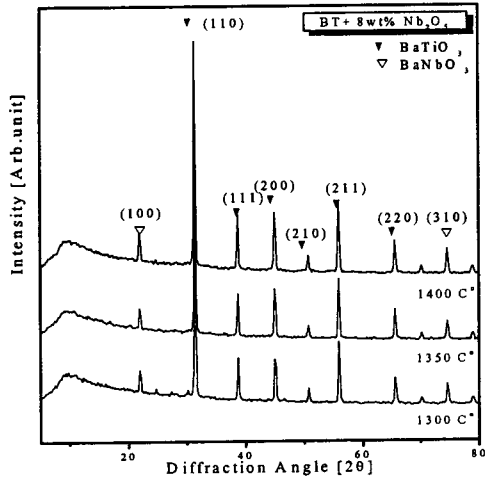


그림 3. 소결온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub>+8wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 X-선 회절모양

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the BaTiO<sub>3</sub>+8wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics with the sintering temperature

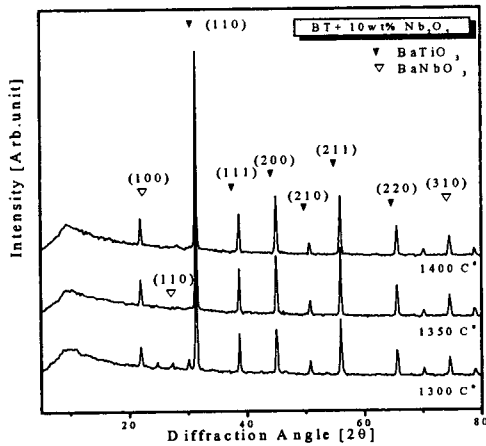
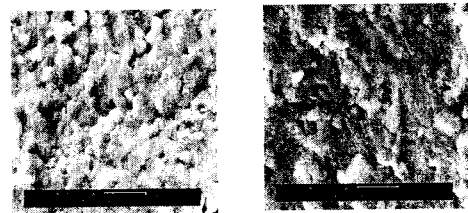


그림 4. 소결온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub>+10wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 X-선 회절모양

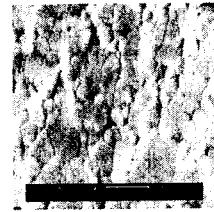
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the BaTiO<sub>3</sub>+10wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics with the sintering temperature

그림 5는 1350℃에서 소결한 BaTiO<sub>3</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스 단면의 미세구조를 나타내고 있다. 각 조성에서 결정립은 명확하게 형성되었으며, 결정립의 크기는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 증가되었다. 또한 모든 시편에서 기공은 나타나지 않았으며, 균일한 결정립을 나타내고 있다. 이것은 높은 소결온도에 따라 BN 상 및 BT 상의 결정화 정도의 증가로 인해 나타난 것으로 생각된다. 또한 이러한 결정화 정도의 증가는 유전특성에 많은 영향을 줄 것으로 생각된다.



(a) 6wt%

(b) 8wt%



(c) 10wt%

그림 5. 1350℃에서 소결한 BaTiO<sub>3</sub>+xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따른 미세구조

Fig. 5. The microstructure of BaTiO<sub>3</sub>+xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics sintered 1350℃ with the addition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

그림 6은 1350℃에서 소결한 BaTiO<sub>3</sub>+8, 10wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스에서 인가주파수에 따른 유전상수의 변화를 나타내었다. BaTiO<sub>3</sub>+6wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스 시편의 경우 유전손실 값이 허용범위를 넘어서 측정값을 나타내지 않았다. 이는 첨가된 소량의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 의해 BN의 결정화가 다른 시편들에 비해 부족하여 나타난 것으로 생각된다. 또한 본 논문에서 나타내지 않았으나 미세구조에서 기공이 나타났는데 이러한 기공에 의해 유전손실이 높게 나타난 것으로 생각된다. 주파수가 증가함에 따라 유전상수 값이 감소하는 전형적인 세라믹스

유전체의 특성을 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 유전상수 값은 증가하였다. 이는 충분한 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가에 따른 BT 및 BN 상의 결정화가 진행되었고, 기공의 감소에 의해 나타난 것으로 생각된다. 인가주파수 1 [kHz]에서 측정된 BaTiO<sub>3</sub>+10wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 유전상수는 5424 이었다.

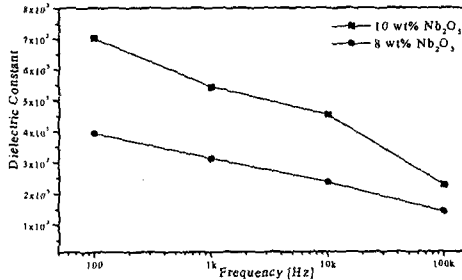


그림 6. 1350°C에서 소결한 BaTiO<sub>3</sub>+ 8, 10wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 유전상수

Fig. 6. The dielectric constant of the BaTiO<sub>3</sub>+8, 10wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics sintered at 1350°C

그림 7은 1350°C에서 소결한 BaTiO<sub>3</sub>+8, 10wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스에서 인가주파수에 따른 유전손실을 나타내었다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가에 따라 유전손실은 증가하였으며, 이것은 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따라 BT와 BN 상의 결정화 정도에 의한 것으로 생각된다. 일반적인 세라믹스 유전체와 같이 인가주파수의 증가에 따라 유전손실은 증가하였으며, BaTiO<sub>3</sub>+10wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 경우, 0.04이하의 우수한 유전손실 특성을 나타내었다.

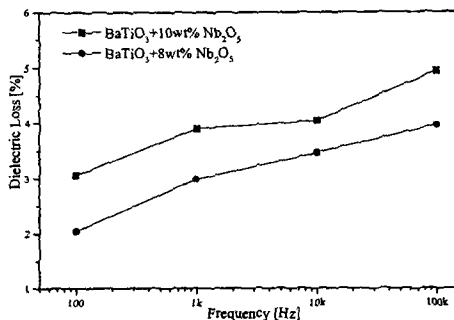


그림 7. 1350°C에서 소결한 BaTiO<sub>3</sub>+ 8, 10wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 유전손실

Fig. 7. The dielectric loss of the BaTiO<sub>3</sub>+8,10wt%

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics sintered at 1350°C

#### 4. 결론

소결온도 및 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따른 BaTiO<sub>3</sub>+ 6, 8, 10wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 구조 및 유전특성에 대해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 모든 시편에서 BT 상과 BN 상의 혼합상을 형성하였으며, BN 상의 결정화가 진행되었다.
2. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 BN (100), (310) 상의 결정화가 진행되었다.
3. 1350°C에서 소결한 모든 시편에서는 기공이 없는 명확하며, 균일한 결정립을 나타내었다.
4. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 유전상수 값은 감소하였으며, 유전손실 값은 증가하였다.

이상의 결론으로부터 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량의 증가에 따라 유전상수는 다소 감소하였으나, BT의 소결온도가 1600°C 이상인 것에 비해 1350°C의 낮은 소결온도에서도 5000 이상의 우수한 유전상수 값과 비교적 안정한 온도의존성을 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<sub>3</sub>-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<sub>3</sub>," J. Am. Ceram. Soc., 73[12] 3562-68. 1990.