

Bi₂O₃ 첨가량 및 소결온도에 따른 (Bi_xBa_{0.6-x}Sr_{0.4})TiO₃[BBST] 세라믹스의 구조적 특성

남성필*, 이상철*, 임성수**, 이성갑***, 이영희*
*광운대학교 전자재료공학과, **(주)KEC, ***서남대학교 전자전기공학과

The structural properties of the (Bi_xBa_{0.6-x}Sr_{0.4})TiO₃[BBST] ceramics with the sintering temperature and addition of Bi₂O₃

Sung-Pill Nam*, Sang-Chul Lee*, Sung-Su Lim**, Sung-Gap Lee***, Young-Hie Lee*
*Kwangwoon Univ, **(Ltd.)KEC, ***Seonam Univ.

Abstract - The (Ba_xBi_{0.6-x}Sr_{0.4})TiO₃(x= 0.1, 0.2, 0.3) ceramics were prepared by conventional mixed oxide method. The structural properties of the (Ba_xBi_{0.6-x}Sr_{0.4})TiO₃(x= 0.1, 0.2, 0.3) ceramics with the sintering temperature(1200°C, 1250°C, 1300°C) were investigated by XRD, SEM, EDS. Increasing the sintering temperature, the intensity of the Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ (100), (110), (111), (200), (310) peaks and SrBi₄Ti₄O₁₅ (319), (040) peaks were increased. The grain of the (Bi_{0.2}Ba_{0.4}Sr_{0.4})TiO₃ ceramics sintered at 1250°C were fine and uniform. Increasing the sintering temperature, the average grain size of the (Bi_{0.2}Ba_{0.4}Sr_{0.4})TiO₃ ceramics were decreased. The density of (Bi_{0.1}Ba_{0.5}Sr_{0.4})TiO₃ ceramics sintered at 1250°C was 5.4524 [g/cm³].

로 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(Bi : Ba : Sr = 0.1:0.5:0.4, 0.2:0.4:0.4, 0.3:0.3:0.4)로 평량한 후, 아세톤을 분산매로 지르코니아볼을 이용하여 24시간동안 혼합분쇄를 하였다. 혼합분쇄한 BBST 시료를 100°C 전기오븐에 24시간 동안 건조한 후 BBST 시료를 알루미늄나 도가니에 넣어 850°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 시료는 알루미늄나 유발을 이용하여 분쇄하고, 성형밀도를 높이기 위해 100mesh로 체가름을 하였다. 체가름한 분말을 원통형 금형(φ=10mm)에 넣고 1000kg/cm²의 압력으로 성형한 후, 성형한 시료를 각각의 소결온도(1200°C, 1250°C, 1300°C)에서 2시간동안 소결하였으며, 이상의 제조 과정은 그림 1에 나타내었다.

1. 서 론

전자산업이 발전함에 따라 고기능을 가지며 가볍고 작은 소자의 개발이 요구되고 있다. 그러나 기존에 사용된 유전체 재료들은 낮은 유전율로 인해 소자의 소형화 및 경량화에 많은 어려움을 가지고 있다. [1]

따라서 이러한 유전체 재료를 대처하기 위해 우수한 유전특성을 가지고 있는 세라믹스에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 하지만 이러한 세라믹스 응용을 위해서는 고온소결 및 유전특성에 대한 문제점을 해결하여야 하며, 이는 세라믹스의 소결조건을 개선하기 위한 연구가 진행되고 있다. [2] 이러한 소결조건 문제점을 개선하기 위해 액상반응 및 재료의 조밀화, 소결제의 첨가 등 다양한 방법으로 연구되고 있다. [3][4] 그 중에서 (Ba,Sr)TiO₃[BST] 세라믹스는 Sr 비에 따라 상유전상 및 강유전상 특성 등의 우수한 유전특성을 가지며, 실온에서는 안정된 온도의존성을 가지고 있다. 그러나, BST 세라믹스를 유전체 재료로서 사용하는 캐패시터의 대량 생산을 위해서는 높은 온도를 갖는 BST 세라믹스(≥ 1600°C)와 낮은 열처리 온도를 갖는 전극재료(Pd-Ag)(≤ 1050°C)를 같은 온도에서 소결해야하는 하는 공정상의 어려움을 가지고 있다. [5]

본 연구에서는 (Ba,Sr)TiO₃(BST)의 높은 소결 온도 및 전극재료간의 불일치에 의한 유전 특성의 개선을 위해 BST 세라믹스에 첨가시 상유전상과 강유전상의 조절 및 저온소결온도 재료인 Bi₂O₃의 첨가량을 달리하여 (Bi_xBa_{0.6-x}Sr_{0.4})TiO₃ [x=0.1, 0.2, 0.3] 세라믹스를 제조하였으며, 제조시 소결온도는 1200°C, 1250°C, 1300°C로 하여 고용량 및 저온소결용 세라믹스 유전체 재료의 응용가능성에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편 제조

본 실험에서는 BST의 소결 조건을 개선하기 위해 Bi₂O₃의 양을 달리 첨가하여 (Bi_xBa_{0.6-x}Sr_{0.4})TiO₃ [BBST] (x=0.1, 0.2, 0.3) 세라믹스를 일반소성법을

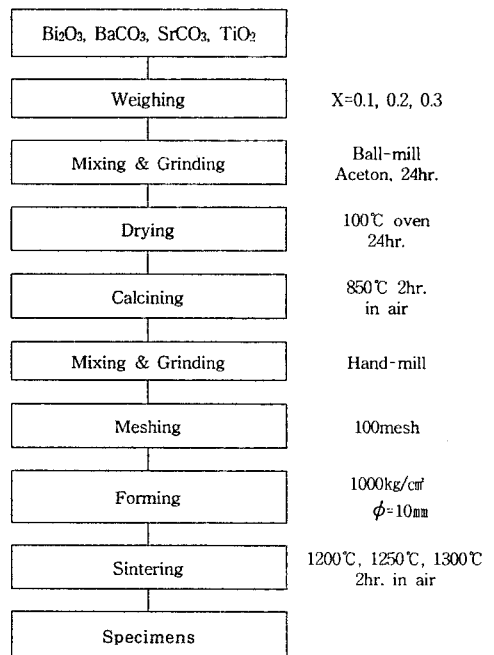


그림 1. (Bi_xBa_{0.6-x}Sr_{0.4})TiO₃(x=0.1, 0.2, 0.3) 세라믹스의 제조공정

2.2 측정

소결 온도에 따른 (Bi_xBa_{0.6-x}Sr_{0.4})TiO₃(x=0.1, 0.2, 0.3) 세라믹스의 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 관찰하기 위해 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuKα₁(λ=1.542Å)를 사용하였으며, 스텝 폭과 주사 속도는 각각 0.1(deg.), 10(deg./min.)로 하였다. 주사전자현

미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계 및 기공 등의 미세구조를 관찰하였다. 또한 소결체에 각각의 원소들의 조성변화는 EDS 분석을 하였으며, 아arki메데스 원리를 이용하여 밀도변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 소결온도에 따른 $(\text{Bi}_x\text{Ba}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) 세라믹스 X-선 분석결과이다. 모든 시편에서 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ (100), (110), (111), (200), (310) 피크 및 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (319), (040) 피크가 나타났다. 소결온도의 증가에 따라 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 상의 회절강도가 증가하였으며, 이는 높은 온도에서 반응하는 Sr, Ti의 반응성 향상에 의한 것으로 사료된다. 또한 Bi_2O_3 의 첨가량에 따라 모든 피크들의 반치폭이 증가하였는데, 이는 Bi_2O_3 첨가에 따라 BST 상의 결정구조가 왜곡됨으로써 나타난 것으로 생각된다. BST (110) 피크의 경우, 첨가량의 증가에 따라 2θ의 값이 오른쪽으로 이동하였는데, 이는 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 상의 형성에 따라 격자의 왜곡에 의한 현상으로 생각된다. 소결 온도 1250℃에서 소결한 $(\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ 세라믹스의 경우, BST 및 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 피크가 가장 큰 회절강도 및 작은 반치폭을 가지고 있었다.

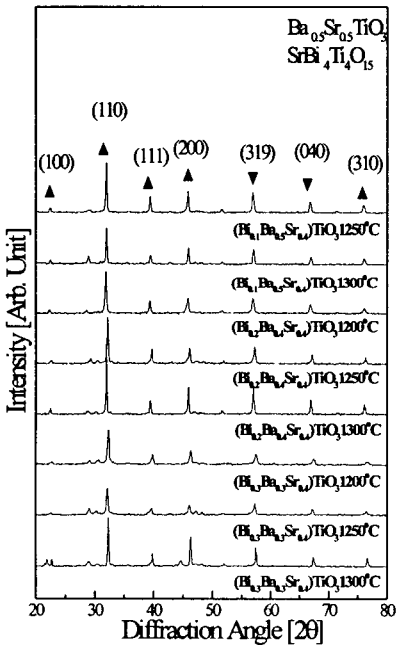


그림 2. 소결온도에 따른 $(\text{Bi}_x\text{Ba}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ 세라믹스의 X-선 회절모양

그림 3은 소결온도에 따른 $(\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ 세라믹스와 $(\text{Bi}_{0.3}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ 세라믹스 파단면의 미세구조를 나타내고 있다. 소결온도가 증가함에 따라 결정립이 명확하게 나타나며, 평균 결정립의 크기는 감소하였다. 1300℃에서 소결한 시편의 경우에는 기공이 나타났으며 1250℃에서 소결한 시편에서는 기공이 나타나지 않았다. 1200℃에서 소결한 시편의 경우 결정립이 명확하게 나타나지 않으며, 결정립의 성장 또한 이루어지지 않았다. 이는 낮은 소결 온도에 기인하는 것으로 생각된다. 소결 온도 1250℃와 1300℃에서 소결한 시편들은 결정립의 형태가 명확하게 나타났지만, 기공이 많이 증

가하였다. 소결 온도 1250℃에서 소결한 $(\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ 세라믹스의 경우, 결정립이 명확하였으며, 균일한 분포를 이루었지만 소결 온도 1300℃에서는 과잉소결에 의한 결정립 파괴 현상이 나타났다.

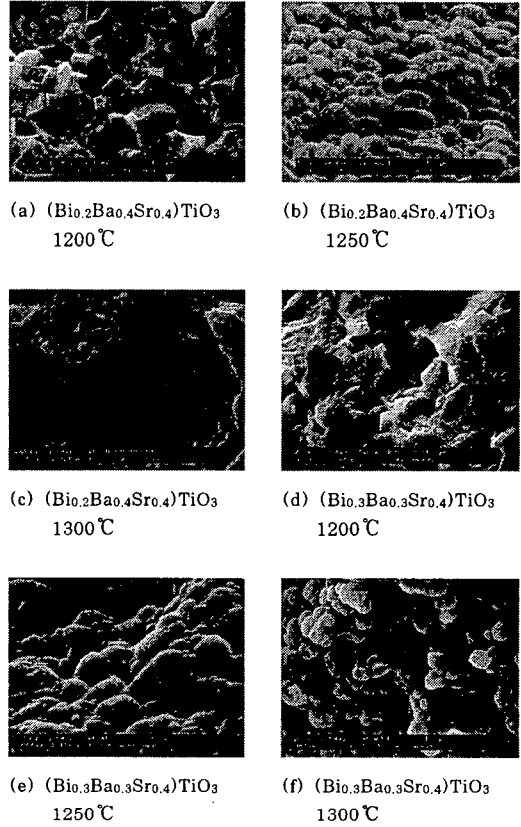


그림 3. Bi_2O_3 첨가량 및 소결온도에 따른 $(\text{Bi}_x\text{Ba}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ 세라믹스의 미세구조

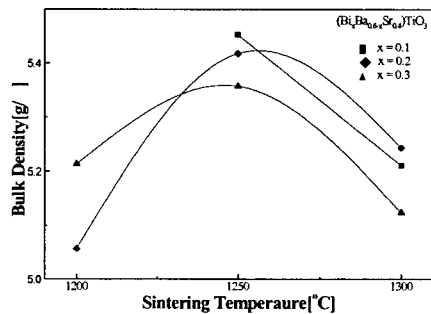


그림 4. 소결 온도에 따른 $(\text{Bi}_x\text{Ba}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) 세라믹스의 밀도

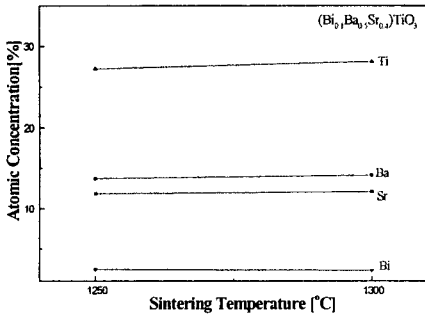
그림 4는 소결 온도에 따른 $(\text{Bi}_x\text{Ba}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$)의 밀도 (bulk density) 변화를 나타낸 것이다. 소결 온도가 1200℃에서 1250℃까지는 급격한 밀도의 증가가 나타났다. 이것은 소결 온도 1200℃에서의 경우 결정립이 생성되지 못하고 기공이 생성에 의한 것으로 생각되며, 이에 비해 소결 온도 1250℃에서는 명확한 결정립이 생성을 통한 밀도의 증가로 생각된다. 1250℃에서 1300℃까지는 다시 밀도가 감소하는데, 이것은 높은 소결 온도 때문에 Bi_2O_3 가 휘발 및 파

잉소결을 통한 기공의 증가 때문으로 생각된다.

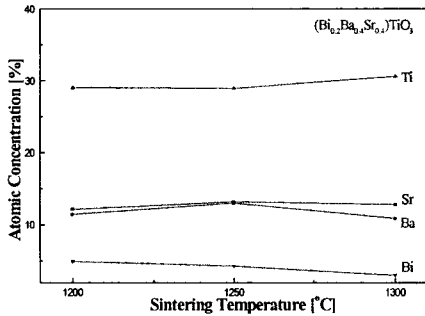
1250℃에서는 Bi₂O₃의 양이 증가할수록 밀도가 감소하는 것을 알수가 있다. 이는 BST 상 뿐만아니라 SrBi₄Ti₄O₁₅ 상의 형성 때문으로 생각된다. 1250℃에서 소결한 (Bi_{0.1}Ba_{0.5}Sr_{0.4})TiO₃ 세라믹스의 밀도는 5.4524 (g/cm³)이었다.

그림 5는 각각 1200℃, 1250℃, 1300℃에서 소결한 (Bi_xBa_{0.6-x}Sr_{0.4})TiO₃ (x=0.1, 0.2, 0.3) 세라믹스의 EDS 분석 결과를 나타내고 있다.

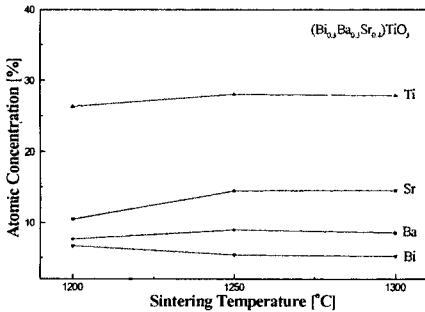
(Bi_{0.1}Ba_{0.5}Sr_{0.4})TiO₃의 조성에서는 온도에 따라 Bi₂O₃의 양은 거의 변함이 없는 반면, (Bi_{0.2}Ba_{0.4}Sr_{0.4})TiO₃의 조성에서는 Bi₂O₃의 양이 급격히 감소하였다. 이는 적은 양의 Bi₂O₃가 표면에서부터 휘발하여 생긴 현상으로 생각된다. 하지만 (Bi_{0.3}Ba_{0.3}Sr_{0.4})TiO₃의 조성에서는 Bi₂O₃의 양이 1250℃까지는 감소하였다가 1300℃까지는 더 이상 감소를 하지 않았다.



(a) (Bi_{0.1}Ba_{0.5}Sr_{0.4})TiO₃



(b) (Bi_{0.2}Ba_{0.4}Sr_{0.4})TiO₃



(c) (Bi_{0.3}Ba_{0.3}Sr_{0.4})TiO₃

그림 5. 소결 온도에 따른 (Bi_xBa_{0.6-x}Sr_{0.4})TiO₃ [x=0.1, 0.2, 0.3] 세라믹스의 EDS 분석

4. 결론

Bi₂O₃ 첨가량 및 소결온도에 따른 (Bi_xBa_{0.6-x}Sr_{0.4})TiO₃ (x=0.1, 0.2, 0.3) 세라믹스의 구조적 특성에 대해 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 모든 시편에서 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ (100), (110), (111), (200), (310) 피크 및 SrBi₄Ti₄O₁₅ (319), (040) 피크가 나타났다.
2. BST (110) 피크의 경우, 첨가량의 증가에 따라 2θ의 값이 오른쪽으로 이동하였다.
3. 소결온도가 증가함에 따라 결정립이 명확하게 나타났으며, 평균 결정립의 크기는 감소하였다.
4. 1200℃와 1250℃에서 소결한 시편에서는 기공이 나타나지 않았으며, 1300℃에서 소결한 시편에서는 기공이 나타났다.
5. 소결 온도가 1200℃에서 1250℃까지는 급격한 밀도의 증가가 나타났다.
6. 소결 온도 1200℃와 1250℃에서 소결한 시편들의 조성비는 변화되지 않았으나, 1300℃에서 소결한 시편의 경우 Bi₂O₃의 양이 많이 감소하였다.

이상의 결론으로부터 1250℃에서 소결한 (Bi_{0.2}Ba_{0.4}Sr_{0.4})TiO₃(BBST) 세라믹스는 높은 결정 성장과 우수한 구조적 특성을 나타내었으며, 세라믹 캐패시터의 저온 소결용 유전체 재료로서 응용 가능할 것으로 생각된다.

(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 BaTiO₃-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_xTiO₃ 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)TiO₃ 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