

BaTiO₃ 후막의 마이크로파 소성 및 전기적 특성

배 강 · 김호기*

한국에너지기술연구소 에너지재료연구팀

*한국과학기술원 재료공학과

(1998년 8월 19일 접수)

Microwave Sintering Behavior and Electrical Properties of BaTiO₃ Thick Films

Kang Bai and Ho-Gi Kim*

Energy Materials Laboratory, Korea Institute of Energy Research

*Department of Materials Science and Engineering, KAIST

(Received August 19, 1998)

요 약

마이크로파 소성에 의한 MLCC(multilayer ceramic capacitor)의 실용화 가능성을 살펴보기 위하여, tape casting법에 의해 성형된 BaTiO₃ 후막을 가정용 전자렌지와 지르코니아 단열체를 이용하여 소성한 결과, 일반적인 소성에 의한 시편보다 밀도가 높고 기공률이 낮은 시편을 얻을 수 있었으나, 전기적 특성은 15분 내외의 짧은 소성시간으로 인하여 원료분말인 Z5U의 특성을 보이지 못했다.

ABSTRACT

To check the possibility for microwave sintering of MLCC (multi layer ceramic capacitor), the tape casted BaTiO₃ thick films in zirconia insulation box were sintered by the domestic microwave oven. Microwave sintered samples had higher density, lower porosity than the conventionally sintered ones, but they didn't show Z5U electrical properties due to short sintering time about 15 minutes.

Key words : Microwave sintering, BaTiO₃ thick films, Density, Fracture surface, Dielectric properties

1. 서 론

마이크로파 에너지를 세라믹 제조공정에 이용하는 연구는 비록 연구기간이 짧지만 여러 가지 장점을 가지고 있어 향후 장래가 촉망되는 분야이다.¹⁾ 특히 높은 온도가 요구되는 소성공정에 이를 이용할 경우, 기존 방법에 비해 높은 밀도, 작은 결정립경(grain size) 및 균일한 특성의 시편을 얻을 수 있어 우수한 기계적 특성을 나타낸다.²⁾ 그러나 재료에 따라 마이크로파를 흡수하여 발열하는 특성이 매우 다르므로 경우에 따라서는 이 방법을 적용할 수 없는 재료가 있고 여러 재료가 혼합되어 있는 경우 선택적으로 발열이 되며, 시편의 온도측정 및 조절의 어려운 단점이 있다.³⁾ 마이크로파에 의한 발열현상은 주로 쌍극자의 분극현상에서 기인되는 것으로 알려져 있으며, 발열량은 재료의 유전손실(dielectric loss)에 따라 결정된다.²⁾ 마이크로파 소성은 온도에 따른 유전손실

계수가 증가하는 열적 발산현상(thermal run-away)을 이용한 소성방법으로, 최근 구조세라믹스를 중심으로 활발히 연구되어지고 있는 분야이다.

한편 대표적인 전자세라믹스인 BaTiO₃인 경우, 마이크로파 주파수영역(300 MHz-300 GHz)에서 유전손실계수(dielectric loss factor)가 저온에서는 낮으나 일정 온도이상에서는 급격히 증가하는 관계로⁴⁾ 초기가열이 어렵고, 고온에서는 온도조절이 어려워 칩재 응용되므로 마이크로파 소성이 어렵다. Humphrey⁵⁾는 2.45 GHz의 마이크로파를 이용하여 BaTiO₃ 세라믹을 소성하였지만, 마이크로파에 의한 BaTiO₃ 세라믹의 유전가열이라기 보다는 단열체로 사용한 질화규소의 복사가열에 의한 것으로 판단되며, Aliout 등⁴⁾은 초기가열의 어려움을 극복하기 위하여 일반적인 다중모드방식(multi-mode method)을 사용하지 않고 좁은 부분에 전계가 집중되는 TE₀₁₃ 모드의 단일모드방식(single mode method)

에 의해 BaTiO₃ 세라믹을 소성하였다.

본 연구에서는 tape casting법에 의해 성형된 BaTiO₃ 후막을 2.45 GHz의 마이크로파에 의한 다중모드인 가정용 전자렌지와 지르코니아 단열재를 이용하여 소성하여 기존 소성방법에 의한 시편과의 미세구조의 차이 및 전기적 특성을 측정하므로써 마이크로파 소성에 의한 MLCC(multi layer ceramic capacitor)의 실용화 가능성을 살펴보았다.

2. 실험방법

본 실험의 시편의 제조 및 측정의 순서도는 Fig. 1과 같다.

2.1. 시편 준비

본 실험에서는 대표적인 MLCC용 BaTiO₃계 분말(TAM사, Z5U113H)과 지르코니아볼을 tape casting용 결합제(MSI사 B73210)과 함께 폴리에틸렌병에서 24시간 혼합하였다. 이때 분말과 결합제의 중량비는 65:35이었으며, 혼합된 슬러리의 기포를 제거하기 위하여 5분 동안 초음파를 가한 후, 진공펌프를 사용하여 밀폐용기 속에서 5분 동안 탈기처리를 하였다. 이 슬러리를 doctor blade의 높이를 0.7 mm으로 조절하며 이동하는 tape casting용 플라스틱 필름 위에 성형한 후, 자연건조

과정을 거쳐 15×15 mm의 정사각형의 모양으로 절단하였다. 한편 결합제의 제거를 위하여 소형 전기로를 사용하여 시간당 30°C의 속도로 600°C까지 상승시킨 후, 2시간을 유지시켰다.

2.2. 소성 방법

소성방법에 따른 시편의 특성을 비교하기 위하여 본 실험에서는 마이크로파 소성 및 일반적인 소성을 행하였으며 시험의 일관성을 위하여 2.1항에 의한 동일한 과정을 거친 시편을 사용하였다.

마이크로파에 의한 소성은 두께 12 mm의 지르코니아 단열재로 시편을 넣을 수 있는 25×25×25 mm의 공간을 만든 후, 외부에 두께 25 mm의 알루미늄-실리카계의 단열재를 둘러쌓아 열충격에 의한 단열재의 파손을 방지하였다. 또한 외부단열재의 전면에 직경 10 mm의 구멍을 뚫어 지르코니아 단열재의 외부표면의 온도를 적외선 광온도계(OmegaScope 3000 S)로 측정하고자 하였다. 이 단열재 상자를 가정용 전자렌지(삼성전자 RE-680 W, 최대출력 700 W)에 넣어 최대출력하에서 마이크로파 인가시간에 따른 지르코니아 단열재의 외부표면 온도를 실험의 기준으로 삼았다. 또한 모든 실험에서 같은 양의 BaTiO₃ 시편을 사용하여 시편에 의한 마이크로파 흡수가 일정케 하여 실험의 일관성을 갖게 하였다. 한편 흡수되지 않고 반사되는 마이크로파에 의해 마그네트론(magnetron)이 손상되는 것을 방지하기 위해 100×100×10 mm 크기의 플라이트 내화갑(segger)을 세장을 쌓아 여분의 마이크로파 에너지를 흡수할 수 있게 하였다. 이들 실험장치의 개략도를 Fig. 2에 수록하였다. 또한 일반적인 소성은 튜브로의 중심부에 시편을 놓고 본 원료분말의 소성 권장치인 340°C/hr의 속도로 1300°C까지 상승시킨 후, 3시간을 유지하여 특성비교용 시편을 만들었다.

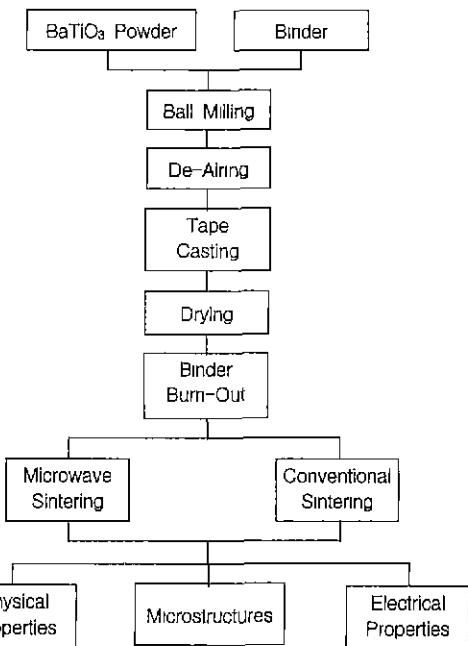


Fig. 1. Flow chart for BaTiO₃ thick films preparations and characterizations.

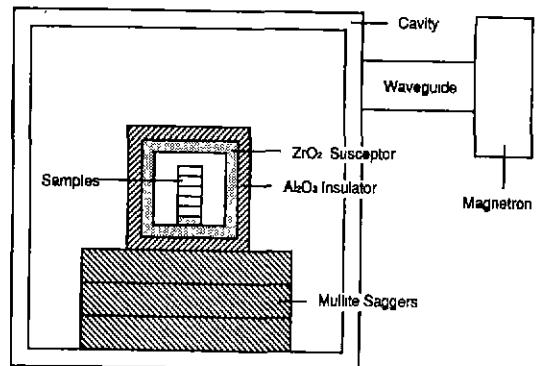


Fig. 2. Schematic diagram of microwave sintering equipments for BaTiO₃ thick films.

2.3. 특성측정

소성전후의 시편의 길이를 기준으로 소성선수축율(firing linear shrinkage)을 계산하였으며, 밀도와 기공율은 Archimedes방법에 따라 겉보기 밀도(apparent density), 부피 밀도(bulk density), 겉보기 기공율(apparent porosity) 및 폐기공율(closed porosity)을 계산하였으며, 소성된 시편의 미세구조를 알기 위하여 전자현미경으로 시편의 파단면(fracture surface)을 관찰하였다. 또한 소성된 시편의 유전특성을 측정하기 위하여 임피던스 분석기(impedence analyser: HP-4192C)와 소형로를 사용하여 20~95°C의 온도범위에서 1 KHz 주파수에 대한 유전상수 및 손실정접(loss tangent: $\tan \delta$)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 마이크로파 인가시간에 따른 기준온도의 변화

Fig. 3은 적외선 광온도계로 측정한 지르코니아 단열

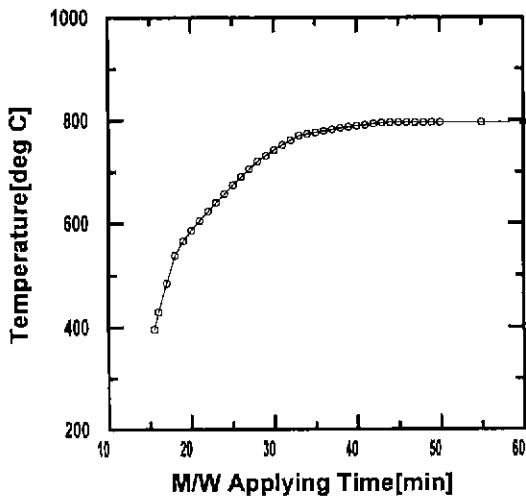


Fig. 3. Reference temperature changes with the microwave applying time.

제의 외부표면온도이며, 이보다 상당히 높을 것으로 판단되는 내부온도는 시편의 구조상 측정이 어려우므로, 이를 본 실험의 기준온도(reference temperature)로 삼았다. 이 그림에서 보듯이 일정온도(약 800°C) 이상에서는 더 이상의 온도상승이 없었으며 인가된 마이크로파 에너지는 BaTiO₃ 시편, 알루미늄 외부단열재 혹은 몰라이트 내화갑에 흡수되어 그들의 온도를 상승시키는 것으로 판단된다. 이는 Meek 등⁶⁾의 지르코니아 단열재를 사용한 Al₂O₃의 마이크로파 소성에 대한 연구에서와 같이 비교적 저온에서 마이크로파를 잘 흡수하는 지르코니아가 시편의 온도를 상승시키며 일정온도 이상에서는 시편이 더 많은 마이크로파를 흡수하여 소성 또는 용융되어 지르코니아 단열재의 온도는 더 이상 상승하지 않는 것으로 판단된다.

3.2. 소성 수축율, 밀도 및 기공율

Table 1은 기준온도를 달리한 마이크로파 소성 및 일반 소성방법으로 제작한 시편의 소성 수축율, 밀도 및 기공율의 값을 나타내었다. 이 표에서 보듯이 기준온도가 400°C인 마이크로파 소성시편은 충분한 소성이 이루어지지 않은 것으로 판단되며 기준온도가 높아질수록 소성수축율, 밀도는 높아지고 기공율은 감소하는 것으로 나타났다. 이는 높은 소성온도가 소성을 촉진하는 것으로 볼 수 있으며, 475°C 시편의 부피밀도가 증가하나 겉보기밀도가 감소하는 현상은 개기공의 감소 및 폐기공의 증가로 인한 것으로 판단된다.

또한 400°C 시편을 제외한 마이크로파 소성시편의 경우, 일반소성에 의한 시편 보다 밀도가 높고 기공율이 낮은 것으로 나타났는데, 이는 마이크로파 소성에 의한 특성으로 다른 세라믹에 대한 연구⁷⁾와 같은 결과이다. 그리고 적절히 소성이 되어졌다고 판단되는 475°C 시편이 일반소성에 비해 개기공(open pore)이 매우 적고 폐기공(closed pore)이 약간 많은 것으로 나타났는데, 이는 마이크로파 소성의 치밀화 속도가 일반소성에 비해 빠르다는 것을 간접적으로 증명하는 것이라 할 수 있다. 한편 두가지 소성방법에 의한 시편 모두가 대체적으로

Table 1. Firing Shrinkage (FS), Apparent Density (AD), Bulk Density (BD), Apparent Porosity (AP) and Closed Porosity (CP) of the Sintered BaTiO₃ Samples

	FS (%)	AD	AD (%)	BD	BD (%)	AP (%)	CP (%)
MS400	3.5	5.7088	94.88	3.1997	53.18	43.95	2.87
MS425	14.9	5.7100	94.90	4.5989	76.43	19.47	4.10
MS450	17.3	5.7322	95.27	4.8652	80.86	15.12	4.02
MS475	18.3	5.4094	89.90	5.2008	86.44	3.85	9.71
CS	12.5	5.5248	91.82	4.1126	68.35	27.84	3.81

MSXXX: microwave sintered samples at reference temperature of XXX°C for 0 hr.

CS: conventional sintered samples at 1370°C for 3 hrs, Theoretical Density=6.017 g/cm³.

낮은 밀도를 갖는 것은 tape casting 제조공정의 특성상 생소지의 밀도가 낮기 때문이라 판단된다.

3.3. 미세구조(Microstructures)

Fig. 4는 두가지 방법으로 소성한 시편의 파단면을 전자현미경을 사용하여 미세구조를 관찰한 사진이다. 이 그림에서 보듯이 소성방법에 따라 시편의 미세구조가 다른 것을 알 수 있으며, 마이크로파 소성시편이 대체적으로 결정립경이 작은 것으로 나타났으며, 마이크로파

소성시편의 결정립간의 연결이 일반소성의 시편에 비해 강하다는 것을 알 수 있다.

한편 마이크로파 소성시편의 경우 마이크로파 인가 시간이 증가할수록 시편의 내부온도가 증가하여 결정립계에서 Neck이 생성되면서 결정립의 결합이 강하여져 외부에서 힘을 가하였을 경우, 475°C의 시편과 같이 결정립계간 파괴(intra-fracture)에서 결정립 파괴(trans-fracture)현상으로 바뀌는 것을 알 수 있다. 또한 이 경우 낮은 온도의 시편에 비해 내부기공이 매우

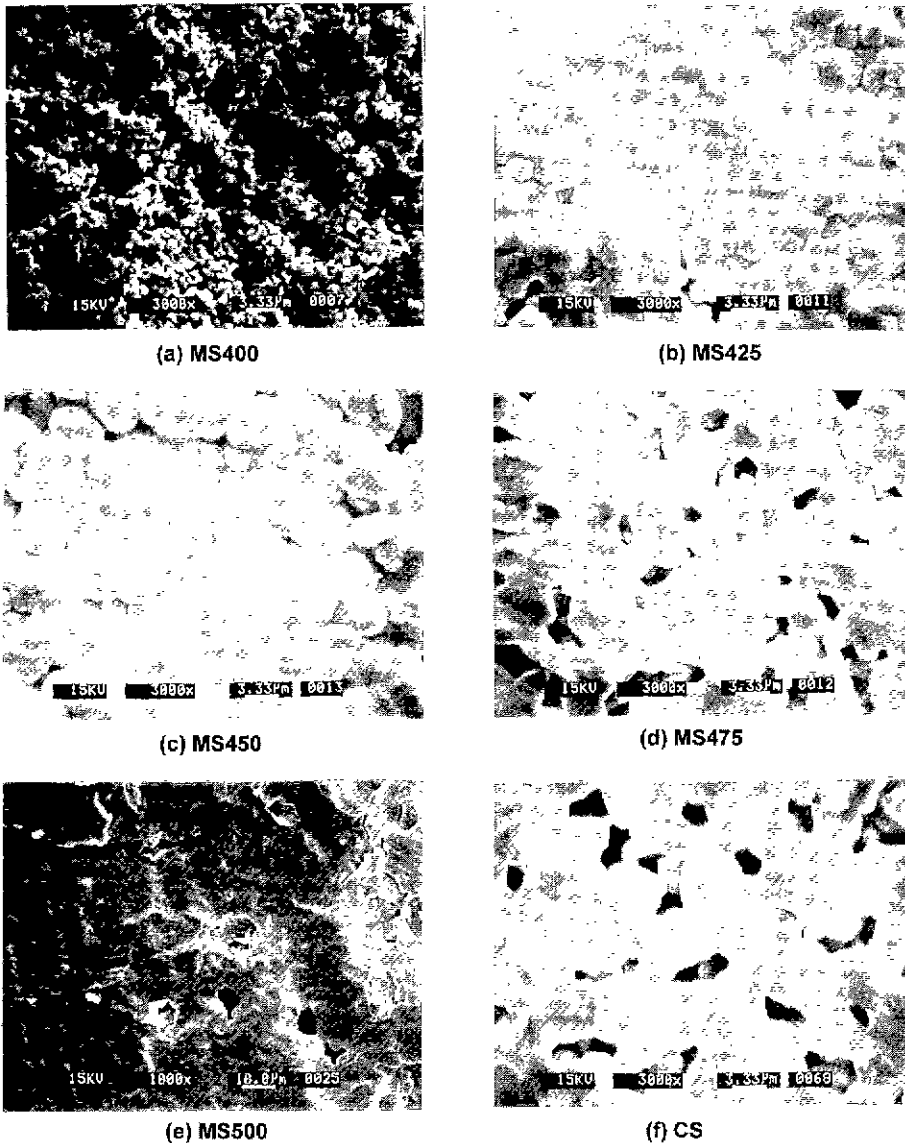


Fig. 4. SEM photographs for fracture surface of BaTiO₃ thick films (MSXXX: microwave sintered samples at reference temperature of XXX°C for 0 hr, CS: conventional sintered samples at 1370°C for 3 hr).

커지는 현상이 나타나는데 이에 대한 원인으로서는 결정립계에서 액상이 생성되어 Ho^δ의 주장과 같이 액상이 마이크로파를 먼저 흡수하여 일어나거나, 일반적인 소성에서 볼 수 있는 과소성(over sintering)으로 인한 기공의 숫자의 감소 및 기공 크기의 증가에 따른 밀도가 저하하는 반치밀화현상(de-densification)에 의한 것으로 생각할 수 있다. 또한 500°C 시편은 과소성, 혹은 부분적으로 용융되었다가 다시 재결정화 되었음을 보여준다.

3.4. 온도에 따른 유전특성의 변화

두가지 방법으로 소성한 시편의 온도에 따른 유전상수변화를 Fig. 5에, 손실정점변화를 Fig. 6에 나타내었다. Z5U의 특성상 강유전체(ferroelectric)에서 상유전체(paraelectric)로 바뀌는 큐리온도(Curie temperature)가 상온부근이므로, Fig. 5에서 보듯이 본실험의 측정범위에서는 상유전체영역에 속하는 것을 알 수 있다. 또한 결정립경이 비교적 작은 MS425 시편의 경우 온도가 높아질수록 유전상수가 급격히 감소하였으며 결정립경이 증가할수록 이들 피크의 크기 및 기울기가 증가함을 알 수 있는데, 이는 Kinoshita 등⁹⁾의 연구결과와 같은 경향이다. 한편 일반소성 시편의 경우, 측정온도에 따른 유전특성의 변화가 별로 없는 Z5U 특성을 나타냈으나, 마이크로파 소성에 의한 시편인 경우 Z5U 특성을 나타내지 않았다. 이는 일반소성에 의한 시편은 충분한 시간동안 소성하여 첨가물의 충분한 확

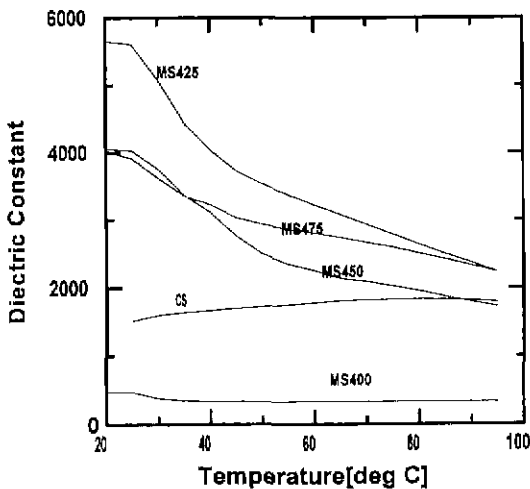


Fig. 5. Dielectric constant changes with temperature for BaTiO₃ thick films (MSXXX: microwave sintering at reference temperature of XXX°C, CS: conventional sintering at 1370°C for 3 hrs at 340°C/hr).

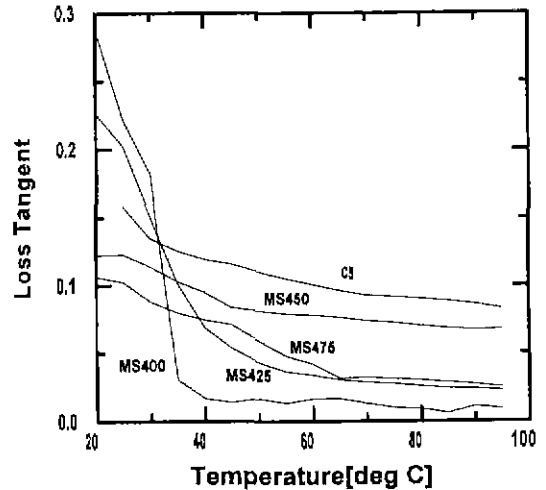


Fig. 6. Loss tangent changes with temperature for BaTiO₃ thick films (MSXXX: microwave sintering at reference temperature of XXX°C, CS: conventional sintering at 1370°C for 3 hrs at 340°C/hr).

산 및 결정립계의 생성에 필요한 충분한 시간을 가진 반면, 마이크로파 소성의 경우, 장비의 제약으로 일정 온도를 유지하지 못하고 15분 내외의 짧은 시간에 소성되었기 때문에 전기적으로 안정된 미세구조를 갖지 못해 오는 것으로 판단되며, 마이크로파의 출력률을 조절하여 온도유지가 가능한 장비를 사용할 경우, 우수한 전기적 특성을 갖는 시편의 소성이 가능할 것으로 판단된다. 또한 소성이 되지 않은 MS400 시편의 경우 유전상수의 값이 매우 낮은 것으로 나타났으며, Fig. 6에서 보듯이 손실정점은 온도에 따라 감소하며 기공이 많은 일반 소성의 시편이 대체적으로 높은 값을 갖는 것으로 나타났다.

4. 결 론

가정용 마이크로파 오븐을 이용하여 BaTiO₃ 후막시편의 마이크로파 소성이 가능 하였으며, 기존의 일반적인 소성에 의한 시편 보다 밀도가 높고 기공률이 낮은 시편을 얻을 수 있었으며, 특히 개기공(open pore)이 매우 적었으며 폐기공(closed pore)이 약간 많았다. 또한 마이크로파 소성에 의한 시편은 원료분말인 Z5U의 전기적인 특성을 보이지는 않았지만, 장비를 개선하여 충분한 시간동안 소성하면 해결할 수 있을 것으로 생각되므로, 금속전극과의 동시소성에서 오는 문제점만 해결되면 마이크로파에 의한 MLCC의 소성이 가능할 것으로 판단된다.

REFERENCES

1. L.M. Sheppard, "Manufacturing Ceramics With Microwaves: The Potential for Economical Production," *Ceram. Bull.*, **67**(10), 1656-1661 (1988).
2. W.H. Sutton, "Microwave Processing of Ceramic Materials," *Ceram Bull.*, **68**(2), 376-386 (1989).
3. W.R. Tinga, "Design Principles for Microwave Heating and Sintering," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **60**, 105-116 (1986).
4. M. Aliouat, L. Mazo and G. Desgardin, "Microwave Sintering of Oxides," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **189**, 229-236 (1990).
5. K.D. Humphrey, "Microwave Sintering of BaTiO₃ Ceramics," MS Thesis, Univ. of Missouri-Rolla (1980).
6. T.T. Meck, R.D. Blake and J.J. Petrovic, "Microwave Sintering of Al₂O₃ and Al₂O₃-SiC Whisker Composite," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **8**(7-8), 861-871 (1987).
7. M.A. Jannay and H.D. Kimrey, "Microwave Sintering of Alumina at 28 GHz," *Ceram. Trans.*, **1**, 919 (1988).
8. W.W. Ho and P.E.D. Morgan, "Dielectric Loss to Detect Liquid Phase in Ceramics at High Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(9), C209-C210 (1987).
9. K. Kinoshita and A. Yamaji, "Grain-Size Effects on Dielectric Properties in Barium Titanate Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **47**(1), 371-373 (1976).