

초미립 La^{3+} -doped BaTiO_3 세라믹스의 미세구조 및 유전특성

조지만 · 김병호 · 김궁호* · 제해준* · 이해원* · 김병국*

고려대학교 재료공학과
*한국과학기술연구원 재료연구부

Microstructures and Dielectric Properties of Nanocrystalline La^{3+} -doped BaTiO_3 Ceramics

Ji-Man Cho, Byong Ho Kim, Gyeong-Ho Kim*, Hae-June Je*, Hae-Won Lee*, and Byung-Kook Kim*

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701

*Materials Science and Technology Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

(1999년 7월 14일 받음, 1999년 8월 18일 최종수정본 받음)

초 록 초미립 BaTiO_3 분말을 출발물질로 하고 La^{3+} 를 0~2 mol% 첨가하여 1200~1400°C에서 소결하였을 때 La^{3+} 를 첨가하지 않고 1350°C 이상에서 소결한 경우를 제외하고는 모두 110~240 nm의 평균입경을 갖는 초미립의 La^{3+} -doped BaTiO_3 소결체를 얻을 수 있었다. 이 때, 평균입경이 240 nm에서 110 nm로 감소함에 따라 정방정비 (c/a), 90° 영역의 부피분율, 상온 비유전율, 상전이온도 (T_c)에서의 최대 비유전율, T_c 에서의 상전이 완만화도 등은 모두 감소하였다. 이와 같은 유전특성의 입경 의존성은 평균입경 감소에 따른 90° 영역 생성의 억제 및 그에 따른 내부응력의 영향으로 해석하였다.

Abstract When the 0~2 mol% of La^{3+} were added to the nanocrystalline BaTiO_3 powders and sintered at 1200~1400°C, the nanocrystalline BaTiO_3 ceramics having the average grain size of 110~240 nm were obtained except for when no La^{3+} was added and sintered at > 1350°C. As the average grain size decreased from 240 nm to 110 nm, the tetragonality (c/a) and volume fraction of the 90° domain decreased, and all the properties such as relative dielectric constant at room temperature, maximum relative dielectric constant at the temperature of phase transformation (T_c), and diffuseness of phase transformation at T_c also decreased. The results were attributed to the internal stress induced by inhibition of the 90° domain formation in the case of finer grain size.

1. 서 론

최근 초소형 소자개발에 대한 수요증가에 따라 세라믹 적층 캐패시터 (Multi-Layer Ceramic Capacitor, MLCC)의 주원료로 사용되고 있는 BaTiO_3 계 세라믹 유전체도 소결 후 입경이 1 μm 이하이면 소정의 유전특성도 만족시켜야 할 필요성이 급격히 대두되고 있다. 세계 제2차 대전 중 최초로 BaTiO_3 에서의 강유전성이 발견된 이후 그 유전특성과 안정성 개선을 염두에 둔 첨가물 효과 및 공정개선에 대한 방대한 양의 연구가 수행되어 왔다.^{1~3)} 하지만 BaTiO_3 세라믹스의 미세구조와 유전특성은 출발물질의 조성, 입경, 결정학적 결함 등에 지대한 영향을 받는다. 따라서 초미립 세라믹 유전체 조성을 개발하기 위해서는 실제 수십 nm 크기의 초미립 BaTiO_3 분말을 출발물질로 한 체계적인 첨가물 효과에 대한 연구가 필요하다. 이에 본 연구에서는 초미립 BaTiO_3 분말을 출발물질로 하였을 때 La^{3+} 의 첨가가 소결체의 미세구조, 유전특성 등에 미치는 영향을 직접적으로 조사함으로써 초미립 BaTiO_3 소결체의 미세구조와 유전특성에 미치는 전자주개 (donor) 첨가 효과를 밝히고자 한다.

2. 실험 방법

수열합성법으로 제조된 BaTiO_3 분말을 출발원료로 사용하였다. (Ba/Ti = 1.003, 99.95%, BT-8, Cabot, U.S.A.) B.E.T.법으로 측정된 비표면적은 8.65 m^2/g 으로 이상적인 구형입자를 가정하면 약 58 nm의 평균입경을 갖는 것으로 계산된다. 이 BaTiO_3 분말에 La_2O_3 (99.9%, Aldrich, U.S.A.) 분말을 0, 1, 2 mol% 첨가하여 지르코니아 분말 (10 ϕ : 5 ϕ : 1 ϕ = 20g : 60g : 60g)과 ethanol (99.9%, Oriental Chemical, Korea)을 사용하여 Teflon jar 내에서 36시간 습식혼합·건조한 후 1000°C에서 2시간 하소하였다. 하소한 분말은 동일한 방법으로 다시 한번 습식혼합·건조한 후 200 mesh 체를 사용하여 체거름하였다. 이 분말을 1 ton/cm^2 의 압력으로 일축가압하여 지름이 10 mm인 디스크 형태로 성형한 후 3 ton/cm^2 의 압력으로 냉간등방가압 (Cold Isostatic Pressing, CIP) 하고 1200~1400°C에서 2시간 동안 소결하였다. (승온 속도 6°C/min, 로냉)

이렇게 얻어진 소결체 (이하 La^{3+} -doped BaTiO_3 소결체라 칭함.)의 소결밀도를 측정 후 X선회절패턴을 측정하고 ($\text{Cu-K}\alpha$ radiation, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, step scan-

ning, $0.02^\circ/\text{step}$, $1 \text{ sec}/\text{step}$, $2\theta = 20\sim 60^\circ$, $40\text{kV} - 30 \text{ mA}$, PW1800, Philips, Netherlands), 주사전자현미경 (15.0 kV , S-4200, Hitachi, Japan) 과 투과전자현미경 (200 kV , JEM 200CX, JEOL, Japan) 으로 소결체의 미세구조를 관찰하였다. 소결체의 양면에 은 페이스트를 발라 600°C 에서 10분간 소부하여 160°C 까지 승온한 후 -50°C 까지 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 냉각시키며 LCR meter (4263B, Hewlett Packard, U.S.A.) 로 유전물성을 측정하였다. (1 kHz , $1.0 \text{ V}_{\text{rms}}$)

3. 결과 및 고찰

그림 1은 La^{3+} -doped BaTiO_3 소결체의 밀도변화이다. La^{3+} 이 첨가되지 않은 경우 소결온도가 증가함에 따라 소결밀도가 증가하다가 1300°C 에서 최대값에 이른 후 그 이상의 소결온도에서는 소결밀도가 오히려 감소한다. La^{3+} 첨가량이 $1 \text{ mol}\%$ 인 경우도 이와 유사한 양상을 보이지만 소결밀도가 최대에 이르는 소결온도가 1350°C 로 다소 증가한다. 이 때 $1350\sim 1400^\circ\text{C}$ 에서의 소결밀도는 La^{3+} 첨가량이 $0 \text{ mol}\%$ 일 때와 큰 차이가 없는데 반하여 $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ 에서는 La^{3+} 첨가량이 $0 \text{ mol}\%$ 일 때에 비해 현저히 낮은 값을 가진다. 한편 La^{3+} 첨가량이 $2 \text{ mol}\%$ 인 경우에는 모든 온도영역에서 소결밀도가 소결온도에 따라 단조 증가하며 La^{3+} 첨가량이 0 및 $1 \text{ mol}\%$ 일 때에 비해 현저히 낮은 값을 갖는다. La^{3+} 첨가량이 $0, 1$ 및 $2 \text{ mol}\%$ 인 경우 각각 소결온도가 $1250, 1300$ 및 1400°C 이상일 때 이론밀도의 85% 이상의 밀도를 가진다. (정방정 BaTiO_3 의 이론밀도: $6.012 \text{ g}/\text{cm}^3$)

그림 2는 주사전자현미경으로 관찰한 La^{3+} -doped BaTiO_3 소결체의 미세구조이고 그림 3은 이로부터 Image-Pro Analyzer (Media Cybernetics, U.S.A.) 를 이용하여 산출한 La^{3+} -doped BaTiO_3 소결체의 평균입경이다. La^{3+} 이 첨가되지 않은 경우, $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ 에서는 $110 \rightarrow 240 \text{ nm}$ 로 평균입경이 완만하게 증가하지만 $1300\sim 1350^\circ\text{C}$ 의 온도구간에서 약 67배에 이르는 매우 빠른 입성장이 일어나 1350 및 1400°C 에서 각각 16 및 $22 \mu\text{m}$ 의 거대한 평균입경을 가짐을 알 수 있다. 한편, La^{3+} 첨가량이 1 및 $2 \text{ mol}\%$ 인 경우에는 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ 에서 각각 $120 \rightarrow$

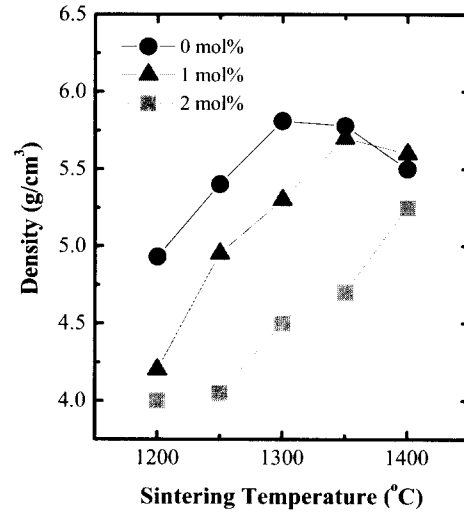


Fig. 1. Densities of the 0~2 mol% La^{3+} -doped BaTiO_3 ceramics sintered at $1200\sim 1400^\circ\text{C}$.

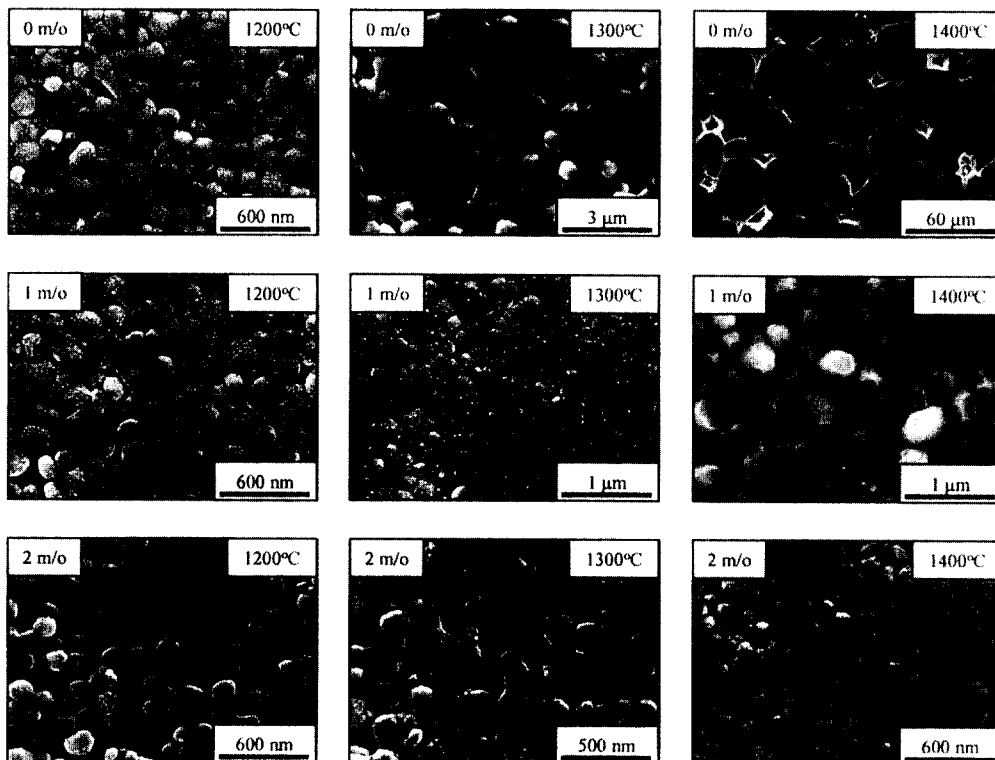


Fig. 2. SEM micrographs of the 0~2 mol% La^{3+} -doped BaTiO_3 ceramics sintered at $1200\sim 1400^\circ\text{C}$.

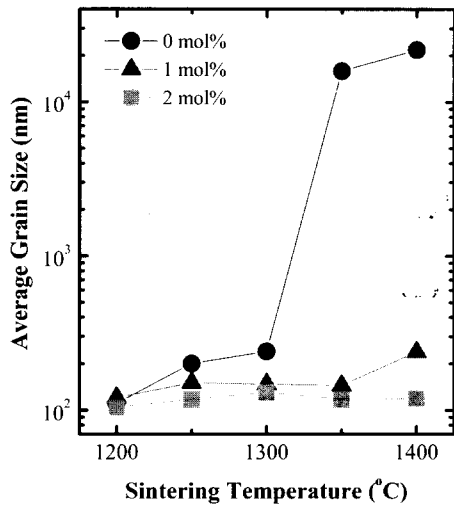


Fig. 3. Average grain sizes of the 0~2 mol% La³⁺-doped BaTiO₃ ceramics sintered at 1200~1400°C.

240 nm 및 105 → 130 nm로 소결온도에 따라 평균입경이 다소 증가한다. 순수한 초미립 BaTiO₃에서 관찰되는 급격한 입성장이 La³⁺의 첨가에 의해 사라지고 La³⁺ 첨가량이 증가할수록 소결온도에 따른 평균입경의 증가분도 감소하는 사실로부터 La³⁺의 첨가에 의해 초미립 BaTiO₃ 세라믹스의 입성장은 극도로 억제됨을 알 수 있다.

그림 4는 1400°C에서 소결한 La³⁺-doped BaTiO₃ 소결체의 X선회절패턴이다. La³⁺ 첨가량에 관계없이 이차상에 의한 회절피크는 검출되지 않았으며 La³⁺이 첨가되지 않은 경우 44.85° 및 45.38°에서 관찰되는 정방정 BaTiO₃의 (002) 및 (200) 회절피크가 La³⁺ 첨가량이 1 및 2 mol%인 경우 입방정 BaTiO₃의 (200) 회절피크로 귀속되는 44.96° 부근에서 중첩됨을 알 수 있다. 이러한 회절피크의 중첩은 La³⁺이 첨가되지 않고 1350~1400°C에서 소결한 경우를 제외한 모든 시료, 즉 소결후 평균입경이 240 nm 이하인 모든 La³⁺-BaTiO₃ 소결체에서 관찰되었다.

그림 5는 투과전자현미경으로 관찰한 La³⁺-doped BaTiO₃ 소결체 (소결온도: 1400°C)의 명시야상 (bright field image)이다. La³⁺이 첨가되지 않은 경우에는 약 100 nm의 폭을 갖는 90° 강유전 분역 (ferroelectric domain)이 잘 발달되어 있지만 La³⁺ 첨가량이 1 mol%인 경우에

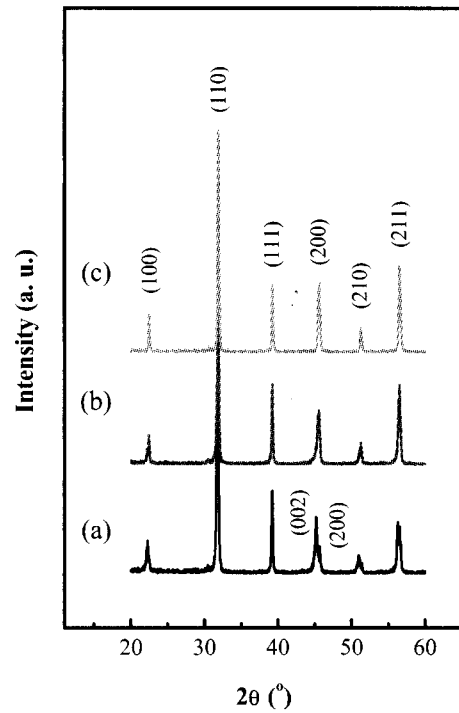


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the La³⁺-doped BaTiO₃ ceramics sintered at 1400°C; 0 mol% (a), 1 mol% (b), and 2 mol% (c)

는 90° 분역이 존재하지 않고 180° 분역의 흔적이 약간 관찰될 뿐이며 La³⁺ 첨가량이 2 mol%인 경우에는 90° 분역은 물론 180° 분역조차 전혀 존재하지 않는다.

이상의 결과로부터 La³⁺-doped BaTiO₃ 소결체에서 La³⁺ 첨가량이 증가함에 따라 소결밀도는 감소하고 입성장이 급격히 억제되며 이로 인해 고온 안정상인 입방정이 상온에서 준안정상으로 존재함과 동시에 90° 분역의 생성이 억제됨을 알 수 있다. La³⁺ 첨가에 따른 입경의 감소는 결합화학적 측면에서 BaTiO₃의 Ba²⁺ 자리에 La³⁺가 치환되어 전자주게 (donor) 역할⁴⁾을 함에 따라 유기되는 barium vacancy, V_{Ba}^{''} 농도의 증가 또는 물질이동을 담당하는 oxygen vacancy, V_O^{''} 농도의 감소에 기인하는 것으로 해석될 수 있으며 소결밀도의 감소는 La³⁺ 첨가에 따른 급격한 입경의 감소로 인하여 완전한 치밀화가 이루어지지 못하는데 기인하는 것으로 추정된다.

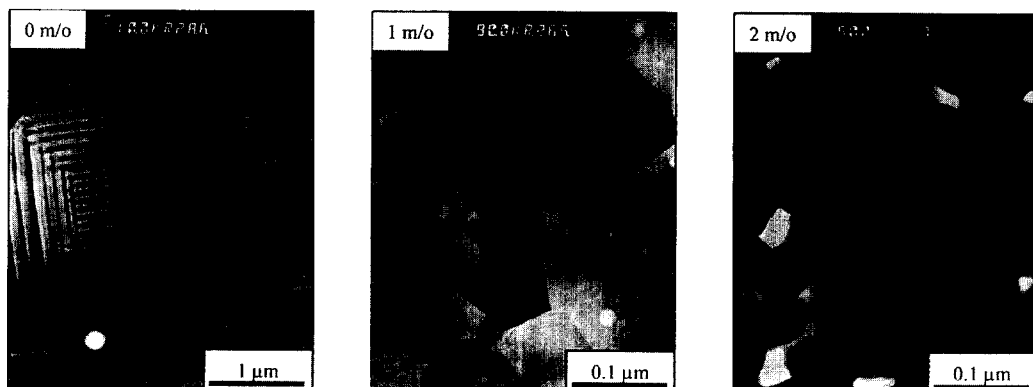


Fig. 5. Transmission electron microscope bright field images of the 0~2 mol% La³⁺-doped BaTiO₃ ceramics sintered at 1400°C.

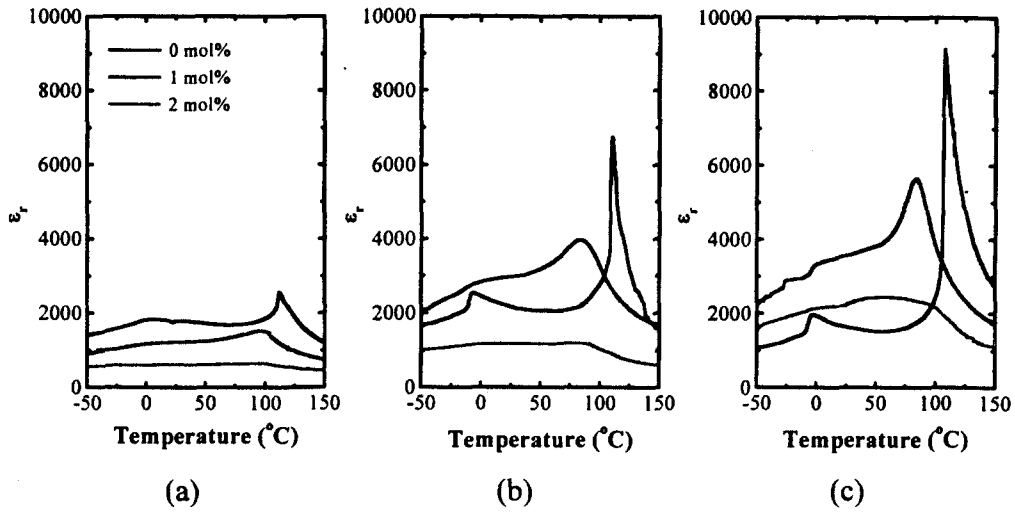


Fig. 6. Dielectric characteristics of the 0~2 mol% La^{3+} -doped BaTiO_3 ceramics sintered at 1200 (a), 1300 (b), and 1400 $^{\circ}\text{C}$ (c).

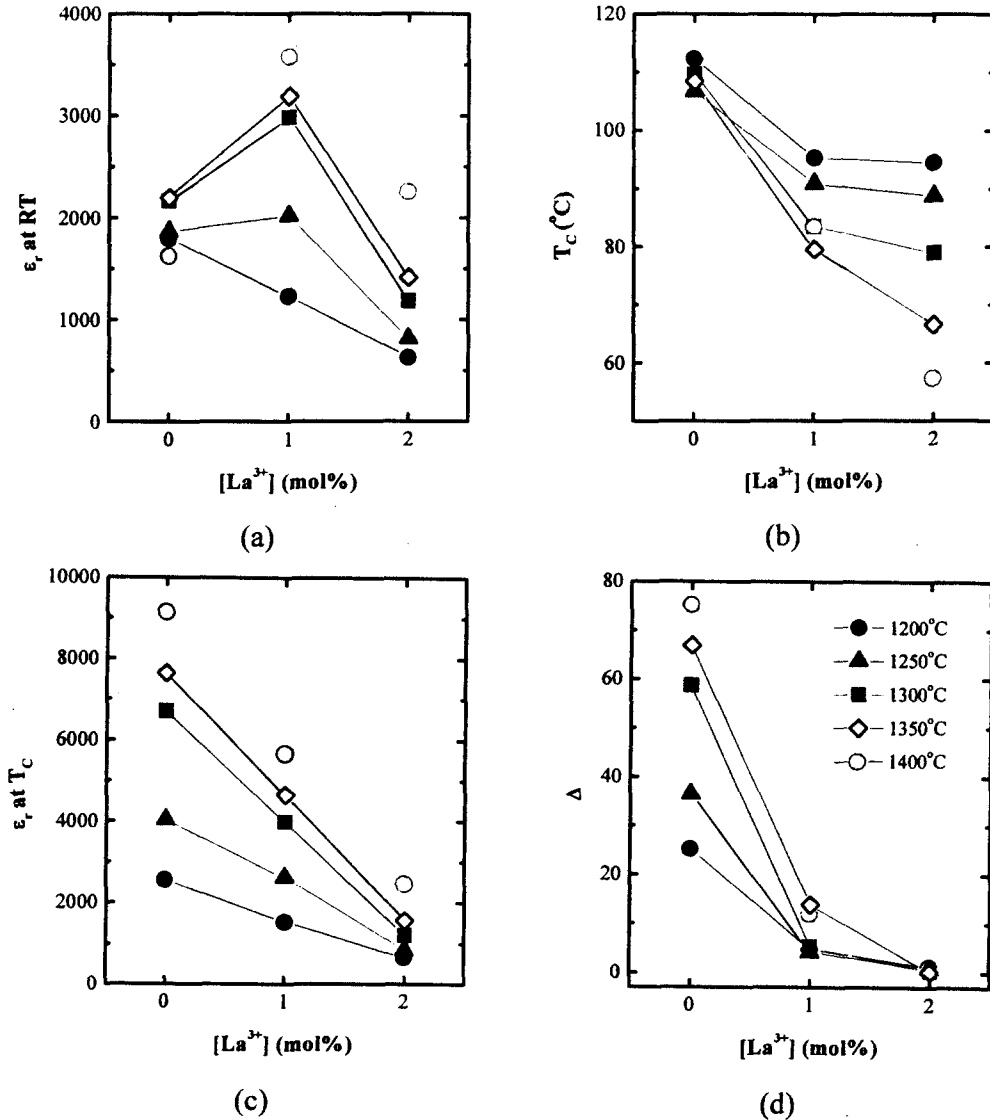


Fig. 7. Relative dielectric constant at room temperature (a), Curie temperature (T_c) (b), relative dielectric constant at T_c (c), and diffuseness of phase transformation at T_c (d) of the La^{3+} -doped BaTiO_3 ceramics sintered at 1200~1400 $^{\circ}\text{C}$ as a function of La^{3+} -content.

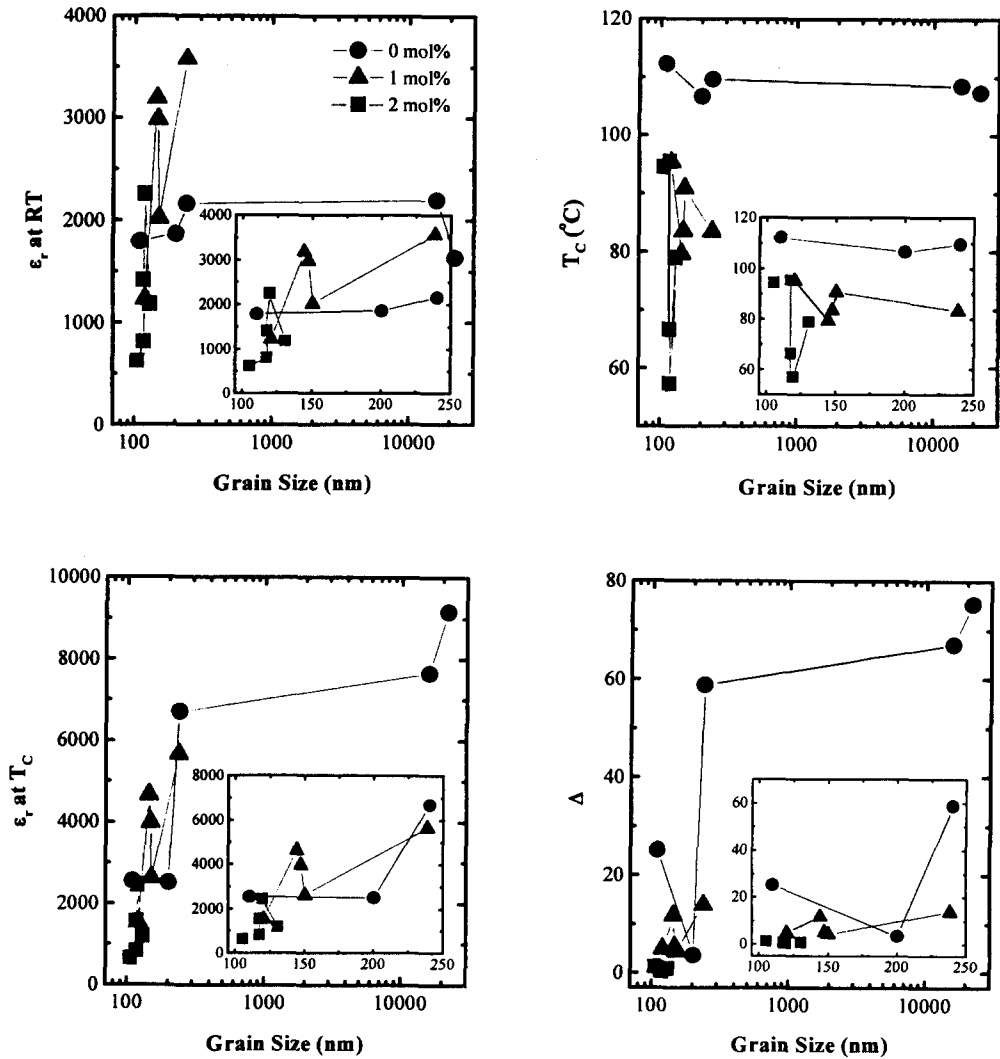


Fig. 8. Relative dielectric constant at room temperature (a), Curie temperature (T_c) (b), relative dielectric constant at T_c (c), and diffuseness of phase transformation at T_c (d) of the La³⁺-doped BaTiO₃ ceramics sintered at 1200~1400°C as a function of grain size.

그림 6은 La³⁺-doped BaTiO₃ 소결체의 유전특성이고 그림 7은 이로부터 산출한 La³⁺-doped BaTiO₃ 소결체의 La³⁺ 첨가량에 따른 상온 비유전율, 큐리온도 (Curie temperature, T_c), T_c 에서의 최대 비유전율 및 상전이 완만화도 (diffuseness, Δ) 변화이다. Δ 는 $T_c - 10^\circ\text{C} \leq T \leq T_c$ 영역에서 $(T - T_c)$ 를 횡축, $-(\epsilon_r - (\epsilon_r \text{ at } T_c)) / (\epsilon_r \text{ at } T_c)$ 를 종축으로 하였을 때의 기울기로, Δ 가 작을수록 $T \leq T_c$ 에서 온도의 감소에 따라 비유전율이 완만하게 감소함을, 즉 T_c 에서의 상전이가 완만하게 일어남을 의미한다. La³⁺-doped BaTiO₃ 소결체의 상온 비유전율은 소결 온도가 1200°C 인 경우를 제외하고는 La³⁺ 첨가량이 1 mol%일 때 다소 증가하다가 La³⁺ 첨가량이 2 mol%일 때 급격히 감소하며, T_c , T_c 에서의 최대 비유전율 및 T_c 에서의 상전이 완만화도는 공히 La³⁺ 첨가량에 따라 단조감소한다.

그림 8은 그림 6과 그림 3으로부터 산출한 La³⁺-doped

BaTiO₃ 소결체의 평균입경에 따른 상온 비유전율, T_c , T_c 에서의 최대 비유전율 및 T_c 에서의 상전이 완만화도 변화이다. 평균입경이 증가함에 따라 상온 비유전율은 증가하고 T_c 는 감소하며 T_c 에서의 최대 비유전율과 T_c 에서의 상전이 완만화도는 공히 증가하는 양상을 보인다. BaTiO₃ 소결체의 유전특성이 미세구조, 특히 평균입경에 크게 의존한다는 사실은 잘 알려져 있다. 즉, BaTiO₃ 소결체의 상온 비유전율은 평균입경이 5 μm 이상일 때 2000 정도인데 반해 입경의 감소에 따라 상온 비유전율이 증가하여 평균입경이 0.7~0.8 μm 일 때 5000 정도의 최대값을 가지며 그 이하에서는 오히려 입경의 감소에 따라 상온 비유전율도 감소하여 평균입경이 0.3 μm 일 때 2300 정도의 상온 비유전율을 갖는 것으로 보고되고 있다.⁵⁾ 이는 미세한 입자를 가진 BaTiO₃에서 90° 분역의 생성이 공간적으로 제한됨에 따라 유기된 잔류내부응력에 의한 것으로⁶⁾ 실제 Dy가 첨가된 BaTiO₃ 소결체에서 입도가 큰 분말을 출발물질로 사용한

경우에는 90° 분역의 부피비가 30%에 이르고 상온 비유전율은 1300을 넘지 않는데 반해, 미세한 분말을 출발물질로 하여 평균입경이 약 $1.5 \mu\text{m}$ 일 때에는 전체입자의 약 17%만이 90° 분역을 가짐으로써 상온 비유전율이 4500 정도로 증가함이 확인된 바 있다.⁷⁾ 본 연구에서 얻어진 실험결과, 즉 평균입경이 240 nm에서 110 nm로 감소함에 따라 상온 비유전율이 대체로 감소하는 양상은 BaTiO_3 소결체의 평균입경이 $0.7 \mu\text{m}$ 에서 $0.3 \mu\text{m}$ 으로 감소함에 따라 상온에서 의사입방정 (pseudocubic) 또는 사방정 (orthorhombic)으로 존재하여 상온 비유전율도 5000에서 2300까지 감소한다는 기존의 보고⁵⁾의 연장선상에 있는 것으로 이해할 수 있다. 한편, 본 연구에서 얻어진 평균입경의 감소에 따른 T_c 에서의 최대 비유전율과 T_c 에서의 상전이 완만화도 감소도 TEM 및 XRD에 의해 밝혀진 바와 같이 입경의 급격한 감소에 의해 90° 분역의 발생이 억제됨에 따라 상전이가 발생하는 내부응력의 완화가 어렵게 되어 입방정상이 상온에서 준안정상으로 존재하는데 기인하는 것으로 해석될 수 있다. 이와 같은 현상과 해석은 BaTiO_3 소결체^{8~9)}는 물론 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ¹⁰⁾ 및 $(\text{P}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ¹¹⁾에서도 보고된 바 있다.

4. 요 약

초미립 BaTiO_3 분말을 출발물질로 하고 La^{3+} 을 0~2 mol% 첨가하여 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ 에서 소결한 La^{3+} -doped BaTiO_3 소결체에서 La^{3+} 첨가량이 증가할수록 소결밀도는 감소하고 입성장이 급격히 억제되어 La^{3+} 이 첨가되지 않고 1350°C 이상에서 소결한 경우를 제외하고는 모두 110~240 nm의 평균입경을 갖는 초미립의 La^{3+} -doped BaTiO_3 소결체를 얻을 수 있었다. 이러한 초미립 La^{3+} -doped BaTiO_3 소결체의 유전특성은 입경에 크게 의존하여 평균입경의 감소에 따라 상온 비유전율, T_c 에서의 최대 비유전율, T_c 에서의 상전이 완만화도는 공히 감소하였다. 한편 XRD

와 TEM으로부터 평균입경의 감소함에 따라 정방정비 (c/a)와 90° 분역의 부피분율도 감소함을 알 수 있었다. 따라서 이와 같은 유전특성의 입경의존성은 입성장이 $< 240 \text{ nm}$ 로 급격히 제한된 초미립 La^{3+} -doped BaTiO_3 소결체에서 90° 분역 생성이 제한됨에 따라 그에 따른 내부응력으로 말미암아 고온상인 입방정이 상온까지 준안정상으로 존재하는데 기인하는 것으로 해석하였다.

참 고 문 헌

1. B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press (1971).
2. 岡崎 清, *セラミックス誘電體工學* 第3版, 學獻社 (1983).
3. M. Kuwabara and H. Matsuda, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 2590 (1997).
4. N.-H. Chan and D. M. Smyth, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 285 (1984).
5. G. Arlt, D. Hennings and G. de With, *J. Appl. Phys.*, **58**, 1619 (1985).
6. W. R. Buessem, L. E. Cross and A. K. Goswami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 33 (1966).
7. Y. Enomoto and A. Yamaji, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**, 566 (1981).
8. T. Kanata, T. Yoshikawa and K. Kubota, *Solid State Commun.*, **62**, 765 (1987).
9. R. P. S. M. Lobo, N. D. S. Mohallem and R. L. Moreira, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1343 (1995).
10. J. Chen, H. M. Chan and M. P. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 593 (1989).
11. A. J. Burggraaf and K. Keizer, *Mater. Res. Bull.*, **10**, 521 (1975).