

논문 23-3-6

Glass Frit의 첨가에 따른 BaTiO₃ 소결체의 유전 특성 및 미세구조 변화

Effects of Glass Frit Addition on Microstructures and Dielectric Properties of Sintered BaTiO₃ Ceramics

우덕현¹, 윤만순¹, 손용호², 류성림¹, 어순철¹, 권순용^{1,a}
(Duck-Hyun Woo¹, Man-Soon Yoon¹, Yong-Ho Son²,
Sung-Lim Ryu¹, Soon-Chul Ur¹, and Soon-Yong Kweon^{1,a})

Abstract

BaTiO₃ dielectric ceramics are widely used to multi-layer ceramic capacitor. The BaTiO₃ powder was synthesized at 950°C by using a solid state reaction and grinded by using a high-energy mill. And then, 2.53 wt% glass frit was added to the synthesized BaTiO₃ powders for lowering the sintering temperature. The mixed powders were sintered at various temperatures of 1170°C, 1200°C, 1230°C. Microstructures of the sintered BaTiO₃ ceramics were inspected by SEM and crystal structures were analyzed by XRD method. The relative dielectric constant was measured by using a impedance/gain phase analyzer. The synthesized BaTiO₃ powder had the tetragonal perovskite structure without secondary phase and the particle size was below 200 nm. The relative densities measured at the samples sintered at the temperature above 1200°C were about 95%. The relative dielectric constant showed maximum value of 2310, which was measured in the specimen sintered at 1200°C. From these results, we could know that the added glass frit had effects on both lowering the sintering temperature and improving the dielectric property.

Key Words : BaTiO₃ ceramic, MLCC, Glass frit, Dielectric properties, Microstructures

1. 서 론

최근 휴대용 전화기나 노트북과 같은 휴대용 전자기기의 수요 증가와 함께 부품의 소형화, 고성능화, 저 소비전력 등의 요구가 증가되고 있다. 특히, 반도체 칩의 소형화, 고집적화에 따라서 수동 부품인 커패시터, 인덕터, 저항의 소형화 요구가 가속화되고 있다[1,2].

페로브스카이트 구조를 가진 BaTiO₃는 전자 세라믹스 분야에 널리 쓰이는 전자재료로서, 대표적으로 PTC(positive temperature coefficient) 써미스터, 적층 세라믹 커패시터(MLCC: multi layer ceramic capacitor) 등에 널리 사용되고 있다[3-5]. 최근 고용량 적층 세라믹 커패시터의 상업화와 함께 나노 크기를 갖는 정방정상의 BaTiO₃ 입자를 합성하기 위한 다양한 제조방법이 제시되고 있다. 현재 BaTiO₃ 분말 제조의 대표적인 합성법으로는 비교적 결정성이 우수한 수열합성법이 대표적으로 이용되고 있으나, 100~150 nm 이하의 입자 크기에서는 정방정상을 합성하지 못하는 문제점이 발생하고 있으며, 또한 고상 반응법에 비하여 양산성과 가격적인 단점을 갖고 있다. 따라서 현재는 고상반응법을 이용한 BaTiO₃ 입자 합성에 많은 연구

1. 충주대학교 신소재공학과,
친환경에너지 부품·소재센터
(충북 충주시 대학로 72)
2. (주)CQV
a. Corresponding Author : sykweon@cju.ac.kr
접수일자: 2009. 10. 29
1차 심사: 2010. 1. 20
심사완료: 2010. 1. 29

를 진행하고 있다[6,7]. 또한 순수한 BaTiO₃ 분말의 경우에는 소결 시 1350℃ 이상의 고온이 요구되어 고가의 전극재료(Pt, Pd)를 사용해야 하는 문제점도 지적되고 있다. 따라서 BaTiO₃ 분말을 저온에서 소결하기 위한 많은 연구도 진행되고 있다. 지금까지의 연구 내용을 보면 주로 저온에서 용융되는 glass frit를 BaTiO₃에 첨가한 저온 액상 소결에 관한 것들이다. 또한 적당한 glass frit를 첨가하여 소결하는 경우 유전 특성 및 온도 특성에 영향을 준다고 보고되고 있다[8-10].

본 연구에서는 이러한 선행연구 내용들을 바탕으로 고상반응법을 이용하여 나노 크기의 BaTiO₃ 분말을 합성하였고, 합성한 BaTiO₃ 분말에 glass frit를 소결 조제로 첨가하여 소결하였다. BaTiO₃ 소결체의 미세구조 분석 및 유전 특성의 평가 등을 통하여 고상 반응법으로 합성한 BaTiO₃ 분말의 glass frit 첨가에 따른 소결 거동 및 유전 특성을 연구하고자 하였다.

2. 실험

본 실험에서는 일반적인 세라믹스 제조공정인 고상반응법을 이용하여 BaTiO₃ 분말을 합성하였다. 원료 분말의 혼합 조성은 선행 연구를 통하여 최적화된 Ba/Ti mol비가 1.006이 되도록 하였다. TiO₂와 BaCO₃ 원료 분말을 원하는 조성에 맞게 0.001 g까지 칭량하였고, 증류수에 원료 분말과 ϕ 0.1 mm 지르코니아 볼을 함께 넣은 다음 high-energy mill(Netzsch, Minicer)을 이용하여 4200 rpm으로 혼합, 분쇄하였다. 그 다음 950℃에서 2시간 하소하여 최종 분말을 얻었다. 이렇게 제조된 BaTiO₃ 분말에 선행 실험을 통해 최적화된 glass frit 2.53 wt%를 첨가하여 증류수에서 6시간 동안 볼밀(ball-mill) 장치를 이용하여 혼합하였으며, 건조된 분말은 ϕ 15 mm 원판 형태로 가성형하였다. 가성형된 시편은 CIP(cold isostatic pressing)를 이용하여 1300 kgf/cm²로 가압하여 최종 성형 시편을 완성하였다. 다음 공정으로 온도 변화에 따른 소결 특성을 평가하기 위해 성형된 시편을 1170, 1200, 1230℃ 온도에서 2시간 동안 소결하였다. 소결 공정이 완료된 시편의 미세구조를 관찰하기 위해 주사전자현미경(SEM: Quanta 400, FEI Co., Netherlands)을 이용하였으며, X-선 회절기(XRD: Rigaku Co., Japan)를 이용하여 결정구조를 분석을 하였다. 그 후 전기적 특성을 평가하기 위하여 스크린 프린팅법으로 은 전극을 도포하고 650℃에서

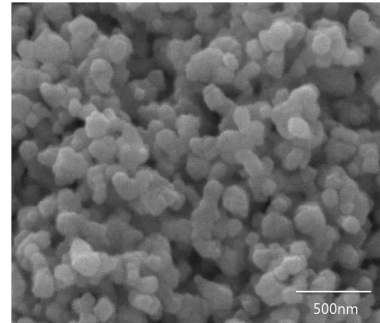


그림 1. 고상반응법으로 제조된 BaTiO₃ 분말의 미세구조 관찰.

Fig. 1. Microstructures of the BaTiO₃ powders manufactured by solid state reaction method.

20분 동안 열처리하여 전극을 형성하였다. 유전 특성의 측정은 임피던스 분석기(HP4194A: impedance/gain phase analyzer)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 950℃로 하소하여 제조된 BaTiO₃ 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 사진에서 보듯이 제조된 BaTiO₃ 분말의 형상은 구형이고 균일한 입도 분포를 가지는 것을 확인하였으며, 평균 입자 크기는 200 nm 이하임을 알 수 있었다.

그림 2는 950℃에서 하소하여 얻은 BaTiO₃ 분말의 X-선 회절 패턴을 보여주고 있다. 그림 2(a)는 20~80도까지 넓은 범위에서 분석한 XRD 회절도형인데, 하소 분말의 결정 구조는 이차 상을 갖지 않는 완전한 페로브스카이트 구조임을 확인할 수 있었다. 하소 분말의 정방정비(tetragonality)를 평가하기 위하여 회절각도 44~46.5도에서 정밀 분석을 한 XRD 회절도형을 그림 2(b)에 보여주고 있다. (002)면의 회절선과 (200)면의 회절선이 거의 분리되지 않고 있다. 이러한 원인은 하소 분말의 분쇄 공정 중에 발생하는 비균일 응력이 입자 내에 잔류 응력으로 잔존하게 되고, 입자의 크기가 작아짐에 따라서 회절선의 반가폭(FWHM: full width half maximum)이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

그림 3은 BaTiO₃ 분말에 glass frit를 2.53 wt% 첨가하여 소결한 소결체의 소결 온도 변화에 따른

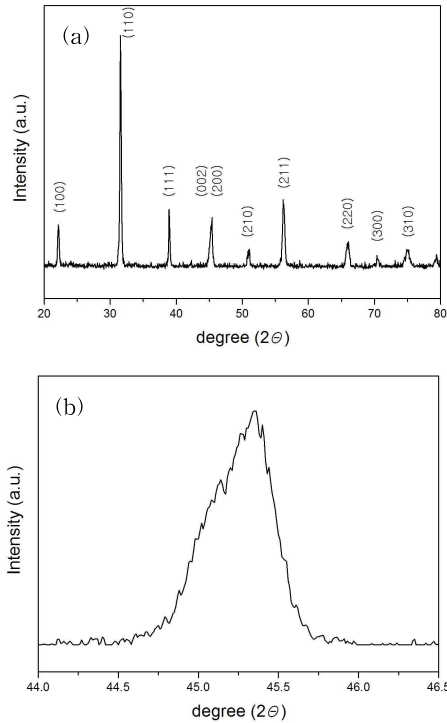


그림 2. 고상반응법으로 제조된 BaTiO₃ 분말의 XRD 회절 도형: (a) 장 범위 측정, (b) 단 범위 측정

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the BaTiO₃ powders manufactured by solid state reaction method: (a) wide scan, (b) narrow scan.

소결 밀도의 변화를 나타낸 것이다. 소결체의 밀도는 Archimedes 법(ASTM C373-71)을 적용하여 측정하였다. BaTiO₃ 소결체의 밀도는 1170도에서 1200도로 소결온도가 증가하면 같이 증가하지만 그 이상의 온도에서는 거의 변화가 없음을 알 수 있다. BaTiO₃ 소결체의 이론밀도는 6.02 g/cm³이므로, 1200도에서 소결한 시편의 상대 밀도는 약 95%정도의 양호한 값을 보였다. 순수한 BaTiO₃ 세라믹에서 95% 이상의 소결 밀도를 얻기 위해서는 1300도 이상의 소결온도가 필요한 것을 고려해 보면, glass frit가 액상 소결조제로 작용하여 소결 온도를 낮추어 주는 것으로 판단된다[11].

그림 4는 제조된 BaTiO₃ 분말을 여러 조건에서 소결한 후에 관찰한 SEM 사진이다. glass frit을 첨가하고 소결온도를 변화시켰을 때의 미세구조를

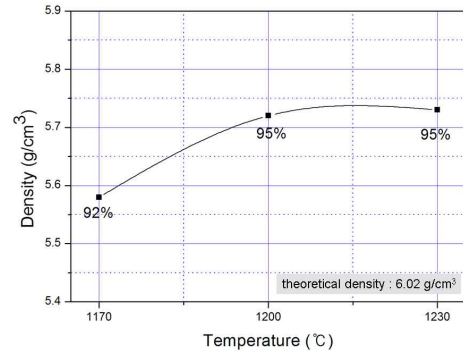


그림 3. BaTiO₃ 분말의 소결 온도 변화에 따른 소결 밀도의 변화.

Fig. 3. Sintering density of the BaTiO₃ powders as a function of sintering temperature.

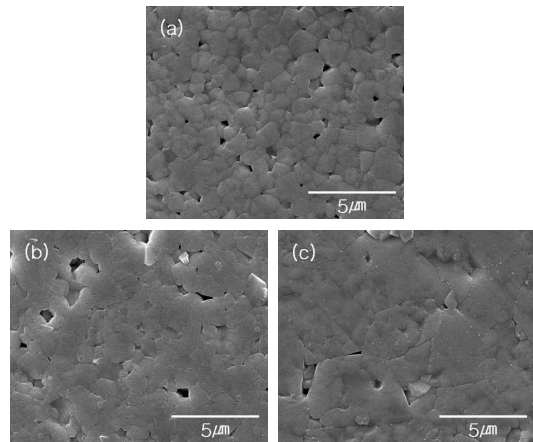


그림 4. BaTiO₃ 소결체의 소결온도 변화에 따른 미세구조의 변화: (a) 1170°C, (b) 1200°C, (c) 1230°C.

Fig. 4. Microstructures of the BaTiO₃ ceramics sintered at various conditions: (a) 1170, (b) 1200°C, (c) 1230°C.

그림 4(a)~(c)에 보여주고 있는데, 소결온도 1170°C와 1200°C에서는 입자 크기가 균일하지만 표면에 미 반응 glass frit가 관찰되었고, 1230°C에서 소결한 시편에서는 입자 성장이 상당히 진행되었음을 관찰할 수 있었다.

그림 5는 여러 조건으로 제작한 BaTiO₃ 소결체의 X-선 회절 패턴을 나타내고 있다. 그림 5(a)를

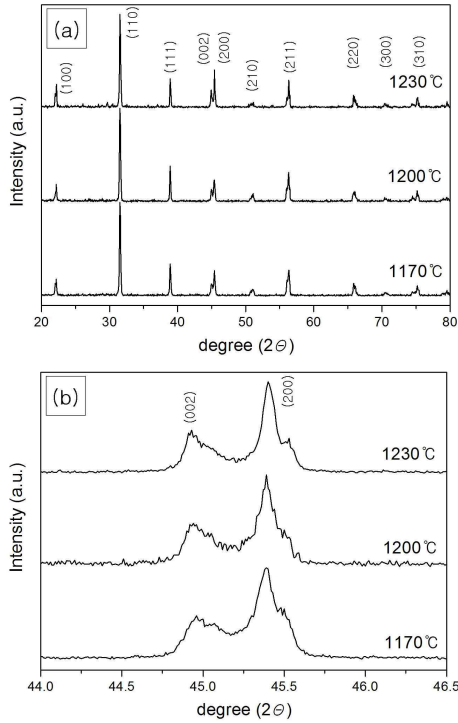


그림 5. 여러 조건으로 제작한 BaTiO₃ 소결체의 XRD 회절 도형: (a) 장 범위 측정, (b) 단 범위 측정.
Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the BaTiO₃ ceramics sintered at various conditions: (a) wide scan, (b) narrow scan.

보면 모든 시편은 이차 상이 없는 순수한 페로브스카이트 구조임을 알 수 있다. 결정의 정방정도를 평가하기 위하여 회절 각도(2θ) 44도와 46.5도 사이를 정밀하게 측정하여 그림 5(b)에 나타내었다. 그림 2에서 보여준 하소한 분말의 XRD 회절 도형과는 달리, (002)면과 (200)면의 회절선이 명확히 분리됨을 확인할 수 있다. 본 XRD 회절 도형을 이용하여 glass frit를 첨가하고 1230°C에서 소결한 시편의 정방정도(tetragonality: T=c/a)를 계산해 보면 약 1.01(c = 4.0340 Å, a = 3.9927 Å)이었고, 소결 온도 1200, 1170도에서의 정방정도는 약 1.0098, 1.0095로 다소 감소하는 경향을 보임을 알 수 있다. 이러한 현상은 소결 후의 입자 크기 및 잔류 응력의 완화 등과 연관성이 높은 것으로 판단된다.

그림 6은 소결 온도의 변화에 따른 비유전율(ε_r)의 변화를 나타내고 있다. 비유전율은 1 kHz

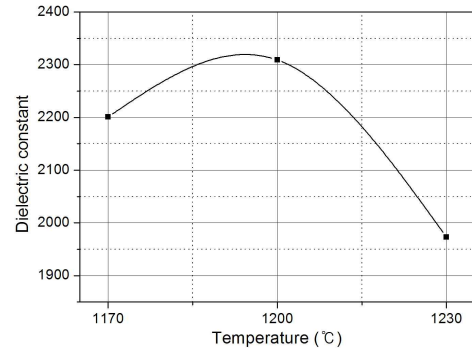


그림 6. BaTiO₃ 세라믹의 소결 온도 변화에 따른 비유전율(ε_r)의 변화.
Fig. 6. The variation of relative dielectric constant measured in the BaTiO₃ ceramics as a function of sintering temperature.

에서의 시편 두께방향으로의 정전용량(C)을 측정하여 다음의 식으로 계산하였다.

$$\epsilon_r = C \cdot \frac{t}{A \cdot \epsilon_0} \quad (1)$$

이때의 ε₀는 진공에서의 유전율(permittivity, 8.85 × 10⁻¹² F/m) 이고, A는 전극의 면적, t는 시편의 두께이다.

Glass frit를 첨가하여 소결한 소결체의 상대유전율은 소결온도에 따라서 변함을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 glass frit를 첨가하여 소결하는 경우에 입자 성장의 억제에 따른 유전율 증가 효과와 계면에 유전율이 낮은 glass 층이 존재하여 유전율이 감소하는 두 가지 현상으로 설명할 수 있을 것으로 판단된다[10,11]. 소결 온도 1200°C에서 비유전율은 2310으로 최댓값을 보였는데, 이러한 결과로부터 1200°C에서 소결한 시편에서 glass frit이 BaTiO₃ 입자 계면에 거의 존재하지 않고, 입자 성장도 억제되었기 때문이라고 유추할 수 있다. 즉, 1170도에서 소결한 시편에서는 BaTiO₃ 입자 계면에 낮은 유전율의 glass frit이 상당히 존재할 것으로 판단되며, 1230도에서 소결한 시편은 과도한 입성장이 일어나서 유전율이 낮아지는 것으로 이해할 수 있다. 이러한 현상을 좀 더 정확하게 설명하기 위해서 향후에 TEM 분석 등을 추가로 실시하여 계면 특성 및 입자 분포 등을 정밀하게 분석할 계획이다.

4. 결 론

고상반응법을 이용하여 BaTiO₃ 분말을 합성하고, glass frit를 첨가한 다음 소결온도를 변화시키면서 소결체를 제작하였다. 제작된 소결체의 유전 특성 및 미세구조를 관찰한 결과를 정리해 보면 다음과 같다.

1. glass frit를 첨가하여 소결한 BaTiO₃ 소결체들은 소결온도가 1200℃ 정도에서도 이론밀도 대비 95% 이상의 양호한 상대밀도를 보였다. 이러한 결과로부터 첨가한 glass frit가 액상소결 조제로 작용하여 소결온도를 낮추는 역할을 하는 것으로 판단되었다.

2. X-선 회절 패턴 분석 결과 glass frit가 첨가된 모든 시편에서 이차상이 나타나지 않는 순수 페로브스카이트 구조를 형성함을 확인하였으며, 회절각도 44~46.5℃에서 정밀하게 관찰한 결과 (002)면과 (200)면의 구분이 확실하게 되는 것으로부터 입방정계(tetragonal) 상으로 확인되었다. XRD 분석 결과를 이용하여 계산한, 1230℃에서 소결한 시편의 정방정도(tetragonality)는 약 1.01 정도의 양호한 값을 보였고, 소결 온도가 감소하면 다소 감소하는 경향을 보임을 알 수 있었다.

3. glass frit가 첨가된 시편을 소결온도에 따라 비유전율의 변화를 관찰한 결과, 1200℃에서 소결한 시편에서 2310으로 가장 높은 비유전율 특성을 보였다. 이보다 낮은 온도에서 소결한 시편에서는 BaTiO₃ 입자 계면에 미 반응 glass frit이 존재함으로써 유전율이 낮아지고, 1200도 이상에서 소결한 시편은 입자 성장이 과도하게 일어나서 비유전율이 낮아지는 것으로 해석되었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 지역혁신센터사업(RIC)의 지원 및 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

참고 문헌

[1] H. Kishi, Y. Mizuno, and H. Chazono, "Base-metal electrode-multilayer ceramic capacitors: Past, present and future prespectives", Jpn. J.

Appl. Phys., Vol. 42, No. 1, p. 1, 2003.
[2] 이석원, 윤중락, "X7R 적층칩 세라믹 캐패시터 조성의 회도류첨가에 따른 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 16권, 12호, p. 1080, 2003.
[3] 신호순, "졸 코팅 법을 이용한 BaTiO₃ 분체의 첨가제 코팅 2-Mg, Ca, Mn 이 첨가된 BaTiO₃ 졸을 이용한 첨가제 코팅 공정", 전기전자재료학회논문지, 17권, 9호, p. 960, 2004.
[4] 이상철, 최의선, 배선기, 이영희, "고용량 캐패시터로의 응용을 위한 (Ba, Bi, Sr) TiO₃ 세라믹스의 제조 및 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 16권, 3호, p. 195, 2003.
[5] J. J. Kim, H. S. Jung, J. Y. Cho, J. O. Hong, Y. T. Kim, and K. H. Hur, "Synthesis of 100 nm BaTiO₃ by Solid-state Reaction", J. Kor. Cer. Soc., Vol. 46, No. 2, p. 170, 2009.
[6] M. T. Buscaglia, M. Bassoli, V. Buscaglia, and R. Alessio, "Solid-state of ultrafine BaTiO₃ powders from nanocrystalline BaCO₃ and TiO₂", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 88, No. 9, p. 2374, 2005.
[7] K. Ying and T. E. Hsieh, "Sintering behavior and dielectric properties of nanocrystalline barium titanate", Mater. Sci. & Eng. B, Vol. 70, p. 241, 2007.
[8] H. Kishi, Y. Mizuno, and H. Chazono, "Base-metal electrode-multilayer ceramic capacitors: Past, present and future perspectives", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 42, No. 1, p. 1, 2003.
[9] J. M. Haussonne, G. Desgardin, P. H. Bajelet, and B. Raveau, "Barium titanate perovskite sintered with lithium fluoride", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 66, No. 11, p. 801, 1983.
[10] K. Ramesh Chowdary and E. C. Subbarao, "Liquid phase sintered BaTiO₃", Ferroelectrics, Vol. 37, No. 1, p. 689, 1981.
[11] N. Wada, T. Hiramatsu, T. Tamura, and Y. Sakabe, "Investigation of grain boundaries influence on dielectric properties in fine-grained BaTiO₃ ceramics without the core-shell structure", Ceram. Inter., Vol. 34, p. 933, 2008.