

(Ba,Ca)SiO₃ Glass Frit 첨가에 따른 NKN-BT 세라믹스의 유전 완화 특성

배선기¹, 신혜경¹, 이승환², 임인호^{3,a}

¹ 인천대학교 전기공학과

² 삼화콘덴서공업(주) R&D Center

³ 신안산대학교 전기과

Dielectric Relaxation Properties of KNN-BT Ceramics with (Ba,Ca)SiO₃ Glass Frit

Seon Gi Bae¹, Hyeo-Kyung Shin¹, Seung-Hwan Lee², and In-Ho Im^{3,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Incheon National University, Incheon 406-772, Korea

² R&D Center, Samwha Capacitor Co., Ltd., Yongin 449-884, Korea

³ Electrical Engineering, Shinansan University, Ansan 425-792, Korea

(Received May 2, 2014; Revised May 14, 2014; Accepted May 15, 2014)

Abstract: We investigated dielectric relaxation properties of 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.05BaTiO₃ ceramics by addition (0~0.3 wt%) of (Ba,Ca)SiO₃ glass frit. All composition of 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.05BaTiO₃ added (Ba,Ca)SiO₃ glass frit showed the same crystallographic properties, coexistence of orthorhombic and tetragonal phase. By increasing addition of (Ba,Ca)SiO₃ glass frit, the Curie temperatures of 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.05BaTiO₃ ceramics were decreased, whereas maximum dielectric constants of 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.05BaTiO₃ ceramics were dramatically increased. Especially the deviations of Curie temperature 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.05BaTiO₃ ceramics were increased by increasing amount of (Ba,Ca)SiO₃ glass frit, and it indicated that 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.05BaTiO₃ ceramics added (Ba,Ca)SiO₃ glass frit have relaxor characteristics.

Keywords: NKN-BT, Dielectric relaxation, Relaxor, Curie temperature, Glass frit

1. 서 론

1958년 Smolensky 등은 높은 유전율과 완만한 상

전이 (diffused phase transition, DPT) 특성을 갖는 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 완화형 강유전체 세라믹스를 최초 발견하였다 [1,2]. 완화형 강유전체 세라믹스는 일반적으로 ABO₃ 페로브스카이트 구조에서 A-site 그 리고/또는 B-site에 두 가지 이상의 양이온이 존재함 으로써 각각 다른 금속 이온들이 1:1 또는 1:2로 질서 배열 혹은 무질서배열을 하고 있는 복합 페로브스카 이트 (complex perovskite) 구조에서 나타나는 특성

a. Corresponding author; iminho@sau.ac.kr

으로서 강유전상에서 상유전상으로 천이하는 상전이
가 어떤 특정한 온도에서 급격하게 발생하는 것이 아
니라 비교적 넓은 온도 범위에서 천천히 발생하는 유
전 완화 특성을 나타낸다. 따라서 완화형 강유전체
세라믹스에서는, 최대 유전율을 나타내는 온도 (이하,
 T_m)가 강유전체에서 상유전체로 상전이하는 온도 (이
하, T_c)와 일치하지 않는 현상이 발생하게 된다. 즉,

$$\varepsilon' = C / (T - T_0) \quad (1)$$

여기서 ε' : 유전 상수

C : 큐리 상수

T_c : Curie-Weiss 온도

로 표현되는 Curie-Weiss 법칙을 따르지 않는 현상
이 발생하게 된다. 이는 상유전체 matrix상에 분포되
어 있는 각기 서로 조금씩 다른 상전이 온도를 갖는
micro-region이라 불리는 매우 작은 크기의 강유전체
영역이 존재함으로써 발생하는 것으로 알려져 있다.
이와 같은 완화형 강유전체 특성을 나타내는 대표적
인 재료로서 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 세라믹스를 들 수 있
으며, 그 외에 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN), $Pb(SC_{1/2}Ta_{1/2})O_3$
(PST), $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - PbTiO_3$ (PFW - PT), $Pb(Mg_{1/3}$
 $Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3$ (PMN - PT), $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 -$
 $PbTiO_3$ (PZN-PT) 등 다양한 완화형 강유전체의 유
전 특성과 그 응용에 대해 많은 연구가 진행되어 상업적
으로 이용되어 왔다 [3-5]. 그러나 이러한 Pb-base계열
의 완화형 강유전체의 경우, 소결 시 Pb의 휘발이 수
반되어 조성 불균일을 유발함에 따라 균일한 특성을
유지하는 것이 어려울 뿐만 아니라 환경문제도 발생
시킴에 따라 상업적으로 활용하는 것이 어려워짐에
따라 Pb-free 완화형 강유전체의 개발에 대한 요구가
증가하게 되었다. 이러한 시대적 요구에 따라 $BaTiO_3$
(이하, BT)세라믹스를 기본으로 하는 무연 (Pb-free)
완화형 강유전체 개발에 대해 관심이 증가하여
 $KNbO_3-BaTiO_3$, $KNbO_3-BaTiO_3-CaTiO_3$, $BiScO_3-$
 $BaTiO_3$, $BaZrO_3 - BaTiO_3$, $(Na,K)NbO_3-BaTiO_3$ 등
다양한 시스템에 대한 연구가 진행되고 왔다 [6-10].

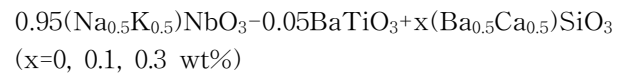
2004년, Toyota의 Saito 등이 발표한 무연
(Pb-free) 압전 세라믹스인 $(Na,K)NbO_3$ (이하, NKN)
세라믹스는 상전이 온도인 T_c 가 약 $420^\circ C$ 로서 높은
압전 상수 ($d_{33} \approx 160$ pC/N), 그리고 우수한 전기기계
결합계수 ($kp \approx 40\%$)를 나타내는 것으로 알려졌다
[11]. 이후 NKN 세라믹스를 기본 조성으로 선택하여

다양한 치환 및 첨가를 통해 유전 및 압전 특성의 개
선에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 그러나
NKN 세라믹스의 우수한 유전 특성을 활용하기 위해
서는 유전 완화 특성에 대한 연구가 수반되어야 한다.

본 연구에서는 NKN-BT 세라믹스에 $(Ba,Ca)SiO_3$
(이하, BCS) glass frit을 첨가하여 BCS 첨가량에 따
른 유전 특성 및 유전 완화 특성을 고찰하여 무연계
relaxor로서의 적용 가능성을 평가하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 다음과 같은 조성식을 사용하여 일
반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제작하였다.



평량한 분말은 에탄올을 분산매로 하여 지르코니아
ball을 사용하여 72시간 혼합, 분쇄하였으며 항온조의
온도를 $100^\circ C$ 로 유지하여 20시간 이상 완전히 건조시
켰다. 이후 건조한 분말을 알루미늄 도가니에 넣어
 $950^\circ C$, 3시간 조건에서 온도의 상승 및 하강 구배를
 $5^\circ C/min$ 으로 하여 하소하였다. 하소한 분말에 첨가제
BCS를 0~0.3 wt% 첨가하여 1차 ball-mill 조건과
동일한 조건으로 2차 ball-mill하였다. 혼합분쇄가 완
료된 분말을 $100^\circ C$ 에서 20시간 동안 항온조에서 건조
시켰으며, 이후 바인더로서 PVA용액 (3 wt% 수용
액) 4 wt% 첨가하여 몰더 (ϕ 12 mm)에 0.2 MPa의
압력으로 성형하였다. 성형한 성형체를 Box에 넣어
소결온도 $1,190^\circ C$ 에서 3시간 동안 소결한 후, 1 mm
두께로 연마를 한 후 초음파세척기로 세척하였다. 초
음파 세척이 완료된 시편을 충분히 건조한 후 시편의
양면을 silver paste를 도포하여 $600^\circ C$ 에서 10분 간
열처리 후, 온도에 따른 유전특성을 평가하였다. 온도
에 따른 유전 특성은 특히, 상전이 온도인 T_c 의 변화
를 관찰하기 위하여 $-40^\circ C \sim 500^\circ C$ 의 온도 범위에서
LCR meter (Fluke, USA)를 이용하여 정전용량을 측
정하였다. 또한 BCS 첨가량에 따른 결정구조의 변화
를 관찰하기 위하여 XRD ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, Rigaku) 분석
을 행하였으며, 결정립 크기의 변화 등과 같은 미세구
조의 변화를 관찰하기 위하여 SEM (JSM-7001F,
JEOL) 분석을 행하였다.

표 1에 BCS glass frit 조성에 대한 정보를 나타내었다.

Table 1. Characteristics of BCS glass frit.

Items	Unit	Values
Glass Transition Point	℃	702
Softening Point	℃	772
Particle size D50	μm	0.5
Thermal expansion coefficient (50~400℃)	×10 ⁻⁷ /℃	103
XRF Analysis	wt%	≥99

일반적으로 BCS glass frit은 적층형 콘덴서 (MLCC) 제조 시 소성 온도를 낮추기 위하여 첨가하는 유리질 재료이다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 BCS glass frit 첨가에 따른 KNN-BT 세라믹스의 XRD 결과를 보여주고 있다. BCS glass frit의 첨가량이 0.1 wt%인 경우, 결정구조는 Ba과 NKN의 혼합물인 이차상 (●표시)이 감소하였다가 0.3 wt% 첨가한 경우 다시 이차상이 나타나는 것을 알 수 있다. 이를 통해 BCS glass frit 첨가의 최대량이 0.3 wt% 이하임을 알 수 있다.

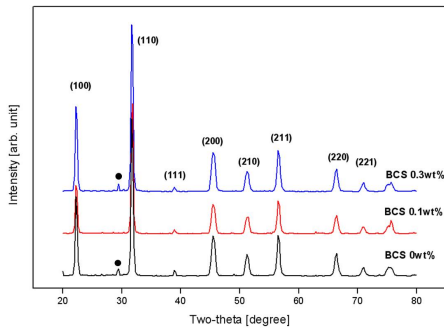


Fig. 1. XRD pattern for KNN-BT ceramics with BCS glass frit (θ : 20~80°, sintering temp. 1,190℃).

그림 2는 44.5°에서 46.5° 사이의 XRD 분석 결과를 보여주고 있다. BCS glass frit 첨가량에 관계없이 $2\theta=45^\circ$ 부근에서 (202)/(200)피크가 공존하고 있음을 통해 사방정계와 정방정계 구조가 혼재하는 것을 알 수 있다. BCS 첨가량이 증가함에 따라 (200) 피크가

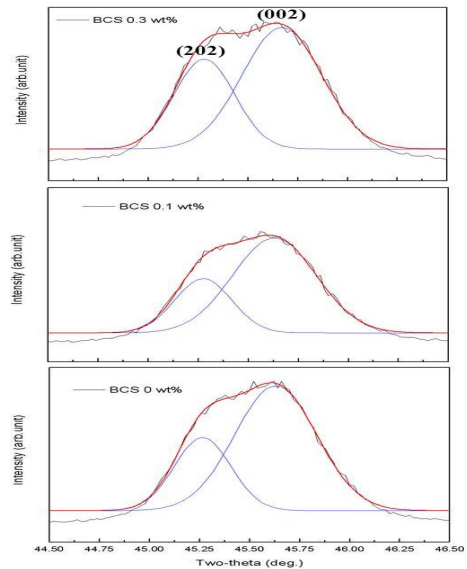


Fig. 2. XRD patterns for KNN-BT ceramics with BCS glass frit (θ : 43~48°, sintering temp. 1,190℃).

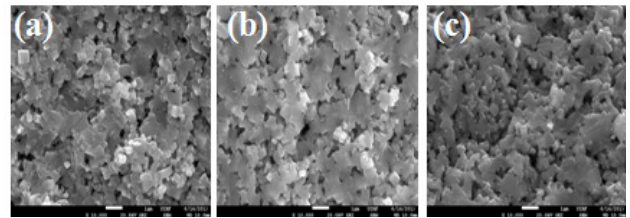


Fig. 3. Microstructure for KNN-BT ceramics with BCS glass frit (a) 0 wt%, (b) 0.1 wt%, and (c) 0.3 wt%.

강해지는 것은 BCS glass frit 성분 중 Ba과 Ca이 NKN 조성에서의 K⁺, Na⁺ 위치를 일부 보상하여 A-site에 치환되기 때문인 것으로 사료된다.

그림 3은 1,190℃에서 소성된 BCS glass frit 첨가량에 따른 KNN-BT 세라믹스의 파단면의 변화를 보여주고 있다. 결정립 크기는 BCS glass frit 첨가량이 증가함에 따라 0.38 μm, 0.49 μm, 0.45 μm으로 나타나 BCS glass frit의 첨가량이 입자 성장에 큰 영향을 주지 않았음을 나타내고 있다.

그림 4는 BCS glass frit 첨가에 따른 KNN-BT 세라믹스의 -40℃에서 500℃까지의 온도 특성을 보여주고 있다. BCS glass frit 첨가량이 증가함에 따라 최대 유전상수가 급격하게 증가함과 더불어 유전 상수의 변화 폭도 커지고 있음을 알 수 있다. 또한, 사

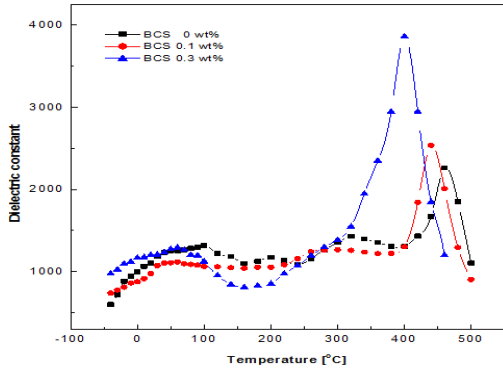


Fig. 4. Dielectric constant for KNN-BT with BCS glass frit (-40~500°C, 1 kHz).

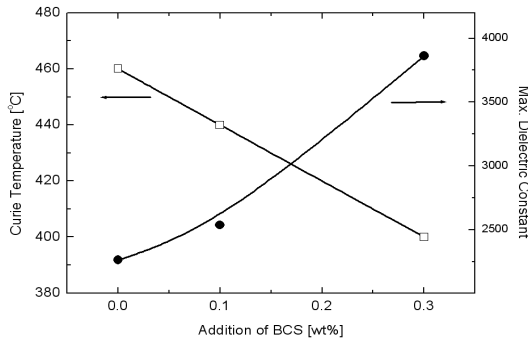


Fig. 5. Curie temperature and maximum dielectric constant for KNN-BT with BCS glass frit.

방정계-정방정계 상전이 온도 (T_{O-T})는 큰 변화를 나타내지 않으나, 정방정계-입방정계 상전이 온도 (T_C)는 BCS glass frit 첨가량이 증가함에 따라 급격한 감소를 보여주고 있다. 이는 BCS glass frit 첨가량이 증가함에 따라 BCS glass frit 성분 중 Ba, Ca 이온이 NKN-BT 세라믹스의 A-site에 치환됨에 따라 정방정계-입방정계 상전이 온도 (T_C)가 낮아지며, 특히 페로브스카이트 단위 셀에서의 양이온 불규칙성이 증가하고 그에 따라 비강유전성 영역이 생성됨에 따른 microdomain의 형성으로 인해 relaxor-like 강유전체로 천이됨을 시사하고 있다 [12]. 또한, BCS glass frit 첨가량이 증가함에 따라 액상의 형성으로 인해 소결온도가 높고 상대적으로 유전상수가 큰 BaTiO₃의 소결이 촉진됨에 따라 BCS glass frit이 첨가된 NKN-BT 세라믹스의 최대 유전상수의 값은 급격하게 증가하는 것으로 판단된다.

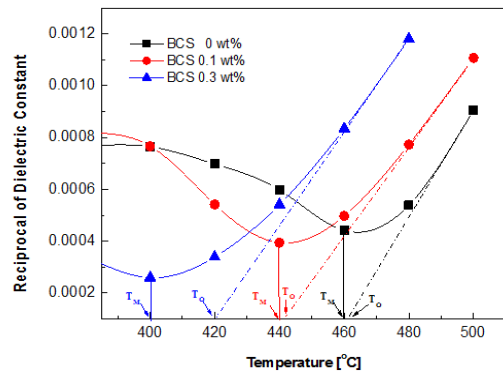


Fig. 6. Temperature dependence of the reciprocal dielectric constant for NKN-BT added BCS glass frit fitted by Curie-Weiss law.

그림 5는 BCS glass frit 첨가량에 따른 NKN-BT 세라믹스의 정방정계-입방정계 상전이 온도 (T_C)와 최대 유전상수의 변화를 보여주고 있다.

그림 6은 KNN-BT 세라믹스의 유전 완화 정도를 평가하기 위한 BCS glass frit 첨가에 따른 역 유전상수의 온도 의존성을 보여주고 있다. 그림 6에 나타난 바와 같이, BCS glass frit 첨가량이 증가함에 따라 최대 유전상수의 피크값이 점차적으로 완만해지는 것을 알 수 있으며, 이는 전형적인 relaxor 특성을 보여주고 있다. BCS glass frit이 첨가되지 않은 NKN-BT 세라믹스의 경우, 최대 유전상수를 나타내는 온도(T_m)와 큐리-바이스 온도(T_o)는 거의 일치함을 그림 6을 통해 알 수 있다. 그러나 BCS glass frit 첨가량이 증가함에 따라 최대 유전상수를 나타내는 온도 (T_m)와 Curie-Weiss 온도 (T_o)의 차이 ($T_o - T_m$)가 점차적으로 증가하는 relaxor 특성이 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 relaxor 특성을 갖는 KNbO₃-BaTiO₃ 상이 점차적으로 증가함을 의미한다 [13].

4. 결론

본 연구에서는 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.05BaTiO₃의 기본 조성식에 (Ba_{0.5}Ca_{0.5})SiO₃ glass frit (0, 0.1, 0.3 wt%)의 첨가량에 따른 유전 완화 특성을 조사하였다. 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - 0.05BaTiO₃의 세라믹스에 (Ba_{0.5}Ca_{0.5})SiO₃ glass frit의 첨가량이 증가함에 따라 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.05BaTiO₃ 세라믹스의 결정구조는 사방정계와 정방정계가 혼재하는 구조를 나타내었

다. 또한 $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.05\text{BaTiO}_3$ 세라믹스에 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{SiO}_3$ glass frit의 첨가량이 증가함에 따라 $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.05\text{BaTiO}_3$ 세라믹스의 결정립 크기는 큰 변화가 나타나지 않았으나 큐리온도는 점차적으로 저온부로 이동하였으며, 최대 유전상수 값은 급격하게 증가하였다. 또한, $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.05\text{BaTiO}_3$ 세라믹스는 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{SiO}_3$ glass frit의 첨가량이 증가함에 따라 최대 유전 상수 피크가 완만하게 변화하는 전형적인 Curie-Weiss 법칙을 벗어나는 relaxor 특성을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 인천대학교 2013년도 자체연구비 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- [1] G. A. Smolensky and A. I. Agranovskaya, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, **3**, 1380 (1958).
- [2] G. A. Smolensky, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **28**, 26 (1970).
- [3] C. G. F. Stenger and A. J. Burggraaf, *Phys. Stat. Sol.*, **61**, 275 (1980).
- [4] P. M. Vilarinho, L. Zhou, M. Pokle, N. Marques, and J. L. Baptista, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1149 (2000).
- [5] S. W. Choi, T. R. Shrout, S. I. Jang, and A. S. Shalla, *Ferroelectrics*, **100**, 29 (1989).
- [6] F. Bahri, H. Khemakhem, M. Gargouri, A. Simon, R. Von der Muhll, and J. Ravez, *Solid State Sci.*, **5**, 1235 (2003).
- [7] J. Ravez and A. Simon, *Solid State Sci.*, **1**, 25 (1999).
- [8] H. Ogihara, C. Randall, and S. Trolier-McKinstry, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 110 (2009).
- [9] S. G. Bae, H. G. Shin, E. Y. Son, and I. H. Im, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **14**, 78 (2013).
- [10] I. H. Im, S. H. Lee, H. K. Kim, D. H. Lee, S. H. Kim, Y. S. Yun, Y. K. Choi, and S. P. Nam, *Journal of Ceramic Processing Research*, **15**, 26 (2014).
- [11] Y. Saito, H. Takao, I. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, **432**, 84 (2004).
- [12] L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **151**, 11 (1994).
- [13] J. Ravez and A. Simon, *Mater. Lett.*, **36**, 81 (1998).