

## 소결온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스 구조적 특성

### The Structural properties of BaTiO<sub>3</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics with sintering temperature

이상철\*, 김지현\*, 김강\*\*, 류기원\*\*\*, 이영희\*

(Lee Sang-Chul, Kim Ji-Heon, Kim Kang, Ryu Ki-Won, Lee Young-Hie)

#### Abstract

The BaTiO<sub>3</sub>+xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(x=6, 8, 10wt%) ceramics were prepared by conventional mixed oxide method. The structural properties of the BaTiO<sub>3</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics with the sintering temperature and addition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were investigated by XRD and SEM. Increasing the sintering temperature, the 2θ value of BT(110) peak was shifted to the lower degree and intensity of the Ba<sub>6</sub>Ti<sub>2</sub>Nb<sub>8</sub>O<sub>30</sub> (133) peak was increased. Increasing the addition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, the intensity of BaTiNb<sub>4</sub>O<sub>13</sub> (201) peak was decreased and Ba<sub>6</sub>Ti<sub>2</sub>Nb<sub>8</sub>O<sub>30</sub> (133) peak was increased. The grain size of the BaTiO<sub>3</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics sintered at 1500°C were almost uniform.

**Key Words :** BaTiO<sub>3</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Ceramics, Sintering Temperature, Addition Ratio of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

#### 서 론

전자소자의 소형화가 진행되어짐에 따라 좀더 소형화된 캐패시터, 특히 MLCCs(Multi-layer couple capacitors) 제조를 위해 높은 유전율(ε<sub>r</sub>=4000~25000) 및 낮은 소결온도(<1150°C)를 가지는 유전체의 사용이 중요하게 되었다.<sup>1)</sup> 이러한 고유전율 재료인 세라믹스의 유전특성과 전기적 특성 등은 세라믹스의 미세구조에 많은 영향을 받게 된다. 그러므로 MLCCs에 요구되는 세라믹스 유전체의 특성을 가지기 위해서는 세라믹스 제조시에 미세구조의 조절이 매우 중요하며, 이러한 세라믹스의 미세구조는 하소 및 소결 조건, 구성에 따라 많은 영향을 받게 된다.

고유전율 세라믹스 유전체 물질로서 널리 알려진 BaTiO<sub>3</sub>[BT]는 넓은 온도 범위에서 상전이로 인한 급격한 유전율의 상승점을 가지고 있다. 이러한 BT

의 온도 의존성은 실온에서의 캐패시터 응용에 증대한 단점이 되고 있다. 따라서 BT에 첨가물을 첨가하여 BT의 온도에 따른 유전율의 변화를 안정화시키는 연구가 지속적으로 진행되어왔다.<sup>2-4)</sup> Hennings 등은 BT에 Nb와 Co를 첨가한 BT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 세라믹스를 제조하여 Nb/Co의 비에 따라 결정립의 성장과 전기적 특성에 크게 영향을 주었다고 보고하였다. 또한 Nb/Co 첨가비에 따라 액상반응이 증가하였으며, 이러한 액상반응이 소결온도를 낮춘다고 보고하였다.<sup>5)</sup>

따라서 본 실험에서는 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 온도에 따라 유전율이 변하는 온도 의존성을 개선하기 위해 BaTiO<sub>3</sub>의 세라믹스에 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하였으며, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량 및 소결온도를 조절하여 구조적 특성에 대해 조사하였다.

#### 실 험

본 연구에서는 출발원료로서 BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (순도 99.9%)를 사용하였으며, 먼저 BT의 제조를 위해 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>를 조성비에 맞게 평량을 한 후 아

\* 광운대학교 재료공학과  
(서울 노원구 월계동 447-1, FAX:(02)-915-8084  
E-mail: yhlee@daisy.kwangwoon.ac.kr)

\*\* 춘천기능대학 전자기술과

\*\*\* 여주대학 전자과

세톤을 분산매로 하여 지르코니아 볼로 24시간동안 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄한 시료를 100℃에서 24시간동안 건조하였으며, 건조한 시료를 1000℃에서 2시간동안 하소를 하였다. 하소된 BT 파우더와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 다시 조성비(BaTiO<sub>3</sub>+6, 8, 10 wt%)에 맞게 평량을 한 후에 아세톤을 분산매로 24시간동안 지르코니아 볼을 이용하여 불밀하였으며, 불밀한 시료는 다시 100℃에서 24시간동안 건조하였다. 건조 후 100 mesh의 체로 채치기를 하였으며, 원통형 금형( $\phi=6.8\text{mm}$ )에 넣고 1000[kg/cm<sup>2</sup>]의 압력을 가해 성형을 하였다. 성형한 시편은 각각 1300℃, 1350℃, 1400℃, 1450℃, 1500℃에서 2시간동안 소결하였다.

소결온도 및 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량에 따른 결정구조의 변화, 피크 변화 및 고용체 형성과정을 조사하기 위하여 XRD 측정을 하였으며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.05[deg.], 10[deg./min.]으로 하였다. 소결시에 각각의 시편의 밀도는 아르키메데스의 원리를 이용하여 측정하였으며, SEM을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 관찰하였다.

### 결과 및 고찰

그림 1은 소결온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub>+6wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 XRD 분석 결과이다. 주피크로서 BT(110) 피크가 나타났으며, 소결온도의 증가에 따라 2 $\theta$ 의 값이 감소되며, 회절강도 또한 감소되었다. 또한 BaTiNb<sub>4</sub>O<sub>13</sub> (201) 피크 및 Ba<sub>6</sub>Ti<sub>2</sub>Nb<sub>8</sub>O<sub>30</sub> (133) 피크의 회절강도는 증가하고 있으며, FWHM의 값은 감소하고 있다. 이것은 소결온도의 증가에 따라 BaTiNb<sub>4</sub>O<sub>13</sub> 상이 명확하게 형성되며, 그에 따른 BT 격자의 뒤틀림 현상 때문으로 생각된다.

그림 2는 소결온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub>+8wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 XRD 분석 결과이다. BT(110) 피크의 경우 BaTiO<sub>3</sub>+6wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스에서와 같이 2 $\theta$ 의 값이 감소하였다. 하지만 BaTiNb<sub>4</sub>O<sub>13</sub> (201) 피크의 경우 소결온도의 증가에 따라 거의 변화를 나타내지 않았으며, Ba<sub>6</sub>Ti<sub>2</sub>Nb<sub>8</sub>O<sub>30</sub> (133) 피크는 회절강도가 증가하였고, FWHM은 감소하였다.

그림 3은 소결온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub>+10wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 XRD 분석 결과이다. BT(110) 피크에 2 $\theta$  값의 경우 다른 시편의 경우보다 더욱 감소하였으며, BaTiNb<sub>4</sub>O<sub>13</sub> (201) 피크의 경우 회절강도가 감소하였다. 그러나 Ba<sub>6</sub>Ti<sub>2</sub>Nb<sub>8</sub>O<sub>30</sub> (133) 피크의 경우에는 회절강도의 증가 및 FWHM의 감소를 나타내었다. 이것은 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량의 증가에 따라 BaTiNb<sub>4</sub>O<sub>13</sub> 상보다는 Ba<sub>6</sub>Ti<sub>2</sub>Nb<sub>8</sub>O<sub>30</sub> 상이 명확하게 형성되었기 때문으로 생각된다.

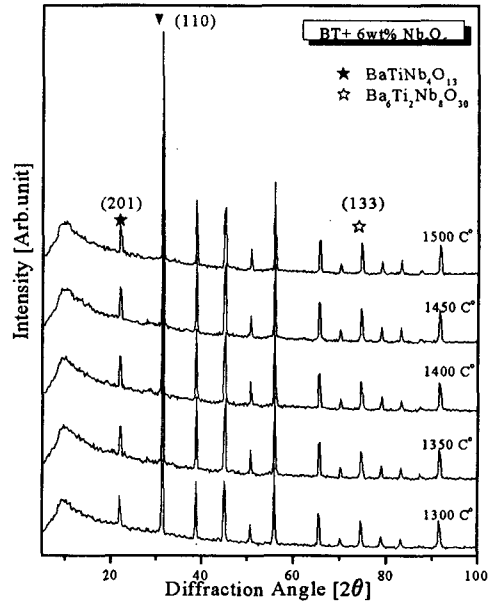


그림 1. 소결온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub>+6wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 X-선 회절모양

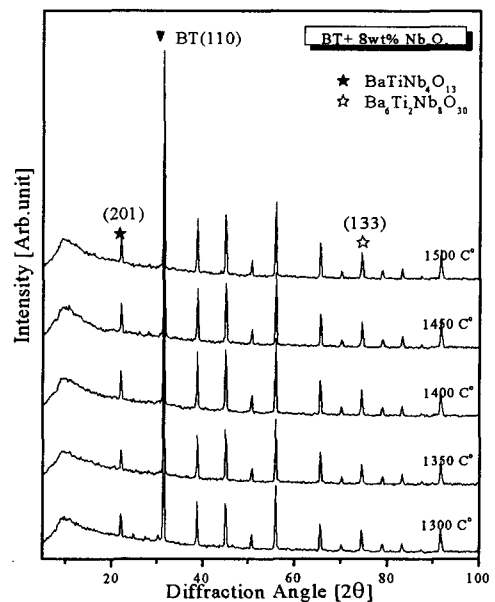


그림 2. 소결온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub>+8wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 X-선 회절모양

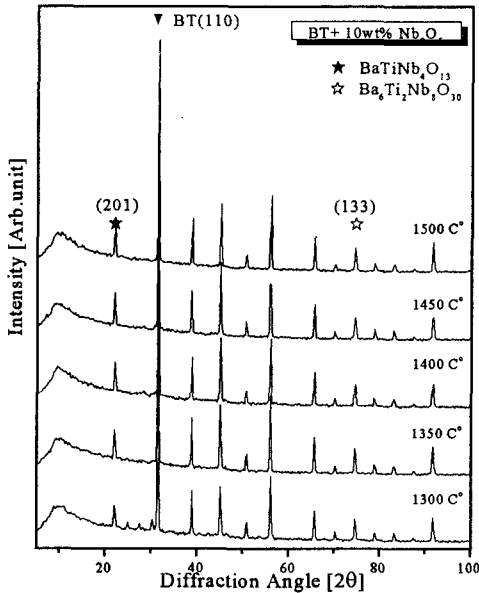


그림 3. 소결온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub>+10wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 X-선 회절모양

그림 4는 1450°C에서 소결한 BaTiO<sub>3</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 표면 및 단면의 미세구조를 나타내고 있다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량이 증가함에 따라 결정상이 명확하게 형성되었으며, 기공의 감소가 나타났다. 또한 결정립의 크기가 증가하였다. BaTiO<sub>3</sub>+6wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 경우, 작은 결정립을 형성하였으며, 기공의 존재가 확인되었다. 그러나 BaTiO<sub>3</sub>+8wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스에서는 이러한 기공이 사라졌으며, 결정립 또한 성장되어 좀더 큰 결정립을 형성하였다. 10wt%의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 시편의 경우에는 가장 명확한 결정립을 형성하였으며, 결정립의 크기 또한 다른 시편에 비해 가장 크게 나타났다. 이것은 앞의 XRD 분석에서 나타난 것과 같이 BaTiNb<sub>4</sub>O<sub>13</sub> 상 및 Ba<sub>6</sub>Ti<sub>2</sub>Nb<sub>8</sub>O<sub>30</sub> 상의 결정성이 증가하여 나타난 것으로 생각되며, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량이 결정립 형성과 밀접한 관련을 가진다는 것을 알 수 있다.

그림 5는 1500°C에서 소결한 BaTiO<sub>3</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스 단면의 미세구조를 나타내고 있다. 각 조성에서 결정립은 명확하게 형성되었으며, 결정립의 크기는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 증가되었다. 그러나 1450°C에서 소결한 시편과는 달리 모든 시편에서 기공은 나타나지 않았으며, 균일한 결정립을 나타내고 있다. 이것은 높은 소결온도에 따라

BaTiNb<sub>4</sub>O<sub>13</sub>, Ba<sub>6</sub>Ti<sub>2</sub>Nb<sub>8</sub>O<sub>30</sub> 및 BaTiO<sub>3</sub> 결정성의 증가로 인해 나타난 것으로 생각된다.

그림 6은 1450°C, 1500°C에서 소결된 BaTiO<sub>3</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따른 밀도변화를 나타내고 있다. 1450°C에서 소결된 BaTiO<sub>3</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 경우 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량이 증가함에 따라 밀도는 증가하고 있다. 이것은 결정구조가 치밀화 되어지며, 기공이 감소되어진 결과로 생각된다. 1450°C에서 소결된 BaTiO<sub>3</sub>+10wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 밀도는 31.97[g/cm<sup>3</sup>]이었다. 1500°C에서 소결된 BaTiO<sub>3</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 경우 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 거의 밀도변화를 나타내지 않았으며, 1500°C에서 소결된 BaTiO<sub>3</sub>+10wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 밀도는 32.01[g/cm<sup>3</sup>]이었다.

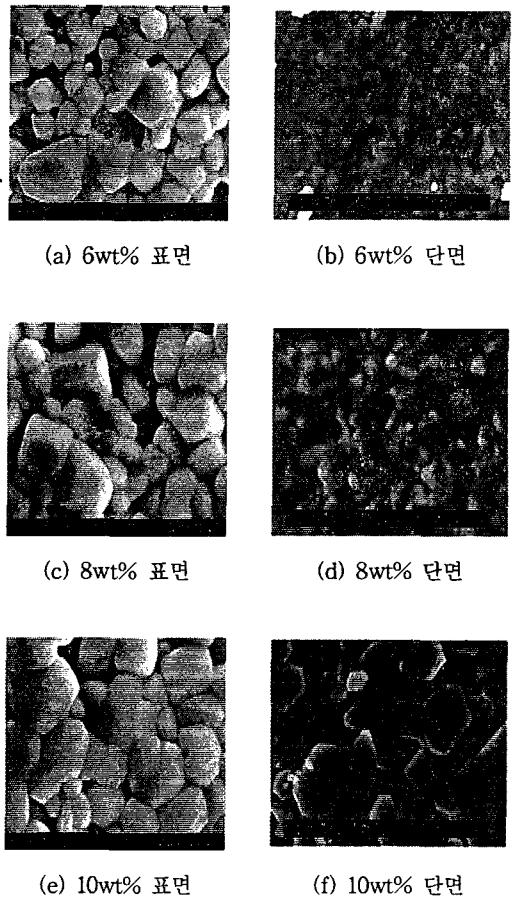


그림 4. 1450°C에서 소결한 BaTiO<sub>3</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따른 표면 및 단면의 미세구조

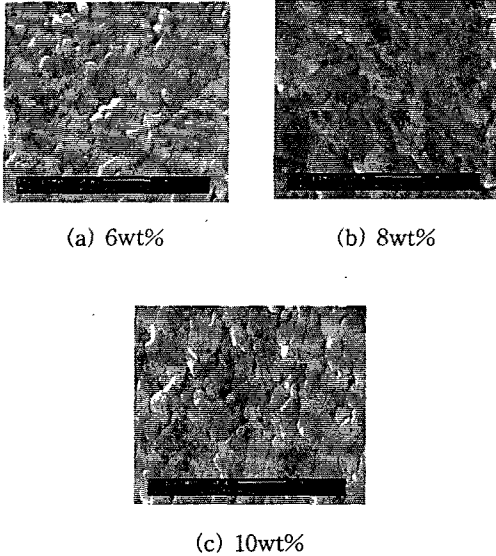


그림 5. 1500°C에서 소결한 BaTiO<sub>3</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따른 단면의 미세구조

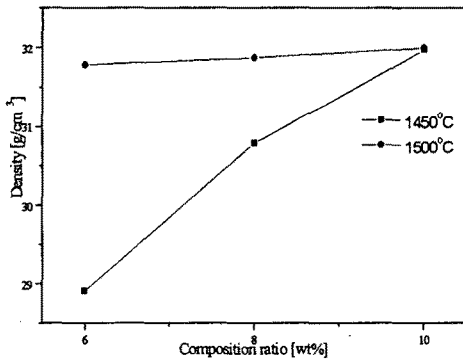


그림 6. 1450°C, 1500°C에서 소결한 BaTiO<sub>3</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따른 밀도변화

### 결론

소결온도 및 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따른 BaTiO<sub>3</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 구조적 특성에 대해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결온도의 증가에 따라 BT(110) 피크의 2θ 값은 감소하였으며, Ba<sub>6</sub>Ti<sub>2</sub>Nb<sub>8</sub>O<sub>30</sub> (133) 피크의 회절강도는 증가하였다.
2. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량이 증가함에 따라 BaTiNb<sub>4</sub>O<sub>13</sub> (201) 피크의 회절강도는 감소하였으며, Ba<sub>6</sub>Ti<sub>2</sub>Nb<sub>8</sub>O<sub>30</sub>

(133) 피크의 회절강도는 증가하고 FWHM은 감소하였다.

3. 1450°C에서 소결한 BaTiO<sub>3</sub>+10wt%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 경우 가장 큰 결정립 크기를 가졌으며, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량이 증가함에 따라 결정구조가 명확하게 형성되었다. 1500°C에서 소결한 시편의 경우 전 조성에서 균일한 결정립을 나타냈다.
4. 1450°C에서 소결한 시편의 밀도는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량의 증가에 따라 증가하였으며, BaTiO<sub>3</sub>+10wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 밀도는 31.97[g/cm<sup>3</sup>]이었다.
5. 1500°C에서 소결한 시편의 밀도는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따라 거의 변화를 나타내지 않았다.

이상의 결론으로부터 BaTiO<sub>3</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 경우 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량이 증가할수록 소결온도가 낮아지며, 소결성이 향상되어짐을 알 수 있다. 따라서 MLCCs의 응용을 위해서는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량을 좀더 증가시키는 추가적인 실험이 필요하다.

### 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 BaTiO<sub>3</sub>-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] T. R. Armstrong and R. C. Buchanan, "Influence of Core-shell Grains on the Internal Stress state and Permittivity Response of Zirconia-Modified Barium Titanate," J. Am. Ceram. Soc., 73[5] 1268-73, 1990
- [4] D. Hennings and G. Rosenstein, "Temperature-Stable Dielectrics Based on Chemically Inhomogeneous BaTiO<sub>3</sub>," J. Am. Ceram. Soc., 73[12] 3562-68. 1990.
- [5] D. F. K. Hennings and B. S. Schreinemacher, "Temperature-stable Dielectric Materials in the System BaTiO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>," J. Eur. Ceram. Soc., 14, 463-71. 1994