

자전연소합성법에 의해 제조된 BaTiO₃ 분말의 소결특성에 미치는 첨가제의 영향

임성재 · 신창윤 · 원형일 · 원창환*
충남대학교 급속응고신소재연구소

The Effect of Additives on the Sintering Properties of Barium Titanate Powder Prepared by Self-propagating High-temperature Synthesis

Sung Jae Lim, Chang Yun Shin, Hyung Il Won and Chang Whan Won*

Engineering Research Center for Rapidly Solidified Materials

Chungnam National University, Daejeon 305-764

(Received March 20, 2006; Accepted April 18, 2006)

Abstract In this study, high purity fine BaTiO₃ powders were prepared by SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis). We would examine the study of sintering properties and characteristics as a function of temperature with various additives (binder, sintering agent). In separately binder addition, the green and sintered density of specimen were increased as binder content increases. The increased porosity resulted in fine grain size due to the inhibition of grain boundary moving. The Al₂O₃, TiO₂ and MgO play a role of increasing dielectric constants at room temperature. These values were decreased at curie temperature. In case of SiO₂, the Curie temperature was decreased. In this study, a high dielectric ceramic capacitor material with temperature stability was synthesized by using various additives.

Keywords : SHS, BTO, Composition, Powder, Dielectric constant

1. 서 론

전 세계적으로 전자기기 관련산업이 호황을 누리고 있는 가운데 그 핵심부품인 적층 및 반도성 세라믹 캐패시터, 고전압용 세라믹 유전체, 압전체, 초음파 진동자, PTCR 소자 등의 수요가 급격히 증가하고 있고 특히 각종 전자기기의 경박단소화 및 전자회로의 고집적화에 의한 소형화 추세에 따라 적층형 세라믹 콘덴서(MLCC; Multi-Layer Ceramic Capacitor) 역시 초소형 소자개발의 필요성이 대두되고 있다. 초소형 MLCC 제조를 위해서는 주 원료분말인 BaTiO₃ 분말의 초미립 제조기술 개발이 요구된다. BaTiO₃의 전기적 특성은 소성온도, 소성분위기, 냉각속도 등의 소성공정도 중요하지만 이보다는 소결에

앞서 사용한 원료분말의 입자크기, 형태 및 입도분포 등에 의해 크게 영향을 받으므로 소결체의 특성 및 재현성을 향상시키기 위해서는 이들 초기분말들의 제어가 필수 불가결하다¹⁾. 본 실험실에서는 그동안 BaTiO₃ 분말 제조에 대한 많은 연구결과들을 토대로 자전연소합성법(SHS; Self-propagating High-temperature Synthesis)에 의해 MLCC용 초미립 BaTiO₃ 분말을 제조하고 있다²⁾. 자전연소합성법³⁻⁶⁾은 시료의 발열 반응을 이용하여 물질을 합성하는 방법으로 분말상의 혼합물을 적당한 점화원으로 점화시키면 최초 반응된 시료에서 다음 반응에 필요한 충분한 발열반응을 일으키면서 스스로 반응이 진행되어 원하는 각종 소재를 합성하는 방법이다. 이 방법은 고온 반응로가 필요없고, 추가의 열원이 필요하지

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-821-6588; E-mail : cwwon@cnu.ac.kr]

않다. 또한 장치가 간단하여 설비비가 적게 들고 제조공정이 비교적 단순하여 다른 제조공정에 비해 매우 경제적인 방법으로 알려져 있다.

BaTiO₃의 주 용도인 Capacitor는 기본적으로 높은 유전용량과 낮은 유전손실을 가져야 하며 유전특성의 온도안정성이 요구된다. 그러나 순수 BaTiO₃는 큐리온도(Curie temperature, T_c)에서 상전이(phase transition)와 관련된 유전상수의 큰 변화를 동반하기 때문에 그 자체를 Capacitor로 사용할 수 없으며 적절한 첨가제와 혼합해서 원하는 유전특성을 얻는다.

EIA(Electronic Industries Association)에서는 Capacitor에 대한 규격으로서 유전상수(dielectric constant, K), 유전손실율(dissipation factor, DF), 그리고 25°C를 기준으로 한 유전율의 변화(Temperature Coefficient of Capacitance, TCC)를 근거로 하여 X7R, Y5V, NPO 등으로 분류하고 있다. 이 중에서 X7R Capacitor는 -55°C와 125°C의 온도범위 내에서 3000이상의 상온 유전상수와 1.5% 미만의 상온 유전손실율, 그리고 TCC의 변화가 ±15% 이내로써 온도 변화에 안정한 재질로 정의된다. 본 실험에서는 X7R Capacitor 조성에 알맞은 유전체를 제조하기 위해서 자전연소합성법에 의해 제조된 BaTiO₃ 분말에 각각의 첨가제가 유전특성과 미세구조에 미치는 영향에 대해 알아보고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 주원료인 BaTiO₃분말은 자전연소합성법에 의해 제조된 SHS-BTO를 사용하였고 분말의 특성은 표 1과 그림 1에 나타내었다. 첨가제로써는 바인더와 소결조제가 각각 사용되었다. 바인더로는 2 wt.%의 PVA(Poly Vinyl Alcohol), PVP(Poly Vinyl Pyrrolidone), PVB(Poly Vinyl Butyral)등을 사용하였고 소결조제로는 1wt.%의 Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, MgO를 사용했다. 실험에 사용된 출발원료의 종류 및 순도는 표 2와 같다.

본 소결실험에서는 자전연소합성법에 의해 제조된 순수 BaTiO₃ 분말에 여러 가지 첨가제의 변화에 의한 유전특성의 변화에 대해 알아보았다. 동일한 조건에서 첨가제의 영향을 비교하기 위하여 모든 원료 BaTiO₃ 분말은 동일한 조건에서 제조되어졌다.

습식 혼합한 분말은 80°C의 건조로에서 12시간 이

Table 1. SHS-Barium Titanate Specifications

BaTiO ₃ (by SHS)		Spec.
Ba/Ti (Mole Ratio)		1.000±0.002
Impurities (Max, ppm)	SrO	2000~2500
	Na ₂ O	50
	CaO	70
	K ₂ O	<50
	SiO ₂	100
	Al ₂ O ₃	50
	Fe ₂ O ₃	30
Specific Surface Area(m ² /g)		3.2±0.2
Particle Size (μm)	× 10	0.36
	× 50	0.80
	× 90	1.79
Moisture(wt.%)		≤ 0.1
Ignition Loss(wt.%)		≤ 0.6

상 건조하였고 이 후 별도의 하소과정은 생략하였으며, 건조된 분말은 0.6 g을 칭량하여 직경 1 cm의 disk 형태로 350 kg의 하중에서 compaction되었다.

소결조건은 1300°C에서 2시간동안 공기중에서 상압소결을 기본으로 하였고 얻어진 모든 소결체는 #1200 SiC 연마지로 연마하였다.

소결체의 유전특성 측정을 위한 전극처리는 시편의 양쪽표면에 오음접촉을 형성시키기 위하여 Ag-Zn 계 전극인 ohmic paste(DS-7185TR)를 직경 6 mm 크기로 silk screen하여 건조시킨 후 그 위에 Ag cover paste(DS-7178TR)를 다시 silk screen하여 400°C에서 30분간 유지하여 paste에 포함된 유기물을 제거하고 750°C에서 30분간 열처리 하였다.

전극이 부착된 시편의 양쪽면을 electric wire로 용접(welding)한 후 MIT사의 9216A LCR meter를 이용하여 100 kHz에서 capacitance와 dissipation factor을 측정하였다. 이때 측정된 capacitance값은 아래와 같은 관계식에 의하여 유전상수 값으로 산출하여 온도변화에 따른 유전상수/유전손실 곡선을 도해하였다.

각 시편의 미세구조 관찰을 위해 시편을 SiC 연마지로써 순차적으로 잘 연마한 다음 diamond paste와 alumina paste로써 최종연마하고 초음파 세척기로써 세척하였다. 이렇게 연마된 시편을 95°C의 끓는 85% H₃PO₄ 용액 중에서 약 15분간 etching한 후

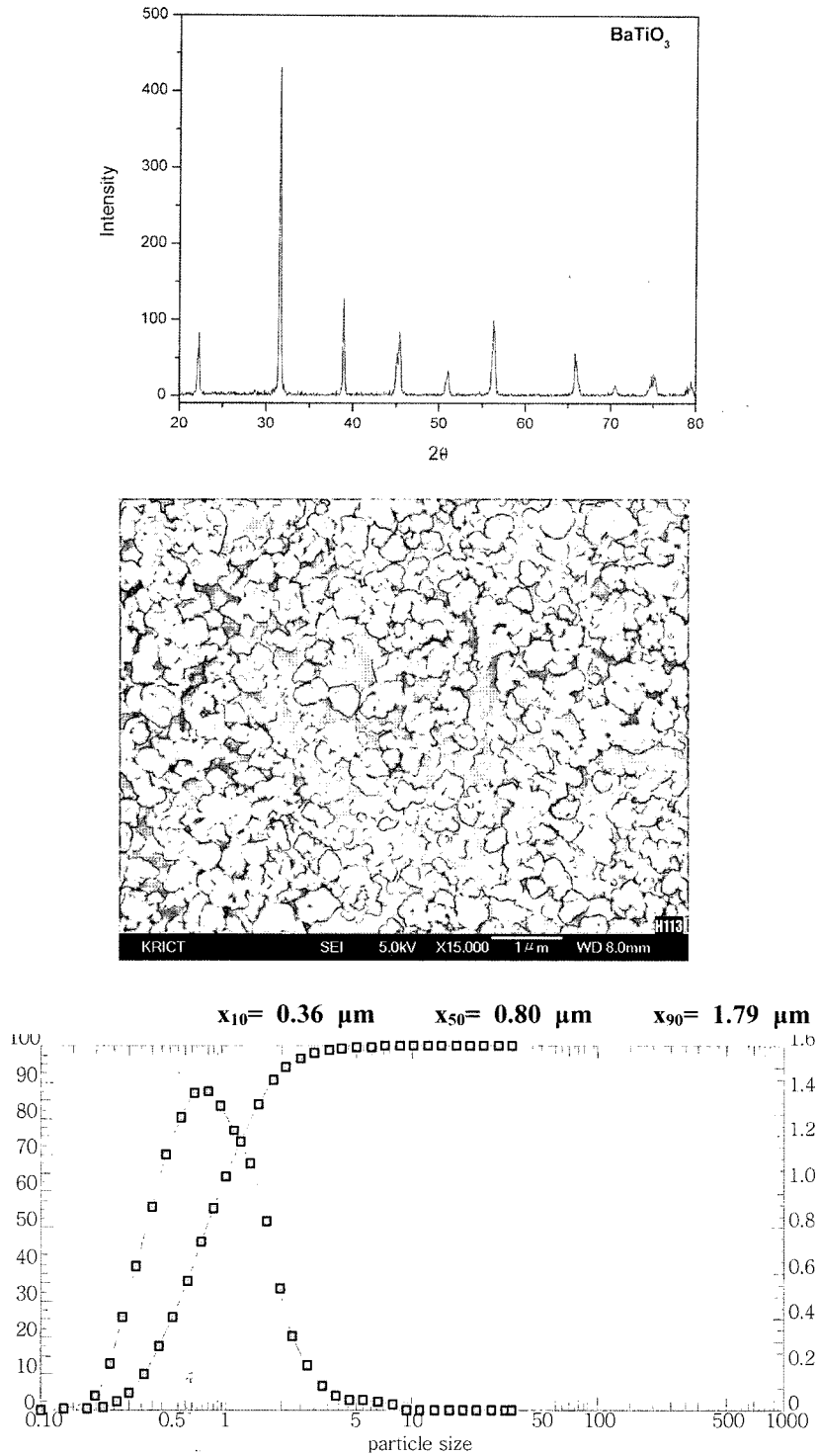


Fig. 1. Dielectric constants and dissipation factors of sample sintered with various binders.

Table 2. Raw materials used in this experiment

Starting materials	Purity (%)	Manufacture Co.
TiO ₂ (rutile)	99.8%	GRAND C & C
Al ₂ O ₃	99%	JUNSEI
MgO	99%	KANTO
SiO ₂	90%	DUKSAN

SEM(JEOL사, Model:JSM-5410)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다.

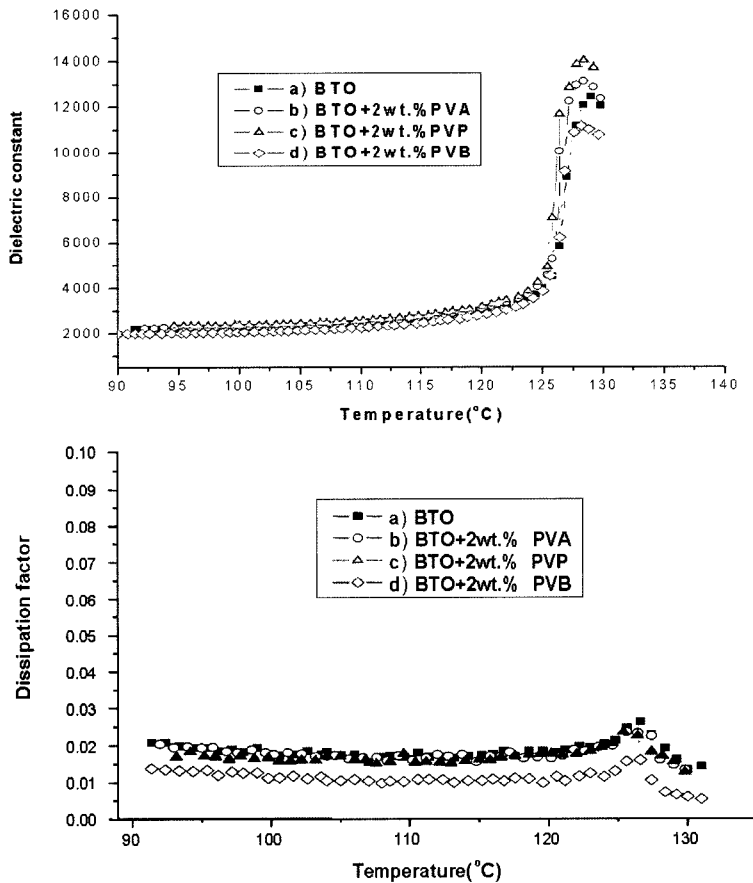
3. 결과 및 고찰

3.1. Binder의 영향

본 실험에서는 자전연소합성법에 의해 제조된 순수 BaTiO₃ 분말에 바인더를 첨가해서 소결(1300°C/2hr) 후 소결체의 유전특성 및 입자의 미세구조를 관찰하였다. 동일한 조건에서 바인더의 영향을 비교하기 위하여 모든 원료 BaTiO₃ 분말은 동일한 조건에서 제조되어진 SHS-BTO를 사용하였고, 예비 실험을

Table 3. Dielectric constants and mechanical properties with various binders

Sample (composition)	Dielectric constant (T _c)	T _c (°C)	Dielectric constant (100°C)	Density (g/cm ³)	Dissipation factor(%)
BTO	12489	129	2259	5.36	1.84
BTO+2 wt.%PVA	13137	128.4	2285	5.57	1.78
BTO+2 wt.%PVP	14070	128.4	2371	5.56	1.70
BTO+2 wt.%PVB	11190	128	2050	5.48	1.11

**Fig. 2. Dielectric constants and dissipation factors of sample sintered with various binders.**

통하여 2 wt.%의 바인더 첨가시 밀도가 제일 양호하였으므로 본 실험에서는 2 wt.%로 고정하여 실험하였다.

표 3는 바인더의 종류에 따른 소결밀도와 유전특성을 나타내었다.

전체적으로 바인더의 종류와 첨가량에 따른 소결 밀도는 바인더를 첨가했을 경우 높은 소결밀도를 나타내었다. 그 이유는 PVP, PVA, PVB와 같이 점도가 높은 결합제는 표면에너지가 높아 분말입자 사이의 결합력을 강하게 하여 응집된 과립을 만들기 쉽기 때문인 것으로 사료된다^{7,8)}.

보통 바인더의 첨가량에 따른 경향을 살펴보면 첨가량이 많을수록 밀도는 대체로 낮아지는 경향을 나타낸다⁹⁾. 이것은 결합제를 과잉으로 첨가했을 경우 결합제가 휘발될때 발생하는 CO₂ 및 H₂O gas에 의해 성형체에 미세균열을 유발시키거나 입자사이에 존

재히는 과량의 결합제가 휘발 후에 공극을 만들기 때문으로 설명할 수 있다¹⁰⁻¹⁵⁾.

그림 2는 표 1의 결과를 토대로 바인더의 종류에 따른 온도-유전특성 그래프이다. 순수 BaTiO₃인 (a)의 경우 큐리점(129°C)에서의 유전상수는 12489를 나타내었고, 100°C에서의 유전상수는 2259를 나타내었다.

BTO+2 wt.% PVA인 (b)의 경우 큐리점(128.4°C)에서의 유전상수는 13137이며, 100°C에서의 유전상수는 2285를 나타내었다. 그러나 BTO+2 wt.% PVB인 (c)의 경우는 큐리점(128°C)에서 11191, 100°C에서는 2051을 나타내어 순수 BTO인 (a)의 경우보다 유전상수가 감소하였다. BTO+2 wt.% PVP인 (d)의 경우는 가장 높은 유전상수를 나타내는데 큐리점(128.4°C)에서 14070이며, 100°C에서는 2371을 나타내었다. 전기적 특성을 높이기 위해서는 소결할 때 산

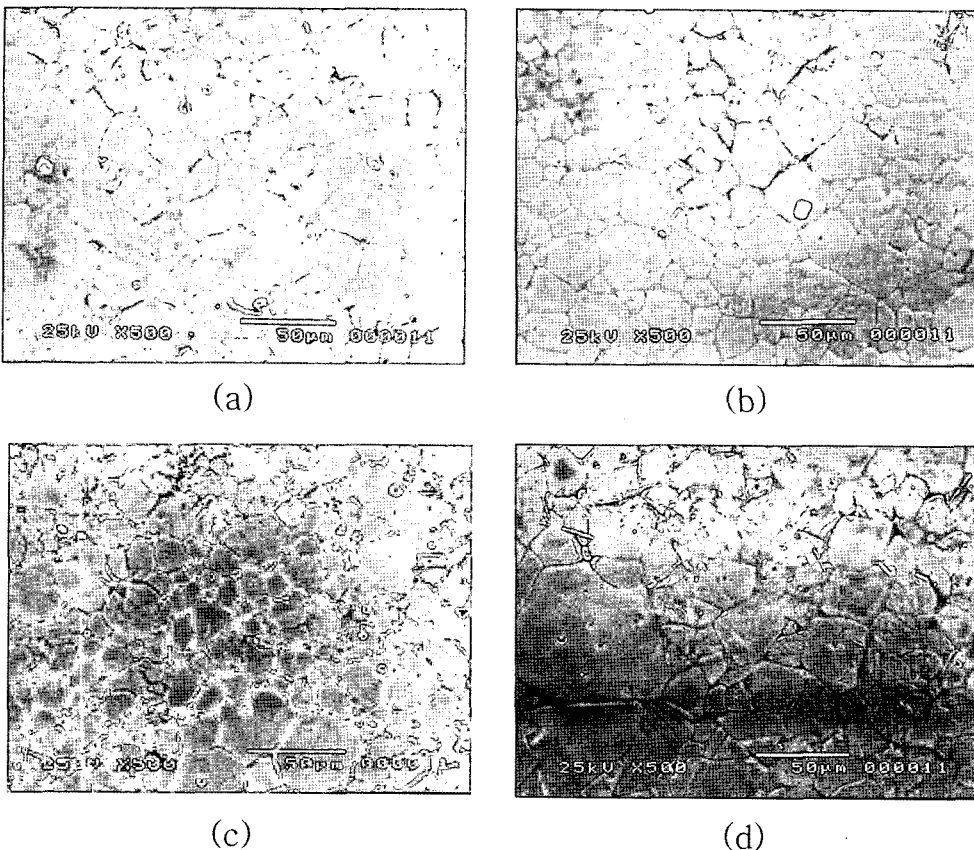


Fig. 3. SEM photographs of sample sintered with various binders. (a) BTO (b) BTO+2 wt.%PVA (c) BTO+2 wt.%PVP (d) BTO+2 wt.%PVB

Table 4. Dielectric constants and mechanical properties with various additive for sintering and concentration

sample (composition)	Dielectric constant (T_c)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	Dielectric constant (100°C)	Density (g/cm^3)	Dissipation factor(%)
BTO	12489	129	2259	5.36	1.84
BTO+2 wt.%PVP+1 wt.%TiO ₂	6295	127.6	3671	5.66	1.34
BTO+2 wt.%PVP+1 wt.%SiO ₂	5301	138.4	1184	5.39	2.52
BTO+2 wt.%PVP+1 wt.%Al ₂ O ₃	5269	125.4	3514	5.51	1.29
BTO+2 wt.%PVP+1 wt.%MgO	2928	123	2620	5.35	1.67

소분압을 높여야 하지만 본 실험의 경우 공기 중에서 소결 및 냉각하였으므로 산소분압은 일정하게 유지되었고 냉각속도 또한 고정시켰으므로 이에 따른 영향은 없다고 볼 수 있고 바인더 첨가에 의해 유전 특성이 증가한 것은 바인더가 휘발되면서 기공의 양이 증가되고, 이들 기공이 결정립성장을 억제함으로써 평균입자크기가 작게 되고, 시편의 단위두께당 입체의 영역이 증가하게 되어 전기적 특성이 증가된 것으로 생각된다.

그림 3의 SEM사진을 보면 공통적으로 입자성장이 매우 크게 일어났고 불균일한 형태를 나타내고 있으나 바인더 첨가에 의해서 분말사이의 결합력을 강하게 해 준 것을 확인할 수 있다.

3.2. 소결조제의 영향

BaTiO₃계 유전체 세라믹스의 grain size는 유전상수에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다¹⁶⁻¹⁷⁾. 일반적으로 강유전 세라믹스의 유전상수는 grain size가 감소함에 따라서 비례적으로 증가하는 경향성을 보이는데, 이는 큐리온도(T_c) 이하로 BaTiO₃가 냉각되는 과정에서 단위정의 격자구조가 cubic으로부터 tetragonal로 전환되면서 격자의 c축은 팽창하고 a축은 수축하여, grain내의 응력이 변화하기 때문인 것으로 해석되고 있다.

한편 BaTiO₃ 물질에서 소결조제를 사용하여 재료의 미세구조를 균일하게 만들면 전기적 특성을 크게 향상시킬 수 있다는 보고를 Matsuo 등이 하였다¹⁸⁾.

이러한 소결조제의 첨가효과는 액상의 생성과 입자 성장의 억제로 볼 수 있는데, 생성된 액상의 두께가 임계값에 이르면 입성장이 급격히 억제된다는 것이다. 한편 Lin 등은 BaTiO₃의 화학양론을 조절하여 입자의 크기를 조절하고 그에 따른 특성을 관찰하였다¹⁹⁻²⁰⁾. Ba 과잉인 경우와 화학양론이 맞는 경우에는

미세한 입자를 얻을 수 있었으나 특성은 좋지 않았고, 반면에 Ti 과잉이나 소결조제를 첨가한 경우, 입자의 크기가 크게 증가하였으나 특성이 향상되었다. 소결밀도는 Ba 과잉인 경우에만 90% 이상의 치밀화를 나타내었으며 화학양론적 BaTiO₃에서는 소결온도에 따라 밀도가 증가하기는 하였지만 최대밀도가 85%정도를 나타내었고, 그 외의 경우에는 오히려 소결시간이나 온도의 증가에 따라 치밀도가 감소하고 최대 밀도도 70~80% 정도를 나타내었다. 이로부터 BaTiO₃의 조성비가 Ti 과잉이거나 소결조제를 첨가한 경우에 좋은 특성을 얻을 수 있음을 확인할 수 있다.

표 4는 BTO+2 wt.% PVP에서 소결조제로서 TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, MgO를 사용하였을 경우, 각각의 농도에 따른 큐리점에서의 유전상수, 100°C에서의 유전상수, 큐리점, 밀도, 유전손실을 나타낸 것이다. 그림 4에서 큐리점에서의 유전상수의 변화를 보면 전체적으로 BTO+binder의 경우에 비해 매우 낮아져 depressor 역할을 함을 알 수 있다. 특히 MgO를 첨가하였을 경우에 가장 낮은 유전상수를 나타내고 있다. 그러나 100°C에서의 유전상수를 살펴보면 TiO₂, Al₂O₃, MgO를 첨가하였을 경우 오히려 증가하였음을 알 수 있다. 큐리점의 변화를 보면 전체적으로 소결조제가 첨가됨에 따라 큐리점은 낮아지는 경향을 나타내고 있는데 다만 SiO₂가 첨가되었을 경우는 오히려 첨가량이 증가함에 따라 큐리점도 함께 증가하는 현상을 나타내어 SiO₂가 2 wt.% 첨가되었을 경우 큐리점은 140°C 이상까지 증가하였다. 결론적으로 1.0 wt.%의 TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, MgO를 각각 첨가하였을 경우 큐리점에서의 유전특성은 저하되었으나, TiO₂, Al₂O₃ 첨가시 상온에서의 유전상수를 증가시키는 효과가 있었으며 SiO₂는 큐리점을 증가시키는 효과를 나타내었다.

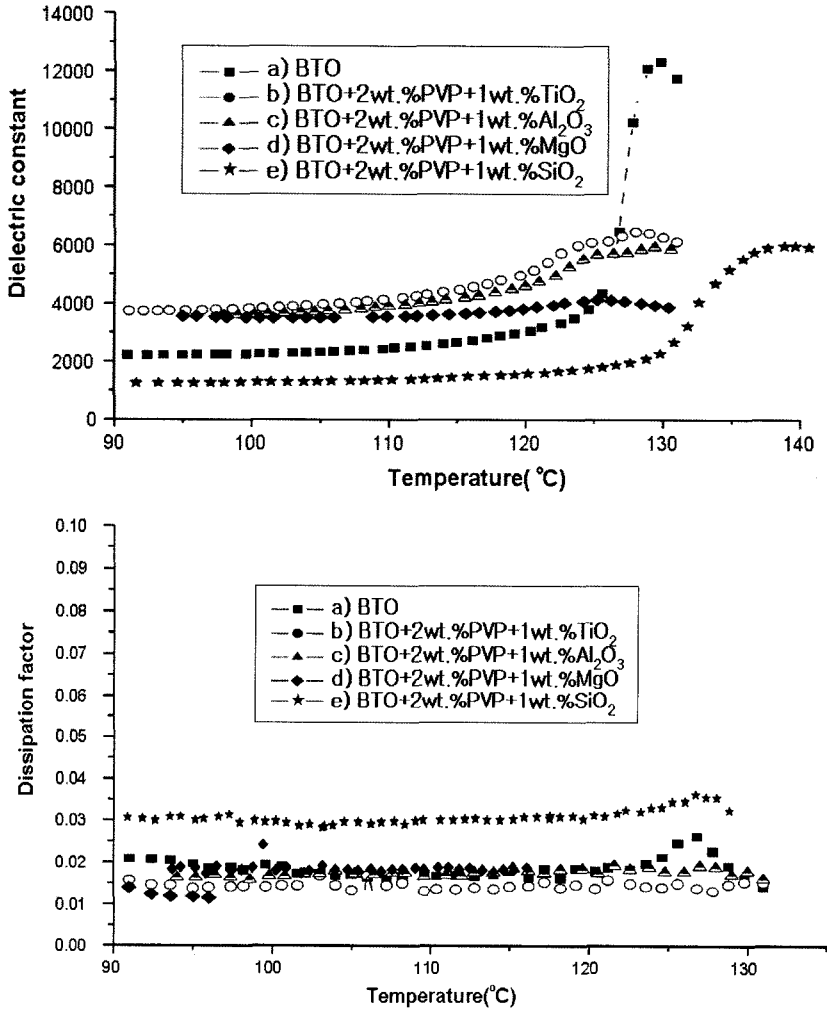


Fig. 4. Dielectric constants and dissipation factors of sample sintered with various additive of 1 wt.% for sintering.

그림 5는 각각 1.0 wt.%의 소결조제가 첨가되었을 경우 소결체의 SEM 사진을 나타낸 것이다. SEM 사진에서 (a)는 TiO₂, (b)는 SiO₂, (c)는 Al₂O₃, (d)는 MgO가 첨가되었을 경우이다. 그림에서 보면 TiO₂가 첨가된 (a)와 Al₂O₃가 첨가된 (c)의 경우 부분적으로 비정상 입자성장이 일어난 것을 볼 수 있으며, SiO₂가 첨가된 (b)의 경우는 전체적으로 입자성장이 완전히 일어나 약 50 μm까지 성장하였음을 알 수 있다. 그러나 MgO가 첨가된 (d)의 경우에는 전체적으로 입자성장이 전혀 일어나지 않았으며 다만 부분적으로 입자성장이 일어나기 시작하는 초기 단계의 어두운 부분을 볼 수 있다.

이번실험에서 확인한 결과와 같이 소결조제는 소

결시 액상을 형성하여 소결을 용이하게 할 뿐만 아니라 균일한 미세구조를 형성시키는 역할을 한다. 반도성 BaTiO₃의 경우 일반적으로 Al₂O₃, SiO₂, TiO₂를 소결조제로 사용하는데, SiO₂와 TiO₂는 액상소결을 통해 입성장을 촉진시키는 역할을 하고, Al₂O₃는 전체적인 입자의 크기가 작고 균일하게 만드는 역할을 한다²¹⁾. 그러므로 SiO₂, TiO₂, Al₂O₃의 양을 조절함으로써 전체적으로 균일한 미세구조와 요구되는 알맞은 크기의 입경을 얻을 수 있으리라 사료되며, 차후 체계적인 연구가 수행되어야 할 것이다. 한편, 입성장을 촉진시키는 TiO₂나 SiO₂가 들어간 시편에 대해서 비정상 입성장이 일어나는 경우가 있는데, 일반적으로 입계에 위치하는 첨가제들은 입성장을 억제

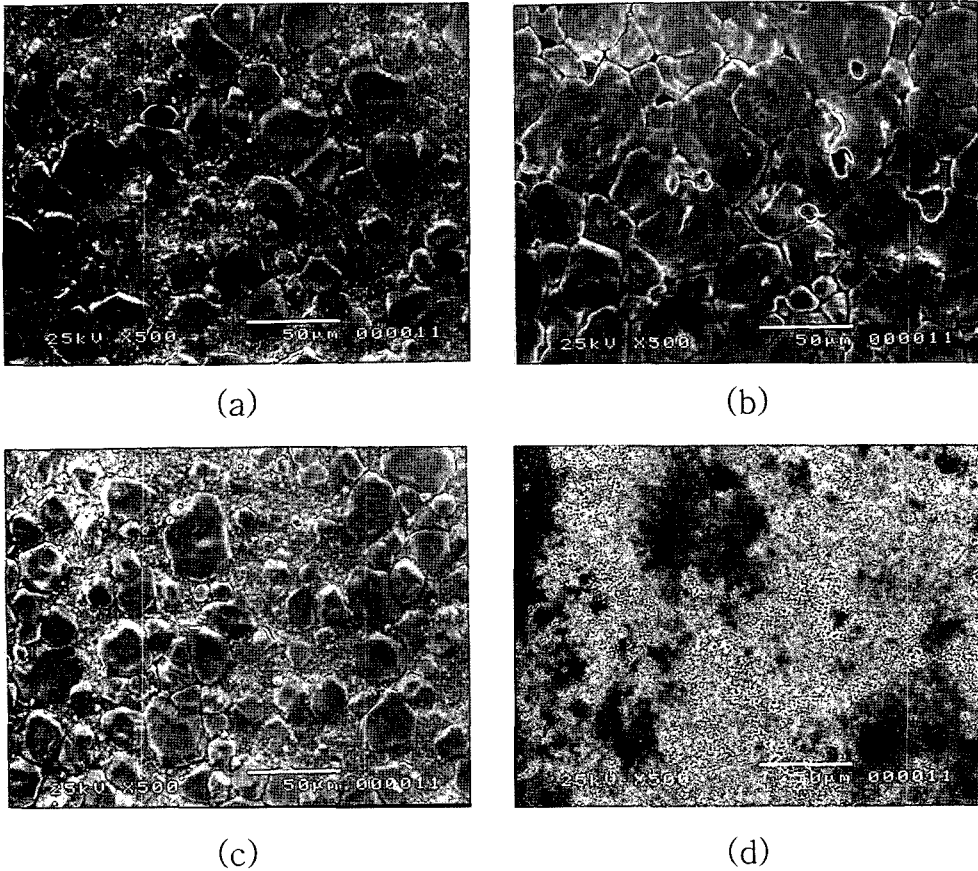


Fig. 5. SEM photographs of the samples sintered with various additive of 1.0 wt.% for sintering. (a) TiO_2 (b) SiO_2 (c) Al_2O_3 (d) MgO

하는 반면, 격자 내부에 고용되는 첨가제들은 비정상 입성장을 촉진시키는 것으로 알려져 있다²²⁾.

4. 결 론

자전연소합성법에 의해 제조된 순수 BaTiO_3 분말의 유전특성에 각각의 첨가제가 미치는 영향에 대해서 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 자전연소합성법에 의해 제조된 순수한 BaTiO_3 분말에 바인더로써 PVA, PVP, PVB를 첨가했을 경우 바인더가 분말입자 사이의 결합력을 강하게 하여 소결밀도가 증가하였으며 그에 따라 유전특성에서는 유전상수 증가와 유전손실 감소를 나타내었다.

2) 소결조제로써 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO 등을 사용한 결과, MgO 를 제외하고 순수한 BaTiO_3 의 소결체에서 보인 비정상 거대 입자들이 미세한 분포를

가졌다. 또한 Al_2O_3 , TiO_2 , MgO 는 상온 유전상수를 증가시켜 주는 효과가 있었고 큐리온도에서의 유전상수를 낮춤으로써 온도안정성을 보였으며 SiO_2 는 큐리온도를 증가시켰다.

참고문헌

1. M. Paulus: Mater. Sci. Res., **11** (1978) 17.
2. J. H. Lee, H. H. Nersisyan, M. L. Simkins and C. W. Won: J. Mater. Res., **18** (2003) 1926-1933.
3. J. F. Crider: Ceram. Eng. Sci. Proc., **3** (1982) 519.
4. A. P. Hardt and P. V. Phung: "Combustion and Flame", **21** (1973) 77-89.
5. J. Kiser and R. M. Spriggs: Ceramic Bulletin, **68** (1989) 1165-1167.
6. A. G. Merzhanov: "Reviews: Fundamentals, Achievements, and Perspectives for Development of Solid-Flame Combustion" Russ. Chem. Bull., **46**(1) (1997) 1-2.

7. J. W. Harvey and D. W. Johnson: Jr., *Ceram. Bull.*, **59** (1980) 637-639.
8. J. A. Brewer, R. H. Moore and J. S. Reed: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60** (1980) 212-220.
9. K. Okazaki: *Ceramic Engineering for Dielectrics*, (Gakken-sha Publishing Co., Ltd, 3rd edition, Japan 1983) 79-92.
10. R. L. Fullmann: "Measurement of Particle size in Opaque Bodies", *Trans. AIME*, **3** (1953) 447-452.
11. E. E. Underwood: *Quantitative Stereology*, (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1970) 119.
12. R. A. Dimilia and J. S. Reed: "Effect of Humidity on the Pressing Characteristics of Spray-Dried Alumina"; pp. 38-46 in *Advances in Ceramics, Vol.9, Forming of Ceramics*. Edited by J. A. Mangles. American Ceramic Society, Inc., 1984.
13. J. W. Halloran: "Role of Powder Agglomerates in Ceramic Processing", *ibid.*, 67-75.
14. F. W. Dynys and J. W. Halloran: *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (1983) 655-659.
15. C. W. Nies and G. L. Messing: "Binder Hardness and Plasticity in Granul Compaction"; pp.58-66 in *Advances in Ceramics, Vol. 9, Forming of Ceramics*. Edited by J. A. Mangles. American Ceramic Society, Inc., 1984.
16. W. R. Buessem, L. E. Cross and A. K. Goswami: *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.49, No.1, pp.33-36 (1966).
17. Kinoshita, A. Yamaji: *J. Appl. Phys.*, **47** (1976) 371-373.
18. Y. Matsuo, M. Fujimura, H. Sasaki, K. Nagase and S. Hayakawa: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **47** 292-297 (1968).
19. H. F. Cheng, T. F. Lin, C. T. Hu and I. N. Lin, *J. Appl. Phys.*, **66** (1989) 382-386.
20. T. F. Lin, C. T. Hu and I. N. Lin: *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1990) 531-536.
21. M. F. Yan: *Mater. Sci. Eng.*, **48** (1981) 53-72.
22. T. R. N. Kutty and P. Murugaraj: *Mater Lett.*, **3** (1985) 195.