

## (Ba,Ca)SiO<sub>3</sub> Glass Frit 첨가에 따른 NKN-BT 세라믹스의 유전 완화 특성

배선기<sup>1</sup>, 신혜경<sup>1</sup>, 이승환<sup>2</sup>, 임인호<sup>3,a</sup>

<sup>1</sup> 인천대학교 전기공학과

<sup>2</sup> 삼화콘덴서공업(주) R&D Center

<sup>3</sup> 신안산대학교 전기과

### Dielectric Relaxation Properties of KNN-BT Ceramics with (Ba,Ca)SiO<sub>3</sub> Glass Frit

Seon Gi Bae<sup>1</sup>, Hyeo-Kyung Shin<sup>1</sup>, Seung-Hwan Lee<sup>2</sup>, and In-Ho Im<sup>3,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Electrical Engineering, Incheon National University, Incheon 406-772, Korea

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

<sup>3</sup> 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<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05BaTiO<sub>3</sub> ceramics by addition (0~0.3 wt%) of (Ba,Ca)SiO<sub>3</sub> glass frit. All composition of 0.95(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05BaTiO<sub>3</sub> added (Ba,Ca)SiO<sub>3</sub> glass frit showed the same crystallographic properties, coexistence of orthorhombic and tetragonal phase. By increasing addition of (Ba,Ca)SiO<sub>3</sub> glass frit, the Curie temperatures of 0.95(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05BaTiO<sub>3</sub> ceramics were decreased, whereas maximum dielectric constants of 0.95(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05BaTiO<sub>3</sub> ceramics were dramatically increased. Especially the deviations of Curie temperature 0.95(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05BaTiO<sub>3</sub> ceramics were increased by increasing amount of (Ba,Ca)SiO<sub>3</sub> glass frit, and it indicated that 0.95(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05BaTiO<sub>3</sub> ceramics added (Ba,Ca)SiO<sub>3</sub> 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<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>계 완화형 강유전체 세라믹스를 최초 발견하였다 [1,2]. 완화형 강유전체 세라믹스는 일반적으로 ABO<sub>3</sub> 페로브스카이트 구조에서 A-site 그리고/또는 B-site에 두 가지 이상의 양이온이 존재함으로써 각각 다른 급속 이온들이 1:1 또는 1:2로 질서 배열 혹은 무질서배열을 하고 있는 복합 페로브스카이트 (complex perovskite) 구조에서 나타나는 특성

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

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

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

여기서  $\epsilon'$ : 유전 상수

$C$ : 큐리 상수

$T_c$ : Curie-Weiss 온도

로 표현되는 Curie-Weiss 법칙을 따르지 않는 현상이 발생하게 된다. 이는 상유전체 matrix상에 분포되어 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 대표적인 재료로서  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  세라믹스를 들 수 있으며, 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 유전 특성과 그 응용에 대해 많은 연구가 진행되어 상업적으로 이용되어 왔다 [3-5]. 그러나 이러한 Pb-base 계열의 완화형 강유전체의 경우, 소결 시 Pb의 휘발이 수반되어 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].

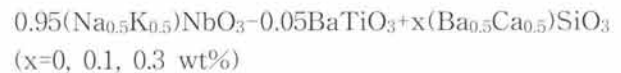
2004년, Toyota의 Saito 등이 발표한 무연 (Pb-free) 압전 세라믹스인  $(Na,K)NbO_3$  (이하, NKN) 세라믹스는 상전이 온도인  $T_c$ 가 약 420°C로서 높은 압전 상수 ( $d_{33} \approx 160$  pC/N), 그리고 우수한 전기기계 결합계수 ( $k_p \approx 40\%$ )를 나타내는 것으로 알려졌다 [11]. 이후 NKN 세라믹스를 기본 조성으로 선택하여

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

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

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 다음과 같은 조성식을 사용하여 일관적인 산화물 혼합법으로 시편을 제작하였다.



평량한 분말은 에탄올을 분산매로 하여 지르코니아 ball을 사용하여 72시간 혼합, 분쇄하였으며 항온조의 온도를 100°C로 유지하여 20시간 이상 완전히 건조시켰다. 이후 건조한 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 950°C, 3시간 조건에서 온도의 상승 및 하강 구배를 5°C/min으로 하여 하소하였다. 하소한 분말에 첨가제 BCS를 0~0.3 wt% 첨가하여 1차 ball-mill 조건과 동일한 조건으로 2차 ball-mill하였다. 혼합분쇄가 완료된 분말을 100°C에서 20시간 동안 항온조에서 건조시켰으며, 이후 마인터로서 PVA용액 (3 wt% 수용액) 4 wt% 첨가하여 몰더 ( $\phi$  12 mm)에 0.2 MPa의 압력으로 성형하였다. 성형한 성형체를 Box에 넣어 소결온도 1,190°C에서 3시간 동안 소결한 후, 1 mm 두께로 연마를 한 후 초음파세척기로 세척하였다. 초음파 세척이 완료된 시편을 충분히 건조한 후 시편의 양면을 silver paste를 도포하여 600°C에서 10분 간 열처리 후, 온도에 따른 유전특성을 평가하였다. 온도에 따른 유전 특성은 특히, 상전이 온도인  $T_c$ 의 변화를 관찰하기 위하여 -40°C~500°C의 온도 범위에서 LCR meter (Fluke, USA)를 이용하여 정전용량을 측정하였다. 또한 BCS 첨가량에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 XRD ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , Rigaku) 분석을 행하였으며, 결정립 크기의 변화 등과 같은 미세구조의 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	°C	702
Softening Point	°C	772
Particle size D50	μm	0.5
Thermal expansion coefficient (50~400°C)	×10 <sup>-7</sup> /°C	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.

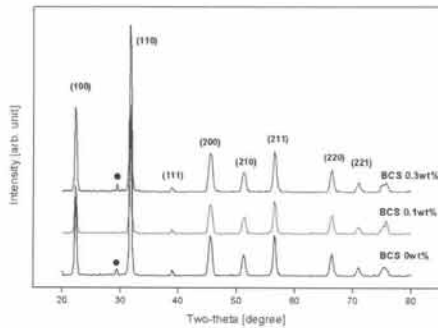


Fig. 1. XRD pattern for KNN-BT ceramics with BCS glass frit ( $\theta$ : 20~80°, sintering temp. 1,190°C).

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

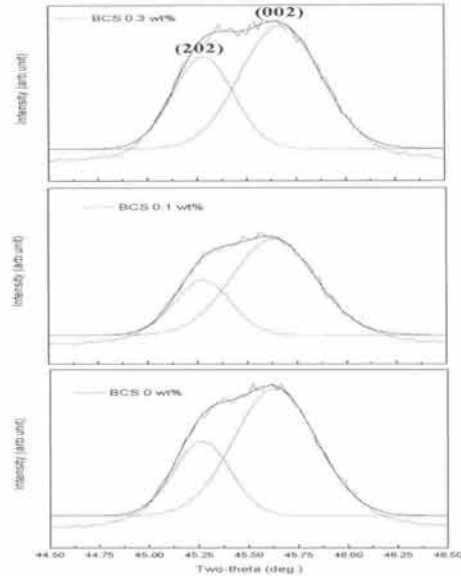


Fig. 2. XRD patterns for KNN-BT ceramics with BCS glass frit ( $\theta$ : 43~48°, sintering temp. 1,190°C).

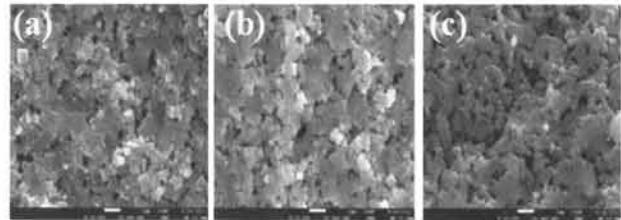


Fig. 3. Microstructure for KNN-BT ceramics with BCS glass frit (a) 0 wt%, (b) 0.1 wt%, and (c) 0.3 wt%.

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

그림 3은 1,190°C에서 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°C에서 500°C까지의 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

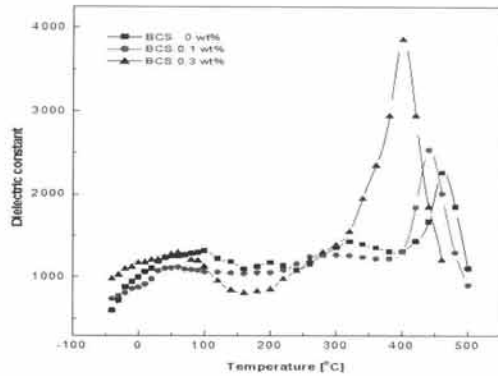


Fig. 4. Dielectric constant for KNN-BT with BCS glass frit (-40~500°C, 1 kHz).

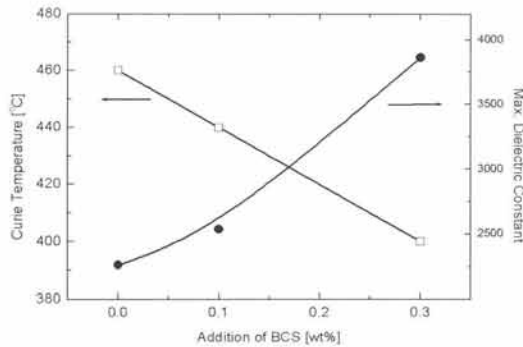


Fig. 5. Curie temperature and maximum dielectric constant for KNN-BT with BCS glass frit.

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 전이됨을 시사하고 있다 [12]. 또한, BCS glass frit 첨가량이 증가함에 따라 액상의 형성으로 인해 소결온도가 높고 상대적으로 유전상수가 큰 BaTiO<sub>3</sub>의 소결이 촉진됨에 따라 BCS glass frit이 첨가된 NKN-BT 세라믹스의 최대 유전상수의 값은 급격하게 증가하는 것으로 판단된다.

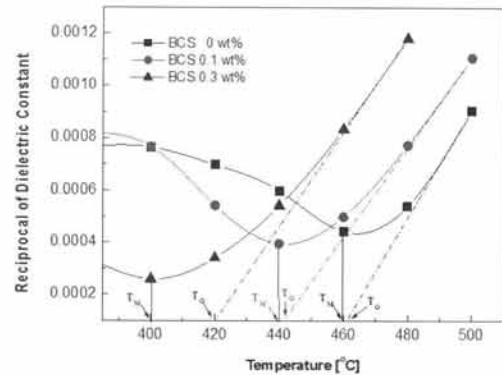


Fig. 6. Temperature dependence of the reciprocal dielectric constant for NKN-BT added BCS glass frit fitted by Curie-Weiss law.

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

그림 6은 NKN-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( $T_0$ )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 ( $T_0$ )의 차이 ( $T_0 - T_m$ )가 점차적으로 증가하는 relaxor 특성이 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 relaxor 특성을 갖는 KNbO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> 상이 점차적으로 증가함을 의미한다 [13].

#### 4. 결론

본 연구에서는 0.95(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05BaTiO<sub>3</sub>의 기본 조성식에 (Ba<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>)/SiO<sub>3</sub> glass frit (0, 0.1, 0.3 wt%)의 첨가량에 따른 유전 완화 특성을 조사하였다. 0.95(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> - 0.05BaTiO<sub>3</sub>의 세라믹스에 (Ba<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>)/SiO<sub>3</sub> glass frit의 첨가량이 증가함에 따라 0.95(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05BaTiO<sub>3</sub> 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).