

저온 소결 유전체에 관한 연구

이종규 · 김왕섭 · 김경용

한국과학기술연구원, 세라믹스 공정연구소

A Study on the Low-Firing Dielectric Material

Jong-kyu Lee, Wang-sup Kim and Kyung-yong Kim

Ceramics Processing Lab, KIST

요 약 본 실험에서는 낮은 음의 온도계수를 갖는 저온 소결 유전체에 대해 연구하였다. 새로 개발된 재료의 조성은 $TiO_{2(100-x)}CuO_x$ ($X=1\sim 5wt\%$)에 미량의 MnO_2 를 첨가 하였다. CuO 를 첨가하지 않은 경우에는 저온 ($900^\circ C$)에서 소결이 진행되지 않았다. CuO 함량이 증가할수록 저온에서 소결이 가능하였으나, 유전율이 낮아지고 유전손실은 증가 하였다. MnO_2 를 0.6wt% 첨가한 경우 유전율과 Q값이 가장 높게 나타났다.

Abstract Low-firing dielectric materials with negative small temperature coefficients were investigated. The newly developed materials are based on $TiO_{2(100-x)}CuO_x$ ($X=1\sim 5wt\%$) with small amount of MnO_2 additive. The sample without CuO was not sintered at $900^\circ C$. As CuO content was increased the sample could be sintered at low temperature. However, the dielectric constant was decreased and the dielectric loss was increased. In the case of adding 3wt% CuO and 0.6wt% MnO_2 , the dielectric constant and the Q values appeared very high.

1. 서 론

종래의 온도 보상용 세라믹 콘덴서 재료로는 $CaTiO_3$, $MgTiO_3$, $La_2O_3-TiO_2$, $BaO-TiO_2$ 계 등의 재료를 주성분으로 하는 자기 조성물이 사용되고 있다.^{1,2)} 이 조성의 재료들을 적당한 조성을 선택하여 유전율과 온도 계수를 광범위하게 사용하는 것이 가능하나 소성온도가 $1,250^\circ C$ 이상의 고온이 필요하기 때문에 적층 콘덴서를 만들 경우에는 내부 전극으로 고가의 Pt나 Pt-Ag계의 합금을 사용하는 단점이 있다.

최근에 $(PbO)_x(Nb_2O_5)_y(Bi_2O_3)_z$ 계나 $(Bi_2O_3)_x(Nb_2O_5)_{1-x}$ 계로 표시되는 저온소성의 조성물이 발견되었다.^{3,4)} 그러나 이 경우에는 Ag만으로 내부전극을 사용할 경우 Bi_2O_3 의 용점 ($823^\circ C$)이 Ag 전극의 소성온도보다 낮기 때문에 Bi_2O_3 와 금속 Ag 전극간의 반응과 상호 확산 때문에 칩화했을 경우 신뢰성과 Q-factor에 큰 문제가 된다.⁵⁾ 적층 칩 세라믹스 콘

덴서의 경우 내부 전극과 동시 소성하기 때문에 전극의 소성온도와 일치 하는 것이 중요하다. 전극의 소성온도에 비해 유전체의 소성온도가 낮을경우 전극을 형성하는 재료의 입자와 상호 은막이 치밀하게 형성되지 않아 재료의 특성이 나빠지고 등가 직렬 저항이 높아진다.

본 연구에서는 소성온도가 $900\sim 950^\circ C$ 이고 내부 전극으로 Ag의 사용이 가능한 유전체 자기 조성물로서 TiO_2 주성분에 소결조제로 CuO 를 첨가하고 미량 성분으로 MnO_2 를 첨가하였을때의 전기적특성, 온도특성, 유전특성 등에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 유전체 조성은 $TiO_{2(100-x)}CuO_x$ ($X=1\sim 5wt\%$)에 MnO 를 0.2~1wt% 첨가하였으며 사용한 시약은 순도 99% 이상의 일급시약을 사용하였다. 각 조성물을 평량한 후 에탄올 용매중에서 24시간 불밀링하

여 80°C oven에서 건조한 다음 700~800°C에서 2시간 하소하였다. 다시 불밀링으로 48시간 동안 재분쇄하였다. 분쇄한 분말에 PVA 바인더를 첨가하여 조립화 한 다음 pellet 모양으로 1ton/cm²의 압력으로 성형하여 900~950°C 2시간으로 소결하였다. 이때 승온속도, 냉각속도는 5°C/min으로 하였다.

소결시편의 미세구조를 관찰하기 위해 주사전자현미경을 사용하여 파단면 및 thermal etching면을 관찰하였으며, 표준규격(ASTM B-311-58)에 준하여 소결시편의 밀도와 흡수율을 측정하였다. 소결체의 유전특성을 측정하기 위하여 양면을 Ag paste로 screen printing한후 800°C에서 10분간 전극을 소결하였다. 유전상수, 유전손실, 온도계수를 측정하기 위하여 HP 4194A Gain-Phase Analyzer를 이용하여 1MHz에서 25°C~100°C의 온도범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) 소결특성

1) 밀도 및 흡수율 측정

TiO₂는 보통 rutile 구조로서 유전상수는 100 정도를 갖고 플러스(+)온도 계수를 갖는 물질이다. 보통 TiO₂ 자체의 소결온도는 1,350°C 이상으로 상당히 높고 유전손실이 비교적 크고 온도 특성도 좋지 못하다. TiO₂ 세라믹스의 물성은 다른 세라믹스와 마찬가지로 결합구조와 같은 고유성질의 변화와 함께 미세구조의 변화에도 크게 영향을 받고 있다.⁶⁾ 이 중에서 TiO₂의 미세구조와 전기적 특성의 변화에 대한 연구는 첨가제의 종류변화에 의한 미세구조의 변화를 관찰하는데 많은 연구가 진행되어왔다.^{7,8)} 반면 미세구조, 소결밀도 등은 출발물질의 특성이나 성형조건, 분위기 등에 의해서도 영향을 받고 있기 때문에 이와 같은 영향 요인에 대해서도 고려하여야 한다.

이와같이 TiO₂ 자체로는 저온소결 세라믹 유전체로는 사용이 불가능하기 때문에 본 연구에서는 유전율을 저하시키지 않는 범위에서 flux 물질을 첨가하고 출발원료의 입경을 조절하여 900°C 정도의 저온에서 소결이 가능하였다.

Fig. 1에 본 실험에서 사용한 TiO₂ 분말(평균입경 0.5μm, 1μm, 2~3μm)에 CuO를 0,1,3,

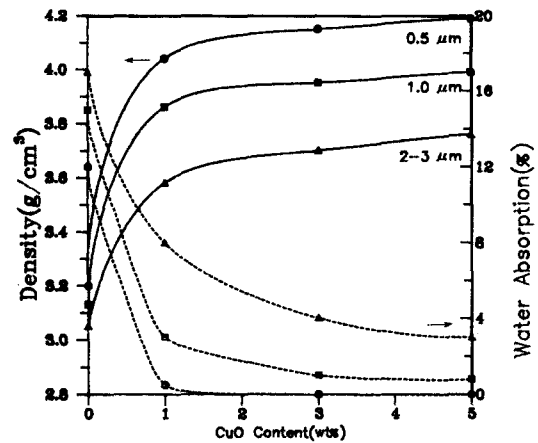


Fig. 1. Density and Water Absorption of TiO₂-base Dielectric as a Function of CuO Content with various TiO₂ particle size.

5wt% 첨가하였을 때의 상대밀도 및 흡수율 곡선을 나타내었다. TiO₂의 입경에 따라서 소결온도 및 소결밀도에 큰 영향을 주었으며 0.5μm의 TiO₂ 분말을 사용하였을 때만 surface energy의 증가로 소결이 촉진되어 900°C에서 소결이 가능하였다. CuO첨가량이 증가함에 따라 소결밀도가 증가하고 흡수율이 감소함을 나타낸다. CuO를 첨가하지 않았을 경우에는 소결이 거의 일어나지 않아 20% 정도의 흡수율을 가지며 Flux 물질인 CuO를 1wt% CuO를 첨가하였을 때 흡수율 0%의 full density를 얻을 수 있어 저온소결이 가능하였다. CuO를 3wt% 이상첨가시에는 다시 소결밀도가 감소하는 데 이것은 CuO가 고용한계에 도달하여 입자들을 wetting시켜 solid-state diffusion을 방해하기 때문이라 생각된다.

2) 미세구조 관찰

일반적으로 세라믹스의 미세구조는 출발물질의 특성(순도, 입자크기), 소성온도, 분위기 변화, 소결과정중 입자성장에 영향을 받으며, 이 중 소결과정중 입자성장은 고유입계 이동속도와 2차상으로 존재하는 기공과의 상호작용에 크게 영향을 받는다. 소결은 용해, 재석출 등의 과정에 의하여 입자성장이 일어나면서 첨가물 및 dopants가 성장된 입자에 함유하게 된다. 소결후 잔류기공이나 입계의 석출물, 과다한 액상이 존재하면 유전특성과, 전기적 특성에 나쁜 영향을 미치기 때문에 이것들의 조

질이 필요하게 된다.

본 실험에서는 TiO_2 base 세라믹 유전체의 저온소결이 목적이기 때문에 TiO_2 에 Flux 물

질을 첨가하고, 유전특성과, 전기적 특성의 향상을 위해 첨가제를 가하였다.

Fig. 2에 TiO_2 세라믹의 소결촉진을 위해

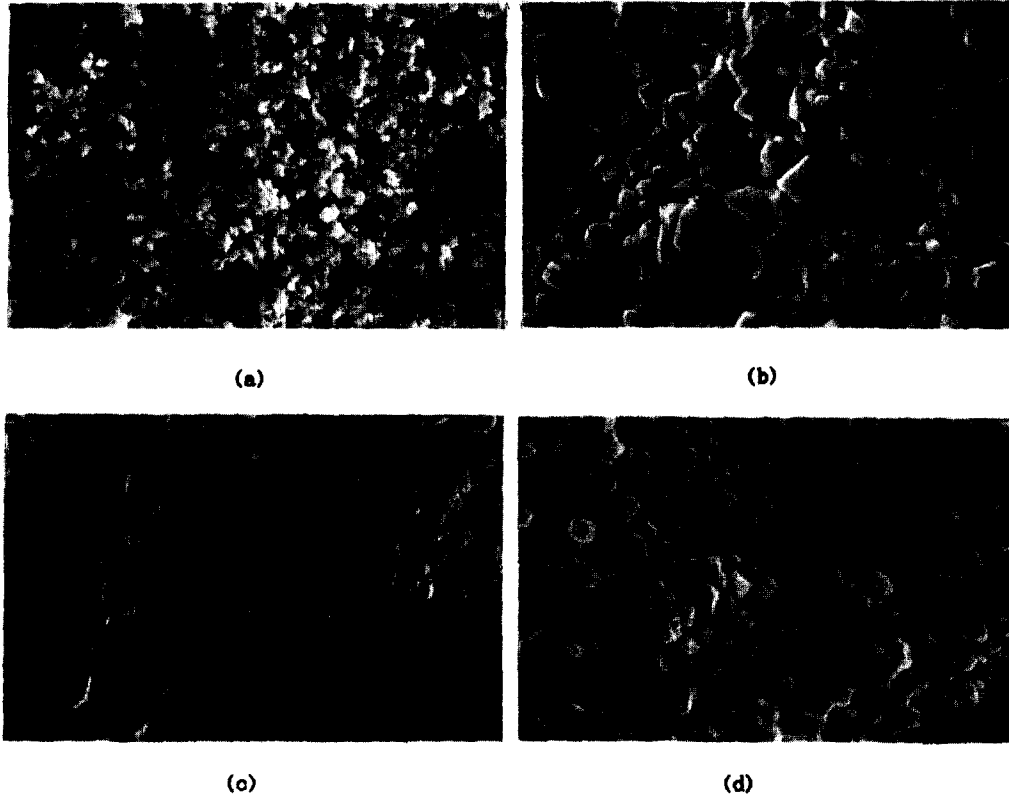


Fig. 2. SEM Photograph of TiO_2 -base Dielectric as a Function of CuO Content (Sintered at $900^\circ C/2hr$)

(a) 0 wt% CuO (b) 1 wt% CuO (c) 3 wt% CuO (d) 5 wt% CuO

CuO를 첨가하여 $900^\circ C/2hr$ 로 소결한 시편의 SEM 사진을 나타내었다. Flux 물질인 CuO의 소량 첨가로도 상당한 입성장을 보여주고 있다. TiO_2 내에 acceptor 산화물 첨가제인 Cu^{2+} 양이온이 Ti^{4+} 이온과 격자치환하면 이에 대응하여 발생하는 전하보상 결함은 산소 vacancies이다. 따라서 CuO를 첨가하였을 때 전하보상결함으로써 산소 vacancy의 농도가 증가하고 입자 성장의 증진효과가 관찰되었다. CuO의 1wt% 첨가시 CuO를 첨가하지 않았을 때 보다 급격한 소결촉진을 보여주고 있으나 CuO 첨가량이 증가할수록 입자크기가 감소하였다. 보통 액상소결시 액상의 모세관을 통하여 충분한 internal force로 작용하고, 입자간의 확산거리가 짧아져 소결에 좋은 영향을 주나 과도한 액상이 존재할 경우에는 입자간의 확

산거리가 멀어져 입자성장을 억제하게 된다.⁹⁾

Fig. 3에는 TiO_2 base에 CuO를 3wt% 첨가하고 MnO_2 를 0~1wt% 첨가한 시편을 $900^\circ C/2hr$ 로 소결하였을 때의 SEM 사진이다. Acceptor 첨가제인 MnO_2 가 TiO_2 와 치환하면 산소공공이 생겨 입계를 통한 확산이나 물질이동이 더욱 빨리 일어나 치밀화를 이룰 수 있다.^{10,11)} 첨가량에 따른 소결능은 표면확산이나 입계석출, grain boundary shape, 용해도, 액상의량 등에 따라 영향을 받는다. MnO_2 첨가량이 증가함에 따라 grain size가 증가하고 0.6wt% 이상 첨가시에는 입자성장이 억제된다. 그 원인은 MnO_2 가 입계에 석출되어 입자의 성장을 위한 입계벽의 이동이 MnO_2 과잉농도로 인하여 방해받아 입자의 성장을 막거나 지연을 초래했기 때문이라 생각된다.

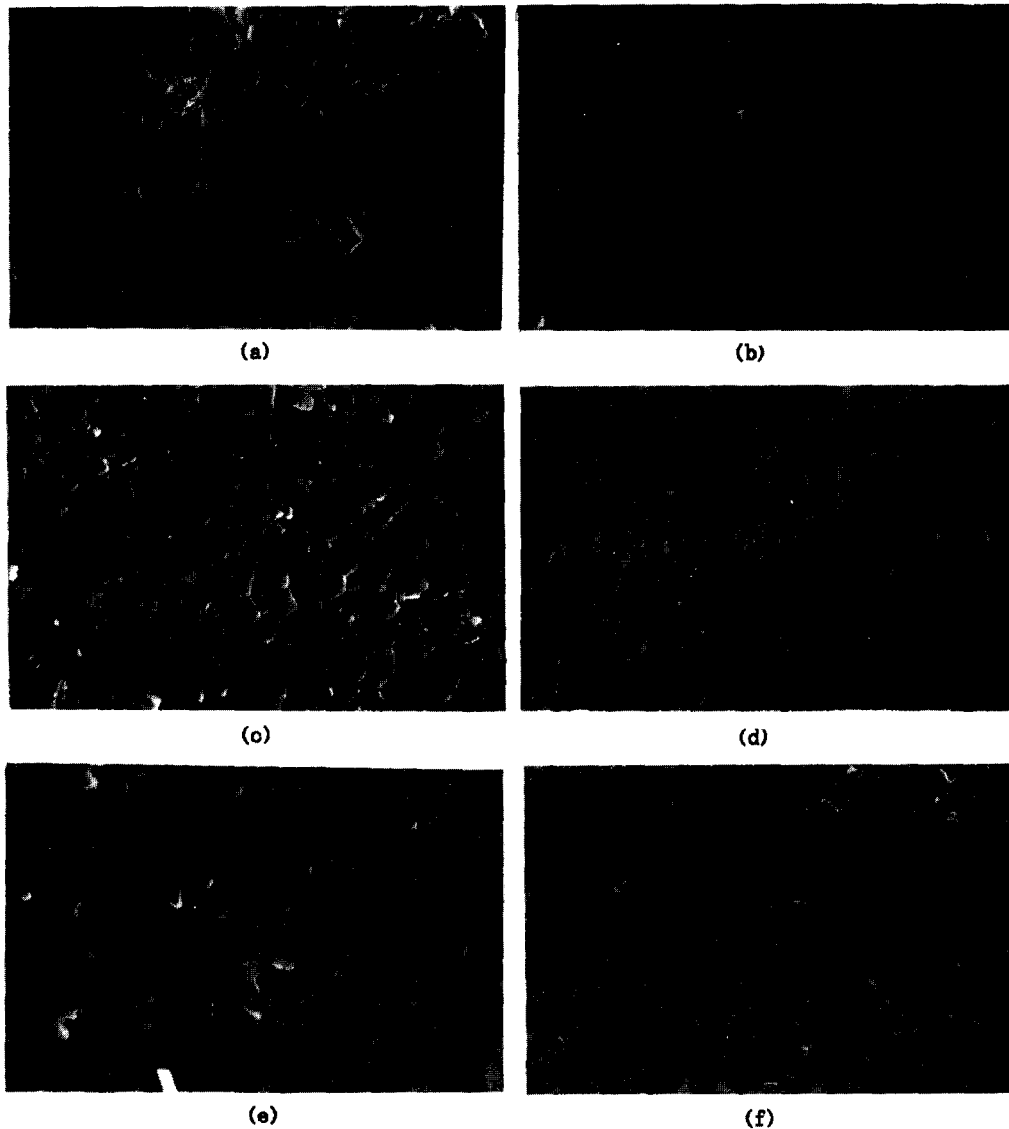


Fig. 3. SEM Photograph of TiO_2 -base Dielectric as a Function of MnO_2 Content (Sintered at $900^\circ\text{C}/2\text{hr}$)
 (a) 0 wt% MnO_2 (b) 0.2 wt% MnO_2 (c) 0.4 wt% MnO_2 (d) 0.6 wt% MnO_2
 (e) 0.8 wt% MnO_2 (f) 1.00 wt% MnO_2

(2) 유전 특성

1) 비저항 측정

Fig. 4에 TiO_2 base에 CuO 를 0~5wt% 첨가하였을때의 비저항을 나타내었다. CuO 를 첨가하지 않았을 경우에는 소결이 거의 이루어지지 않아 내부 pore 등의 결함이 많아 전기 비저항이 감소하고 CuO 를 3wt% 첨가하였을 경우에는 치밀화의 증진과 입계면적의 감소로 전기 비저항이 급격히 증가하였다. 3wt% 이

상으로 CuO 를 첨가했을 경우는 Ti^{4+} 자리에 acceptor center를 형성하여 Cu^{2+} 와 Cu^+ hopping에 의한 전도기구의 생성 가능성을 주기 때문에 전기 비저항이 감소하게 된다.^{12,13)}

Fig. 5에는 TiO_2 base에 CuO 를 3wt% 첨가하였을때 MnO_2 첨가량의 변화에 대한 전기 비저항값을 나타내었다. 소결온도가 높아질수록 비저항값은 낮게 나타났으며, MnO_2 량이 증가함에 따라 grain의 성장과 치밀화로 전기

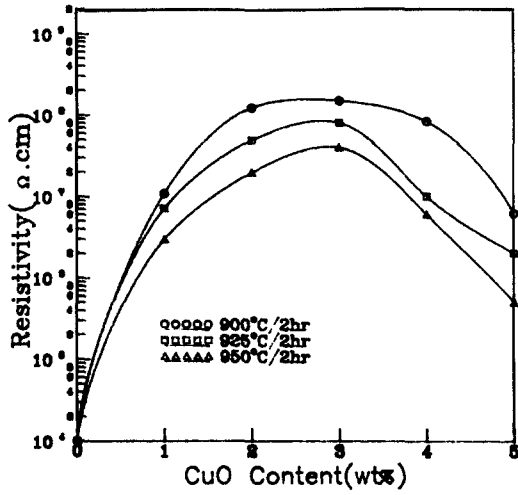


Fig. 4. Electric Resistivity of TiO₂-base Dielectric as a Function of CuO content

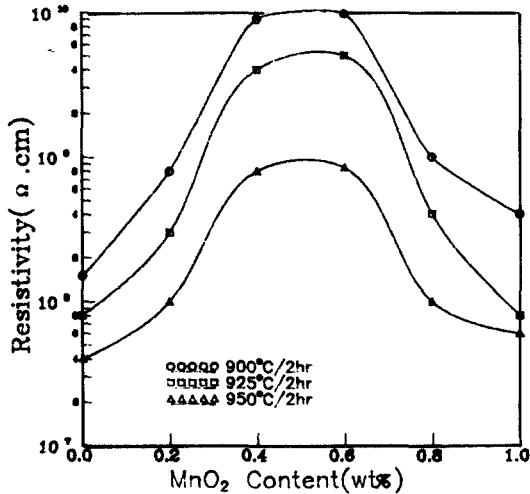


Fig. 5. Electric Resistivity of TiO₂-base Dielectric as a Function of MnO₂ content

비저항이 높아지다가 0.6wt% 이상 첨가시에는 감소하였다. 이와같이 전기적 성질은 미세 구조에 큰 영향을 받게 되는데 boundary내의 이온들의 배열이나 boundary 구조내의 point, line, planar defect, 입계면적 등에 큰 영향을 받는다.^{14,15)} MnO₂가 치환되어 들어감에 따라 전하보상효과로 산소공공이 발생하여 치밀화의 구동력으로 작용하게 되며 첨가량이 증가함에 따라 내부의 extrinsic 결함의 제거로 전

기 비저항이 증가하게 된다.¹³⁾ 0.6wt% 이상의 고용한계점을 지나면 다시 grain size 성장이 억제되고 입계석출로 전기 비저항이 감소한다.

2) 유전상수 및 유전손실

Fig. 6에 TiO₂ base에 CuO를 0~5wt% 첨가

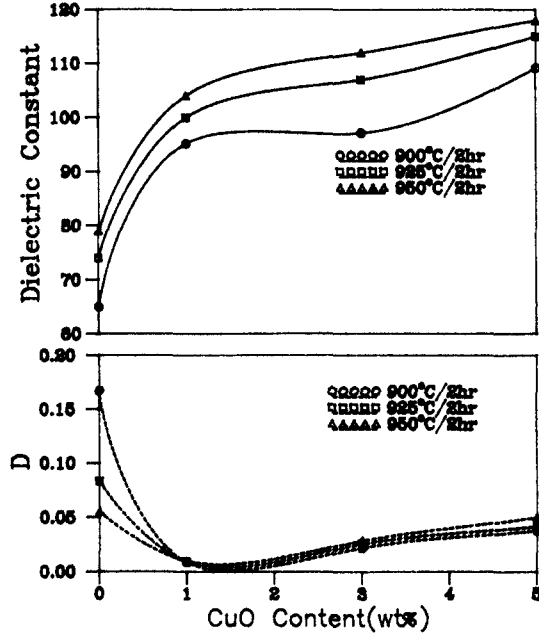


Fig. 6. Dielectric Constant and Dielectric loss of TiO₂-base Dielectric as a Function of CuO Content at 1MHz

하였을 때의 유전율과 유전손실값의 변화를 소결온도에 따라 나타내었다. CuO를 첨가하지 않았을 경우에는 소결이 아직 완전히 진행되지 않았기 때문에 유전상수의 값은 낮고 유전손실값은 높게 나타났다. CuO 첨가량이 증가할수록 소결의 촉진으로 유전상수값이 증가하였다. 그러나 유전손실값은 1wt% 첨가했을 경우가 가장 낮았고 첨가량이 증가할수록 grain size와 전기 비저항의 영향으로 손실값이 증가하였다. 따라서 본실험에서 저온 소결용 유전체 재료로 CuO 첨가량을 유전상수와 유전손실을 모두 고려하여 3wt%로 하였다.

Fig. 7에 TiO₂에 CuO를 3wt%, MnO₂를 0~1wt% 첨가한 다음 900°C, 2시간으로 소결한 시편의 유전상수 및 유전손실을 나타내었다. 유전율은 MnO₂ 0.6wt%에서 최대값을 나타내

었다. MnO_2 0.6wt%까지는 치밀화의 영향, 입자크기의 성장으로 유전율이 증가하다가 그 이상에서는 MnO_2 가 고용한계에 도달하여 grain size가 감소하여 유전율도 감소하게 된다. 유전손실의 경우 MnO_2 가 증가함에 따라 치밀화가 빨리 진행되어 외래적 결함이 줄어들어 전기 비저항이 증가하여 유전손실이 줄어들게 된다. 따라서 본실험에서는 특성이 우수한 TiO_2 base에 3wt% CuO, 0.6wt% MnO_2 의 조성을 택하였다.

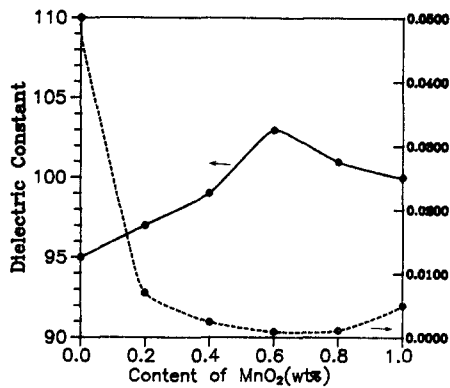


Fig. 7. Dielectric Constant and Dielectric loss of TiO_2 -base Dielectric as a Function of MnO_2 Content at 1MHz(Sintered at $900^\circ C/2hr$)

3) 온도계수 측정

커패시턴스의 온도계수(1/c)(dC/dT)는 LC 필터에서와 같이 커패시턴스에 요구되는 안정한 값으로 매우 중요하다. 요구되는 수치로는 회로부분의 변위를 보상하는 적은 값이나 zero이어야 한다. 온도계수는 커패시턴스의 온도에 따라 변하는 permittivity의 변화, 커패시턴스의 열팽창계수, 불순물이온, 기공등의 결함이나 온도에 따른 분극 및 격자구조의 변화에 따라 달라지게 된다.

Fig. 8에 TiO_2 base에 CuO 첨가량이 0.1~5wt%일때의 온도계수의 변화를 나타내었다. CuO 3wt% 첨가하였을때가 가장 낮은 $-20 \times 10^{-6}/^\circ C$ 로 마이너스(-)의 온도계수를 보여주고 있으며 손실값의 변화도 적게 나타난다. 이것은 CuO 첨가량이 증가함에 따라 액상소결로 치밀화가 빨리 진행됨에 기인하는 것으로 생각되며 5wt% 첨가시 다시 온도계수가

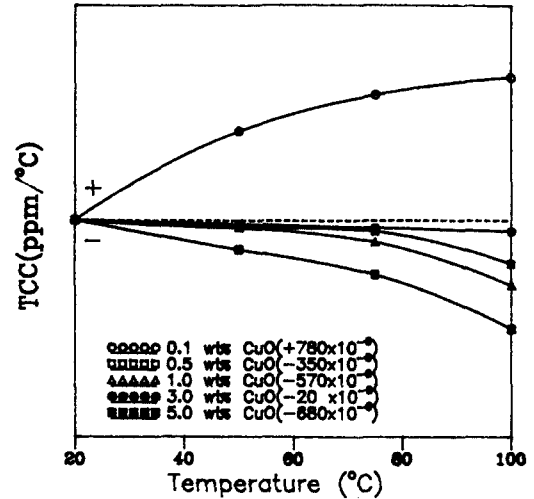


Fig. 8. Temperature Coefficient Properties of TiO_2 -base Dielectric as a Function of CuO Content at 1MHz (Sintered at $900^\circ C/2hr$)

마이너스로 증가하는 것은 과다 액상의 생성으로 입자성장의 억제와 결함 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 9에 TiO_2 base에 CuO 3wt% 첨가하고,

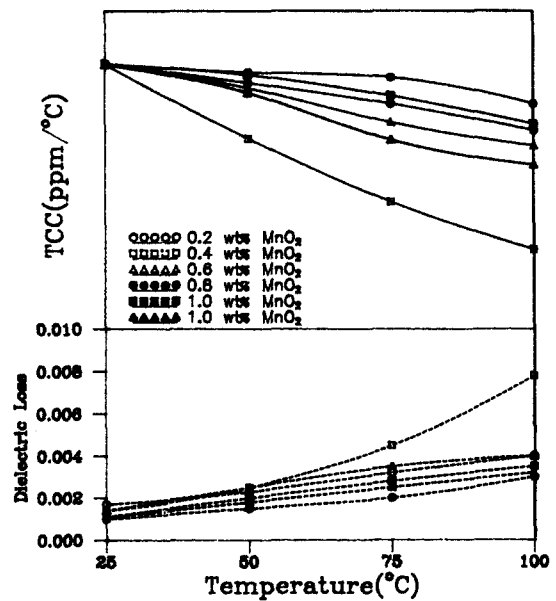


Fig. 9. Temperature Coefficient Properties of TiO_2 -base Dielectric as a Function of MnO_2 Content at 1MHz (Sintered at $900^\circ C/2hr$)

MnO₂를 0~1wt% 첨가했을때의 온도에 따른 유전율 및 유전 손실값의 변화를 나타내었다. MnO₂ 0.6wt%일때 온도에 따른 유전율의 변화가 가장 적으며 이때의 온도계수는 약 $-115 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 가장 낮으며 유전손실의 변화도 가장 적다.

4. 결 론

이상의 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TiO₂를 주성분으로 하는 유전체에서 CuO 함량을 3wt% 첨가하였을때 900°C/2hr에서 저온소결이 가능하였다.
2. CuO 첨가량이 증가할수록 유전상수 값은 높아지나, 유전손실이 증가하였다.
3. MnO₂ 첨가량에 따라 유전상수가 높아져 0.6wt% 첨가하였을때 유전율 110, Q값 1000정도를 얻었으며, 0.6wt% 이상 첨가 시는 유전율과 Q값이 감소하였다.
4. TiO₂ 96.4wt%, CuO 3wt%, MnO₂ 0.6wt%에서 유전상수가 가장 높고, 유전손실값이 가장 낮게 나타났으며, 이때의 온도계수는 $-115\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 였다.

Reference

- 1) A.E. Paladino, "Temperature-Compensated MgTi₂O₅-TiO₂ Dielectrics" J. Am. Ceram. Soc., **64**, 168-69 (1971)
- 2) A. Uusimaki, J. Vahakangas, "Reaction Rates of BaTiO₃ and SrTiO₃" J. Am. Ceram. Soc., **63**[3] 147-49 (1981)
- 3) E.C. Subbarao, "A Family of Ferroelectric Bismuth Compound" J. Phys. Chem. Solids, **23**, 665-76 (1962)
- 4) Man. F.Yan, Hung. C.Ling, "Low-Firing Temperature-Stable Dielectric Composition Based on Bismuth Nickel Zinc Niobates", J. Am. Ceram. Soc., **73**[4] 1106-1107 (1990)
- 5) Takeshi Nomura "Topics of R&D about Surface Mount Devices in Japan", 신소재 - 1990 심포지움 - 파인 세라믹스 KIST
- 6) M.F. Yan and W.W Rhodes, "Effects of Cation Contaminants in Conductive TiO₂ Ceramics" J. Appl. Phys., **53**[12] 8809 (1982)
- 7) M.F. Yan and W.W. Rhodes, "Preparation and Properties of TiO₂ Ceramics" Appl. Phys. Letter., **40**, 536 (1982)
- 8) S. Marzullo and E.N. Bunting, "Dielectric Properties of Titania or Thin Oxide Containing Varying Properties of Rare-Earth Oxides" J. Am. Ceram. Soc., **41**, 40-41 (1958)
- 9) T.M. Shaw, "Liquid Redistribution during Liquid Sintering", J. Am. ceram Soc., **69** [1] 27-34 (1986)
- 10) Ian Burn, "Mn-Doped Polycrystalline BaTiO₃", J. Mat. Sci., **14** 2453 (1979)
- 11) Effect of MnO₂ Additive on the Dielectric Properties of Mixed-Sintering Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., **72**[8] 1532-35 (1989)
- 12) Ian Burn, "Flux Sintered BaTiO₃ Dielectrics", J. Mat. Sci., **17**, 1398 (1982)
- 13) Idem, U.S Patent Number 4244830 (1981)
- 14) R. Freer, "Self Diffusion and Impurity Diffusion in Oxides", J. Mat. Sci., **15**, 803-24 (1980)
- 15) A.L. Ruoff, "Mass Transfer Problems in Ionic Crystal with Charge Neutrality", J. Appl. Phys., **36**[9] 2903-7 (1965)