

## CaTiO<sub>3</sub> 유전 재료의 소결온도와 조성변화에 따른 물리적 및 전기적 특성 변화

우성수 · 안영수\* · 한문희\* · 노광수

한국과학기술원 재료공학과

\*한국에너지기술연구소

(1995년 7월 6일 접수)

### Dependence of Physical, and Electrical Properties of CaTiO<sub>3</sub> on Sintering Temperature and Composition

Soung Su Woo, Young Soo Ahn\*, Moon Hee Han\* and Kwangsoo No

Korea Advanced Institute of Sci. and Tech.

\*Korea Institute of Energy and Research

(Received July 6, 1995)

#### 요 약

본 연구에서는 CaTiO<sub>3</sub>를 적층콘덴서의 유전재료로 사용이 가능하도록 조성의 변화에 의해 소결온도를 낮추고자 하였으며, 이에 따른 물리적, 전기적 성질의 변화를 서로 관련지어 관찰하고자 하였다. 또한, 소결온도의 변화에 따라 물리적, 전기적 성질의 변화를 관찰하고자 하였다. 조성에 따라 상용화된 CaTiO<sub>3</sub> 조성, 상용화된 CaTiO<sub>3</sub>에 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 조성과 소결첨가제를 첨가한 조성으로 갈수록 소결 밀도가 증가하고 기공율이 낮아졌고, 반면에 유전손실계수와 유전율은 감소하는 현상을 보였다. 소결온도가 높아질수록 밀도와 유전율은 증가하고, 유전손실계수와 정전용량온도계수(Temperature Coefficient of Capacitance)는 감소하는 현상을 나타내었으며, 1200°C 이상에서 대부분의 값이 정점을 이루는 것으로 나타났다.

#### ABSTRACT

To use dielectric material of high power multilayer capacitor, the composition of the commercial CaTiO<sub>3</sub> was changed to decrease the sintering temperature, and the physical and electrical properties were investigated. Series of experiments showed that CaTiO<sub>3</sub> with sintering additives had the highest density, the highest shrinkage, the lowest dielectric constant, the lowest loss factor, and the lowest temperature coefficient of capacitance (TCC). These properties had the constant values at sintering temperature of above 1200°C.

**Key words:** CaTiO<sub>3</sub>, Sinter, Dielectric, Additives, Loss factor, TCC (Temperature Coefficient of Capacitance)

#### 1. 서 론

고주파 대용량 적층 세라믹 콘덴서(High Frequency and High Power Multi-Layer Ceramic Capacitor)에 사용될 수 있는 세라믹 유전체는 100 kHz 이상의 고주파에서 충분한 정전용량을 만족하기 위해서 상대유전상수가 10 이상이며, 전력의 손실 및 재료의 유전파괴를 방지하기 위해서 0.2% 이하의 낮은 손실계수를 지녀야 한다. 유전체 세라믹 중에서 이와 같은 재료를 I급(Class I) 유전체라고 한다. 가능한 한 높은 값의 유전율을 지

니는 재료가 유리하나 낮은 유전율의 재료의 경우 콘덴서의 설계(병렬적층구조)를 통해 정전용량을 증가시킬 수 있다. 유전손실은 콘덴서의 사용 중에 발생하는 에너지손실과 고주파영역에서의 재료 내부 저항 및 유전파괴에 직접적인 영향을 미치는 인자로서 가능한 한 낮은 것이 바람직하다. 이러한 요구특성들을 만족하는 유전체로서 CaTiO<sub>3</sub>가 있는데 CaTiO<sub>3</sub>는 상온에서 상유전체이며 유전율이 180 정도로 비교적 높고 유전손실계수가 0.3%이며, 첨가제와 미세조직의 제어로 0.1% 이하로 매우 낮게 낮출 수 있어 대용량 유전재료로 널리 이용되고

있다<sup>1)</sup>. 그러나, CaTiO<sub>3</sub>의 융점이 1900°C 이상으로서 전극재료와 적층시 CaTiO<sub>3</sub> 만으로는 소결하기 어렵다는 문제점이 있다<sup>2)</sup>. 본 연구에서는 유전손실이 적은 CaTiO<sub>3</sub>를 적층콘덴서의 유전체로 이용하기 위해 소결첨가제를 넣어 소결온도를 낮추었으며, 이러한 소결첨가제의 첨가와 소결온도의 변화에 따른 미세구조와 밀도, 유전율과 유전손실계수, 정전용량온도계수 등의 변화를 관측하였다. 이를 통하여 적층콘덴서의 원료와 제조조건을 확립하는 것이 본 연구의 목적이다.

## 2. 실험방법

Powder weighing and mixing
Ball milling(120rpm, 24hours)
Drying at hot plate and drying at dry oven
Grinding in mortar
Sieving(325mesh-45µm)
Powder each weighing in 0.5g or 10g
Pressing(15mm∅ disc mold, 10000Psi pressure)
Sintering(heating rate - 4°C/min, holding time = 4hours)
Furnace cooling
Measurement of bulk size and weight
Painting of electrode (Ohmic contact In-Ga)
Measurement of electrical properties

Fig. 1. The process of total experiment.

실험방법은 분말제조, 성형, 소결, 특성 측정 등 크게 4가지로 나뉘어질 수 있으며, Fig. 1에 본 연구에서 사용한 공정도를 나타내었다.

### 2.1. 원료분말 제조

CaTiO<sub>3</sub> 분말은 이미 상용화되어 있는 Fuji Titanium사의 제품을 사용하였다. 본 연구에서는 세가지 다른 조성의 분말을 사용하였다. 첫번째 분말은 상용화된 CaTiO<sub>3</sub>에 첨가제를 넣지 않은 조성을 선택하였다. 두번째 분말은 상용화된 CaTiO<sub>3</sub>에 TiO<sub>2</sub>를 9.3 wt% 첨가한 Fig. 2의 공용점 조성에 해당하는 조성을 선택하였다. 이 조성을 선택한 이유는 TiO<sub>2</sub>의 첨가에 의한 융점강하 효과로 소결온도를 낮추기 위한 것이다. 세 번째 분말은 CaTiO<sub>3</sub>에 상용화된 콘덴서 소재를 ICP(Inductively Coupled Plasma)기기로 정량분석한 조성인 소결점강하 첨가제와 내전압강화 첨가제 등을 첨가한 조성을 선택하였다<sup>2)</sup>. 본

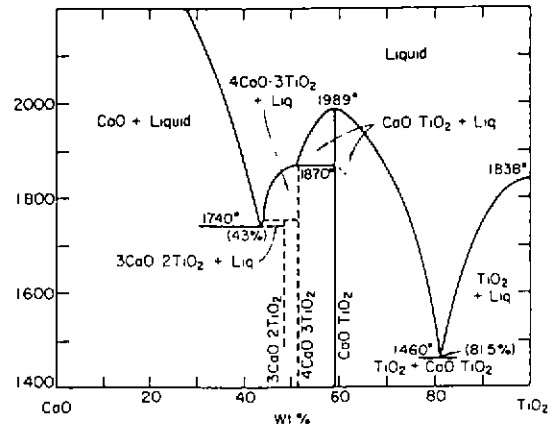


Fig. 2. CaO-TiO<sub>2</sub> phase diagram.

Table 1. Composition of Powder Mixture (wt%)

	CaTiO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Total
Effect	Dielectric Material	Sintering Temperature	Sintering Temperature	Sintering Temperature	Pore Remover	Break-down Voltage Riser	Break-down Voltage Riser	Pore Remover	Pore Remover	
		Dopper	Dopper	Dopper						
Commercial CaTiO <sub>3</sub>	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
CaTiO <sub>3</sub> with TiO <sub>2</sub>	90.7	9.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
CaTiO <sub>3</sub> with Additives	66.2	6.8	10.5	6.9	3.3	2.1	2.1	1.8	0.3	100.0

연구에서 선택한 세가지 조성의 성분비를 Table 1에 정리하였다. 이 분말들에 몰과 결합제(Poly-Vinyl-Butyral)를 혼합하여 24시간 불밀링을 거친 후 건조, 분쇄과정을 거쳐 체거름(sieving, 325 mesh-45 μm)을 하여 원료분말을 제조하였다.

2.2. 성형 및 소결

이렇게 제조된 분말들로부터 0.50 g과 1.00 g씩을 각각 측량하여 15 mm φ 원관형 몰드로 성형체를 제조하였다. 성형압력은 10000 Psi였다. 성형밀도는 마이크로미터를 이용하여 두께와 지름을 측정하여 계산하였다. 성형체를 관형 전기로를 이용하여 각각 1100°C, 1150°C, 1200°C, 1250°C에서 4시간씩 소결하였다. 여기서 최고 소결온도를 1250°C로 결정한 이유는 추후 연구에서 적층콘덴서 제조 시 적용될 전극(Ag-Pd)의 소결 상한온도가 이 범위 정도이기 때문이다<sup>3)</sup>. 승온 속도는 4°C/분, 냉각은 로냉으로 하였다.

2.3. 특성 분석

전극의 도포는 내경이 6 mm인 ◎ 형태의 스티커를 시편에 붙이고 가운데 뚫린 부분에 In-Ga 전극을 칠하여 균일한 두께로 도포하였다. 정전용량과 손실계수는 HP 4192A Impedance Analyzer를 사용하여 주파수 100 kHz에서 측정하였다. 측정 전에 1분의 charging 시간을 둔 후 측정을 시작하였으며 3회에 걸쳐 측정한 후 평균값을 계산하였다. 시편마다 측정된 두께, 전극면적, 정전용량을

이용하여 계산하였다<sup>3,4)</sup>.

정전용량온도계수(TCC)는 가열로와 HP 4192A Impedance Analyzer를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조성 변화와 소결온도에 따른 밀도와 수축율의 변화

Fig. 3과 4는 조성변화와 소결온도변화에 따른 밀도와 수축율의 변화를 보여준다. 상용화된 CaTiO<sub>3</sub> 조성의 원료분말을 이용한 시편의 경우는 상대적으로 낮은 밀도를 보이며 1100°C에서 1250°C까지 온도증가에 따라 계속적으로 밀도가 증가하는 양상을 보이고 있다. 상용화된 CaTiO<sub>3</sub> 분말에 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 조성 역시 TiO<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 CaTiO<sub>3</sub>보다는 다소 높은 값을 지니나 온도증가에 따라 밀도가 계속적으로 증가하는 양상을 나타내고 있다. 소결수축율의 변화에서도 비슷한 양상을 보이는데 상용화된 CaTiO<sub>3</sub> 조성이나 상용화된 CaTiO<sub>3</sub> 분말에 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 조성의 밀도와 수축율의 차이는 그리 크지 않은 것으로 미루어 CaTiO<sub>3</sub>에 TiO<sub>2</sub>를 첨가하여 공용점을 이용한 소결은 별로 효과가 없다고 결론지을 수 있다. 그러나, 소결첨가제를 첨가한 조성의 밀도는 1200°C 근방에서 최대값에 도달하여 더 이상 증가를 보이지 않고 있다. 이러한 양상은 여러가지 소결첨가제들이 상대적으로 낮은 온도에서 액상을 형성하거나 원자의 확산을 원활하게 하여 치밀화가 90% 이상 이루어지는

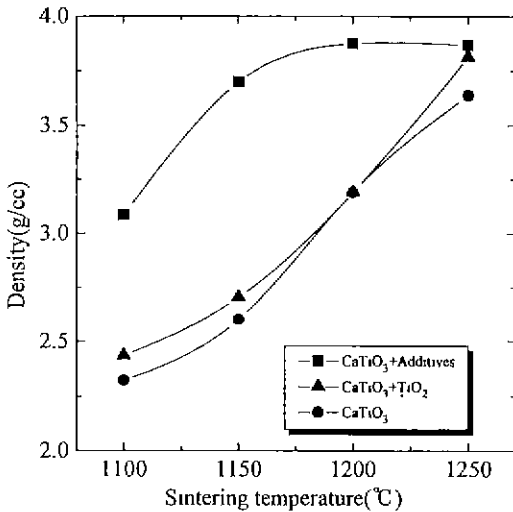


Fig. 3. The variation of bulk density with composition and sintering temperature.

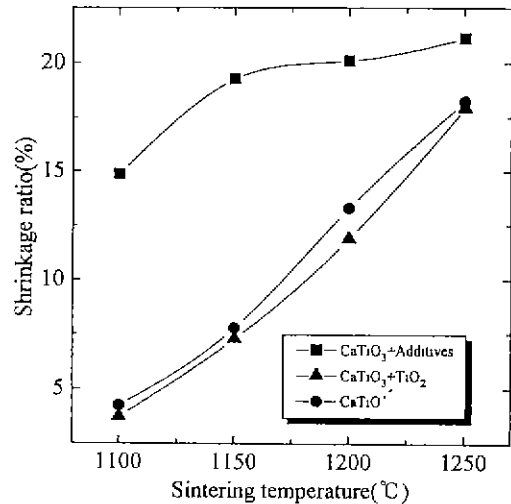


Fig. 4. The variation of shrinkage with composition and sintering temperature.

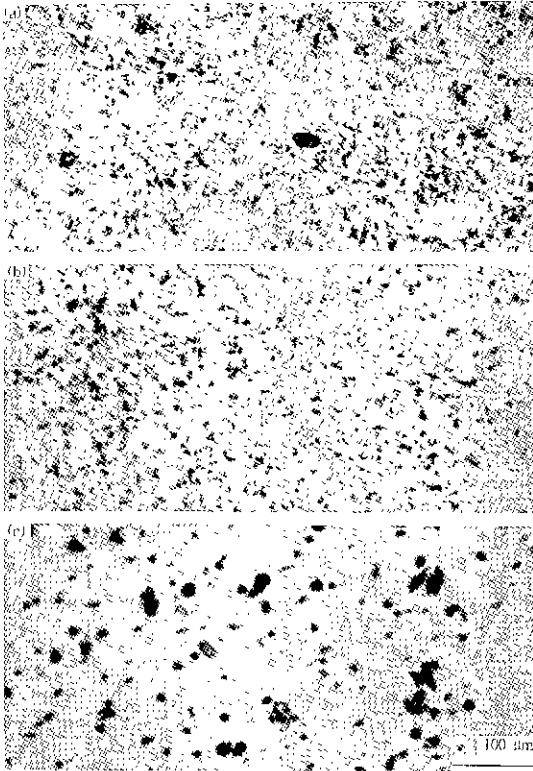


Fig. 5. Photographs of samples sintered at 1250°C for 4 hours (×100).  
 (a) commercial CaTiO<sub>3</sub>, (b) CaTiO<sub>3</sub> with TiO<sub>2</sub>,  
 (c) CaTiO<sub>3</sub> with additives

온도를 100°C 이상 더욱 낮추었기 때문이라고 생각된다.

### 3.2. 미세구조의 변화

Fig. 5는 1250°C에서 4시간 소결한 세가지 조성의 광학현미경 미세구조를 보여준다. 위의 결과를 미세구조와 관련하여 살펴보면 상용화된 CaTiO<sub>3</sub> 조성의 미세구조가 가장 많은 기공을 포함하고 있고 기공의 크기 또한 불균일한 것으로 관측된다. 이는 상용화된 CaTiO<sub>3</sub> 조성의 분말의 경우 불밀링공정을 거치지 않아 균질화가 되지 않았기 때문으로 생각된다. TiO<sub>2</sub>를 첨가한 조성을 지니는 시편의 경우 상용화된 CaTiO<sub>3</sub> 조성의 시편에 비하여 밀도가 다소 증가한 것으로 관측되었는데 이 증가된 현상이 TiO<sub>2</sub>의 밀도에 의한 영향보다 더 큰 것으로 보아 TiO<sub>2</sub>의 첨가가 치밀화에 영향을 주는 것으로 생각되어진다. 또한, 불밀링공정에 의하여 기공크기와 분포의 균질화가 이루어진 것으로 관측되었다. 소결첨가제를 첨가한 조성의 시편의 경우에는 기공의 갯수가 현격히

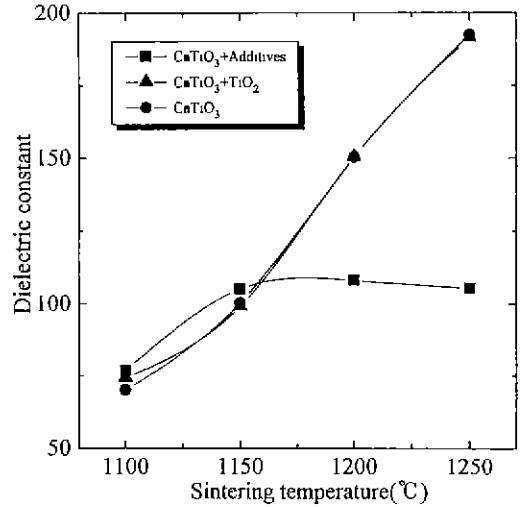


Fig. 6. The variation of dielectric constant with composition and sintering temperature.

줄어든 것으로 관측되었다. 기공의 크기는 앞의 두 조성 시편들에 비하여 상당히 증가하였는데, 이것은 액상의 형성이나 원자이동의 증가로 기인하여 기공들이 입자계면을 따라 서로 결합하여 크기가 증가한 것으로 추정할 수 있다. 앞장에서 소결온도에 따른 밀도와 소결수축율의 변화에서도 관측한 바와 같이 소결첨가제를 첨가한 조성의 경우 가장 치밀한 미세구조를 보이고 있다.

### 3.3. 조성 변화와 소결 온도에 따른 유전율의 변화

Fig. 6은 소결온도에 따른 위 세가지 조성의 시편들의 유전율변화를 보여준다. 상용화된 CaTiO<sub>3</sub> 조성과 상용화된 CaTiO<sub>3</sub>에 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 조성의 경우는 소결온도가 높아질수록 유전율이 계속적으로 증가하는 양상을 보여주며, 소결첨가제를 첨가한 조성의 경우에는 1150°C 이상에서 최대 유전율에 근접하여 온도가 증가해도 유전율은 증가하지 않는 경향을 보이고 있다. 이러한 양상은 밀도와 수축율의 변화와 동일한 것으로서, 미세구조가 더욱 치밀해짐에 따라 유전율이 증가하는 일반적인 경향으로 생각된다. 소결이 진행되지 않은 1100°C 부근에서는 조성들이 서로 비슷한 값을 나타내는 반면 1150°C 이상에서는 순수한 CaTiO<sub>3</sub> 조성과 TiO<sub>2</sub>가 첨가된 조성의 경우가 더 큰 유전율을 지니는 양상을 나타내고 있다. 이러한 양상은 소결첨가제가 CaTiO<sub>3</sub>에 비하여 상대적으로 유전율이 낮은 화합물들을 형성하여 전체적으로 나타나는 유전율을 CaTiO<sub>3</sub> 유전율보다 낮게 형성하기 때문으로 생각된다<sup>36)</sup>.

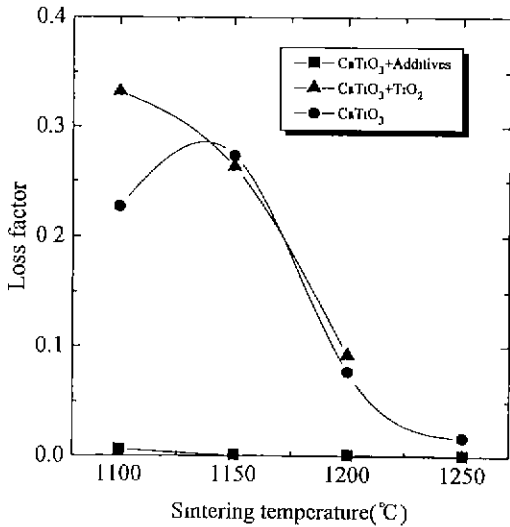


Fig. 7. The variation of loss factor with composition and sintering temperature.

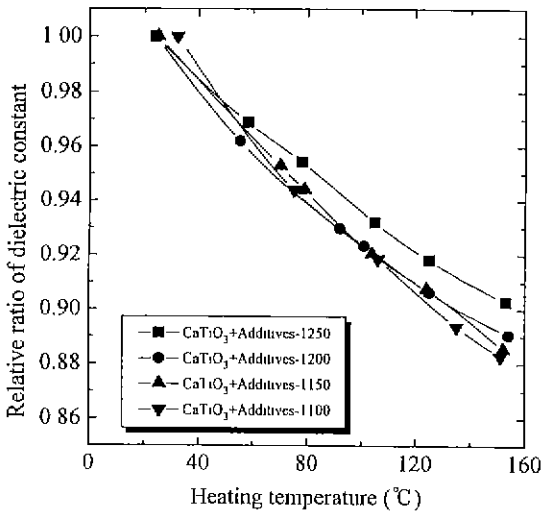


Fig. 8. The variation of TCC with composition and sintering temperature.

### 3.4. 조성 변화와 소결 온도에 따른 loss factor의 변화

Fig. 7은 소결온도 변화에 따른 위 세가지 조성의 유전손실 변화를 보여준다. 소결온도가 높아질수록 세가지 조성의 시편들이 모두 유전손실계수가 감소함을 보여주고 있다. 특히 상용화된 CaTiO<sub>3</sub> 조성과 상용화된 CaTiO<sub>3</sub>에 TiO<sub>2</sub>가 첨가된 조성 시편들의 경우에는 다양한 변화를 보여주고 있으며, 소결첨가제가 함유된 조성의

시편인 경우에는 1100°C 부근에서도 낮은 유전손실계수를 나타내고 있다. 이러한 양상은 밀도의 변화나 유전율의 변화와 마찬가지로 치밀한 미세구조를 형성할수록 낮은 유전손실계수를 지니게 되는 것으로 생각되어진다. 소결첨가제가 함유된 조성은 이미 1100°C의 온도에서도 상당히 상형성이 진행된 상태이므로 낮은 손실계수를 지니게 되는 것으로 생각된다. 하지만 상용화된 CaTiO<sub>3</sub> 조성의 경우 1100에서 1150°C 사이에서 유전손실이 증가하는 현상은 이해하기 힘들다.

### 3.5. 소결 온도에 따른 온도계수의 변화

유전체가 사용되는 온도는 그 상황에 따라 고온이나 저온에서 쓰이는 경우가 있다. 또한 유전손실계수에 의해 자체적으로 발열하여 온도가 올라가는 경우도 발생한다. 이러한 경우 유전체는 유전율이 상온과는 다른 값을 지니게 된다. 일반적으로 CaTiO<sub>3</sub>는 negative한 TCC값을 지니며, 문헌상의 값은 -1850 ppm/K이다<sup>1)</sup>. Fig. 8은 소결첨가제가 들어간 조성의 소결온도에 따른 TCC값을 나타낸 것이다. 전체적으로 -700 ppm/K의 값을 보여주고 있으며, 소결온도가 높아질수록 TCC의 절대값이 감소하는 것을 알 수 있다. 이 경향은 소결온도가 높아질수록 혼합성분간의 상형성이 더욱 완전히 진행되었기 때문에 TCC값이 큰 상들이 영향을 미쳤을 것으로 생각되어진다.

## 4. 결 론

대용량 MLCC용 유전체 재료인 CaTiO<sub>3</sub>를 주원료로 한 분말들을 조성과 소결온도를 달리하여 물리적, 전기적 특성 변화를 알아본 실험결과를 요약하면 다음과 같다.

1. CaTiO<sub>3</sub>의 소결 밀도는 소결첨가제가 들어간 조성일수록 높은 값을 가지며, 소결온도가 높아질수록 밀도는 높아지나, 일정한 온도 이상이 되면 최대값에 도달하여 정점에 도달한다. 최대값에 도달한 시편의 미세구조는 기공율이 낮아지고 기공의 수가 줄며 구형의 크기가 증가한 형태를 지니게 된다.
2. 유전율은 소결밀도와 같이 소결온도가 높아질수록 증가하며 소결첨가제가 들어갈 수록 낮은 값을 지닌다. 손실계수는 소결온도가 높아질수록 낮아지며 소결첨가제가 들어갈 수록 또한 낮은 값을 지니게 된다.
3. 정전용량의 온도계수(TCC)는 소결온도가 높아질수록 완만하게 감소하는 경향을 나타내며, -700 ppm/K의 값을 지니는 것으로 나타났다.

### 감사의 글

본 연구는 1994년도 통상산업부 연구사업으로 수행 되었으며 연구비를 지원해 주신 분들께 감사드립니다.

### REFERENCES

1. K.H. Hellwege and A.M. Hellwege "Numerical Data and Functional Relation-ships in Science and Technology," Springer-Verlag Berlin·Heidelberg·New York, pp. 58-59 (1981).
2. A. Jongejan and A.L. Wilkins, *J. Less-Common Metals*, **20**(4), 275 (1970).
3. L. Pavlova, "Investigations on the Preparation of High Frequency Capacitor Ceramics with Dielectric Permittivity from 100 to 300," *Powder Metallurgy Inter.*, **19**(6), 32-34, (1987).
4. Susumu Saito, "A New Dielectric Material for Capacitors with High Specific Capacitance," Proceedings, May, 25-27, 211-218, (1988).
5. Kazuaki Utsumi, "Development of Multilayer Ceramic Components Using Green-Sheet Technology," *Ceram. Bull.*, **70**(6), 1050-1055, (1991).
6. S.J. Stein, C. Huang, and P. Bless, "New Thick Film Capacitor Dielectrics," *The Inter. J. for Hybrid Microelectronics*, **8**(3), 6-12, (1985).