

저온소결용 (Ba, Sr)TiO₃-Glass계 세라믹스의 유전특성

구자권, 설용건*, 최승철

아주대학교 재료공학과

*연세대학교 화학공학과

Dielectric Properties of Low Temperature Firing Glass Reacted (Ba, Sr)TiO₃ Ceramic Capacitors

J. K. Goo, Y. G. Shul* and S. C. Choi

Department of Materials Science and Engineering, Ajou University

*Department of Chemical Engineering, Yonsei University

초 록 (Ba, Sr)TiO₃계에 저융점의 Glass물질을 첨가하여 저온소결이 가능하며, 고유전율을 갖는 유전체 재료를 제조하여, 그 특성을 조사하였다. 본 연구에서는 고유전율의 (Ba, Sr)TiO₃계에 PbO 함량이 서로 다른 Glass물질을 첨가하여 조성변화에 따른 저온소결거동 및 유전특성을 조사하였으며, 적층형 세라믹 Capacitor(MLCC)에 응용하기 위하여 다양한 조성으로 제조하였다. PbO-ZnO-B₂O₃계 Glass 성분을 첨가하여 소결온도를 1350°C에서 1050°C까지 낮출 수 있었으며, 4wt% glass 첨가로 1150°C 이하에서 2시간 소결한 저온소결용 재료는 실온에서 8000정도의 높은 비유전율과 0.005의 낮은 유전손실 그리고 광역온도범위에서 유전상수의 안정성을 가진 우수한 특성을 나타내며, 입자크기가 1~3 μ m 정도로 치밀한 미세구조를 가지고 있다. 본 연구의 저온소결용 유전체 재료는 Z5U 규격을 만족시키고 기존의 BaTiO₃계 재료에 비해 낮은 소결온도를 가지므로 MLCC에 응용시 내부전극으로 Ag-Pd alloy 사용이 가능한 것으로 밝혀졌다.

Abstract Low temperature firing (Ba, Sr)TiO₃ dielectrics were successfully prepared with lead based glass and those electrical properties were investigated. Different amount of PbO content glass materials were added to dielectrics to investigate the sinterability and its dielectric properties. Also, various compositions of ceramic capacitors were prepared to applicate in multilayer ceramic capacitors.

A large amount of experiment has been done with various Pb contented glasses and different sintering temperatures. The sintering temperature of (Ba, Sr)TiO₃ can be reduced from 1350°C to as low as 1050°C with 4wt% addition of PbO-ZnO-B₂O₃ glass materials. Its dielectric constant at room temperature was up to 8100 with low dielectric loss, 0.005. This ceramic capacitor showed fully fired microstructures with its grain size of 1~3 μ m. The sintered body which was sintered at 1150°C for 2hr with 4wt% PbO-ZnO-B₂O₃ glass material addition satisfied the Z5U specification of the EIAS.

1. 서 론

세라믹 적층유전체(Multilayer Ceramic Capacitor, 이하 MLCC)에서 사용되는 BaTiO₃의 경우, 1350°C의 높은 소결온도가 요구되며, 여기에 사용되는 전극은 주로 Pd전극이다. 이 Pd전극의 단가는 MLCC 전체 제조단가의 약 60%까지 차지한다. 이 높은 전극단가를 감소시키는 것이 MLCC 제조공정에서 해결해야

할 가장 중요한 문제중의 하나이다. 이러한 이유로 보다 경제적인 Ag-Pd 전극의 사용이 중요시되며, Ag계의 전극을 사용하기 위해서는 그 용융점에 상응하는 소결온도를 갖는 저온소결용 세라믹스 유전체가 개발되어야 한다^{1,2)}.

70% Ag-30% Pd 전극재료의 경우 용융점은 1225°C로 이 전극을 이용하여 MLCC를 제조하기 위해서는 BaTiO₃계에 낮은 융점을 갖는

glass 성분이나 flux를 첨가함으로써 액상소결 시켜야 저온소결을 가능케 할 수 있다. 이와 같은 연구는 Burn 등을 중심으로 1975년 부터 연구가 활발히 진행되어 왔다^{3,4,5)}. 국내의 MLCC 제조에 있어서는, 현재 BaTiO₃계 유전체가 주종을 이루고 있으며 이 경우 CaZrO₃, SrZrO₃등이 포함되어 소결온도가 높아지므로 높은 Pd함량의 전극 재료가 주로 사용되고 있다. 한편 BaTiO₃에 PbO등이 함유된 저융점 glass를 첨가하면 Ag-Pd계 전극이 내부전극으로 사용되는 유전체재료의 제조가 가능하게 되어 MLCC 재료로 응용할 수 있다⁶⁾. 후자의 경우에는 전극단가를 크게 낮출 수 있으므로 그 중요성이 강조된다.

저융점 glass가 첨가된 저온소결용 BaTiO₃ 제조방법에서 연구되어야 하는 것은, 첨가물의 화학조성 첨가량, 소결온도, 액상의 생성과 반응, 소결밀도, 유전특성 그리고 유전특성의 평탄화 등을 주의하면서 그 제조조건을 최적화하여야 한다.

저온소결 연구로는 PbGe₃O₁₁을 BaTiO₃에 첨가함으로써 950°C에서 소결가능하며 그 유전율은 1210, 유전손실은 1.2%의 특성을 나타내는 재료가 보고되고 있다⁷⁾. 또 이보다 화학적안정성이 우수한 PbO-GeO₂-SiO₂계 glass 성분의 첨가에 대한 연구도 진행되고 있다⁸⁾. Bi가 첨가된 저온소결 재료의 경우도 보고되었지만 이때는 주로 내부전극과의 반응성이 문제가 된다.⁹⁾ 프랑스를 중심으로 LiF 등의 비산화물을 소결조제로 사용하는 연구가 진행되고 있으며, 이 경우 BaTiO₃계의 소결온도를 낮출 수 있으나 flux의 휘발을 최소화하여야 하며 높은 신뢰성을 갖기 위해서는 halogen ion의 존재를 최소화하여야 한다.¹⁰⁾

또한 저온소결 과정에서 BaTiO₃계와 비교하여 압도적으로 유리한 Pb계 Relaxor 재료에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있으나, BaTiO₃계 유전체에 비하여 기계적강도가 낮고, 경시변화, 압전현상 등의 문제가 있으며, 유전상수 및 유전손실이 주파수에 민감하다¹¹⁾. 그러나 높은 유전율과 저온소결특성으로 많은 연구가 행하여지고 있으며 적극적으로 응용되고 있다^{12,13)}.

본 연구의 목적은 저온소결용 MLCC를 제조하기 위하여, (Ba, Sr)TiO₃계에 저융점

glass 성분을 첨가하여 저온에서 치밀화되며 우수한 유전특성을 갖는 재료를 제조하는 것이다.

2. 실험방법 및 측정

본 실험에서는 저온소결용 유전체를 제조하기 위하여 출발물질로 BaTiO₃(TAM, 99.9%), SrTiO₃(Kyoritsu, 99.9%), CaTiO₃(Ferro, 99.5%) 등의 고순도 분말과 세가지 조성의 저융점 Glass를 사용하였다. 본 실험에서는 일반적인 습식 불밀(Ball Milling)에 의하여 CaTiO₃가 첨가된(Ba, Sr)TiO₃를 합성한 후 조성이 서로 다른 Glass 성분을 첨가하였으며 제조한 여러 조성의 분말에 대한 소결특성 및 전기적 특성을 조사하였다. 칭량한 원료 분말을 직경 3mm의 ZrO₂ Ball 및 증류수를 사용하여 16시간 동안 습식 혼합하였다. 혼합된 Slurry는 100°C의 Dry Oven에서 혼풍으로 24시간 건조시켰다. 혼합된 분말은 900°C에서 2시간동안 유지하며 하소하였다. 하소분말에 결합체로서 4% PVA 수용액을 8wt% 첨가하여 교반한후 체(#40)를 사용하여 이 혼합분말을 직경 12mm의 원통형 금형에서 2ton/cm²의 성형압력으로 30sec 유지하여 성형하였다. 성형된 시편을 zirconia setter 위에 놓고 공기분위기에서 소결을 행하였다. 소결온도는 1050°C~1200°C 까지 변화시켰으며 2시간 유지시킨후 로 냉하였다. 소결체의 밀도는 알키메테스법을 사용하여 측정하였다. 본 실험에서는 유전특성을 측정하기 위하여 소결체의 양면에 Ag paste로 screen printing 한후 800°C에서 15분간 전극소결을 하였다. LF Impedence/Gain Phase Analyser(HP 4194A)와 Test Chamber(4220A, Saunder)를 이용하여 온도변화에 따른 유전상수와 유전손실을 1kHz에서 측정하였다. 제조된 유전체의 미세구조변화와 결정립크기등은 주사 전자 현미경(Jeol)을 사용하여 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

실온에서의 유전율을 높이기 위해서 Curie 온도가 실온 부근에 있는(Ba_{0.65}Sr_{0.35})TiO₃ 조성을 선택하였다. 이 계에 대해 온도변화에 따른 정전용량변화율을 감소시키기 위한 depressor로써 CaTiO₃를 첨가하였다. 첨가된

CaTiO₃ 함량이 2, 3, 4, 5mol%로 증가함에 따라 각각의 소결밀도는 5.43, 5.42, 5.41, 5.40 (g/cm³)으로 큰 변화가 없었으며, 이때의 Curie 온도도 20°C 부근으로 일정하였다. 기본조성으로 사용된 (Ba_{0.65}Sr_{0.35})TiO₃계의 각 조성의 온도변화에 따른 유전상수의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. CaTiO₃ 함량이 증가

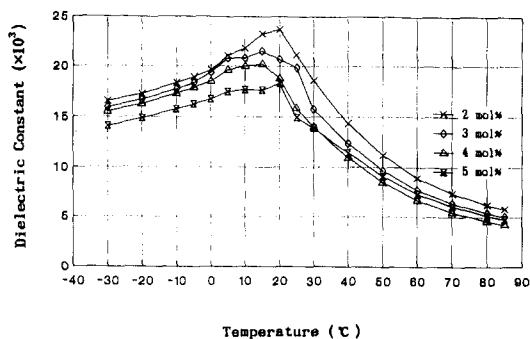


Fig. 1 Dielectric constant vs. temperature of (Ba_{0.65}, Sr_{0.35})TiO₃-xCaTiO₃ ceramics

할수록 Curie 온도에서의 유전상수의 최대값은 약 10% 정도씩 감소하였으며, CaTiO₃는 MgTiO₃와 더불어 유전특성의 온도특성을 평탄화하는 대표적인 첨가물임을 확인할 수 있었다. 즉, 유전상수의 최대값 부근영역이 넓어지면서 유전상수의 온도의존성이 낮아지는 것을 볼 수 있으며, Curie 온도에서 온도특성의 평탄화는 Ca의 첨가량이 증가함에 따라 입자성장이 억제되어 입자크기가 미세해지는데 기인되는 것으로 생각되나 본 연구에서는 첨가량이 2~5mol%까지의 범위에서 grain size의 큰 변화는 관찰할 수 없었다^{1,14)}. 본 실험에서는 CaTiO₃의 첨가에 따라 Curie 온도는 거의 변하지 않고 있으며, 이는 Ca 이온이 A-site에 치환되는 경우 tetragonality(c/a)와 마찬가지로 Curie 온도도 거의 변화하지 않는다는 보고와 부합되는 결과이다. 따라서 본 연구에서는 CaTiO₃가 5mol% 첨가하여 가장 안정된 온도특성을 갖는 (Ba, Sr)TiO₃계를 기본조성으로 하였다.

유전체를 저온소결 시키기위해 첨가되는 glass의 조성과 양을 변화시켜 유전체를 소결시킨 후 그 전기적 특성과 소결상태등을 조사하였다. 세라믹스의 기본조성은 0.65mol BaTiO₃-0.35molSrTiO₃-0.05molCaTiO₃으로 고정한 후

Glass A, B, C 각 종류를 1, 2, 3, 4wt%씩 첨가하였다. Glass의 첨가에 따른 유전체의 소결특성은 glass의 성분이 ZnO-B₂O₃계로 PbO를 함유하지 않은 Glass를 사용한 Glass A 조성의 경우 1~3wt%까지 첨가시에는 소결온도가 증가할수록 소결밀도는 점차 증가하였다. 4wt%를 첨가하는 경우에는 1150°C까지는 소결밀도가 증가하다가 1200°C 이상에서는 소결밀도가 감소함을 알 수 있었다. Glass 성분중 PbO를 10% 함유한 PbO-ZnO-B₂O₃ Glass를 사용한 Glass B 조성의 경우 2wt%까지 첨가시에는 소결온도가 증가할수록 소결밀도는 점차 증가하였다. 3~4wt%를 첨가하는 경우에는 1150°C까지는 소결밀도가 증가하다가 1200°C 이상에서는 소결밀도가 감소하였다. Glass 성분중 PbO를 70% 함유한 PbO-ZnO-B₂O₃ Glass를 사용한 Glass C 조성의 경우 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 소결온도

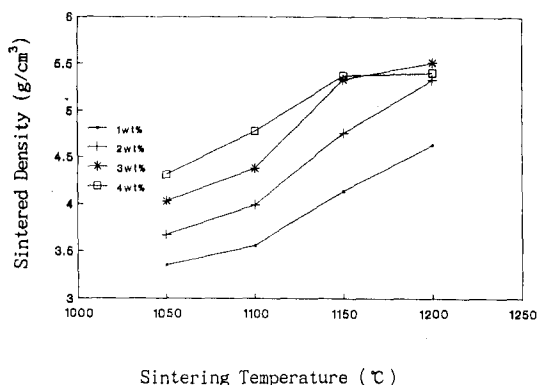


Fig. 2 Sintered density vs. sintering temperature of (Ba, Sr)TiO₃-Glass C ceramics

의 증가에 따라 각 조성의 소결밀도는 점차 증가하였으며 4wt% 첨가시에는 1150°C 이상에서 소결밀도는 거의 일정한 값을 나타내었다. Glass 첨가에 따른 소결체의 전기적 특성을 조사한 결과, 기본조성에 Glass A를 첨가한 각 시료의 경우 1050°C~1200°C까지의 소결조건에서 Glass 함량이 증가할수록 유전율은 증가하였으며 Curie 온도는 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 유전손실은 각 조성 모두 0.5% 정도의 값을 나타내었다. 기본조성에 Glass B를 첨가한 각 시료의 경우 1050°C~1200°C까지의 소결조건에서 Glass 함량이 증가할수록 유전율은 증가하였으며 특히 1200

°C의 소결조건에서 4wt%를 첨가한 경우 유전상수의 값이 급격히 증가하였다. 유전손실은 각 조성모두 0.5% 정도의 값을 나타내었다. 기본조성에 Glass C를 첨가한 각 시료의 경우 Glass 함량이 증가할수록 유전율은 증가하였으며, 3~4wt%를 첨가한 경우 1100°C 이상의 소결조건에서 유전율이 급격히 증가하였다. 유전손실은 각 시료모두 0.4~0.5% 정도로 조성 및 소결온도에 따른 차이를 나타내지 않았다.

Table 1, 2, 3에 각 조성의 소결온도에 따른 유전특성을 정리하였다. 소결 및 유전특성은 본 실험조건에서는 Glass성분이 대개 2wt%까지의 범위에서는 액상소결조제로 작용하지 못하여 소결이 충분히 이루어지지 못하지만 3~4wt% 정도의 첨가로 Glass 성분이 액상소결조제로 작용하여 소결성의 증진 및 유전율의 상승에 기인한 것으로 생각된다. 또한 Glass 성분중 PbO의 함량이 증가할수록 액상생성에 의해 치밀화되며 소결이 촉진되는 것으로 사료된다. 소결체의 입자 성장이 억제되면 일반적으로 온도 변화에 따른 유전 상수 곡선은 완만해지고 Curie 온도에서의 최대 유

Table 1. Dielectric properties of (Ba, Sr)TiO₃-Glass A ceramics sintered at various temperatures for 2h.

소결온도	Glass 첨가량 (wt%)	유전상수	유전손실(%)
1050°C	1	1000	0.4
	2	1460	0.4
	3	1630	0.4
	4	1823	0.4
1100°C	1	1349	0.4
	2	1896	0.5
	3	2138	0.4
	4	2199	0.4
1150°C	1	2021	0.5
	2	2823	0.4
	3	2945	0.3
	4	2992	0.4
1200°C	1	3075	0.5
	2	4712	0.5
	3	4895	0.5
	4	5225	0.5

전 상수도 저하된다. (Ba, Sr)TiO₃-Glass 계에

Table 2. Dielectric properties of (Ba, Sr)TiO₃-Glass B ceramics sintered at various temperatures for 2h.

소결온도	Glass 첨가량 (wt%)	유전상수	유전손실(%)
1050°C	1	1089	0.4
	2	1689	0.4
	3	1963	0.4
	4	2224	0.5
1100°C	1	1542	0.4
	2	2366	0.4
	3	2495	0.4
	4	2822	0.5
1150°C	1	2339	0.5
	2	3030	0.4
	3	3373	0.4
	4	3542	0.5
1200°C	1	3203	0.5
	2	4838	0.4
	3	5055	0.4
	4	7338	0.4

Table 3. Dielectric properties of (Ba, Sr)TiO₃-Glass C ceramics sintered at various temperatures for 2h.

소결온도	Glass 첨가량 (wt%)	유전상수	유전손실(%)
1050°C	1	558	0.5
	2	776	0.4
	3	1434	0.4
	4	1834	0.5
1100°C	1	716	0.4
	2	1324	0.4
	3	1792	0.5
	4	3607	0.5
1150°C	1	1517	0.4
	2	2538	0.4
	3	4997	0.4
	4	8114	0.4
1200°C	1	2333	0.6
	2	4397	0.6
	3	9011	0.5
	4	10620	0.5

있어서는 Glass의 함량이 적을수록, 그리고 소결온도가 낮을수록 전체적으로 유전상수는 감소하고 온도특성도 완만해진다.

Fig. 3.에 각기 다른 조성의 Glass 물질을 4wt% 첨가하여 1150°C에서 2시간 소결한 시편의 미세구조 사진을 나타내었다. 입자의 크기는 Ca의 첨가로 1~3μm로 억제되었으며, 첨가된 glass 물질중 PbO의 함량이 높을수록 액상생성이 증가하여 미세구조가 치밀화됨을 볼 수 있다. (Ba, Sr)TiO₃-Glass 계에서는

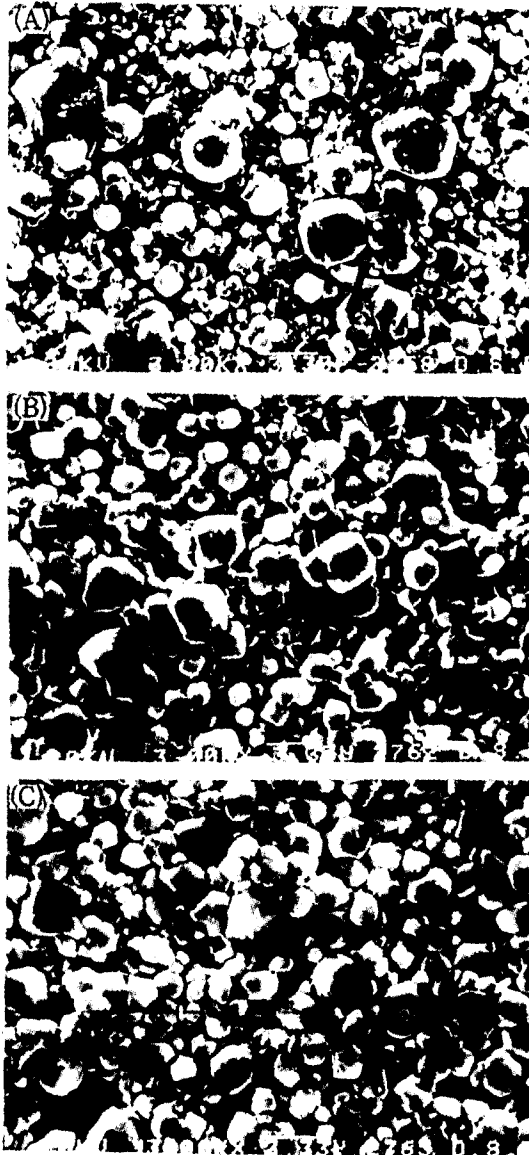


Fig. 3 SEM photograph of (Ba, Sr)TiO₃-CaTiO₃ sintered at 1150°C with reacted 4wt% of (A) Glass A (B) Glass B (C) Glass C

1050°C~1150°C의 범위에서 Glass 물질을 2wt% 이상 첨가하는 경우 일부 liquid phase가 생성되어 치밀한 구조를 보이고 있으며 이에 따라 소결밀도 또한 증가함을 볼 수 있다. 그러나 1200°C에서는 1wt%의 첨가에서부터 일부 액상이 생성되는 것을 볼 수 있으며 첨가량이 증가할수록 Glass 물질이 일부 용융되거나, 비정상 입자성장을 나타내는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 4에는 (Ba, Sr)TiO₃에 Glass C 물질을 첨가하여 1150°C에서 2시간동안 소결한 시편의 온도에 따라 측정된 유전상수를 나타냈다. 유전상수는 25°C에서 8000이상의 높은 값을 나타내었고 넓은 온도영역에서 매우 안정적인 유전특성을 얻었다. 본 연구에서 얻은 유전상수의 온도계수를 (Temperature Coefficient of Capacitance, TCC) Fig. 5에 그래프로 나타냈다. TCC는 Multilayer Ceramic Capacitor (MLCC)의 경우 일반적인 bulk 재료와는 달리 25°C를 기준온도로 삼아 이때의 변화율을 0%로 규정하고 다음의 식에 의하

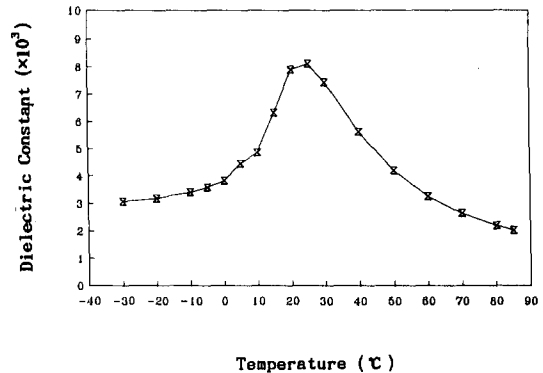


Fig. 4 Dielectric constant vs. temperature of (Ba, Sr)TiO₃-Glass C ceramics sintered at 1150°C for 2hrs

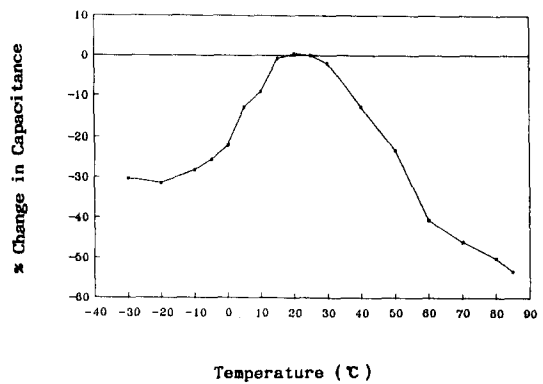


Fig. 5 Variation of capacitance with temperature (TCC) for (Ba, Sr)TiO₃-Glass C ceramics

여 계산하였다.

$$TCC = (K(T^{\circ}C) - K(25^{\circ}C)) / K(25^{\circ}C)$$

본 연구에서 합성한 세라믹 유전체의 경우 TCC를 계산한 결과 국제규격 EIA(Electronic Industrial Association)의 Z5U 규격(+10°C ~ +85°C ; +22% ~ -56%)을 만족하는 재료이었다.

본 연구에서 얻은 우수한 전기적 유전특성을 가진 세라믹스를 MLCC에 적용하기 위하여 전극과 유전체 세라믹스간의 고온에서의 계면반응을 조사한 결과 계면에서는 박리현상이나 크랙과 같은 물리적 변화는 관찰되지 않았다. 따라서 본 연구에서 제조한 (Ba, Sr)TiO₃-Glass계 세라믹스는 Pb계 Relaxor 재료에서 흔히 발견되는 압전현상과 경시변화 등의 문제를 나타내지 않았으며, 저온소결이 가능한 고유전재료로서 매우 우수한 물질인 것이 밝혀졌다.

4. 결 론

본 연구에서는 CaTiO₃가 5mol% 첨가된 (Ba, Sr)TiO₃의 기본조성에 대한 소결 및 유전특성을 조사하였고, 여기에 PbO의 함량이 각각 0, 10, 70%로 서로다른 ZnO-B₂O₃계 Glass물질을 첨가함으로써 그에 따른 저온소결거동 및 유전특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 고유전율의 (Ba, Sr)TiO₃계에 저온소결성의 Glass물질을 4wt% 첨가함으로써 1150°C의 소결온도에서 유전상수 8,000이상의 고유전율 재료가 제조되었으며, 이때 입자크기는 1~3μm 정도의 균일한 미세구조를 나타내었다.

2. (Ba, Sr)TiO₃ 계에 Glass 성분을 첨가하는 경우 소결온도 1050°C~1150°C 범위에서는 소결온도가 증가할수록 입자들의 표면적이 감소하여 기공들이 채워져 치밀화되며, 액상생성에 의한 소결촉진에 따라 소결밀도는 점차 증가하게 된다. 1150°C 이상의 온도에서는 입경의 급격한 성장에 의한 폐기공의 생성 및

Glass성분중에 포함된 PbO 휘발의 증가로 소결밀도가 감소하는 것으로 판단된다.

3. 기존의 BaTiO₃계 MLCC가 내부전극으로 100% Pd나 Pt등의 귀금속을 사용하지만, 본 연구에서의 유전체 재료는 소결온도가 1150°C 이하로 Ag-Pd alloy의 내부전극 사용이 가능하였다.

5. 감사의글

본 연구는 1993년도 한국과학재단 특정기초 연구지원 (92-25-00-02)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

6. 참고 문헌

1. Buchanan, "Ceramic Materials for Electronics", Marcel Dekker, NY (1986)
2. G. Maher, Proc. 27th Elec. Compo. Conf., 391 (1977)
3. I. Burn, U.S. patent 3,120,677, (1978)
4. I. Burn, J. Mater. Sci., 27, 1398 (1982)
5. I. Burn, M. Raad and K. Sasaki, Ferroelectrics, 102, 101 (1990)
6. G. Maher, Ceramic Transactions, 20, 365 (1990)
7. D. Payne and S. Park, US patent 4,158, 219, (1979)
8. D. Payne and S. Park, US Patent 4,218, 723, (1980)
9. R.E. Newnham, Proc. Workshop Reliab. Multilayer Ceram. Capacitors, US Dept. of Commerce (1982)
10. G. Desgardin, I. Mey, B. Raveau and J. Haussonne, Am. Ceram. Soc. Bull., 64, 564 (1985)
11. L.E. Cross, Ferroelectrics, 78, 241(1987)
12. T.R. Shrout and A. Halliyal, Am. Ceram. Soc. Bull., 66, 704 (1987)
13. T. Shrout et al. Ceramic Transactions, 8, 3 (1990)
14. W.W. Coffeen, J. Am. Ceram. Soc., 37,480 (1954)