

Electrical properties and microstructure of microwave dielectric ceramics (Ca_{0.7}Sr_{0.3})_m(Ti_yZr_{1-y})O₃

Myoung-Pyo Chun[†], Myoung-Sung Park, Kyung-Min Kang, Joong-Hee Nam, Jeong-Ho Cho and Byung-Ik Kim

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology (KICET), Seoul 153-801, Korea

(Received October 15, 2009)

(Revised December 28, 2009)

(Accepted January 15, 2010)

Abstract The effects of mole ratio(A/B) m and Ti-ion on the dielectric properties and microstructure of the microwave dielectric ceramics (Ca_{0.7}Sr_{0.3})_m(Ti_yZr_{1-y})O₃ were investigated. Ti ions substituted on Zr-sites in these modified CaZrO₃ composition strongly affect the sintering density and microstructure of the fired ceramic body. With increasing the amount of Ti substituted on Zr-sites, the sintered density rapidly increased and the dense microstructure was obtained for the compositions having mole ratio of 1.01, whereas the sintered density and microstructure are nearly constant with the content of Ti-ion for the compositions having mole ratio of 0.99. With increasing the content of Ti ion, the curve of TCC (Temperature Coefficient of Capacitance) as a function of temperature rotated clockwise and satisfied the COG characteristics for both of compositions with mole ratio of 0.99 and 1.01. The content of Ti ion seems to be more effective than mole with respect to the controlling of firing and TCC.

Key words Dielectric, Ceramics, CaZrO₃, MLCC, COG, TCC, A/B ratio, Microstructure

고주파 유전체 세라믹 (Ca_{0.7}Sr_{0.3})_m(Ti_yZr_{1-y})O₃의 전기적 특성 및 미세구조

전명표[†], 박명성, 강경민, 남중희, 조정호, 김병익

한국세라믹기술원, 서울, 153-801

(2009년 10월 15일 접수)

(2009년 12월 28일 심사완료)

(2010년 1월 15일 게재확정)

요약 고주파 유전체 세라믹 (Ca_{0.7}Sr_{0.3})_m(Ti_yZr_{1-y})O₃의 미세구조 및 전기적 특성에 대한 Ti 이온 및 몰비의 영향을 조사하였다. CaZrO₃의 Zr 위치에 Ti 이온의 치환은 세라믹 소체의 소결밀도 및 미세구조에 큰 영향을 미친다. Zr 위치에 Ti 이온의 치환량 증가에 따라, 소결밀도는 급격히 증가하고, 몰비 m = 1.01에서 치밀한 미세조직이 얻어졌다. 한편, 몰비 m = 0.99 조성에 대해서는 Ti 치환량이 증가하여도 소결밀도 및 미세구조는 거의 변화가 없이 일정하였다. Ti 치환량 증가에 따라 TCC (temperature coefficient of capacitance) 곡선은 시계방향으로 회전하여 몰비 m = 0.99, 1.01 조성에 대해 COG 특성을 만족하였다. CaZrO₃의 TCC 및 소결특성 제어를 위해서는 Ti 치환량이 몰비보다는 효과적임을 보여준다.

1. 서론

최근 전자기기의 휴대화 및 퍼스널화의 경향에 따라 전자기기에 탑재되는 전자부품은 소형화, 고성능화 및 저가격화의 요구가 점점 더 요구되고 있다[1]. 한편, MLCC(적층세라믹콘덴서)는 PC 및 집적회로, 전원회로 및 주변기기에 사용되며 저가격, 소형 대용량의 것이 요

구되고 있다. 종래에는, MLCC의 내부전극으로 Pd 등의 고가의 귀금속이 사용되었으나, 비용 절감을 위하여 저가의 Ni 내부전극의 사용분야가 확대되고 있다. 당초, Ni 내부전극을 사용한 MLCC는 BaTiO₃를 모재로하는 고적층, 고용량의 X7R, Y5V 등이 대부분이었으나, 최근 원가절감을 위하여 저용량의 온도특성이 우수한 COG 특성(EIA 규격: 정전용량변화를 ± 30 ppm/°C)에도 TDK 및 삼성전기 등 일부 업체가 적용하고 있다.

Ni 등의 비귀금속을 내부전극으로 사용하는 경우에는 전극이 산화되는 것을 방지하기 위하여 저산소분압(환원 분위기) 소성이 필요하게 되므로, 내환원성을 갖는 유전

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-3282-2429

Fax: +82-2-3282-7759

E-mail: myoungpyo@kicet.re.kr

체재료를 사용해야한다. Pd 등의 귀금속을 내부전극으로 하는 종래의 MLCC용 고주파 유전체 재료로는 BNT, CMT, ZST 등[2-5]이 사용되었으나, 이러한 유전체 재료들은 내환원성이 없으므로 환원분위기 소결시 격자내의 산소가 공기중으로 빠져나가 유전손실이 증가되는 문제가 발생되고 있다. 최근, 고주파용 필터[6] 및 공진용[7, 8]의 유전체재료로 알려져 있는 CaZrO_3 가 내환원성을 갖는 것으로 알려져 있다. CaZrO_3 는 유전율은 30 정도이며, 유전손실은 0.1% 이하로 낮은 반면에 온도특성은 $40 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 정도를 나타낸다[9]. 한편, NPO(Negative Positive Zero) 특성을 만족하기 위해 온도특성의 조절이 필요하며, CaZrO_3 의 내환원성을 증진시키기 위하여 전이금속의 첨가 실험이 보고되고 있다[10, 11]. 한편, 저온 소결하는 것이 산소분압을 높일수 있어 유리하므로 소결 조제 실험이 보고되고 있다[12].

본연구에서는 ABO_3 페로스카이트 구조를 갖는 유전체 조성물 CaZrO_3 의 유전특성 및 미세구조에 대한 Ti 이온의 B-site 치환 효과 및 A/B ratio(몰비 = m)의 영향을 조사하였다. 특히, $(\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_m(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y})\text{O}_3$ (m = 0.99, 1.01; y = 0.01, 0.03, 0.05)의 정전용량의 온도특성(TCC)을 $\pm 30 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 이하로 낮추고, 유전상수, 유전손실, 절연저항, 미세구조 등의 물성평가를 통하여 적절한 Ti 이온의 치환량 및 몰비를 선정하고, 고주파용의 NPO type Ni-MLCC 적용 가능성을 고찰 하였다.

2. 실험

본연구에서 사용된 NPO 특성을 갖는 고주파 유전체 조성물은 $(\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_m(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y})\text{O}_3$ (몰비 m = 0.99, 1.01; Ti의 첨가량 y = 0.01, 0.05)를 주성분으로 하며, 부성분으로는 Al_2O_3 , MnO_2 등이 사용되었다. 여기서, 부성분의 함량은 주성분의 중량 대비 5%를 초과하지 않는다. Table 1은 주성분 $(\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_m(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y})\text{O}_3$ 의 몰비 및 Ti 치환량에 따른 시편의 조성들을 보여준다. 시편 제조방법은 다음과 같다. CaZrO_3 , SrZrO_3 , SrCO_3 , TiO_2 , MnO_2 및 Al_2O_3 등의 원료분말들을 바인더(PVB계)가 용해되어

Table 1
Sample name as a function of composition

Samples	$(\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_m(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y})\text{O}_3$	
	m	y
M099Ti1	0.99	0.01
M099Ti3	0.99	0.03
M099Ti5	0.99	0.05
M101Ti1	1.01	0.01
M101Ti3	1.01	0.03
M101Ti5	1.01	0.05

있는 용매(톨루엔과 에탄올의 혼합물)가 들어있는 500~1000 cc의 폴리프로필렌 통에 투입하고 24시간 동안 $\phi = 3 \text{ mm}$ 의 YTZ-ball로 혼합, 분쇄시킨다. Ball Mill을 통하여 얻어진 슬러리는 기포의 제거 및 바인더 안정화를 위하여 원통형의 통에 담아 1~5 rpm의 낮은 속도로 4시간 이상의 회전시키는 Aging 과정을 거친다. Aging된 슬러리는 Doctor Blade 성형기를 이용하여 $30 \mu\text{m}$ 두께의 Green Sheet를 얻는다. 그 후 여러 장의 Green Sheet를 적층, 압착 및 절단하여 두께 1 mm, 가로 12 mm, 세로 11 mm 정도 크기의 적층된 성형체를 제조한다. 그 후 적층 성형체내의 바인더를 제거하기 위하여 250°C 온도에서 24시간 동안 유지시켜 Bake-out을 실시하고, 환원 분위기 조성로를 이용하여 N_2 를 Carrier 가스, H_2 를 환원가스로 사용하여 소성시켰다. 소결은 소성 및 재산화의 2단계로 진행되었으며, 소성은최대온도 1310°C 에서 2시간 유지시켰으며, 산소분압은 $10^{-11}\sim 10^{-13} \text{ atm}$ 정도로 하였다. 재산화는 환원시에 세라믹 시편으로부터 빠져나갔던 산소를 보충하기 위하여 실시하며, 1000°C , 산소분압 $4 \times 10^{-5} \text{ atm}$ 에서 0.5~1시간 유지시킨다. 환원소성을 통하여 얻어진 시편들은 특성평가를 위하여 소결밀도와 유전율, 유전손실, 절연저항, 온도특성(TCC) 등의 전기적 특성을 측정하였다. 또한, SEM을 통하여 조성에 따른 미세조직의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 검토

Fig. 1은 1310°C 에서 소결된 시편들의 Ti 첨가량에 따른 소결밀도 및 유전율의 변화를 보여준다. 주조성 $(\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_m(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y})\text{O}_3$ 의 Ti 첨가량이 y = 0.01에서 y = 0.05로 증가함에 따라 몰비 m = 0.99인 조성의 소결밀도

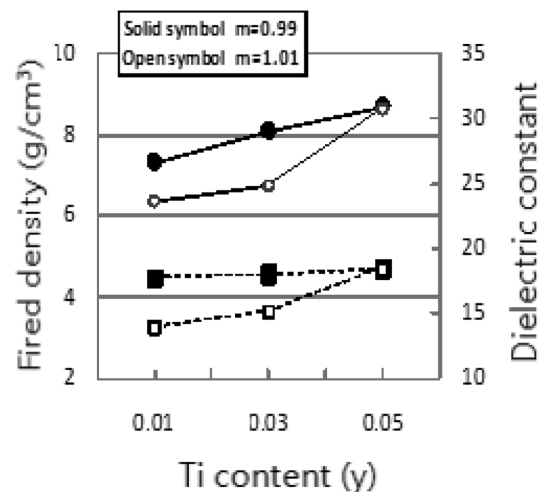


Fig. 1. The variation of fired density and dielectric constant as a function of Ti content in $(\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_m(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y})\text{O}_3$.

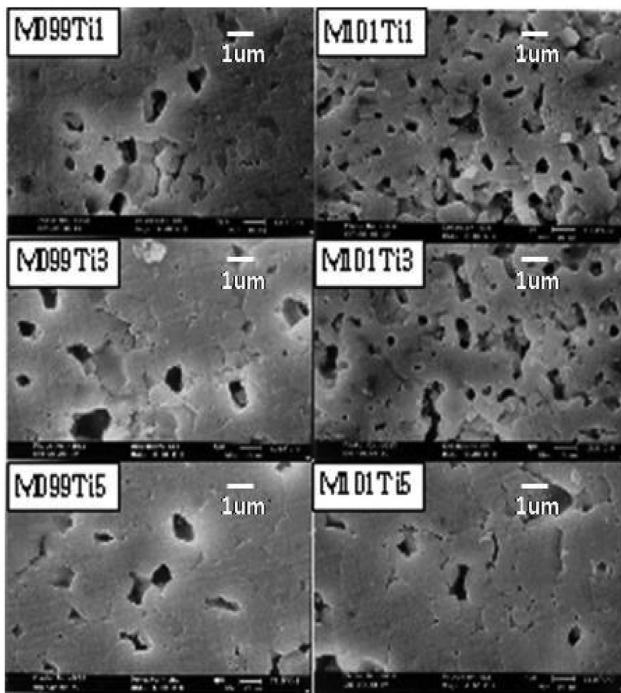


Fig. 2. SEM microphotograph as a function of Ti content (y) and mole ratio (m) in $(Ca_{0.7}Sr_{0.3})_m(Ti_yZr_{1-y})O_3$.

는 거의 변화가 없는 반면에, 몰비 $m = 1.01$ 인 조성의 소결밀도는 크게 증가함을 보여준다. 한편, Ti 첨가량이 증가함에 따라 몰비가 0.99인 조성의 유전율은 증가하였으며, 몰비가 1.01인 조성의 유전율은 Ti의 첨가량이 증가함에 따라 Fig. 1에서 보이듯이 빠른 속도로 증가함을 보인다.

Fig. 2는 1310°C의 환원분위기에서 소결된 Ti의 첨가량 및 몰비에 따른 미세조직의 변화를 보여준다. Ti의 첨가량이 증가함에 따라 기공이 감소하고, 조직이 치밀화 됨을 알 수 있다. 또한, 몰비 $m = 1.01$ 인 조성은 몰비 $m = 0.99$ 인 조성에 비하여 Ti의 첨가량이 작은 $y = 0.01, 0.03$ 인 조성에서 많은 기공이 관찰되었으며, 몰비가 $y = 0.05$ 로 증가됨에 따라 급격히 기공이 감소함이 보여진다. 이러한 미세구조의 결과들은 Fig. 1의 Ti 첨가량에 따른 소결밀도의 변화거동과 잘 일치한다. Ti 첨가량이 증가함에 따라 소결성의 증진은 TiO_2 의 액상형성에 의한 저온소결 및 ZrO_2 에 비하여 치환되는 TiO_2 의 높은 소결성에 기인하는 것으로 사료된다. $CaZrO_3$ 는 ZrO_6 octahedra가 약간 변형된 orthorhombic Pbnm 페롭스카이트 구조이며, A-site에는 Ca 이온, B-site에는 Zr 이온이 위치하고 있다[13]. 몰비(A/B ratio)가 1 이상으로 증가함에 따라 소결성 및 유전율의 저하는 excess CaO로 인하여 상대적으로 작은 B-site에 vacancy를 만들게 되고, 첨가제인 Y_2O_3 등이 B-site의 vacancy 부분에 치환되어[14] A-site에 비하여 상대적으로 작은 B-

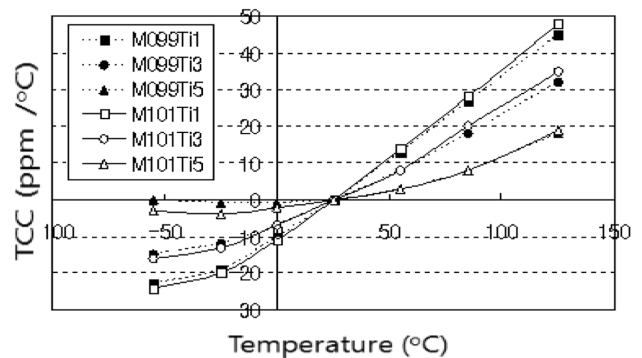


Fig. 3. Temperature characteristic coefficient (TCC) of $(Ca_{0.7}Sr_{0.3})_m(Ti_yZr_{1-y})O_3$.

site 이온들의 확산을 억제하기 때문으로 사료된다.

Fig. 3은 여러 종류의 Ti의 첨가량 및 몰비 변화 조성의 온도에 따른 용량변화율(TCC)을 보여준다. TCC (Temperature Coefficient of Capacitance)는 상온(25°C)의 정전용량을 기준으로하여 온도에 따른 정전용량의 변화를 퍼센트로 나타낸 값이다. 즉, $TCC = \Delta C_t / C_{25}$, 여기에서 C_t 는 온도 t 에서의 정전용량, C_{25} 는 25°C에서의 정전용량, $\Delta C_t = C_t - C_{25}$ 를 나타낸다. Ti의 첨가량이 증가함에 따라 온도에 따른 용량변화율(TCC)은 시계방향으로 회전하며 감소하는 경향을 보인다. 한편, TCC에 대한 몰비의 영향은 미미하며, 몰비가 감소함에 따라 시계방향으로 조금 회전함을 보인다.

Fig. 4는 Ti의 첨가량에 따른 TCC의 크기 변화를 보여준다. Ti의 첨가량이 증가함에 따라 용량변화율은 빠른속도로 감소한다. Ti의 첨가량에 따른 용량변화율은 몰비 $m = 0.99$ 인 조성의 경우는 45에서 18로 감소하였으며, 몰비가 $m = 1.01$ 의 조성은 TCC = 48에서 19로 감소함을 보인다. Table 1은 1310°C에서 소결된 시료들의 소결밀도 및 전기적 특성을 정리한 것이다. Ti 첨가량이 증가함에 따라 유전손실은 감소하였다. Ti 첨가량이 증

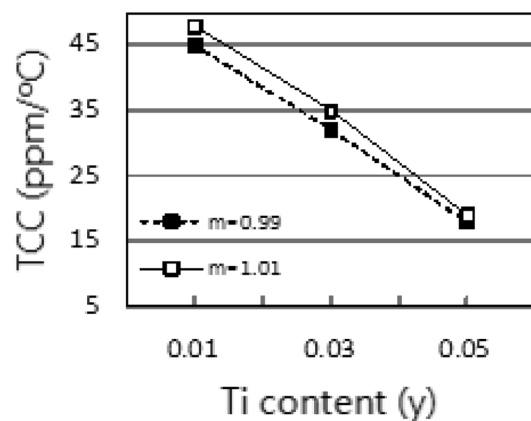


Fig. 4. Temperature coefficient of capacitance (TCC) as a function of Ti content (y) in $(Ca_{0.7}Sr_{0.3})_m(Ti_yZr_{1-y})O_3$.

Table 2
Fired density and electrical properties of samples fired at 1310°C

Samples	Fired density	Dielectric constant	Tanδ	Resistivity	TCC
	g/cm ³	-	%	MΩ cm	ppm/°C
M099Ti1	4.46	26.6	0.11	5.9×10^9	45
M099Ti3	4.56	29.0	0.01	5.3×10^9	32
M099Ti5	4.68	30.9	0.01	3.3×10^9	18
M101Ti1	3.25	23.6	0.04	1.8×10^7	48
M101Ti3	3.64	24.8	0.03	4.8×10^5	35
M101Ti5	4.71	30.7	0.01	9.7×10^9	19

가함에 따라 유전손실의 감소는 소결밀도 증가에 따른 기공율 감소에 기인하는 것으로 사료된다. 한편, 소결밀도가 높을수록 비저항은 증가하는 경향을 보이며, 소결밀도가 4.4 g/cm³ 이상에서는 비저항이 10⁹ MΩ cm 정도로 높은 값을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 NPO-type Ni-MLCC용 유전체재료를 개발하기 위하여 내환원성을 갖는 것으로 알려진 CaZrO₃ 계의 (Ca_{0.7}Sr_{0.3})_m(Ti_yZr_{1-y})O₃ 조성에 대한 소결 및 온도 특성(TCC)의 향상하기 위하여 몰비(A/B-ratio : m) 및 Ti 첨가량의 영향을 조사하였다.

1) 소결밀도 및 미세조직: 몰비 m = 0.99인 조성은 Ti의 첨가량이 증가하여도 소결밀도의 변화가 거의 없으며, 모든 조성에서 비교적 기공이 적은 치밀한 소결조직을 보인다. 반면에, 몰비 m = 1.01인 조성은 Ti의 첨가량이 y = 0.01 mole 첨가된 조성에서는 낮은 소결밀도 및 기공이 많은 미세조직을 보였으나, 0.05 mole의 Ti 첨가 조성에서는 높은 소결밀도 및 치밀한 미세조직이 관찰되었다. 따라서, 몰비 및 Ti의 첨가량의 조절을 통하여 소결밀도 및 소결온도의 조절이 가능할 것으로 사료된다.

2) 유전을 및 온도특성: Ti의 첨가량이 증가와 함께 m = 0.99 뿐만아니라 m = 1.01인 조성에서도 유전율이 증가하였다. 한편, 몰비가 1.01로 큰 조성이 몰비가 0.99인 조성에 비하여 급격한 유전율의 상승이 관찰된다. Ti 첨가량의 증가와 함께 온도특성(TCC)는 시계방향으로 회전하여 y = 0.05인 조성에서는 몰비 0.99 및 1.01에서 온도특성(TCC)가 18 및 19 ppm/°C로 COG(±30 ppm/°C, -55~125°C) 특성을 만족하였다. 한편, TCC에 대한 몰비의 영향은 미미하며, 몰비가 감소함에 따라 시계방향으로 조금 회전함을 보였다. 따라서, Ti 첨가량의 조절을 통하여 온도특성의 제어가 가능하며, COG특성을 만족

하는 NPO 조성이 얻어졌다.

참 고 문 헌

- [1] H. Iwahara, T. Uchida and N. Maeda, "Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production", *Solid State Ionics* 3-4 (1981) 359.
- [2] W. Wersing, "Microwave ceramics for resonators and filters", *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 1 (1996) 715.
- [3] V.M. Ferreira, "The effect of Cr and La on MgTiO₃ and MgTiO₃-CaTiO₃ microwave dielectric ceramics", *J. Mater. Res.* 12 (1997) 3293.
- [4] G. Huang, D. Zhou, J. Xu, X. Chen, D. Zhang, W. Lu and B. Li, "Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of (Zr,Sn)TiO₄ ceramics", *Mater. Sci and Eng. B.* 99 (2003) 416.
- [5] A. Ioachim, M.I. Toacsan, M.G. Banciu, L. Nedelcu, H. Alexandru, et al., "BNT ceramics synthesis and characterization", *Mater. Sci and Eng. B.* 109 (2004) 183.
- [6] Y. Suzuki, P.E.D. Morgna and T. Ohji, "New uniformly porous CaZrO₃/MgO composites with three-dimensional network structure from natural dolomite", *J. Amer. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2091.
- [7] S.K. Lim, H.Y. Lee, J.C. Kim and C. An, "The design of a temperature-stable stepped impedance resonator using composite ceramic materials", *IEEE Microwave and Guided Wave Letters* 9 (1999) 143.
- [8] J.T. Yamagushi and Y. Komatsu, "Newly developed ternary (Ca,Sr,Ba)zirconate ceramic system for microwave resonator", *Ferroelectrics* 27 (1980) 273.
- [9] K. Albertsen, D. Hennings and O. Steigleemann, "Donor-acceptor charge complex formation in barium titanate ceramics: Role of firing atmosphere", *J. Electroceram.* 2 (1998) 193.
- [10] S. Sato, Y. Nakano, A. Sato and T. Nomura, "Effect of Y-Doping on resistance degradation of multilayer ceramic capacitors with Ni electrodes under the highly accelerated life test", *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 6016.
- [11] W.H. Lee, T.Y. Tseng and D. Hennings, "Effects of A/B cation ratio on the microstructure and lifetime of (Ba_{1-x}Ca_x)_z(Ti_{0.99-y}Zr_yMn_{0.01})O₃ (BCTZM) sintered in reducing atmosphere", *J. Mater. Sci.: Mater. Electron* 11 (2000) 157.
- [12] H. Kanai, O. Furukawa, S.I. Nakamura and Y. Yamashita, "Effects of B₂O₃ and SiO₂ on dielectric properties and reliability of a lead-based relaxor dielectric ceramic", *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 1609.
- [13] H.J.A. Koopmans, G.M.H. van de Velde and P.J. Gellings, "Powder neutron diffraction study of the perovskites CaTiO₃ and CaZrO₃", *Acta Crystallogr. Sect. C* 39 (1983) 1323.
- [14] Y. Wang, L. Li, J. Qi and Z. Gui, "Ferroelectric characteristics of ytterbium-doped barium zirconium titanate ceramics", *Ceramic International* 28 (2002) 657.