

고 신뢰성 MLCC 제조 및 전기적 특성

윤종락, 이병호, 이현용*

삼화콘덴서, 명지대학교 전기전자공학부*

The Electric Properties and Fabrication of MLCC with High Reliability

Jung-Rag Yoon, Byong-Ho Lee, Heun-Young Lee*,

SAWHA CAPACITOR, Myoung Ji Univ*,

Abstract

(Ba_{0.93}Ca_{0.07})_{1.009}(Ti_{0.82}Zr_{0.18})O₂. 이고 첨가제로 MnO₂ 0.2wt%, Y₂O₃ 0.18wt%, SiO₂ 0.15wt% 유리프릿으로 (Ba_{0.4}Ca_{0.6})SiO₃ 1 wt%를 첨가한 조성을 이용하여 각 공정별 최적화를 통해 고신뢰성이면서 고용량 MLCC를 제작하였다. 고 신뢰성 MLCC 제작에서 있어 최적의 소성온도를 확인 할 수 있었으며 외부 전극을 통한 도금액 침투를 방지하여 절연저항 특성을 향상할 수 있음을 확인하였다. 또한 1608 크기의 1.13uF의 용량을 가지는 고 신뢰성 MLCC를 제작하였다.

Key Words : MLCC, 절연저항, 고신뢰성, 도금액 침투

1. 서 론

최근 휴대용 멀티미디어 제품의 수요 증가와 전자기기의 경박 단소화 추세로 인하여 제품의 생산성과 경제성을 고려하여 표면 실장이 증가하면서 MLCC(Multi-Layer Ceramic Capacitor)의 수요가 증가하고 있다. 특히, 고용량 MLCC의 경우 내부 전극으로 Pd 대신 Ni로 대체함으로써 기존의 탄탈 전해 캐패시터 영역까지 사용할 수 있다. 내부전극을 Ni로 사용시 NiO로 되는 것을 방지하기 위해 환원 분위기에서 소성하여야 하며 소성시 BaTiO₃에 산소 결핍이 일어나 신뢰성이 저하되는 현상을 나타낸다.[1] 따라서 BaTiO₃에 Ca, Zr, Sr등을 치환하거나 첨가제로 Mn, Y등을 첨가하여 신뢰성을 향상시키고 있다. [2] 고 신뢰성의 MLCC를 제작하기 위해서는 원료 조성도 주요한 인자이나 제조 공정에서도 발생할 수 인자를 최적화하여야 할 필요가 있다. 따라서 본 논문에서는 Ni을 내부 전극으로 사용하면서 주조성으로 (BaCa)(TiZr)O₂을 적용한 Y5V [EIA 규격]용 MLCC를 제작시 각 공정에서 고신뢰성의 특성을 얻기 위해 필요한 기술을 언급하고자 한다. 공정에서의 최적화를 위해

그린 시트 상태, 내부 전극 인쇄, IR(절연저항)을 고려한 최적 소성온도 선정, Cu 외부전극을 형성 후 도금액 침투에 의해 IR 저하등에 관해서 조사하고자 한다.

2. 실험

주 조성은 (Ba_{0.93}Ca_{0.07})_{1.009}(Ti_{0.82}Zr_{0.18})O₂. 이고 첨가제로 MnO₂ 0.2wt%, Y₂O₃ 0.18wt%, SiO₂ 0.15wt% 유리프릿으로 (Ba_{0.4}Ca_{0.6})SiO₃ 1 wt%를 첨가하였다. 유전체 분말 제조 방법은 일반적인 고상법을 적용하였으며 자세한 내용은 기존 논문 발표하였다.[2] 실험에 사용된 분말은 비표면적 4.1 [m²/g], 입도분포는 D₁₀ 0.5, D₅₀ 0.8[um], D₉₀ 1.3 [um]이다. MLCC 제작은 1608 104Z를 기준으로 하여 그린시트를 제작하였으며 슬러리는 분말, solvent, PVB 바인더(B74001), 분산제 (M1201)을 이용하여 2 step 혼합하여 슬러리를 만든 후 닥터 브레이드를 이용하여 8 um의 그린시트를 제작하였다. 그린시트 위에 Ni 전극을 프린팅 한 후 적층, 압착, 절단하여 1.6×0.8×0.8mm인 적층 칩을 제작하였다. 이때 적층 칩의 층수는 내부 110층 외부 상/하부 16층으로 설계하였다. 적층 칩을 260℃

에서 28시간 바인더 탈지 후 그림 1의 소성 조건으로 소성하였다. 소성중 산소분압은 $N_2-H_2-H_2O$ 를 이용하여 10^{-11} MPa로 하고 소성온도는 1245 ~ 1290°C에서 하였으며 재산화는 1000°C에서 10^{-7} MPa로 하였다. 소성칩을 연마한 후 유리프릿이 첨가된 Cu 전극을 이용하여 외부전극을 형성하였으며 유전율, 유전 손실, 온도특성은 1 KHz, 1 V_{rms}를 인가한 후 HP4192A로 측정하였으며 시편의 절연저항은 High Resistance Meter (HP 4339B, Hewlett-Packard, USA)를 사용하여 100 [V]의 전압을 인가하여 측정하였다.

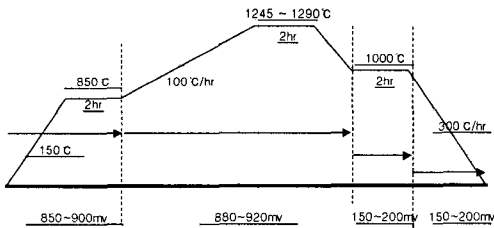


그림 1. 소성 profile.

3. 결과 및 고찰

고 신뢰성 MLCC 제작을 위해서 그린시트가 가져야 할 특성으로는 분산성 향상을 통한 결합, 줄무늬, 두께 편차등이 적당한 강도, 가소성, 점착성, 통기량, 박리성을 가져야 한다. 그림 2는 그린시트가 가져야 할 기본적인 특성을 만족하는 제조 방법으로 분말 51.5 wt%, 톨루엔 27.4wt%, 분산제 0.38 wt% 첨가후 볼밀을 이용하여 8시간 분산시킨 후 PVB가 포함된 B74001를 18.15wt%를 넣고 8시간 혼합하여 제작한 그린시트의 미세구조이다.

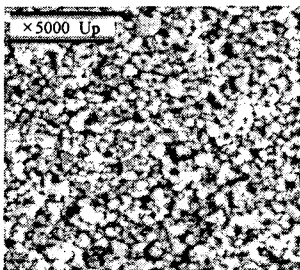


그림 2. 그린 시트의 미세구조 사진

그림 3은 내부전극 인쇄 상태로서 요구되는 특성으로는 인쇄 전극의 정밀도와 도포 두께가 일정하여야 한다. 특히 고용량이면서 고 신뢰성의 제품을 제작하기 위해서는 Ni 분말의 형상 및 크기의 선택이 중요하며 유기용제의 경우 그린시트와의 반응성이 적은 조성을 선택하여야 한다.

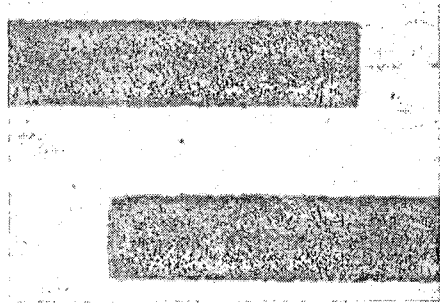
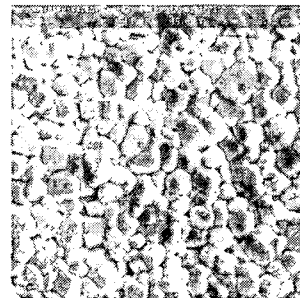
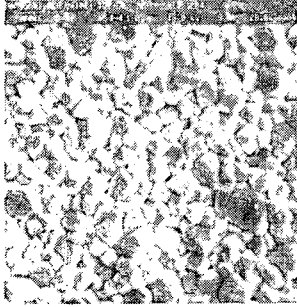


그림 3. 내부전극 도포 상태 사진

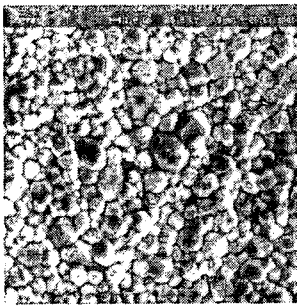
그림 4는 소성온도에 따른 미세구조로서 1245°C에서 1275°C까지는 입계의 크기가 2 ~ 4 um으로 균일한 입성장을 보이고 있으나 1290°C에서는 2 ~ 8 um로 불균일한 분포를 나타낸다. 고신뢰성을 MLCC 제작에 있어서 소성시 최적의 소성온도와 분위기가 요구되고 있으며 특히 소성온도의 경우 균일한 입성장이 나타나는 경우가 최적으로 알려져 있다.[3]



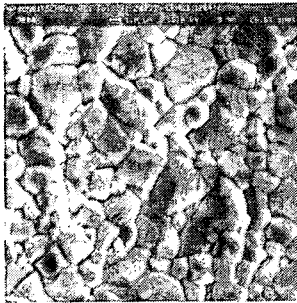
(a) 소결온도 1245°C



(b) 소결온도 1260°C



(c) 소결온도 1275°C



(d) 소결온도 1290°C

그림 4. 소결온도에 따른 미세구조.

그림 5는 1260°C에서 소성한 제품의 내부전극간에 미세구조로서 내부전극간 두께는 6 μm 이고 입경의 크기는 2~3 μm 로 균일한 분포를 보이고 있음을 볼 수 있다. 고신뢰성 MLCC를 제작하기 위해서는 단위 두께당 입경이 많이 포함되면서 균일한 입성장을 나타내어야 한다.

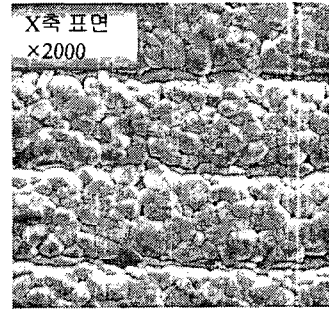


그림 5. 내부전극간의 입경 미세구조

그림 6는 Cu 페이스트를 이용하여 외부전극을 형성한 후 900°C에서 소성한 칩에 표면실장시 납땜성 향상을 위해 Ni 및 Sn 도금을 한 후의 미세구조이다. Cu 외부전극 소성시 저 산소 분위기로 인해 소성성이 저하되어 그림에서 보듯이 기공이 다수 존재함을 볼 수 있다. 일반적으로 MLCC에서의 신뢰성은 절연저항 특성이 얼마나 양호한가를 가지고 신뢰성 수준을 평가한다. Ag/Pd를 이용한 MLCC에서는 절연저항의 경우 재료 자체의 결합에 의한 것과 소성중에 생기는 구조적 결합이 주된 요인이었다. 하지만 Ni을 내부전극으로 사용하는 경우 제한적인 소성 조건으로 인해 기공이 발생하고 기공을 통해 도금액 도금액이 침투하여 절연저항을 열화시키는 요인으로 작용한다. 따라서 외부전극의 설계가 중요한 요인으로서 외부전극의 경우 Cu 분말, 유리 프릿, Rssin, solvent으로 구성되어 있다. 도금액 침투를 방지를 위해 Cu 분말의 경우 spherical type 과 flack type을 적절한 비를 선정하여 소성성을 증가시키고 적정한 유리프릿은 세라믹과의 밀착성을 부여한다. 일반적으로 유리 프릿의 경우 세라믹과의 밀착성과 소성성에 대한 것이 주요 역할이었으나 최근 도금액 침투 방지를 위해 ZnO-BaO-B₂O₃-SiO₂계를 적용하여 세라믹과 단자간에 도금액 침투 방지층을 형성하여 도금액 침투를 방지하기도 한다.

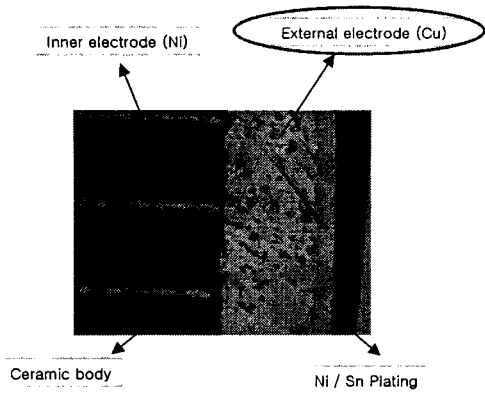


그림 6.. 외부전극과 세라믹과의 미세구조.

그림 7은 소성온도에 따른 절연저항특성을 와이블 곡선으로 표현한 것으로 적정 소성 온도가 존재함을 볼 수 있으며 1290℃와 같이 과소성 된 경우에는 0.5%이상의 특성 불량률 야기함을 볼 수 있다. 본 실험에서는 제작한 MLCC의 경우 용량은 1.13 uF이고 손실은 5.2%로서 규격을 만족하였으며 그림 7의 결과에서 보듯이 우수한 절연 저항 특성을 보이고 있으며 불량률 또한 거의 0%인 제품의 제작이 가능함을 볼 수 있었다.

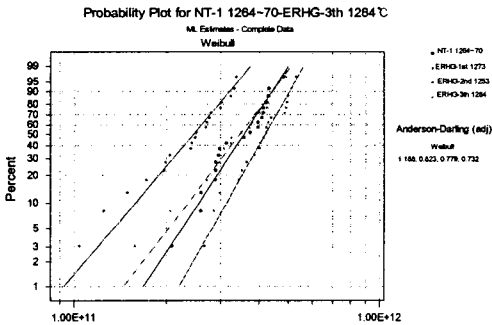


그림 7.. 소성온도에 따른 절연저항 곡선

4. 결론

고신뢰성 MLCC 제작을 위해서는 출발원료의 조성도 중요하지만 공정에 발생할 수 있는 공정 조건이 고신뢰성 제품을 만드는 데 중요한 요소임을 알 수 있었다.

중요 공정으로는 그린 시트 제조 방법, 전극 프린

팅 특성, 최적의 소결온도가 중요한 요소이었으며 특히 도금액 침투를 방지하는 것이 절연저항 불량을 제거할 수 있는 공정임을 알 수 있었다.

소성온도에 따른 절연저항 특성 곡선을 와이블 곡선을 이용하면 예상 불량률과 신뢰성을 예측하는데 주요한 도구임을 알 수 있다.

참고 문헌

- [1] P.Hansen, D.Hennings, and H. Schreinemacher, "Dielectric Properties of Acceptor Doped (Ba,Ca)(Ti,Zr)O₃ Ceramics," J.Electrocerama, 2, pp. 85-94, 1998.
- [2] 윤중락, 이현용, 이석원, "Y5V용 적층 칩 캐패시터를 위한 (BaCa)(ZrTi)O₃ 세라믹스의 유전 특성", 전기전자재료 추계학술대회,
- [3] Hirokazu Chazono and Hiroshi Kishi, "dc-Electrical Degradation of the BT-Based Materials for Multilayer Ceramic Capacitor with Ni internal Electrode: Impedance Analysis and Microstructure," Jpn. J. Appl.Phys. Vol.40, pp. 5624-5629, 2001.