

소결과정에 있어서 Bindex Burnout 온도 및 소결온도 까지의 가열속도가 MLC의 전기적 특성에 미치는 영향

김호기 · 오창섭 · 김용혁
한국과학기술원 재료공학과
(1985년 5월 21일 접수)

The Effect of Binder Burnout Time and Heating Rate on the Electrical Properties of Multilayer Ceramic Capacitors

Ho-Gi Kim, Chang-Seob Oh and Yong-Hyuk Kim

Dept. of Material Science & Engineering, KAIST

(Received May 21, 1985)

요 약

다층세라믹콘덴서(MLC : Type II) 제조에 있어서 결합제의 소각시간과 승온속도가 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. MLC의 특성은 주로 결합제의 소각시간에 의존되었으며, PVB계 결합제의 경우에, 적당한 소각시간은 최소한 24시간 정도가 되었다. 승온속도에 따라 MLC의 전기적 특성이 변화되었으며, 이는 일경 크기 분포에 따른 쌍극자 밀도의 변화에 기인되는 것으로 생각되었다. 또한 급속소결이 저속소결보다 전기적 특성면에서 향상되는 경향을 나타내었다.

ABSTRACT

This paper is to determine the effect of binder burnout time and heating rate on the electrical properties of type II multilayer ceramic capacitors (MLC). The quality of multilayer ceramic capacitor depends suitable on the binder burnout time, which is determined for at least 24 hours in the PVB-binder system.

It is suggested that the electrical properties of multilayer ceramic capacitor is due to the control of heating rate, with the dipole moment density from grain size distribution. Comparing the fast firing with slow, we observed a small but consistent improvement in the electrical properties.

1. 서 론

최근 IC, 특히 HIC(Hybrid Intergrated Circuit)

등의 발달로 전자회로의 集積化가 진행되어, 그에 따른 수동소자(Passive Component)의 소형화 및 고성능화가 요구되고 있다. 특히, 중요한 수동소자의 하나인

Capacitor는 재래의 원판형 Capacitor와는 달리 단위 면적당 요구되는 용량의 증가에 따라, 소형이면서 높은 정전용량을 얻을 수 있고, 또한 높은 신뢰성을 갖는 Capacitor가 요구되고 있다. 이에 따라 적층의 효과(Multilayer Effect)를 이용하는 MLC(Multilayer Ceramic Capacitor)가 개발되어 실용화되고 있다.

MLC는 Fig. 1에 나타난 것처럼 Ceramic sheet와 내부 전극이 번갈아 가며 적층되어 있는 구조를 이루고 있는데, 이웃한 각각의 내부전극은 하나의 Capacitor를 형성하며, 이것들은 또한 외부전극에 의해 병렬로 접속됨으로써, 작은 면적에도 불구하고 높은 정전용량을 가질 수 있는 적응효과를 나타내게 된다. 그러나 MLC는 내부전극 사이의 거리 즉, Ceramic 유전체의 두께가 약 40 μm 정도로 작아지게 되어, Binder Burnout 과정이나 소결 과정에서 내부전극이 불균일하게 되거나, 유전체 내에 남게되는 기공으로 인하여, 설

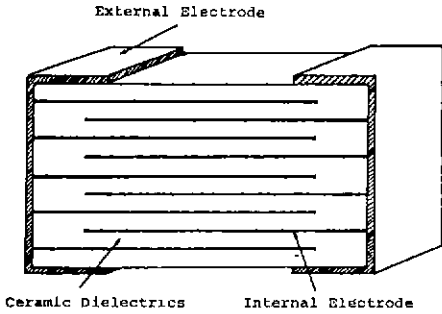


Fig. 1. Schematic diagram showing MLC structure.

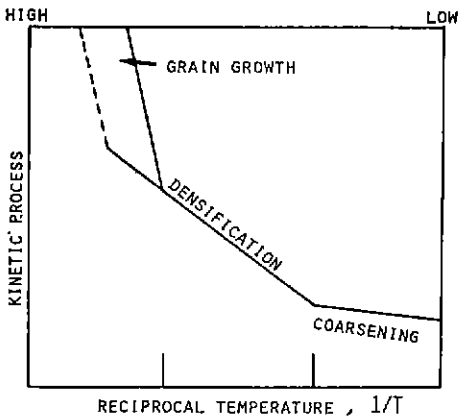


Fig. 2. Schematic diagram showing grain growth, densification and coarsening kinetics vs reciprocal temperature.

계된 재료의 특성을 나타내지 못하게 된다. 또한 Grain의 과도한 성장은 내부전극 사이의 Grain 수를 적게 하여, Grain Boundary에 전계(電界)가 집중되기 쉬워지게 되어 MLC의 신뢰성을 저하시키는 원인이 된다. 따라서 과도한 Grain의 성장이 없이 치밀한 내부구조를 이루어야 하는 MLC의 경우 Binder Burnout 과정이나 소결과정에서의 여러가지 문제점을 가지게 된다고 보고되고 있다.^{(1), (2)}

소결된 BaTiO₃ - Ceramics에서 작은 크기의 균일한 Grain을 얻는 방법은 Grain Growth Inhibitor를 첨가하는 것이 일반적이다.^{(3), (4)} 또 다른 방법은 Ceramic의 소결과정에 적용되는 시간/온도의 조건을 조절함으로써, Densification과 Grain 성장의 속도에 관여하는 과정을 어느 정도 선택적으로 조절하는 것인데, Fig. 2에서 볼 수 있듯이, 실제로 Porous Compact의 Grain 성장은 높은 온도에서 진행되기 때문에, Heating Rate(시간/온도)를 조절함으로써 Grain 성장은 진행되지 않고 단지 Densification만을 진행시킬 수 있게 된다.^{(5), (6)}

따라서 본 연구에서는 MLC를 제작하는 과정에서 Binder Burnout이나 소결 과정에서의 시간/온도를 변화시켜, 그것이 MLC의 내부구조에 미치는 영향과 그에 따른 전기적 특성 변화를 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 원료

일반적으로 Ceramic Capacitor의 원료는 유전특성 및 온도특성에 따라 여러가지로 나누어지는데, 본 실험에서는 Capacitor Type II에 해당하는 MLC원료로서 미국 TAM Ceramic Co.의 X7R 262L과 Z5U 502L을 사용하였다. 각 원료에 대한 조성은 Table 1에 나타냈다.

Table 1. Batch Composition of X7R 262 L and Z5U 502 L

	Z5U 502 L	X7R 262 L
BaTiO ₃	84 ~ 90	90 ~ 97
CaZrO ₃	8 ~ 13	2 ~ 5
BaCO ₃	0 ~ 3	0 ~ 5
BaZrO ₃	—	2 ~ 5
others	1 ~ 3	2 ~ 6
ϵ_r (25°C, 1 KHz, 0.5 VRMS)	5000 ~ 5400	2600

2.2. Binder system

Binder는 Vinyl 계인 Polyvinyl Butyral (PVB)를 사용하였으며, 그에 따른 Solvent로는 Non-aqueous에 해당하는 Toluene/Ethanol 혼합용액을 사용하였다. PVB-Binder의 대표적인 Plasticizer로 알려진 Dioc-thl Phthalate를 Plasticizer로 사용하였으며, Ceramic Powder가 Slurry 내에 分散되는 효과를 증진시키기 위해 상용화된 Raybo-56과 Neuodex V-1444를 Dispersant로 사용하였다.¹⁷⁾ Tape Casting用 slip을 만들기 위해 사용된 Batch 조합을 Table. 2에 나타냈다.

2.3. MLC의 제작

MLC 시편은 Fig. 3의 제조 공정도에 의해 만들어졌다.

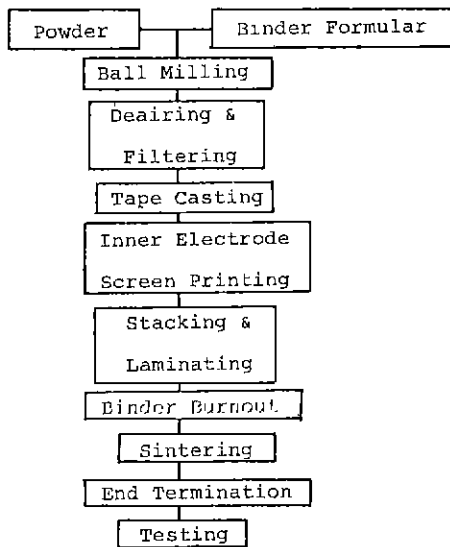


Fig. 3. MLC Fabrication process.

Table 2. Experimental Batch Recipe for Tape Casting Slip

Ingredient	Function	Parts by weight
Ceramic Powder	Ceramic	100.0
Toluene/Ethanol (80/20 w/o)	Solvent	47.0
PVB	Binder	3.5
Pioctyl phthalate	Plasticizer	3.0
Raybo-56	Dispersant	1.5
Neuodex V-1444	Dispersant	1.5

Casting Slip은 Ceramic Powder와 Binder-System을 Stealite 내장된 Ball Mill에서 12시간 동안 Mixing 과정을 거쳐 만든 후, 간단히 제작된 장치에서 Filtering 및 Deairing 과정을 거쳐, Slurry 내에 응집된 입자와 기포를 제거하였다.

Ceramic Sheet는 Doctor-Blade式 Tape Caster를 사용하여 약 45 μm 두께로 제작되었는데, 이때 Carrier Film은 High Density Polyethylene Film을 사용하였으며, Belt Speed는 16 cm/min으로 하였다. 만들어진 Ceramic Sheet는 두광 방식에 의하여 적합 여부를 검사한 뒤, Thick Film에 해당하는 Screen Printing 방식으로 내부전극을 인쇄하였는데, 내부전극은 Ag-Pd 합금인 Du Pont-4505를 사용하였으며, 크기는 MLC-1209 Size로 만들어졌다. 인쇄가 끝난 Ceramic Sheet는 Active Layer를 20층 쌓아 열압착하였다. 이렇게 하여 만들어진 Green 상태의 MLC는 Binder Burnout 과정을 거치게 되는데, PVB-Binder의 DTA-TGA 곡선을 측정하여 본 결과 대부분의 水分과 유기물질은 70~350°C의 온도에서 휘발되거나 Burnout되어 지는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서는 Binder Burnout 시간을 각각 6, 12, 24, 48시간으로 변화시켜, Binder Burnout의 속도가 MLC의 내부구조 및 그에 따른 특성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. Binder Burnout을 위한 각각의 Time-Temperature Profile을 Fig. 4에 나타냈다. Binder Burnout이 끝난 시편은 최고 온도를 1100°C로 하여 공기중에서 소결하였는데, 이때 가열속률 100, 200, 400, 1200°C/hr.로 각각 변화시켜, 그에 따른 MLC의 미세구조 및 전기적 특성의 변화를 조사하였다.

소결이 끝난 시편은 Dipping 방식으로 외부전극을 부

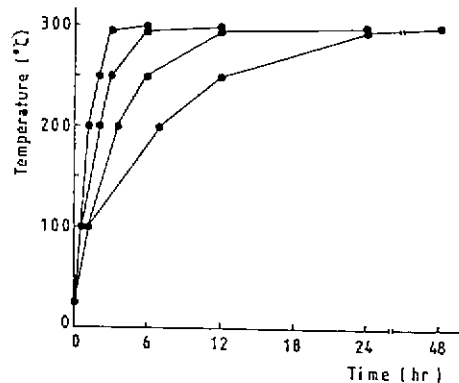


Fig. 4. Time-Temperature profiles for PVB-Binder Burnout..

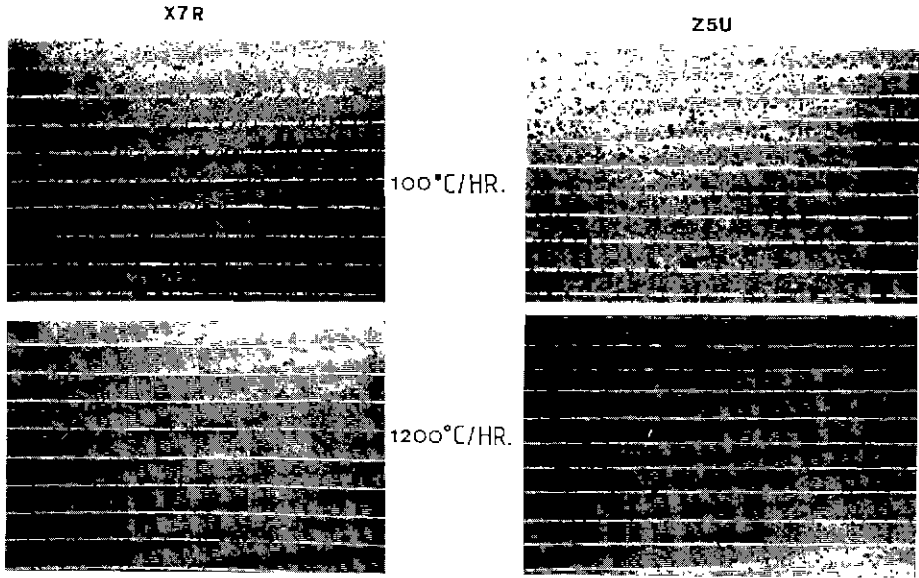


Fig. 5. Effect of heating rate on the internal structure of MLC(Binder Burnout time : 48hr.).

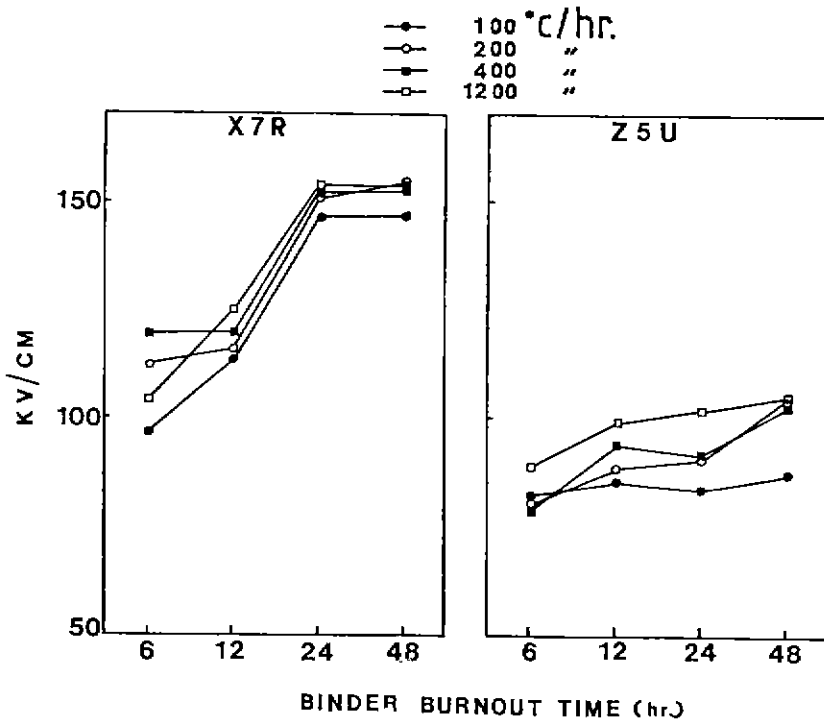


Fig. 6. Variation of dielectric field strength with heating rates of binder burnout and sintering.

착하여, Dielectric Field Strength, Dissipation Factor 및 Temperature Coefficient를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 5는 48시간 Binder Burnout 한 X7R, Z5U-Sample들 중에서, 소결 온도까지의 Heating Rate를 빠르게 한 것(Fast Firing)과 느리게 한 것(Slow Firing)의 내부구조를 나타낸 광학현미경 사진이다. 두 가지 시편 모두 Fast Firing한 쪽이 내부전극의 균일도나 Pore의 양으로 보아 좋은 내부구조를 이루고 있음을 알 수 있다.

Binder Burnout 시간을 48시간 보다, 짧게 하였던 시편들이 특히 내부전극 부분의 손상이 심했던 것으로 보아, Binder Burnout 시 생겨난 Gas들은 Ceramic 유전체 보다 더욱 Porous 한 내부전극 층을 통로로 하여 밖으로 배출되는 것임을 알 수 있었으며, 소결 과정에서 Slow Firing의 경우, Fast Firing한 것 보다 같은 온도에서 수축이 빨리 진행되므로, 소결 과정에서 생성된 Gas의 배출구를 차단하게 되어, 시편 내부에서의 Gas Pressure가 커져서, 보다 큰 Pore를 남길 뿐

만 아니라, 내부전극에도 상당한 손실을 입히게 되리라 생각된다. 이와 같이 내부전극의 손실은, 처음에 설계된 만큼의 정전용량을 나타내지 못하게 한다.

일반적으로 Ceramic의 유전율은 공기의 유전율 보다 상당히 크기 때문에, 내부전극 사이에 電界가 걸리게 되면 Pore 부분에 電界가 집중하게 되어, 절연성의 약화가 일어나는 경우가 많다. 특히 MLC의 경우 Pore에 의한 신뢰성의 저하에 관해 충분히 생각할 필요가 있다.

Fig. 6은 Binder Burnout 과 소결할 때의 Heating Rate에 따른 Dielectric Field Strength 값을 보여주고 있다. Binder Burnout 시, Heating Rate를 빠르게 하면 Binder의 분해와 분해 생성물의 연소가 동시에 일어나, MLC 내에 상당한 Defect를 형성하게 되며,⁽¹⁾ 내부전극 층도 불균일하게 된다. Binder Burnout 시간이 6, 12시간의 경우, 갑작스런 Burnout에 의해 형성된 내부의 Defect가 주된 원인이 되어 낮은 Dielectric Strength 값을 가지게 됨을 알 수 있다.

일반적으로 Breakdown 현상은 유전체 내의 Defect 뿐만 아니라, Dipole Moment Density에 관계되는 Gra-

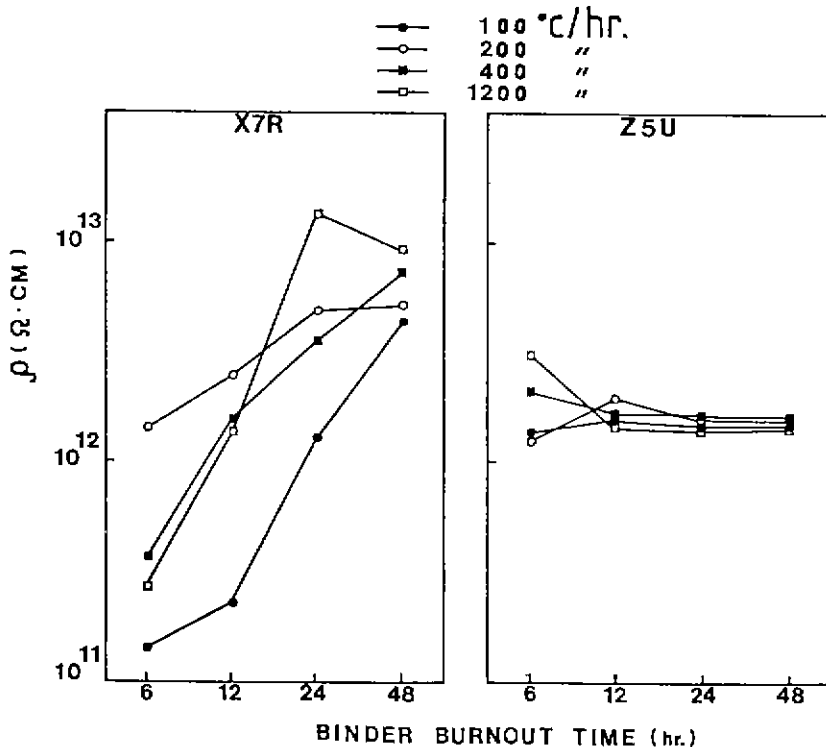


Fig. 7. Variation of electrical resistivity with heating rates of binder burnout and sintering.

in Size에 따라서도 영향을 받는다.⁽¹⁰⁾ 즉, Dipole Moment Density가 크게 되면, 거기에 따라 교류 전원에 누설 전류가 증가됨으로 인하여 내전압 특성을 약화시키게 된다. 따라서 Grain Size가 커지게 되면 내전압 특성이 떨어지게 되는데, 유전율이 Z5U에 비해 1/2밖에 되지 않는 X7R의 경우, 작은 Grain Size를 가지고 있어, Fig. 6에서 볼 수 있듯이 전체적으로 높은 Dielectric Field Strength 값을 갖는 것을 알 수 있으며, Grain의 성장이 일어날 수 있는 高温部의 시간을 단축함으로써, 과도한 Grain의 성장이 없었던 Fast Firing한 것이 비교적 좋은 내전압 특성을 갖는 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 8에 있는 미세구조의 관찰에서 잘 나타나고 있다.

Fig. 7은 Fig. 6과 같은 조건에서의 비저항 값을 보여주고 있다. X7R의 경우 Binder Burnout 시간이 길어짐에 따라 높은 값을 나타내고 있으며, 소결온도까지의 Heating Rate에 따라서도 많은 차이를 보이고 있지만, Z5U의 경우에는 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

Fig. 8은 48시간 Binder Burnout을 행한 시편에서 Fast Firing과 Slow Firing에 대한 Ceramic 유전체의 미세구조이다. X7R과 Z5U 모두 Fast Firing한 것이 작고 균일한 Grain을 보여주고 있으며, Slow Firing한 것은 과도한 Grain의 성장을 보여주고 있다.

실제 Coble이나 Brooks 등에 의하면,⁽⁹⁾ Grain Growth의 제한은 Densification을 이끄는 Mass Transport Mechanism과 Grain Boundary Migration을 이끄는 것중에서 어떤 것이 선택될 수 있는지의 조건에 따라 성립되어 질 수 있다고 하였다. 다시 말해서 Grain Growth 현상은 Grain Boundary의 형상에 따라 조절될 수 있는데, 이러한 Grain Boundary Mobility는 첨가제의 사용에 의해 감소시킬 수 있으며, 또한 Grain Growth에 적용되는 시간을 심하게 감축시켜, Densification Process만을 가속시킴으로써 Grain Growth를 억제할 수 있다는 것이다.

Fig. 8에서 볼 수 있듯이, Additive의 사용은 동일하지만, Grain Growth가 일어나는 高温部를 짧게 하였던 Fast Firing의 경우, 과도한 Grain Growth 없이

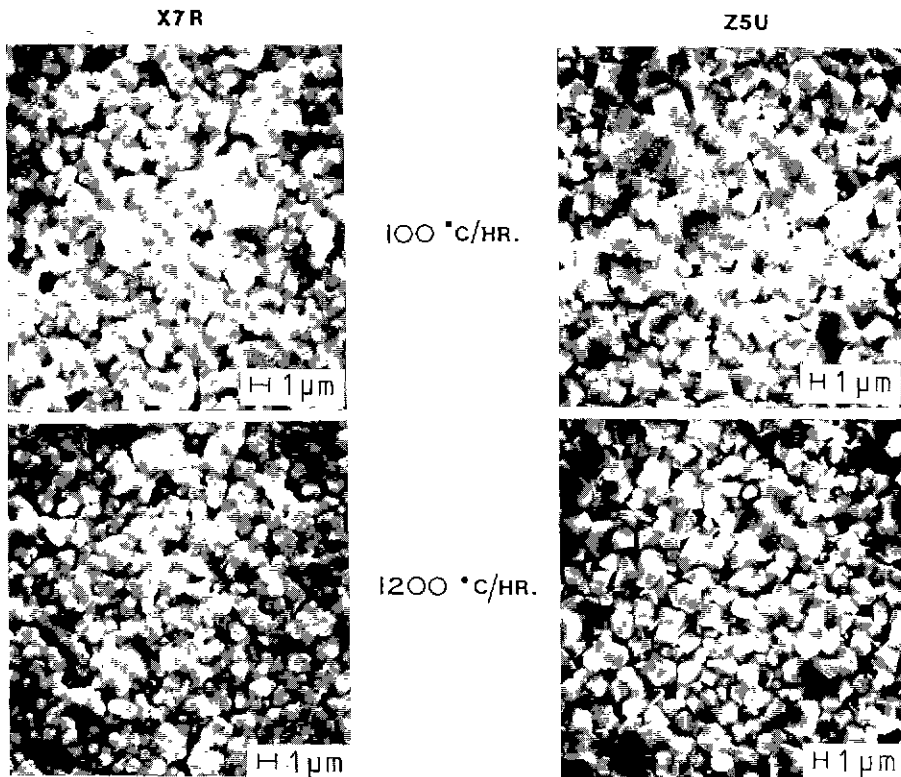


Fig. 8. Microstructure of sintered MLC prepared from different heating rate (binder burnout time : 48hr.)

균일한 Grain들을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다. 내부전극 간의 거리가 $40 \mu\text{m}$ 정도인 MLC의 경우, Grain Growth가 심하게 되면, 내부전극 사이의 Grain 수가 상대적으로 적어지게 되어 즉, 전체적으로 차지하는 Grain Boundary의 부피가 줄어들게 됨으로 인해, Grain Boundary에 電界가 집중되어 신뢰도를 저하시킬 뿐만 아니라, 기계적 강도마저 떨어지게 된다.⁽¹⁾ 또한 Grain Growth는 Dipole Moment Density의 증가를 초래하게 되며, 그에 따른 Ferroelectric Property의 증가로 인해 Capacitor의 중요한 특성 중의 하나인 온도 특성에도 좋지 않은 영향을 미치게 된다.⁽¹⁰⁾

Fig. 9는 Binder Burnout 시간에 따라 Fast Firing과 Slow Firing에 대한 온도계수(Temperature Coefficient) 값을 나타낸 것이다. X7R, Z5U 모두 Binder Burnout 시간이 길어짐에 따라 온도계수 폭선이 Broad한 형태를 점차 나타내게 되어, Dielectric Property의 증가를 위해 첨가된 Additive들이 BaTiO₃와 Solid Solution을 잘 형성하고 있음을 알 수 있다. 또한 Fast Firing의 경우 온도 계수의 변화폭이 비교적 작게 나타나는데, Grain의 크기가 훨씬 더 큰 Z

5U가 X7R 보다 변화폭이 크게 나타난 것과 마찬가지로, Grain Growth가 적었던 것이 주된 원인이었다고 생각된다.

4. 결론

1) 제조과정에서 상당량의 Organic Material이 첨가되는 MLC에 있어서, Binder Burnout 시간의 조절은 MLC의 전기적 특성에 다소간 영향을 미치는 것을 볼 수 있었으며, 본 실험에서 사용된 PVB-Binder System의 경우, 24시간 이상의 Binder Burnout 시간이 요구됨을 알 수 있었다.

2) Z5U와 X7R의 두가지 MLC Batch에서 볼때, Grain Growth의 제한은 첨가제에 의한 Grain Boundary Mobility의 감소가 큰 영향을 미치며 Heating Rate의 조절도 Grain Growth에 영향을 미치고 있음을 확인하였다.

3) Dielectric Field Strength 값은, X7R의 경우 24시간 이상의 Binder Burnout 시간에서 150 kv/cm 정도의 높은 값을 나타내는 반면, Z5U의 경우 상대적으로 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났는데, 이는

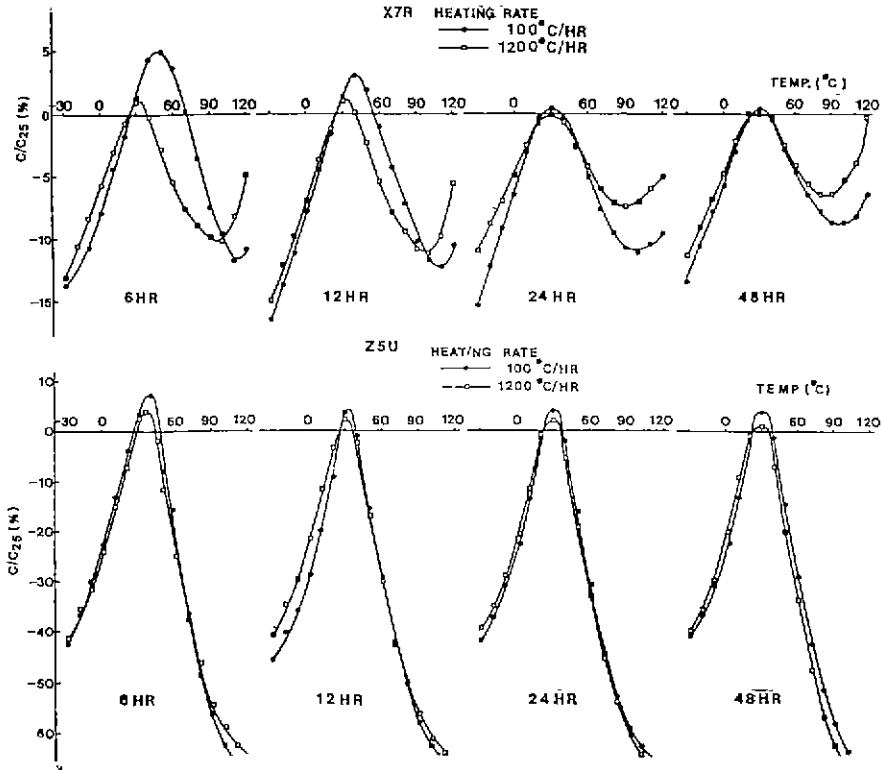


Fig. 9. Variation of temperature coefficient with heating rates of binder burnout and sintering

Dipole Moment Density에 관계되는 Grain Size에 의한 영향으로 확인되었다.

4) Binde Burnout 시간과 소결온도까지의 Heating Rate는 특히 내부전극의 균일도나, 유전체 내부의 기공율에 많은 영향을 미치고 있으며, 나아가 Grain size Distribution에도 영향을 미치고 있는데 그에 따른 제반 전기적 특성의 변화도 확인 할 수 있다.

Reference

1. 内海 和明, "積層 Ceramic Condensor", *Ceramics* 18 (10), 845~54 (1983).
2. V.F. Capozzi, "Multilayer Ceramic Capacitor Materials and Manufacture", Am. Tech. Ceramics, Huntington Station N.Y. (1975).
3. A. Yamaji, Y. Enomoto, K. Kinshita, T. Murahami, "Preparation, Characterization, and Properties of Dy-Doped Small-Grained BaTiO₃ Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 60(3-4), 97-101 (1977).
4. K.S. Mazdiyasi, L.M. Brown, "Microstructure and Electrical Properties of Si₂O₃-Doped, Rare - Earth - Oxide - Doped, and Undoped BaTiO₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, 54(11), 539-43 (1971).
5. Man F. Yan, "Microstructural Control in the Processing of Electronic Ceramics", *Mat. Sci. Eng.*, 48, 53-72 (1981).
6. H. Mostaghaci, R.J. Brook, "Product of Dense and Fine Grain Size BaTiO₃ by Fast Firing", *Trans. J. Brit. Cerom. Soc.*, 82, 167-70 (1983)
7. 齋藤 勝義, "Ceramic 成形用 有機材料", *Ceramics* 18, (2), 93~102 (1983).

8. R.L. Coble, T.K. Gupta, "Sintering and Related Phenomena" Kuczynski G.C., Hooton N.A., Gibbon C.F. Edt., Gordon Breach Sci. Publisher Inc., NY (1967).
9. C. Swenson, K. Magrini, G. Gunter, "Variation in firing techniques for MLC", Presented Oct. 27, 1981 at Am. Ceram. Soc., West Coast Regional Conference at Newport Beach, Calif.
10. T. Kobayashi, H. Ariyoshi, A. Masuda, "Reliability Evaluation and Failure Analysis for Multilayer Ceramic Chip Capacitor", *IEEE Trans. Elec. deivision*, Vol. CHMT - 1(3), 316-24 (1978).
11. E.S. Tormey, R.L. Pober, H.K. Bawen, P.D. Calvert, "Advanced in Ceramics Vol. 9, Forming of Ceramics", 140-149, Edt. by J.A. Mangles, The Am. Ceram. Soc., Inc. Columbus, Ohio (1984).
12. C.A. Miller "Hysteresis Loss and Dielectric Constant in Barium Titanate", *Brit. J. App. Phys.*, 18, 1689-97 (1967).
13. C.R. Truman, A.S. James, "Fabrication of Multilayer Ceramic Capacitors by Metal Impregnation", *IEEE Trans. on Par., Hyb., and Pac.*, Vol. PHP-9(3), 144-47 (1973).
14. 김호기, "요업 콘덴서 제조에 있어서의 유전체와 전극물질 간의 반응 조사", *본지* 21 (1), 11~17 (1984).
15. 김호기, "Dielectrics", *화학과 공업의 진보*, 24 (11) 708~21 (1984).