

BaTiO₃-Er₂O₃-MgO 첨가계를 이용한 환원성 X7R 재질의 유전특성에 관한 연구

최상근 · 황진현 · 한영호[†]

성균관대학교 재료공학과

(2000년 9월 29일 접수; 2001년 2월 23일 승인)

Dielectric Properties of Non-reducible X7R Dielectric Materials in BaTiO₃-Er₂O₃-MgO

Sang Keun Choi, Jin Hyun Hwang and Young Ho Han[†]

Department of Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received September 29, 2000; Accepted February 23, 2001)

초 록

Er₂O₃-MgO 복합 첨가가 BaTiO₃계 환원성 X7R 재질의 유전특성에 미치는 영향에 대하여 환원성 분위기에서 연구하였다. (Ba_{1-x}Er_x)(Ti_{1-y}Mg_y)O₃ 첨가계에서 1.0 mol% 이상 MgO의 복합첨가로 Er_{Ba} 도너 불순물과 Mg_{Ti} 억셉터 불순물이 전기적으로 보상되어, 환원성분위기 소결 후에도 10¹⁰ Ωcm 이상의 높은 절연저항을 나타내었다. Er₂O₃가 첨가된 시편에서 MgO가 2.0 mol% 이상 첨가될 경우, 유전율의 온도안정성이 향상되어 X7R 규격을 만족시켰으며 1.0 μm 이하의 작고 균일한 입자가 관찰되었다. 한편, Er₂O₃의 첨가량이 3.0 mol%로 증가함에 따라 유전율의 온도안정성이 향상되었으나 상대적으로 상온 유전상수값이 현저히 감소하였다.

ABSTRACT

Effects of Er₂O₃-MgO addition on the dielectric properties of non-reducible BaTiO₃-based X7R dielectrics have been studied in reducing atmosphere. In the (Ba_{1-x}Er_x)(Ti_{1-y}Mg_y)O₃ system, the addition of MgO greater than 1.0 mol% allows the Er_{Ba} donor and the Mg_{Ti} acceptor to compensate electrically each other and maintains the dielectric formula insulating. An X7R material with moderate temperature dependence was developed by means of the addition of MgO greater than 2.0 mol% with Er₂O₃, presumably due to the decrease in grain size. With increasing the amount of Er ion on the A site up to 3.0 mol%, the temperature dependence of dielectric properties was improved, but a significant decrease in dielectric constant at room-temperature was observed.

Key words : Er₂O₃, MgO, BaTiO₃, X7R, Reducing atmosphere

1. 서 론

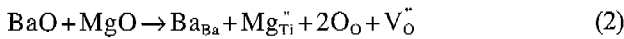
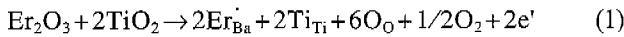
전자기기의 고기능화, 디지털화 추세로 표면실장부품(Surface Mounting Device, SMD)에 대한 요구가 다양해지고 있으며 보다 높은 생산성과 효율성을 얻기 위하여 기기의 소형화 및 복합화가 급속하게 진행되고 있다. 표면실장부품 중 적층형 세라믹 캐패시터(multilayer ceramic capacitor, MLCC)는 전자기기에서 커플링(coupling), 신호우회(bypass), 시정수회로(time-constant circuit) 형성 등의 기능을 담당하는 중요한 수동소자이며, 대표적으로 X7R형과 Y5V형이 있다. 그 구조는 두께가 수 μm에서 수십 μm되는 유전체 층과 수 μm의 내부 전극층이 서로 번갈아 적층되어 있어 소형으로 대용량을 얻을 수 있다. 최근, 내부전극재료 사용되던 귀금속(noble metal) Pd의 가격 상승으로 대용량

고적층 구조의 내부전극을 값싼 비금속(base metal) 중의 하나인 Ni로 대체하려는 시도가 진행되고 있다. 비금속인 Ni을 BaTiO₃ 분말과 함께 대기 중에서 소결하게 되면 Ni은 산화되기 때문에 산소분압을 10⁻¹² 기압 이하로 유지시켜야 된다.¹⁾ 따라서 비금속을 내부전극으로 이용하기 위해서는 환원분위기에서 co-fire 할 수 있는 환원성 조성의 개발이 선행되어야 한다.

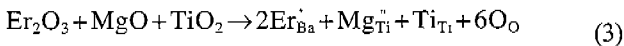
희토류 산화물(Ho₂O₃, Er₂O₃, Dy₂O₃, Gd₂O₃)과 MgO는 낮은 산소분압 즉, 환원성 분위기에서 소결하여도 높은 절연저항을 가지며 코어-셸(core-shell)의 미세구조를 형성하는 X7R형 적층세라믹 유전체의 제조에 필수적인 산화물 첨가제이다.²⁻⁹⁾ BaTiO₃-Ho₂O₃-MgO 첨가계를 보고한 Saito 등은 첨가물의 확산에 의한 코어-셸 구조를 근거로 하여 Ho₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 유전율의 온도안정성이 향상된다는 실험결과를 발표하였다. Sakabe 등은 BaTiO₃-Dy₂O₃-Co₃O₄ 첨가계에서 관찰되는 안정한 X7R 온도특성은

[†]Corresponding author : yhhan@yurim.skku.ac.kr

도너 불순물과 억셉터 불순물의 특정 첨가비에서 미세조직 상의 코어-셸이 적정 분을 형성됨으로서 유전특성이 코어와 셸에 의하여 상호 보완적으로 이루어져 안정하게 나타난 것으로 설명하였고, 소량 또는 과량 첨가될 경우 온도안정성은 사라진다고 보고하였다. 그러나 그들은 희토류 산화물의 첨가량 증가에 따른 상온 유전상수 값의 변화는 보고하지 않았다. 한편, Kishi 등은 내환원성 X7R 조성으로 BaTiO₃-MgO-R₂O₃(R=Ho, Er, Dy) 첨가계를 보고하며, 셸 영역 내 A 자리와 B 자리에 동시에 고용되는 희토류 이온의 역할로서 X7R 재질의 높은 절연저항과 유전율의 온도안정성을 설명하였다.^{7,8)} 그러나 희토류 이온의 역할에 대한 정확한 이해가 어려울 뿐만 아니라, BaTiO₃-Er₂O₃-MgO 첨가계의 경우 Er의 Ba 자리 고용한계와, Ti 자리로 치환되는 Mg의 복합첨가를 고려하면 희토류 이온이 Ti 자리를 치환할 가능성은 희박하다. BaTiO₃ 내에서 Er³⁺와 Mg²⁺가 각각 도너와 억셉터 불순물로 작용할 때의 혼입반응식은 다음과 같다.



Er_{Ba}의 고용한계는 1.0 mol% 미만이며,^{5,10)} Mg_{Ti}는 약 2.0 mol% 정도로 보고되고 있다.¹¹⁾ Er 이온은 BaTiO₃ 격자 내에서 Ba/Ti 비에 따라 A 자리와 B 자리를 모두 치환할 수 있지만,¹²⁻¹⁴⁾ (Ba_{1-x}Er_x)TiO₃ 첨가계의 경우, 동량의 TiO₂와 함께 첨가되는 Er₂O₃는 Ba 자리에 고용되며, 따라서 B 자리 양이온이 함께 첨가될 때 Er₂O₃는 TiO₂를 치환하는 억셉터 불순물로 보기 어렵다. Er_{Ba} 도너 불순물은 고용한계가 1.0 mol% 이하로 낮기 때문에, 일반적인 도너불순물 과량첨가에 따른 양이온 빈자리 보상은 발생하지 못하며 Er₂O₃ 첨가량에 상관없이 식 (1)의 격자결함 반응식이 전기적 특성을 결정하게 된다. 식 (2)는 MgO가 TiO₂를 치환하여 산소 빈자리를 생성하는 전형적인 억셉터 불순물 첨가의 경우이다. MgO는 효과적인 억셉터 불순물로서 전기전도도 최소점의 위치를 낮은 산소분압쪽으로 이동시켜 높은 절연저항의 p-형 억셉터 영역을 확장시킨다. (Ba_{1-x}Er_x)(Ti_{1-y}Mg_y)O₃ 첨가계의 경우, Er_{Ba}는 Mg_{Ti}에 의해 전기적으로 보상될 수 있으며, 식 (1)과 (2)를 합하여 Er₂O₃와 MgO가 복합 첨가되었을 때의 혼입 반응식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



즉, Ti 자리를 치환하는 Mg_{Ti}가 억셉터 불순물로서, Ba 자리를 치환하는 Er_{Ba} 도너 불순물을 보상한다. 식 (3)을 만족시키는 전기적 중성조건은 [2Er_{Ba}] = 2[Mg_{Ti}]가 되며, 이러한 중성조건은 Er_{Ba}의 고용한계가 1.0 mol% 미만이기

때문에, 0.5 mol% 이상의 MgO 첨가로 Er_{Ba} 도너 불순물을 전기적으로 완전하게 보상할 수 있음을 의미한다. 본 연구에서는 내환원성 X7R 조성으로 (Ba_{1-x}Er_x)(Ti_{1-y}Mg_y)O₃ 첨가계의 유전특성을 보고하고, 이를 조성 내 Er_{Ba}의 고용한계와, 도너불순물인 Er_{Ba}와 억셉터 불순물인 Mg_{Ti}과의 상호보상의 관점에서 해석해 보고자 한다.

2. 실험방법

Kyoritsu의 BaTiO₃(Ba/Ti=0.997)를 출발원료로 사용하였으며 첨가제로 Er₂O₃(99.9%, Aldrich)와 MgO(99.9%, 고순도 화학)를 양이온간 비를 맞추기 위하여 BaCO₃(99.99%, Aldrich), TiO₂(99.9%, Ferro)와 함께 첨가하여 (Ba_{1-x}Er_x)(Ti_{1-y}Mg_y)O₃ 시편을 제조하였다. 원료물질들을 유성밀(planetary mill)을 이용하여 200 rpm, 2시간 동안 혼합하였으며, 불순물의 혼입을 막기 위하여 engineering plastic 재질로 만든 jar와 3.0 mm 지름의 zirconia ball을 사용하였다. 모든 조성에는 입계물질이며 소결촉진제로 사용되는 SiO₂를 0.6 wt% 함께 첨가하였다. 건조 후 PVA(polyvinyl alcohol) 액상을 1.0 wt% 첨가하여 과립화시킨 후 150 MPa의 압력으로 지름 12.7 mm, 높이 1.0 mm를 갖는 원판 형태로 일축가압성형하였다. 성형체 양면에 Ni 전극을 도포한 후 H₂/H₂O계를 이용한 환원성 분위기에서 소결을 수행하였으며 시간당 300°C의 승온속도로 1330°C에서 2시간동안 소결하였다. 이때 얻을 수 있는 산소분압은 대략 10⁻¹¹ atm 정도였다. Fig. 1에 Ni/NiO의 온도에 따른 평형산소분압 곡선과

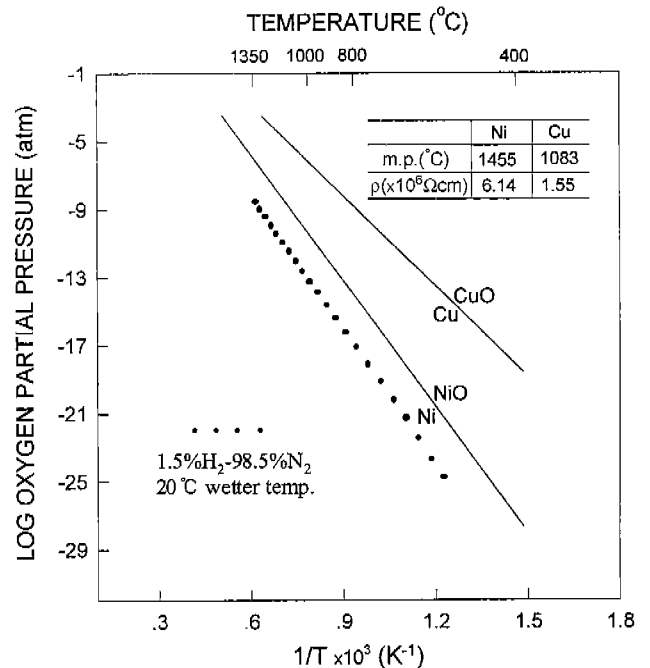


Fig. 1. Equilibrium of oxygen partial pressure for Ni/NiO reaction.

실험을 통하여 조절한 산소분압 곡선을 나타내었다. 소결 온도에서의 산소분압이 Ni이 금속상태로 존재하는 영역대로 조절되었음을 알 수 있다. 소결이 끝난 시편의 유전상수, 절연저항, 그리고 유전율의 온도안정성을 유전율 측정장비를 사용하여 -55°C와 150°C의 온도범위에서 10°C 간격으로 측정하였으며 각 온도에서 3분간 유지시킨 후 측정하였다. 대기중에서 소결한 (Ba_{1-x}Er_x)TiO₃ 시편의 큐리온도는 시차열 분석(differential thermal analysis) 장비(Shimadzu DTG50)를 이용하여 측정하였다. 소결체의 미세조직은 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. (Ba_{1-x}Er_x)TiO₃ 첨가계에서 Er의 고용한계

일반적으로 Ba 자리를 치환하는 La과 Ce의 경우,^{15,16)} 0.5 mol% 이상의 첨가로 10¹² Ωcm 이상의 높은 절연저항과 2.0 μm 이하의 작은 입자크기를 예상할 수 있는데, 이는 Ba 자리를 치환하는 도너 첨가량이 증가함에 따라 도너 불순물을 보상하는 결합이 전자에서 양이온 빈자리로 바뀌기 때문이다. 그러나 (Ba_{1-x}Er_x)TiO₃ 첨가계의 경우, x=0.005, 0.02, 0.04, 그리고 0.06인 시편의 비저항값은 각각 159, 278, 338, 439 Ωcm로서 현저히 낮은 값을 나타내었고 미세조직 또한 Er 첨가량에 상관없이 큰 입자크기가 관찰되었다. 이러한 현상은 Ba 자리에 대한 Er의 낮은 고용도(<1.0 mol%)로 인하여, Er₂O₃ 고용 증가에 따른 양이온 빈자리 보상이 일어나기에 앞서 과잉의 Er₂O₃가 먼저 석출되는 현상으로 이해될 수 있다. Takada 등은 동일한 첨가계를 이용한 미세조직 관찰을 통하여 1.0 mol% 이상 Er이 첨가된 시편에서 Er₂Ti₂O₇ 석출상의 존재를 확인하고 Er의 Ba 자리 고용한계가 1.0 mol% 이하라는 실험결과를 발표한 바 있다.¹⁰⁾ 따라서 (Ba_{1-x}Er_x)TiO₃ 첨가계의 전기적 특성은 Er₂O₃의 첨가량에 상관없이 식 (1)의 전자보상이 결정하는 것으로 볼 수 있으며, 앞서 언급한대로 낮은 절연저항 값을 갖는 것으로 사료된다. Fig. 2에 시차열분석 방법으로 측정한 (Ba_{1-x}Er_x)TiO₃ 시편(x=0.00, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04)의 Er₂O₃ 첨가량에 따른 큐리온도 변화를 나타내었다. Er의 첨가량이 1.0 mol%로 증가함에 따라 큐리온도는 높은 온도로 이동하였는데, 이러한 큐리온도 이동현상은 Ce¹⁶⁾과 Nd¹⁷⁾ 등의 희토류 이온에 관한 기존의 연구결과와는 상반되는 결과로서, Sato 등¹⁶⁾이 이온반경이 작은 희토류 이온이 첨가된 BaTiO₃ 첨가계에서 보고한 바 있지만, 명확한 이해는 어려운 실정이다. 반면, Er 첨가량이 1.0 mol% 이상 첨가될 경우 큐리온도의 변화는 Er 첨가량과 무관하여 Er의 Ba 자리 고용한계가 대략 1.0 mol% 정도임을 예상할 수 있다. Fig. 3의 XRD 측정결과도 이러한 해석을 뒷받침하며, Er이 2.0 mol% 이상 첨가된 시편에서 Er₂Ti₂O₇의 석출상이 관찰되어 Er의 Ba 자리 고용한계가 대략 1.0 mol% 이하임을 간접적으

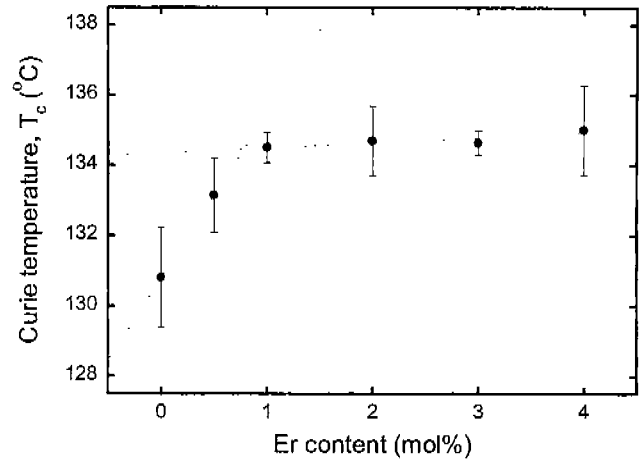


Fig. 2. Variation of Curie temperature of (Ba_{1-x}Er_x)TiO₃ sintered in air with the Er content.

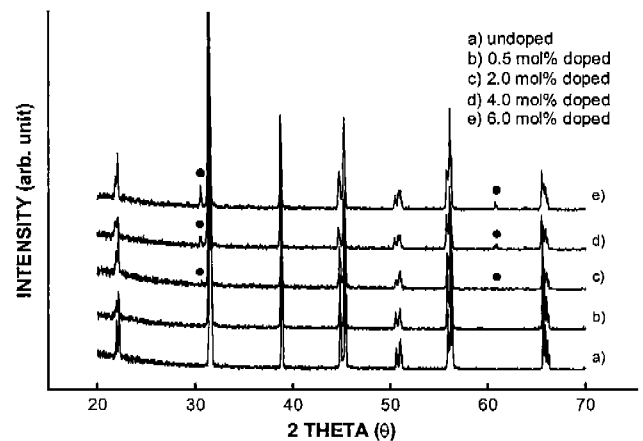


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (Ba_{1-x}Er_x)TiO₃ with x=0.00, 0.005, 0.02, 0.04. The extra reflections indicated by arrows are due to Er₂Ti₂O₇.

로 설명해준다.

3.2. Er₂O₃-MgO 복합첨가 효과

Fig. 4는 세가지 수준(x=0.01, 0.02, 0.03)의 Er 농도를 갖는 (Ba_{1-x}Er_x)(Ti_{1-y}Mg_y)O₃ 첨가계에서 상온 절연저항을 MgO 첨가량의 함수로 나타낸 그림이다. MgO가 0.25 mol% 이하로 첨가된 시편의 경우 Er 첨가량에 상관없이 식 (1)에 의한 Er_{Ba}와 전자가 주된 격자결합이 되어 300 Ωcm 미만의 매우 낮은 절연저항을 나타낸 반면, MgO 1.0 mol% 이상의 첨가로 10¹² Ωcm 이상의 높은 절연저항 값을 얻을 수 있다. Er의 Ba 자리에 대한 제한적인 고용한계를 고려해 볼 때 Er_{Ba}의 도너 불순물이 구조성 내 1.0 mol% 이하로 포함되어 있다면, 식 (3)에 의한 전기적 중성조건으로부터 Mg 1.0 mol% 이상의 첨가는 Er의 첨가량에 상관없이 순수한 억셉터 불순물을 첨가했을 때 나타나는 현상과 등가인 높은 절연저항을 보이게 될 것이다. 다시 말해, 식 (1)의 Er_{Ba}

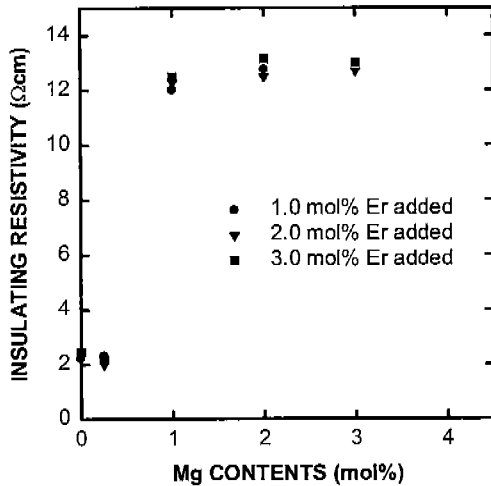


Fig. 4. Insulating resistivity variation of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Mg}_y)\text{O}_3$ sintered in reducing atmosphere as a function of Mg content with different Er levels.

도너 불순물에 의해 BaTiO_3 격자 밖으로 방출되는 과량의 산소는 식 (2)의 Mg_{Ti} 억셉터 불순물에 의한 산소 빈자리에 채워질 수 있으며, 이러한 현상은 도너 불순물이 억셉터 불순물에 의하여 전기적으로 보상됨을 의미한다. 뿐만 아니라, Fig. 4의 실험결과는 Ba 자리 고용한계를 넘은 Er이 Ti 자리를 치환하는 억셉터 불순물로 거동할 가능성이 희박함을 간접적으로 예시한다.

Fig. 5에 $(\text{Ba}_{0.99}\text{Er}_{0.01})(\text{Ti}_{1-y}\text{Mg}_y)\text{O}_3$ 첨가계에서 MgO 첨가량에 따른 유전상수의 변화를 온도의 함수로 나타내었다. MgO의 첨가량이 1.0 mol%로 증가함에 따라 큐리온도는 낮은 온도로 이동하고 있으며, 이러한 현상은 MgO가 첨가된 BaTiO_3 계에서의 보고와 잘 일치한다.¹¹⁾ Er 1.0 mol% 첨가

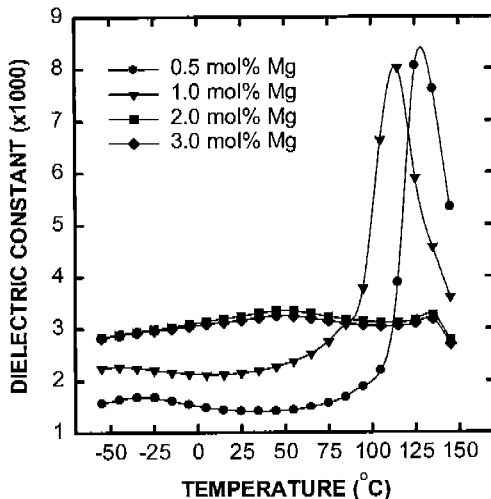


Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant of $(\text{Ba}_{0.99}\text{Er}_{0.01})(\text{Ti}_{1-y}\text{Mg}_y)\text{O}_3$ sintered in reducing atmosphere as a function of Mg content.

와 함께 Mg이 2.0 mol% 이상 첨가될 경우, 온도변화에 따른 평탄한 유전상수 곡선으로서, 유전율의 온도안정성이 현저히 향상되어 X7R 규격을 만족시키고 있다. Takeuchi 등은 순수 BaTiO_3 를 이용한 XRD 실험을 통하여 BaTiO_3 입자 내 표면층(surface layer, 여기서는 입방정 구조를 갖는 셀 영역을 의미함)의 두께를 추정하고, 입자크기가 감소하면 입내 셀 상의 상대적 양이 증가되어 유전율의 온도특성이 향상된다고 보고하였다.¹⁹⁾ 그들의 실험결과에 근거하여 Fig. 5에서 관찰된 향상된 온도특성은 입자 내 강유전(ferroelectric) 코어 영역과 상유전(paraelectric) 셀 영역의 부피분율에 영향을 미치는 입자크기의 감소효과로 해석될 수 있다고 본다. 그러나 입내 셀 상의 부피분율이 증가할 경우 유전상수 값이 감소할 수 있기 때문에 입자크기와 온도특성에 관한 보다 정량적인 이해가 필요하다.

$(\text{Ba}_{0.99}\text{Er}_{0.01})(\text{Ti}_{1-y}\text{Mg}_y)\text{O}_3$ 첨가계의 미세조직을 관찰한 Fig. 6에서 MgO의 첨가량이 2.0 mol%로 증가함에 따라 입성장이 $1.0 \mu\text{m}$ 이하로 억제되었다. 이러한 입성장 억제효과는 MgO가 BaTiO_3 격자 내에서 입성장 억제제로 작용한다는 Kishi 등의 보고와 잘 일치한다.⁵⁾ 그들은 $\text{BaTiO}_3\text{-MgO-Ho}_2\text{O}_3$ 첨가계에서 희토류 원소와 함께 첨가되는 Mg가 X7R형 온도특성의 직접적인 원인이 되는 코어-셀 구조의 형성에 중요하며, 형성 메커니즘으로 느린 확산속도를 갖는 Mg가 상대적으로 빠른 Ho의 입내 확산을 억제하여 코어-셀 구조를 형성한다고 제안하였다. Chazono와 Kishi도 코어-셀 구조를 갖는 $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_3\text{O}_4$ 첨가계에서 보다 큰 확산계수를 갖는 Co의 확산이 함께 첨가되는 Nb에 의해 조절된다는 유사한 실험결과를 보고한 바 있다.^{20,21)} 이러한 격자결함들(도너 불순물과 억셉터 불순물)의 양극성 확산(ambipolar diffusion)으로 인한 적정 분율의 코어-셀 형성뿐만 아니라, MgO에 의한 입자크기의 감소도 코어-셀의 상대적 부피분율에 영향을 미칠 수 있기 때문에 MgO에 의한 입성장 억제가 향상된 유전특성의 원인으로 고려될 수 있다고 본다. 한편, 입자 내 코어-셀 영역사이의 불일치(mismatch)로 인한 내부 응력도 유전상수의 온도특성을 향상시

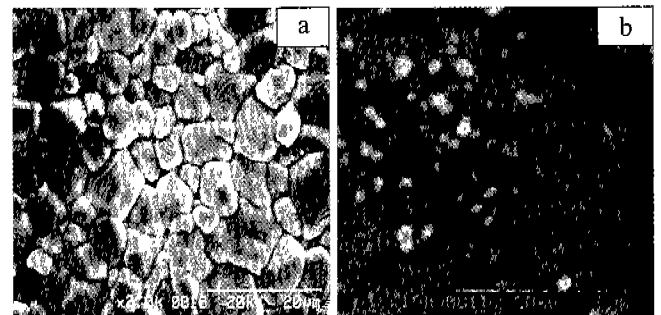


Fig. 6. Microstructure of (a) $(\text{Ba}_{0.99}\text{Er}_{0.01})(\text{Ti}_{0.995}\text{Mg}_{0.005})\text{O}_3$ and (b) $(\text{Ba}_{0.99}\text{Er}_{0.01})(\text{Ti}_{0.98}\text{Mg}_{0.02})\text{O}_3$ sintered in reducing atmosphere.

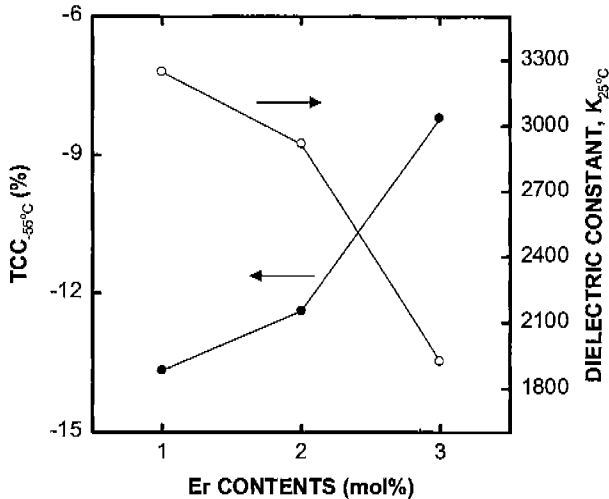


Fig. 7. Temperature coefficient of capacitance value (TCC) at -55°C and dielectric constant at 25°C of (Ba_{1-x}Er_x)(Ti_{0.98}Mg_{0.02})O₃ sintered in reducing atmosphere as a function of Er content.

키는 원인으로 보고되고 있다.²²⁾

Fig. 7에 (Ba_{1-x}Er_x)(Ti_{0.98}Mg_{0.02})O₃ 첨가계에서 Er 첨가량에 따른 상온 유전상수와 -55°C에서의 TCC(25°C를 기준으로 한 유전율의 변화) 값을 나타내었다. Er₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 -55°C에서의 유전율의 온도안정성이 향상되었으나 상온에서의 유전상수는 급격히 감소하였다. Fig. 7에서 관찰된 Er₂O₃ 첨가량에 따른 온도특성(TCC) 결과만을 고려한다면 첨가량 증가에 따른 TCC의 향상을, Kishi 등의 보고를 근거로 하여,⁸⁾ 미세조직 내 코어-셸 구조에 근거하여 셸 영역 내에서 Er 이온이 B 자리를 치환한 결과로 해석할 수 있겠지만, Er이 3.0 mol% 첨가된 시편에서 1.0 mol% 첨가된 시편과 비교하여 약 40% 정도의 유전상수 값의 감소가 나타났기 때문에 Ti 자리 치환에 따른 Er_{Ti}와 V_O의 격자결함이 형성되어 있다고 보기에는 적절치 않은 설명이다. 오히려 A 자리 고용한계를 넘어 첨가되는 Er₂O₃가 TiO₂와 반응하여 pyrochlore형의 Er₂Ti₂O₇ 석출상을 형성하는 것으로 Fig. 7의 결과를 이해할 수 있다. 즉, 석출상에 의해 입자의 성장이 억제된, 작은 입자크기로부터 향상된 TCC 거동을 예상할 수 있으며, 동시에 Er₂Ti₂O₇ 상이 매우 낮은 유전상수 값을 갖기 때문에 상온 유전상수의 감소가 가능하다고 사료된다. 본 연구의 첨가계와 동일한 첨가계가 아니라 직접적인 비교는 어려우나, BaEr_xTiO_{3+1.5x}(BaTiO_{3+x/2}Er₂O₃) 첨가계의 미세조직 관찰을 통하여 Er이 Ba 자리 고용한계를 넘어 첨가될 경우, 입계에 분명한 석출상의 존재를 확인하였으며, 이를 분석하여 pyrochlore Er₂Ti₂O₇ 상임을 알 수 있었다.²³⁾ 뿐만 아니라, relaxor 계열의 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃와 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 첨가계에서 pyrochlore형 석출상의 존재가 재질의 유전상수 값을 저하시킨다는 유사한 실

험결과가 보고된 바 있어,^{24,25)} 석출되는 Er₂Ti₂O₇가 유전특성에 미치는 효과로 해석될 수 있다고 사료된다. 따라서, 신뢰성 있는 X7R형의 세라믹 유전체를 제조하기 위해서는 pyrochlore형 석출상에 의한 물성저하 문제가 반드시 해결되어야 한다.

4. 결 론

1. (Ba_{1-x}Er_x)TiO₃ 첨가계에서 Er의 Ba 자리 고용한계는 1.0 mol% 이하로 추정되며, 그 이상 첨가될 경우 pyrochlore형 Er₂Ti₂O₇ 상이 석출되었다.
2. Er₂O₃와 MgO가 복합첨가될 경우, Er₂O₃ 첨가량에 상관없이 1.0 mol% 이상의 MgO 첨가로 전기적으로 완전히 보상되어 환원성 분위기 소결 후에도 10¹⁰ Ωcm 이상의 높은 절연저항을 나타내었다.
3. (Ba_{0.99}Er_{0.01})(Ti_{1-y}Mg_y)O₃ 첨가계에서 Mg이 2.0 mol% 이상 첨가될 경우 1.0 μm 이하의 작고 균일한 입자크기와 함께 유전율의 온도안정성이 향상되어 X7R 규격을 만족시켰다.
4. (Ba_{1-x}Er_x)(Ti_{0.98}Mg_{0.02})O₃ 첨가계에서 Er의 첨가량이 3.0 mol%로 증가함에 따라 TCC 특성이 향상되었으나 현저한 상온 유전상수 값의 감소가 관찰되었다.

REFERENCES

1. I. Burn, "Ceramic Disk Capacitors with Base-metal Electrodes," *Ceram. Bull.*, **57**(6), 600-604 (1978).
2. H. Saito, H. Chazono, H. Kishi and N. Yamaoka, "X7R Multilayer Ceramic Capacitors with Nickel Electrodes," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 2307-2310 (1991).
3. Y. Sakabe, Y. Hamaji and T. Nishiyama, "New Barium Titanate Based Material For MLCs with Ni Electrode," *Ferroelectrics*, **133**, 133-138 (1992).
4. Y. Okino, H. Shizuno, S. Kusumi and H. Kishi, "Dielectric Properties of Rare-earth-oxide-doped BaTiO₃ Ceramics Fired in Reducing Atmosphere," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5393-5396 (1994).
5. H. Kishi, Y. Okino, M. Honda, Y. Iguchi, M. Imaeda, Y. Takahashi, H. Ohsato and T. Okuda, "The Effect of MgO and Rare-earth Oxide on Formation Behavior of Core-shell Structure in BaTiO₃," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 5954-5957 (1997).
6. Y. Mizuno, Y. Okino, N. Kohzu, H. Chazono and H. Kishi, "Influence of the Microstructure Evolution on Electrical Properties of Multilayer Capacitor with Ni Electrode," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 5227-5231 (1998).
7. H. Kishi, N. Kohzu, J. Sugino, H. Ohsato, Y. Iguchi and T. Okuda, "The Effect of Rare-earth (La, Sm, Dy, Ho and Er) and Mg on the Microstructure in BaTiO₃," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 1043-1046 (1999).
8. H. Kishi, N. Kohzu, Y. Mizuno, Y. Iguchi, J. Sugino, H.

- Ohsato and T. Okuda, "Effect of Occupational Sites of Rare-earth Elements on the Microstructure in BaTiO₃," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5452-5456 (1999).
9. T. Nakamura, H. Sano, T. Konoike and K. Tomono, "BaTiO₃-based Non-reducible Low-loss Dielectric Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5457-5460 (1999).
 10. K. Takada, H. Ichimura and D. M. Smyth, "Equilibrium Conductivity for Er Doped BaTiO₃," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Supplement **26-2**, 42-45 (1987).
 11. T. Nagai, K. Iijima, H. J. Hwang, M. Sando, T. Sekino and K. Nihara, "Effect of MgO Doping on the Phase Transformation of BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(1), 107-112 (2000).
 12. K. Takada, E. Chang and D. M. Smyth, "Rare Earth Additions to BaTiO₃," in *Advances in Ceramics*, Ed. by J. B. Blum, and W. R. Cannon, Vol. 19, pp. 147-152 (1986).
 13. L. A. Xue, Y. Chen and R. J. Brook, "The Influence of Ionic Radii on the Incorporation of Trivalent Dopants into BaTiO₃," *Mat. Sci. Eng.*, **B1**, 193-201 (1988).
 14. J. H. Hwang and Y. H. Han, "Defect Chemistry of Er-doped BaTiO₃," *Solid State Ion.*, **140**(1-2), 181-186 (2001).
 15. F. D. Morrison, D. C. Sinclair, J. M. S. Skakle and A. R. West, "Novel Doping Mechanism for Very-high-permeability Barium Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (7), 1957-1960 (1998).
 16. D. F. K. Hennings, B. Schreinemacher and H. Schreinemacher, "High-permittivity Dielectric Ceramics with High Endurance," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **13**, 81-88 (1994).
 17. A. S. Shaikh and R. W. Vest, "Defect Structure and Dielectric Properties of Nd₂O₃-modified BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(9), 689-694 (1986).
 18. S. Sato, Y. Fujikawa and T. Nomura, "Effect of Rare Earth Doping on Temperature-capacitance Characteristics for ML CCs with Ni Electrode," *Am. Ceram. Bull.*, **79**, 155 (2000).
 19. T. Takeuchi, K. Ado, T. Asai, H. Kageyama, Y. Saito, C. Masquelier and O. Nakamura, "Thickness of Cubic Surface Phase on Barium Titanate Single-crystalline Grains," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(6), 1665-1668 (1994).
 20. H. Chazono and H. Kishi, "Sintering Characteristics in BaTiO₃-Nb₂O₅-Co₃O₄ Ternary System : I, Electrical Properties and Microstructure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(10), 2689-2697 (1999).
 21. H. Chazono and H. Kishi, "Sintering Characteristics in BaTiO₃-Nb₂O₅-Co₃O₄ Ternary System : II, Stability of So-called Core-shell Structure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(1), 101-106 (2000).
 22. T. R. Armstrong and R. C. Buchanan, "Influence of Core-shell Grains on the Internal Stress State and Permittivity Response of Zirconia-modified Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(5), 1268-1273 (1990).
 23. J. H. Hwang and Y. H. Han, "Dielectric Properties of Erbium Doped Barium Titanate," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 676-679 (2001).
 24. J. Chen, A. Gorton, H. M. Chen and M. P. Harmer, "Effect of Powder Purity and Second Phases on the Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(12), C-303-C-305 (1986).
 25. J. R. Belsick, A. Halliyal, U. Kumar and R. E. Newnham, "Phase Relations and Dielectric Properties of Ceramics in the System Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-SrTiO₃-PbTiO₃," *Ceram. Bull.*, **66**, 664-667 (1987).