

Er₂O₃ 첨가가 BaTiO₃계 내환원성 X7R 재료의 유전특성에 미치는 효과

박재성 · 황진현 · 한영호
성균관대학교 재료공학과

Effects of Er₂O₃ Addition on the Dielectric Properties of Non-reducible BaTiO₃-based X7R Dielectrics

J.S. Park, J.H. Hwang and Y.H. Han

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

(2000년 9월 30일 받음, 2000년 11월 27일 최종수정본 받음)

초 록 Ni 전극을 사용하는 BaTiO₃계 내환원성 X7R 조성에서 Er₂O₃ 첨가가 유전특성에 미치는 영향에 대하여 환원성 분위기에서 연구하였다. MnO₂-MgO가 첨가된 내환원조성에서 첨가량이 조절된 Er₂O₃의 복합첨가로 유전율의 온도안정성이 향상되어 X7R 규격을 만족시켰으며 2,900 이상의 상온 유전상수와 1.0% 이하의 유전손실율이 관찰되었다. Er₂O₃가 3.0 mol% 이상으로 과량 첨가되었을 경우 유전체의 온도특성은 향상되었으나 상온 유전상수가 현저히 감소하였다. 다른 첨가조성 (1.5 mol% Er₂O₃, 2.0 mol% MgO) 이 고정될 때 TCC 곡선은 MnO₂ 첨가량이 증가함에 따라 시계방향으로 회전하였으며, 온도안정성을 향상시켰다.

Abstract Effects of Er₂O₃ addition on the dielectric properties of non-reducible BaTiO₃-based X7R dielectrics with Ni electrode have been studied in reducing atmosphere. X7R with moderate temperature-dependence was developed after addition of Er₂O₃ with MnO₂-MgO; room-temperature dielectric constant and dissipation factor were >2900 and <1.0%, respectively. The addition of Er₂O₃ greater than 3.0 mol% improved the temperature dependence of dielectric properties, but a significant decrease of the dielectric constant at room-temperature was observed. The TCC curves rotated clockwise with increasing MnO₂ content at a given additive system, 1.5 mol% Er₂O₃ and 2.0 mol% MgO.

Key words : Er₂O₃, X7R, BaTiO₃, Ni electrode, reducing atmosphere

1. 서 론

BaTiO₃는 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 대표적인 강유전체 물질로서 현재 상용화되고 있는 적층형 세라믹커패시터(multilayer ceramic capacitor, MLCC)의 기본 소재로 이용되고 있다. MLCC는 소형이면서 대용량을 얻을 수 있으며 표면실장이 용이한 장점이 있다. 그 구조는 세라믹 유전체, 내부전극, 그리고 외부전극으로 구성되며, 높은 정전용량을 얻기 위해서 내부의 적층수를 증가시키는 설계가 필요하지만, 이 경우 내부 전극재가 차지하는 비율이 높아지게 된다. 기존의 내부전극으로는 Pd이나 Pd-Ag 등의 값비싼 귀금속을 사용하였지만 높은 비용문제 때문에 최근 Ni과 Cu 등의 저가의 비금속을 이용한 MLCC의 제작이 활발히 진행되고 있다. 비금속을 내부전극으로 사용할 때 가장 큰 문제점은 전극이 고온에서 산화되어 전도성을 잃어 전극기능을 상실하는 점인데, 전극의 산화를 방지하고 소결 후에도 금속상태로 유지시키기 위하여 10⁻¹¹ 기압 이하의 낮은 산소분압에서 소결해야 한다. 그러나 환원성 분위기에서 소결하게 되면 모상인 BaTiO₃가 환원되어 절연저항이 감소하게 된다. 따라서 전극산화 방지를 위한 환원성 분위기소결과 함께 환원에 견디며 높은

절연저항을 갖는 내환원성 조성에 대한 연구가 필요하다.

EIA (Electronic Industries Association)에서는 커패시터에 대한 규격으로서 유전상수와 유전손실율 그리고 25°C를 기준으로 한 정전용량의 온도변화(TCC)를 기준으로 하여 X7R, Y5V, NPO 등으로 분류하고 있다. X7R 커패시터는 55°C와 125°C의 측정온도 범위에서 3,000 정도의 상온 유전상수 값과 1.5% 미만의 유전손실율, 그리고 TCC의 변화가 ±15% 이내로서 온도변화에 안정한 재질로 정의된다. 내환원성 X7R 세라믹 커패시터의 경우, X7R의 온도특성은 희토류 산화물(R₂O₃; R=Er, Ho, Dy, Sm)과 BaTiO₃ 격자 내 Ti 자리를 치환하는 억셉터 산화물(MnO₂, MgO)의 복합첨가 효과로 이해되고 있으나^{1~8)}, 현재까지도 희토류 이온의 역할과 온도특성에 대한 명확한 이해가 어려운 실정이다. 다만, X7R형 온도특성은 희토류이온과 억셉터이온의 양극성 확산(ambipolar diffusion)으로 형성되는 열역학적 준안정 상인 코어-셸 구조(grain core-grain shell)의 결과로 이해되고 있다. 코어 영역은 강유전체 분역으로 구성된 순수한 BaTiO₃ 영역이며, 셸 영역은 첨가제 확산에 의하여 BaTiO₃ 입자 내에 첨가제의 농도구배가 존재하는 영역으로서 농도구배에 따른 조성의 차이로써 큐리온도가 다양한 온도로 존재할 수 있다. X7R 특

성의 정전용량 온도안정성은 서로 다른 큐리온도를 갖는 코어 영역과 셸 영역의 상호보완적인 중첩효과로서 나타나는 것으로 알려져 있다.^{9,10)}

희토류 산화물 중 Er₂O₃는 Er³⁺의 이온 반경이 약 1.0 Å으로서 Ba²⁺ 이온(~1.4 Å)과 Ti⁴⁺ 이온(~0.6 Å) 이온 반경의 중간크기에 해당되기 때문에, BaTiO₃ 격자 내에서 Ba/Ti 비에 따라 Ba 자리 또는 Ti 자리를 치환할 수 있다.^{11~13)} 즉, Er이 첨가된 BaTiO₃의 경우, 과잉 TiO₂(Ba/Ti < 1)의 존재로 Er 이온은 Ba 자리를 치환하여 Er_{Ba}²⁺의 도너 불순물이 되고, 과잉의 BaO(Ba/Ti > 1)로 Ti 자리를 치환하여 Er_{Ti}⁴⁺의 억셉터 불순물로 거동한다. 또한 Ba/Ti=1.000인 화학양론적 BaTiO₃에 Er₂O₃가 첨가될 경우, Takada 등¹²⁾과 Xue 등¹³⁾이 보고한 대로, Ba 자리와 Ti 자리를 동시에 치환하는 자기보상(self-compensation)의 특징적인 거동을 나타낸다. Lewis와 Catlow는 이론적 계산을 통하여, Ba 이온과 Ti 이온의 중간크기에 해당하는 다양한 종류의 +3의 원자를 갖는 이온이 Ba 자리와 Ti 자리를 동시에 치환할 수 있다고 보고하였으나¹⁴⁾, 실제로 자기보상에 의한 혼입반응은 매우 제한적인 경우에만 가능한 것으로 알려져 있다.¹³⁾ Kishi 등⁷⁾에 의하면, 희토류 산화물이 첨가된 내환원성 X7R 조성에서 셸 영역 내 Ba 자리와 Ti 자리를 동시에 치환하는 희토류 이온의 역할로서 X7R 재질의 높은 절연저항과 온도특성을 설명하였으나, 함께 첨가되어 Ti 자리로 용해되는 Mn과 Mg이 BaTiO₃ 격자 내 과잉으로 존재한다면 Er이 Ti 자리를 치환할 가능성은 희박하다. 본 연구에서는 내환원성 X7R 조성으로 BaTiO₃-Er₂O₃-MnO₂-MgO 첨가계를 선택하였으며 MnO₂-MgO가 4.0 mol% 첨가된 억셉터 과잉의 조건에서 Er₂O₃ 첨가량에 따른 유전특성의 변화를 관찰하였다.

2. 실험 방법

Kyoritsu사의 BaTiO₃(BT-HP7, Ba/Ti=0.997)를 출발원료로 사용하였다. 첨가제인 Er₂O₃와 MgO는 Johnson-Matthey사의 순도 99.99%를, MnO₂는 Aldrich사의 순도 99.99% 분말을 사용하였으며 예비분쇄를 통하여 1.0 μm 이하로 입도를 조절하였다. 소결 촉진제로 SiO₂를 0.6 wt% 첨가하였다. 칭량한 분말은 engineering plastic jar에 넣고 유성밀(planetary mill)을 이용하여 200 rpm으로 2시간 동안 습식혼합 및 분쇄를 수행하였다. 건조 후 과립화된 분말을 1.5 ton/cm²의 압력으로 지름 12.7 mm, 높이 1.0 mm의 원판형태로 제작하였으며, 성형체 양면에 Ni전극을 도포한 후 H₂/H₂O계를 이용한 환원성 분위기에서 소결을 수행하였다. 이때 승온속도는 시간당 300°C로 하였고 1330°C에서 2시간동안 환원성 분위기 소결 후 1100°C에서 2시간, N₂ 분위기에서 재산화 열처리하였다. 소결이 끝난 시편을 LCR meter(HP-4284A)를 사용하여 1 kHz, 1 V_{rms}의 조건으로 -55°C와 125°C의 온도범위에서 유전상수와 유전손실율을 측정하였고 절연저항은 picoammeter(Keithley 487)를 이용하여 250 V에서 1분동안 전압을 인가한 후 측정하였다. 소결체의 미세조직은 SEM을 이용

하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 억셉터가 4.0 mol% 첨가된 내환원성 조성에서 Er₂O₃ 복합첨가에 따른 정전용량(25°C 기준)의 온도안정성(TCC)을 나타내었다. 억셉터 첨가제는 MnO₂와 MgO이며 각각 2.0 mol% 첨가하였다. 환원성 분위기 소결이기 때문에 소결 후에도 높은 절연저항의 내환원특성을 갖기 위해 억셉터 과잉인 계를 선택하였다. 따라서 B 자리 과잉인 계에서 Er₂O₃은 BaTiO₃ 격자 내 Ba 자리를 치환하는 도너 불순물임을 예상할 수 있으며 도너 불순물과 억셉터 불순물과의 상호작용으로 인한 코어-셸 구조의 관점에서 정전용량의 온도안정성이 설명될 수 있다. 본 실험에서 선택한 BaTiO₃-Er₂O₃-MnO₂-MgO 첨가계의 경우, Er 첨가량 1.0 mol%에서는, 음의온도영역에서 20% 이하로 X7R 규격을 벗어나고 있으나, 그 이상 첨가되어 4.0 mol% 첨가까지도 -55°C와 125°C의 측정온도 전구간에서 ±13% 이내로 안정적인 온도의존성을 나타내었다. BaTiO₃-Ho₂O₃-MgO 첨가계를 보고한 Saito 등¹⁾은 첨가물의 확산에 의한 코어-셸 구조를 근거로 하여, Ho₂O₃의 첨가량이 증가함에

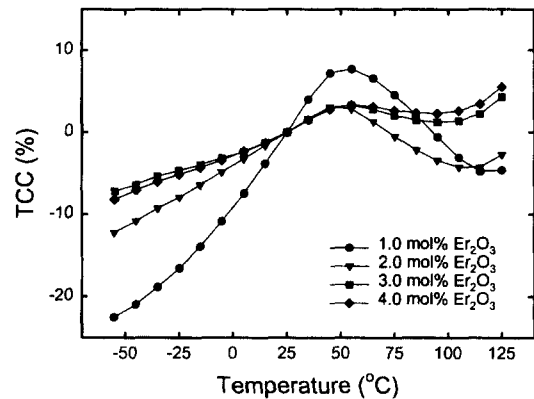


Fig. 1. Effect of Er₂O₃ content on the temperature coefficient of capacitance(TCC) value of BaTiO₃-2.0 mol%MnO₂-2.0 mol%MgO. (1330°C sintering)

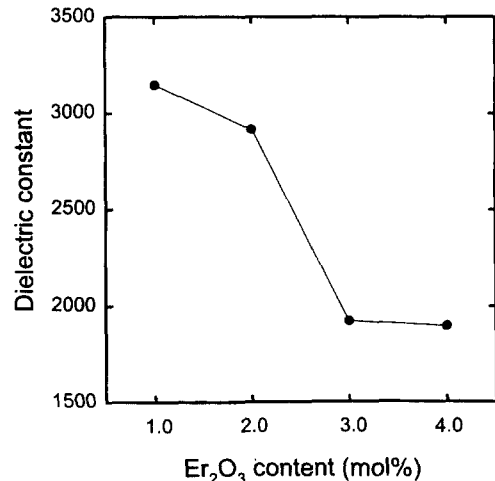


Fig. 2. Effect of Er₂O₃ content on the room-temperature dielectric constant of BaTiO₃-2.0 mol%MnO₂-2.0 mol%MgO.

따라 TCC 특성이 향상된다는 유사한 실험결과를 발표하였다. 또한 Sakabe 등²⁾은 BaTiO₃-Dy₂O₃-Co₃O₄ 첨가계에서 관찰되는 안정한 X7R 온도특성은 도너 불순물과 억셉터 불순물의 특정 첨가비에서 미세조직상의 코어-셸이 적정 분율 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.

Er₂O₃ 첨가량에 따른 상온 유전상수 값을 나타낸 그림 2를 보면, X7R 규격의 온도특성을 만족시킨 Er이 3.0 mol%와 4.0 mol% 첨가된 시편에서 현저히 낮은 상온 유전상수 값이 관찰되었다. 따라서 희토류 이온이 BaTiO₃ 격자 내 A 자리 또는 B 자리에 고용됨으로 인한 적정 분율의 코어-셸의 형성으로 앞서 그림 1의 Er₂O₃가 3.0 mol% 이상 첨가된 시편에서 관찰된 향상된 정전용량의 온도안정성을 설명하기는 어렵다고 생각되며, 오히려 Er의 A 자리에 대한 낮은 고용한계(<1.0 mol%)¹²⁾를 고려해 볼 때, A 자리 고용한계를 넘는 Er₂O₃가 B 자리를 치환하지 못하고 TiO₂와 반응하여 낮은 유전상수 값을 갖는 Er₂Ti₂O₇의 pyrochlore 상을 형성한 것으로 해석될 수 있다. 다시 말해, 3.0 mol% 이상의 Er 첨가에서 관찰되는 TCC 향상효과를 Er₂O₃ 첨가량 증가에 따른 첨가제와 모상과의 반응면적이 증가하여 나타난 결과로 볼 수도 있으나, Er의 Ba 자리 고용한계를 고려하여, 석출되는 Er₂Ti₂O₇의 효과로 이해하는 것이 타당하다. Er₂O₃가 4.0 mol% 첨가된 시편을 XRD로 분석한 그림 3의 실험결과로부터, pyrochlore형 Er₂Ti₂O₇ 석출상의 존재를 확인하였다. pyrochlore 석출상에 의한 유전상수의 감소효과는 relaxor 재료에서도 관찰되는데, Chen 등¹⁵⁾은 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN) 조성에서 매우 낮은 유전상수(150~20)를 갖는 pyrochlore형 석출상의 존재가 PMN 시편의 유전상수 값을 저하시키는 원인이 될 수 있다고 보고하였고, Belsick 등¹⁶⁾은 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PZN) 첨가계에서 pyrochlore형 석출상의 존재가 재료의 유전특성을 저하시킨다는 유사한 실험결과를 보

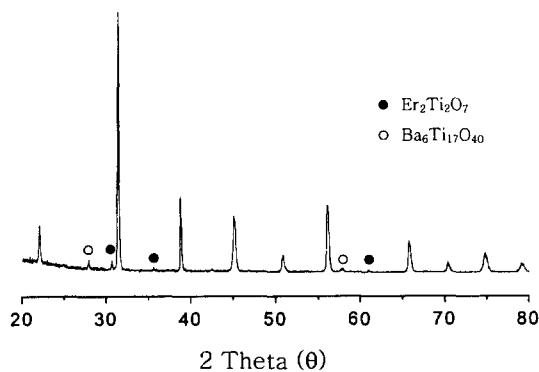


Fig. 3. X-ray diffractogram of BaTiO₃-2.0 mol%MnO₂-2.0 mol%MgO with 4.0 mol% Er₂O₃. The extra reflections indicated by solid circles and open circles are due to Er₂Ti₂O₇ and Ba₆Ti₁₇O₄₀, respectively.

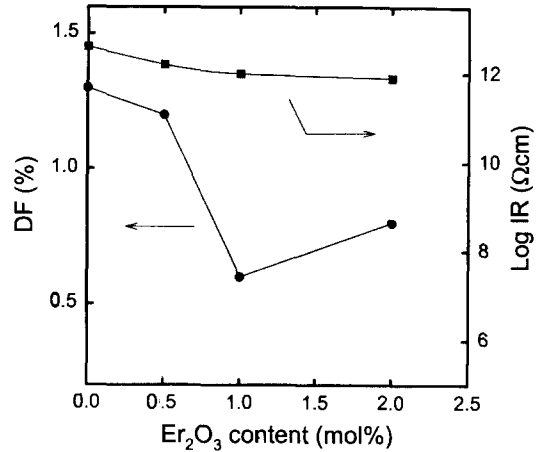


Fig. 4. Effect of Er₂O₃ content on the dissipation factor and insulating resistivity of BaTiO₃-2.0 mol%MnO₂-2.0 mol%MgO.

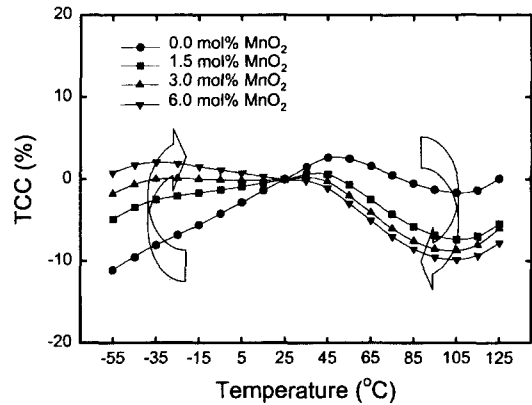


Fig. 5. Effect of MnO₂ content on the temperature coefficient of capacitance(TCC) value of BaTiO₃-1.5 mol%Er₂O₃-2.0 mol%MgO. (1330°C sintering)

고한 바 있다.

그림 4에 Er의 첨가량이 2.0 mol% 이내로 조절된 첨가계에서 Er₂O₃ 첨가량에 따른 유전손실율과 절연저항값의 변화를 나타내었다. 유전손실율 값의 전반적인 경향성은 Er₂O₃ 첨가로 감소하고 있으며, Er₂O₃ 1.0 mol% 첨가까지는 0.6% 정도로 낮아지나 2.0 mol% 이상의 첨가로 다소 증가하고 있다. 또한 절연저항의 경우 Er₂O₃ 첨가량에 상관없이 10¹² Ωcm 이상의 높은 값을 나타내었다. 이러한 현상은 MnO₂와 MgO에 의한 억셉터 과잉의 조성에서 Ba 자리를 치환하는 Er 도너 불순물이 Ti 자리를 치환하는 Mn과 Mg의 억셉터 불순물에 의해 전기적으로 완전히 보상됨을 의미한다.

MnO₂가 유전율의 온도안정성에 미치는 효과를 알아보기 위하여 1.5 mol% Er₂O₃와 2.0 mol% MgO가 첨가된 조성에서 MnO₂ 첨가량에 따른 TCC(Temperature Coefficient of Capacitance) 변화를 관찰하였으며, 이를 그림 5에 나타내었다. 선택조성 모두 X7R 규격 내에서의 변화이기는 하지만, 첨가량 6.0 mol%까지도 TCC 곡선은 시계방향(clockwise)으로 이동하는 특징적인 경향이 관찰되었다.

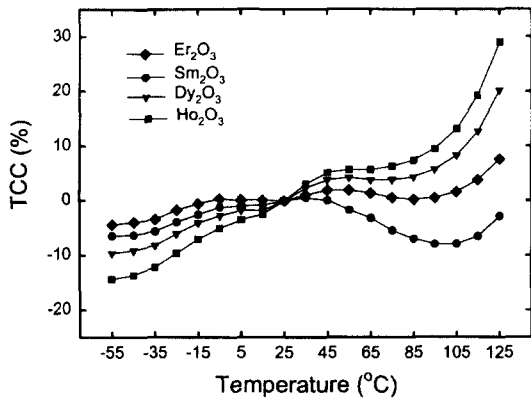


Fig. 6. Effect of various rare-earth oxides (2.0 mol%) on the temperature coefficient of capacitance(TCC) value of BaTiO₃-2.0 mol%MnO₂-2.0 mol%MgO. (1300°C sintering)

일반적인 BaTiO₃ 계 X7R 조성에서 도너 불순물과 억셉터 불순물의 복합첨가로 관찰되는 음의 온도영역에서의 TCC 향상효과는, 도너 이온과 억셉터 이온의 상호확산효과 즉, 적정 분율의 코어-셸 형성이라는 관점에서 설명될 수 있다.^{10, 17)} 그러나, Mn의 Ti 자리에 대한 제한적인 고용한계를 고려해 볼 때¹⁸⁾, MnO₂ 첨가량 증가로 관찰되는 TCC 거동에 대한 정확한 이유는 알 수 없지만, Mn의 고용에 의한 코어-셸의 형성으로 해석하기는 어렵다고 판단된다.

그림 6에 1300°C에서 소결한 내환원성 X7R 특성을 나타내는 Er₂O₃ 2.0 mol% 첨가된 조성과 다른 희토류 산화물 Ho₂O₃, Dy₂O₃, Sm₂O₃를 2.0 mol% 첨가한 조성의 정전용량의 온도안정성을 나타내었다. 내환원성 X7R 조성으로 보고된 BaTiO₃-Ho₂O₃-MgO⁵⁾ 그리고 BaTiO₃-Dy₂O₃-Co₃O₄ 첨가제²⁾의 경우와 선택된 조성이 다르기 때문에 직접적인 비교는 어려우나, 그림 5에서 보듯이, Ho₂O₃ 첨가계의 경우 TCC변화가 -55°C의 음의온도 영역에선 -15%로 다른 3종류의 희토류 원소보다 낮았으며, 125°C의 고온영역에서는 Dy₂O₃와 함께 X7R 규격을 벗어나고 있다. 반면에 Er₂O₃와 Sm₂O₃가 첨가된 경우, 측정온도 전반에 걸쳐 안정한 유전율의 온도안정성을 보여주고 있다. TCC 특성을 언급하기에 앞서, 각각의 희토류 산화물에 대한 BaTiO₃ 격자 내 고용한계와 혼입반응식을 고려한 유전특성 및 미세조직에 대한 체계적인 접근이 선행되어야 하지만, 선택된 첨가계에서는 Er₂O₃ 희토류 산화물의 첨가로 가장 안정한 유전율의 온도안정성을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

1) MnO₂와 MgO가 2.0 mol%씩 첨가된 조성에서 Er₂O₃의 첨가량 증가로 정전용량의 온도안정성이 향상되어 X7R 규격을 만족시켰다. 그러나 3.0 mol% 이상의 Er₂O₃가 첨가된 조성에서 현저한 상온유전상수 값의 감소가 관찰되었다.

2) Er₂O₃의 첨가량이 2.0 mol% 이내로 조절된 조성에서 1.0% 미만의 유전손실을 그리고 2,900 이상의 상온 유전상수 값을 가졌으며, 환원성분위기에서 소결하여도 절연

저항은 10¹² Ωcm 이상으로 관찰되었다.

3) 선택된 첨가계에서 MnO₂의 첨가량이 증가함에 따라 시계방향(clockwise)으로 이동하는 TCC 특성이 관찰되었다.

4) MnO₂와 MgO가 과량 첨가된 억셉터 과잉인 계에서 첨가량이 조절된 Er₂O₃의 복합첨가로 내환원 특성의 X7R 규격을 만족시키는 재료를 구현할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. H. Saito, H. Chazono, H. Kishi and N.Yamaoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (9B), 2307 (1991).
2. Y. Sakabe, Y. Hamaji and T. Nishiyama, *Ferroelectrics*, **133**, 133 (1992).
3. Y. Okino, H. Shizuno, S. Kusumi, and H. Kishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5393 (1994).
4. H. Kishi, Y. Okino, M. Honda, Y. Iguchi, M. Imaeda, Y. Takahashi, H. Ohsato, and T. Okuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 5954 (1997).
5. Y. Mizuno, Y. Okino, N. Kohzu, H. Chazono, and H. Kishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 5227 (1998).
6. H. Kishi, N. Kohzu, J. Sugino, H. Ohsato, Y. Iguchi, and T. Okuda, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 1043 (1999).
7. H. Kishi, N. Kohzu, Y. Mizuno, Y. Iguchi, J. Sugino, H. Ohsato, and T. Okuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5452 (1999).
8. T. Nakamura, H. Sano, T. Konoike, and K. Tomono, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5457 (1999).
9. B.S. Rawal, M.Kahn, and W.R. Buessem, *Advances in Ceramics*, Vol. 1, pp. 172-188, edited by L.M. Levinson, the American Ceramic Society, USA, (1981).
10. D.F.K. Hennings and B.S. Schreinemacher, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **14**, 463 (1994).
11. K. Takada, E. Chang, and D. M. Smyth, *Advances in Ceramics*, Vol. 19, pp. 147-152, edited by I. B. Blum, and W. R. Cannon, the American Ceramic Society, USA, (1987).
12. K. Takada, H. Ichimura, and D.M. Smyth, *Jpn. J. Appl. Phys., Supplement* **26-2**, 42 (1987).
13. L.A. Xue, Y. Chen and R.J. Brook, *Mater. Sci. Eng.*, **B1**, 193 (1988).
14. G.V. Lewis and C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem. Solids*, **47** (1), 89 (1986).
15. J. Chen, A. Gorton, H. M. Chan, and M. P. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(12), c-303 (1986).
16. J.R. Belsick, A. Halliyal, U. Kumar, and R.E. Newnham, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 664 (1987).
17. I. Burn., *Electro. Sci. Tech.*, **2**, 241 (1976).
18. S. Osawa, A. Furuzawa, and N. Fujikawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (5), 1191 (1993).