

첨가물의 형태가 MLCC X7R 조성의 유전 특성 및 미세구조에 미치는 영향

문 환[†] · 김민기 · 전현표 · 안재평* · 윤종락 · 정태석

삼화콘덴서 공업주식회사 부설연구소

*한국과학기술연구원 나노재료연구센터

(2003년 3월 5일 접수; 2003년 6월 13일 승인)

Effects of Additives on Dielectric Properties and Microstructure of MLCC X7R Composition

Hwan Moon,[†] Min-Kee Kim, Hyun-Pyo Jeon, Jae-Pyoung Ahn,* Jung-Rag Yoon, and Tae-Serk Chung

R & D Center, Samwha Capacitor Co., Yongin 449-884, Korea

*Nano-Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received March 5, 2003; Accepted June 13, 2003)

초 록

첨가물의 형태가 X7R용 MLCC 유전 원료의 전기적 특성 및 미세구조에 미치는 영향을 평가하였다. Glass frit 및 산화물 형태로 제조된 첨가물을 분말 공정 조건을 달리하여 동일한 주조성에 첨가하였다. 미세구조 및 유전특성을 측정하고, glass 층에 dopant의 농도 구배가 존재하는 조성이 유전 특성이 가장 우수하였다. 최적 조성을 MLCC로 제작하여 유전 특성을 측정하였으며, X7R 제반 조건을 만족하였다.

ABSTRACT

Effects of additives on electrical properties and microstructure of MLCC X7R dielectrics have been investigated. The additives of glass frit or oxide form were added in the same main composition by the different powder processing conditions. As a result of the dielectric property and microstructure analysis, the composition having the glass layer with dopant concentration gradient showed the excellent dielectric properties. The MLCCs were fabricated with the excellent composition and all dielectric properties satisfied the X7R requirements.

Key words : X7R, MLCC, Glass frit, Dielectric characteristic, Core shell

1. 서 론

BaTiO₃는 perovskite 구조를 갖는 대표적인 세라믹 유전체로 수동 부품의 캐패시터 재료로 널리 쓰이고 있다.¹⁾ 이러한 BaTiO₃는 온도에 따라 세가지의 급격한 상전이를 보이게 되며 이런 문제로 상전이를 조절하여 캐패시터에 요구되는 특성을 구현하기 위해 여러 dopant를 첨가하는 연구들이 진행되어오고 있다.²⁻¹⁰⁾ 이와 더불어 내부전극으로 고가의 Pd계에서 값싼 Ni계로 전환되는 추세에 있으며, 이로 인해 Ni 전극에 적합한 유전체 조성에 대한 연구가 매우 시급하다. 비금속인 Ni을 대기중에 소성을 시키게 되면 Ni은 산화가 쉽게 일어나기 때문에 환원분위기에서 소성을 시켜야 한다.²⁾ 따라서 Ni 전극과 유전체를 동시에 소성하기 위해서는 내환원성이 우수한 유전체가

요구된다. 내환원성이 약한 유전체 조성은 낮은 절연저항 (Insulation Resistance) 특성을 나타내며, aging 특성에서도 매우 불안정하게 된다.³⁾ 일반적으로 X7R(-55~+125°C, ΔC±15% 이내) 특성의 절연저항 수준은 다른 온도특성 (Temperature Capacitance Change)을 갖는 Y5V(-82~+22°C, ΔC -20~+80% 이내)나 C0G(-55~125°C ΔC/ΔT±30 ppm/°C 이내) 등에 비해 낮기 때문에 내환원성의 문제를 해결하고자 하는 노력이 현재까지 많은 연구자들에 의해 진행되었다.³⁻⁸⁾ X7R의 내환원성 및 온도특성은 다수의 연구를 통해 core-shell 구조로 인한 특성 향상으로 설명하고 있다.⁴⁻⁸⁾ Core는 순수한 BaTiO₃로 구성된 입자 내부부의 의미하며, shell은 dopant 등의 물질이 doping되어 있는 BaTiO₃ 입자 표면층을 의미한다. 이중 shell은 dopant의 확산으로 인해 생성되는 것으로 이의 역할로 X7R의 온도 특성 및 신뢰성, 내환원성 등 많은 특성들이 크게 영향을 받는다. 따라서 shell을 형성시키는 dopant 종류 및 제조 공정에 따라 유전체의 물성에 영향을 줄 수 있다. 하지만 최근까지의 연구 방향을 살펴볼 때 dopant의 종류 및 양

[†]Corresponding author : Hwan Moon
E-mail : pbmoon@samwha.com
Tel : +82-31-330-5964 Fax : +82-31-332-7661

에 대한 연구는 활발하게 진행되어 왔으나²⁻¹⁰⁾ 첨가물 제조공정과 첨가물의 상태와 결정 구조 등에 따른 유전 특성 및 소결체의 미세구조 변화에 관한 고찰이 부족했던 것이 사실이다.

Liqin¹³⁾ 등은 불밀링 조건이 Ba_{1-x}Sr_xTiO₃의 안정적인 상 전이에 미치는 영향을 연구하였다. 이 연구를 통해 충분한 불밀링을 실시해야만 전기적 특성 및 온도 특성이 안정적인 분말을 제조할 수 있음을 검증하였다. Y. Mizuno¹⁴⁾ 역시 불밀링 조건이 BaTiO₃의 core-shell 구조에 미치는 영향과 미세구조를 연구한 바 있다. T. H. Lee¹⁵⁾와 J. H. Lee¹⁶⁾ 등은 하소 분체의 입도조절과 하소 조건에 따른 BaTiO₃의 비정상 입성장 거동에 대해 연구하였으며 하소 온도 및 시간에 따라 BaTiO₃의 입도가 달라지고 그로 인해 입성장이 달라짐을 확인하였다. H. Konaka⁶⁾ 등은 glass frit를 먼저 제조하고 주성분에 dopant를 첨가해서 신뢰성이 우수한 X7R 조성을 얻은바 있다. 하지만 glass frit의 역할에 대한 명확한 설명이 부족하였다.

본 연구에서는 동일 조성의 첨가물을 glass frit와 산화물 형태로 제조하여 주조성에 첨가할 경우 소결체의 유전 특성, 미세구조의 변화에 대해 연구하였다. 더불어 분말의 하소 및 열처리의 조건에 따른 유전특성 변화를 살펴해보았다. 특히 본 연구에서는 X7R의 가장 중요한 특성인 온도특성과 절연저항 등 MLCC (Multi-Layer Ceramic Capacitor) 제반 특성을 만족하는 조성을 개발하고자 하였다.

2. 실험방법

X7R 유전 분말을 제조하기 위해 2가지 과정을 거쳤다. 첫번째로 첨가물과 주조성물을 각각의 공정을 거쳐 제조

하였고 마지막으로 두 조성물을 혼합하여 최종 조성물을 완성하였다.

먼저 Table 1에 표기된 첨가물인 AB glass와 A glass 등 glass frit를 제조하기 위해 첨가물 조성 원료를 불밀링을 실시하였다. 이어서 1350°C에서 용융하고 quenching하여 glass frit를 제조하였다. Glass frit의 분쇄를 위해 고밀도 알루미늄 불을 사용하여 불밀링을 하였고 입경의 크기는 평균입경이 0.7 μm 정도가 되도록 밀링 조건을 설정하였다. 또한 AB solid와 같이 산화물 형태의 첨가물을 제조할 시 첨가물 조성 원료를 glass frit 제조 공정과 같은 방법으로 혼합하였다. 이후 1100°C에서 하소를 한 분말과 하지 않은 분말을 분리하여 불밀링을 실시하였고, glass frit의 입경과 동일한 분말을 제조하였다. 첨가물 A glass+B solid 제조는 A glass를 먼저 만들고 B solid 조성물을 A glass에 혼합하여 AB solid와 같은 방법으로 제조하였다.

주조성물 제조를 위해 Table 1에 표기된 주조성물 원료를 습식 불밀링을 실시하였다. 주조성물 원료인 BaTiO₃는 수열합성법으로 제조된 일본 SAKAI社의 BT-04를 사용하였다. 불밀링 후 분말의 상 안정성을 위해 1100°C에서 하소를 하였으며, 이후 앞에서 제조된 첨가물과 주조성물을 불밀링으로 혼합하여 최종 분말을 완성하였다. 최종 분말은 본 연구에서 사용한 glass frit가 점성 유동을 할 수 있는 온도인 800°C에서 2시간 열처리를 실시한 분말과 실시하지 않은 분말로 분리되어 이후 공정이 진행되었다. 이에 따른 전체적인 조성과 기본적인 공정 차이는 Table 1에 명기하였다.

첨가물과 최종 분말의 상은 XRD(XRD D/max-C, Rigaku, Japan)로 확인하였으며 각 분말별로 입도분포(LA-910,

Table 1. Composition of Final Powder and Treatments Condition of Powder

Main Composition : BaTiO₃+a BaO+b CaO+c MgO+d Y₂O₃ (0≤a≤0.002, 0≤b≤0.02, 0≤c≤0.03, 0≤d≤0.01)

| ID | | Definition | | | | |
|--------------|------------------|---|-------------------------|----------------------------|----------------------|--|
| Additives | AB glass | A : glass frit B : glass frit | | A+B melting | | |
| | A glass+B solid | A : glass frit B : oxide powder | | A melting | | |
| | AB solid | A : oxide powder B : oxide powder | | No melting | | |
| ID | Main composition | Additives | Treatments of additives | Treatments of final powder | | |
| Final powder | SHIX-1 | BaTiO ₃ +a BaO+b CaO+c MgO+d Y ₂ O ₃ | AB glass | - | 800°C Heat treatment | |
| | SHIX-2 | | | - | - | |
| | SHIX-3 | BaTiO ₃ +a BaO+b CaO+c MgO+d Y ₂ O ₃ | A glass+B solid | - | 800°C Heat treatment | |
| | SHIX-4 | | | - | - | |
| | SHIX-5 | | | - | 800°C Heat treatment | |
| | SHIX-6 | AB solid | AB solid | - | - | |
| | SHIX-7 | | | 1100°C Calcination | 800°C Heat treatment | |

Horiba, Japan), 비표면적(TriStar 3000, Micromeritics, USA)을 측정하였다.

각 조성은 disk 형태로 성형하기 위해 PVA를 소량 첨가하여 일축가압성형 하였다. 소결은 1340°C에서 2시간 유지를 하였으며, 이때 소결 분위기는 H₂ 0.5%/N₂ 99.5% 혼합가스를 사용하여 분압 조절을 하였다. 전극 도포를 한 뒤 정전용량(HP4278A, HP, USA), 유전손실(HP4278A, HP, USA), 절연저항(HP4339B, HP, USA) 온도 특성(4220A, S&A Inc., USA) 등의 물성을 측정하였다. 또한 내부의 미세구조 확인을 위해 SEM(PSEM-75, RJ Lee Instrument, USA)으로 표면 및 파단면을 관찰하였으며 TEM-EDS(CM30, Phillips, Holland)를 이용해 조성에 따른 내부 구조의 변화를 관찰하였다. 소성 시편의 상 확인을 위해 분말과 마찬가지로 XRD 측정을 하였다.

유전특성이 우수한 조성은 MLCC로 제조하여 disk와 같이 유전 특성 및 미세구조를 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 분말의 특성 평가

동일한 조성의 첨가물이 제조공정에 따라 상이 변하는 지를 확인하기 위해 XRD 분석을 실시하였다. Fig. 1은 본 연구에서 제조한 첨가물의 XRD 측정 결과이다. 첨가물 제조 공정에 따라 유리질, 산화물 복합상 등 다른 형태를 가지게 되는 것을 관찰할 수가 있었으며 같은 산화물 첨가물도 하소 유/무에 따라 상이 변화되는 것을 관찰할 수가 있었다. 1350°C로 용융한 glass인 A glass, AB glass와 소량 산화물이 들어간 A glass+B solid는 비정질 상태로 관찰되었으며, 용융을 하지 않은 AB solid 첨가물은 하소

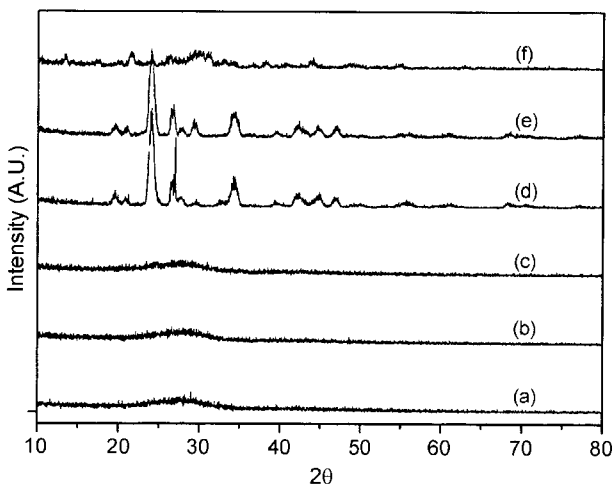


Fig. 1. XRD patterns of additives. (a) A glass, (b) AB glass, (c) A glass + B solid, (d) Asolid (before calcinations), (e) AB solid (before calcination), and (f) AB solid (after calcination).

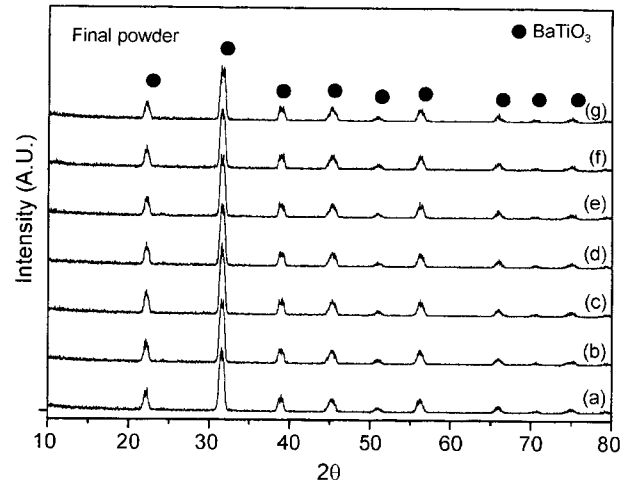


Fig. 2. XRD patterns of final powder; (a) SHIX-1, (b) SHIX-2, (c) SHIX-3, (d) SHIX-4, (e) SHIX-5, (f) SHIX-6, and (g) SHIX-7.

Table 2. Particle Size Distribution and Surface Area (BET) of the Final Powder

| ID | PSD (μm) | | | BET (m ² /g) |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------|
| | D ₁₀ | D ₅₀ | D ₉₀ | |
| SHIX-1 | 0.498 | 0.753 | 1.385 | 2.1164 |
| SHIX-2 | 0.409 | 0.677 | 1.148 | 5.2462 |
| SHIX-3 | 0.463 | 0.772 | 1.320 | 2.5871 |
| SHIX-4 | 0.414 | 0.680 | 1.162 | 5.9657 |
| SHIX-5 | 0.347 | 0.566 | 0.994 | 3.4843 |
| SHIX-6 | 0.418 | 0.563 | 0.975 | 4.0949 |
| SHIX-7 | 0.413 | 0.699 | 1.015 | 3.5687 |

후 많은 종류의 산화물이 혼재하는 것으로 나타났다.

이러한 첨가물이 최종 분말의 상과 물리적 특성에 미치는 영향을 확인하고자 최종분말의 XRD와 입도 분포, 비표면적을 측정하였다. Fig. 2는 최종 분말의 XRD 결과이다. 각 최종분말의 XRD peak는 BaTiO₃가 주상으로 확인이 되었으며 첨가물에 따른 결정 구조의 차이가 없었다. 그러나 Table 2에서 볼 수 있듯이 분말의 입도 분포와 비표면적은 첨가물에 따라 상이한 결과를 나타내었다. 입도 분포에서 D₁₀, D₅₀, D₉₀은 각각 부피를 기준으로 입도를 측정할 때, 분말의 부피비가 10, 50, 90%인 경우의 입도를 나타낸다. 최종 분말을 800°C 열처리한 SHIX-1, 3가 열처리하지 않은 SHIX-2, 4 보다 입경이 더 크고 비표면적이 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 산화물 첨가제를 사용한 SHIX-5, 6, 7은 하소 및 열처리 조건에 따른 변화는 작았다. 이는 열처리로 인해 glass frit가 점성 유동이 진행되고 주 분말의 표면에 균일하게 코팅되거나 결합이 되어 전체적인 분말의 입경을 커지게 하고 비표면적을 작아지게 하는 것으로 생각된다. 하지만

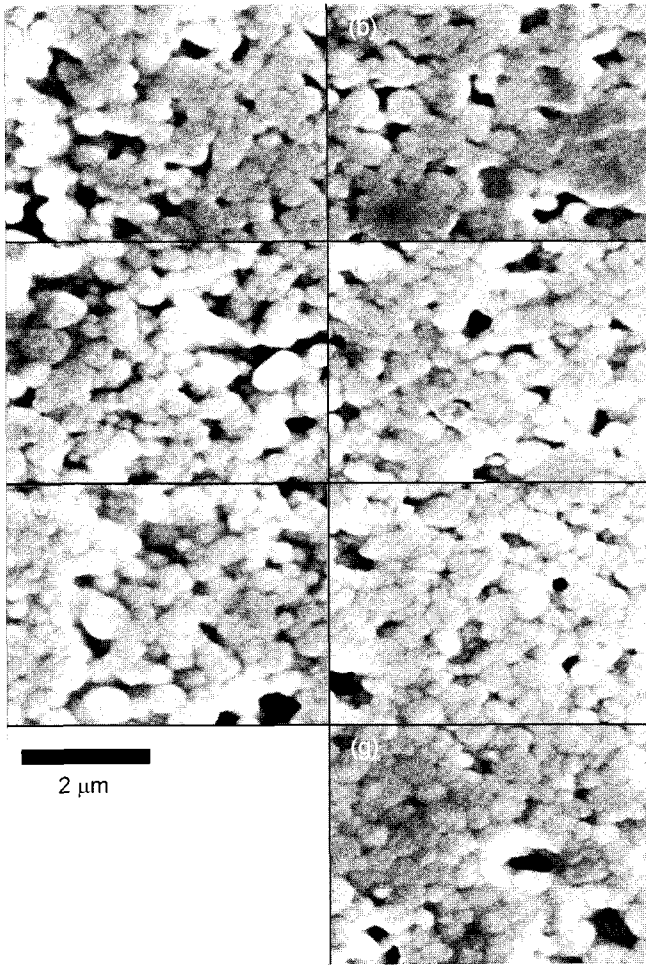


Fig. 3. SEM photographs of polished surface; (a) SHIX-1, (b) SHIX-2, (c) SHIX-3, (d) SHIX-4, (e) SHIX-5, (f) SHIX-6, and (g) SHIX-7.

산화물 첨가제는 800°C에서는 점성 유동을 할 수가 없으므로 공정 조건에 따른 변화가 없었던 것으로 판단된다.

3.2. 소결체의 유전 특성 및 미세구조 평가

Fig. 3은 소결 후 시편의 미세구조를 SEM으로 관찰한 결과이다. 소성된 시편을 SiC paper 및 나노 알루미늄 paste로 polishing하고 1000°C에서 thermal etching을 실시하여 SEM으로 관찰하였다. SEM 사진에서 입경과 기공율은 조성에 따른 유의차가 없었으며 동일한 수준으로 관찰되었다.

첨가물에 형태 및 분말 공정에 따른 각 조성의 유전 특성을 확인하기 위해 Table 3에 정전 용량, 유전 손실, 유전율을 표기하였다. 조성에 따라 유전율의 변화가 관찰되었으며, 특히 SHIX-1, SHIX-2 등 AB glass가 첨가된 조성의 유전율이 다른 조성(SHIX-3~7) 보다 낮은 값을 가졌다. 일반적으로 유전율은 동일 조성에서 입경이나 입경 주위의 미세조직에 따라 변화되는 경향이 있는데, 본 연구에서는 입경의 차이가 없었으므로 유전율 차이의 주된

Table 3. Electrical Properties of the Disk Samples

| Sample ID | Capacitance (nF) | Dissipation factor (%) | Dielectric constant |
|-----------|------------------|------------------------|---------------------|
| SHIX-1 | 2.41 | 0.77 | 2650 |
| SHIX-2 | 2.48 | 0.76 | 2750 |
| SHIX-3 | 2.58 | 0.70 | 3050 |
| SHIX-4 | 2.48 | 0.68 | 2950 |
| SHIX-5 | 2.70 | 0.74 | 3050 |
| SHIX-6 | 2.91 | 0.66 | 3100 |
| SHIX-7 | 2.69 | 0.76 | 3000 |

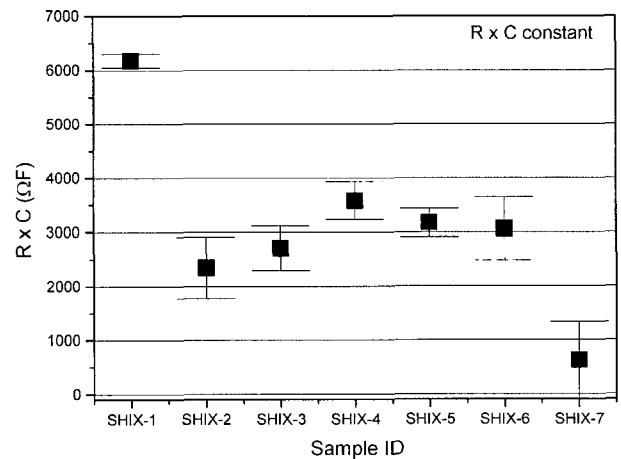


Fig. 4. RC constant (Insulation Resistance properties) of the disk samples.

원인은 첨가물에 따라 입자 주위의 미세조직 변화에 의한 것으로 생각된다. 유전 손실은 조성에 따라 큰 변화는 없었으며 최종 분말 열처리 유/무에 따른 정전 용량, 유전 손실, 유전율의 유의차는 없는 것으로 판단된다.

하지만 Fig. 4의 RC 상수(절연저항×용량[ΩF])는 다른 유전 특성과 달리 첨가물의 형태 뿐만 아니라 최종 분말의 열처리 유/무 및 AB solid 첨가물의 하소 유/무에 따라 크게 변화하는 것을 알 수 있었다. 최종 분말을 열처리한 SHIX-1은 열처리를 진행하지 않은 SHIX-2 보다 3 배 높은 RC 상수 값을 가졌고, 첨가물을 하소한 SHIX-7은 하소하지 않은 SHIX-5, 6과 비교하였을 때 RC 상수가 낮았다. 앞 절에서 확인한 열처리 유/무에 따른 최종 분말의 입도와 비표면적 결과를 살펴보았을 때 800°C 열처리를 통해 최종 분말은 glass frit의 균일한 coating이 가능 할 것으로 판단하였다. 이러한 균일한 glass coating이 절연저항 특성 향상에 영향을 준 것으로 보이며 glass frit 첨가물이 아닌 SHIX-5, 6, 7은 유리질의 코팅이 불가능하기 때문에 RC 상수가 낮은 것으로 판단된다.

또한 같은 이유로 Fig. 5에서와 같이 온도 특성 거동이 조성과 최종 열처리 및 하소 등의 유무에 따라 다른 결과를 얻을 수 있었다. 특히 glass frit로 첨가된 SHIX-1~4

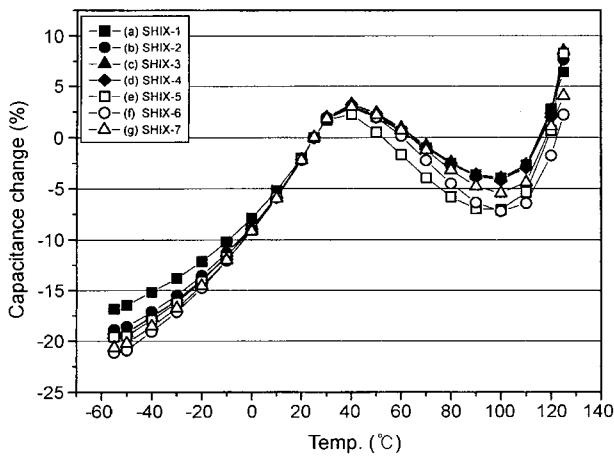


Fig. 5. Temperature capacitance change curves of the disk samples; (a) SHIX-1, (b) SHIX-2, (c) SHIX-3, (d) SHIX-4, (e) SHIX-5, (f) SHIX-6, and (g) SHIX-7.

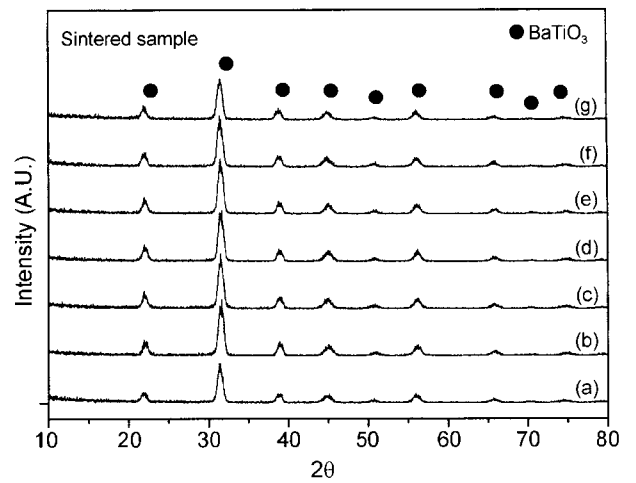
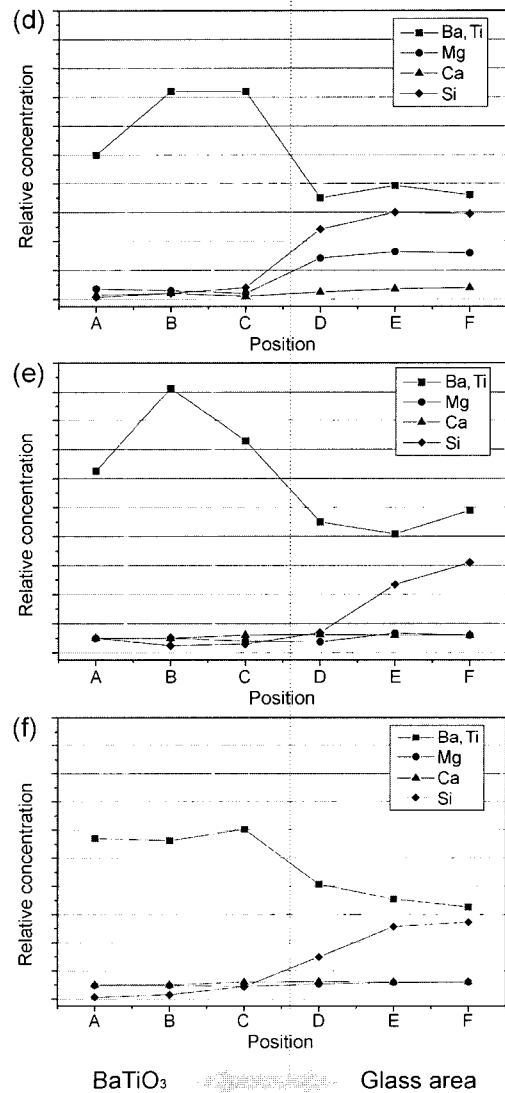
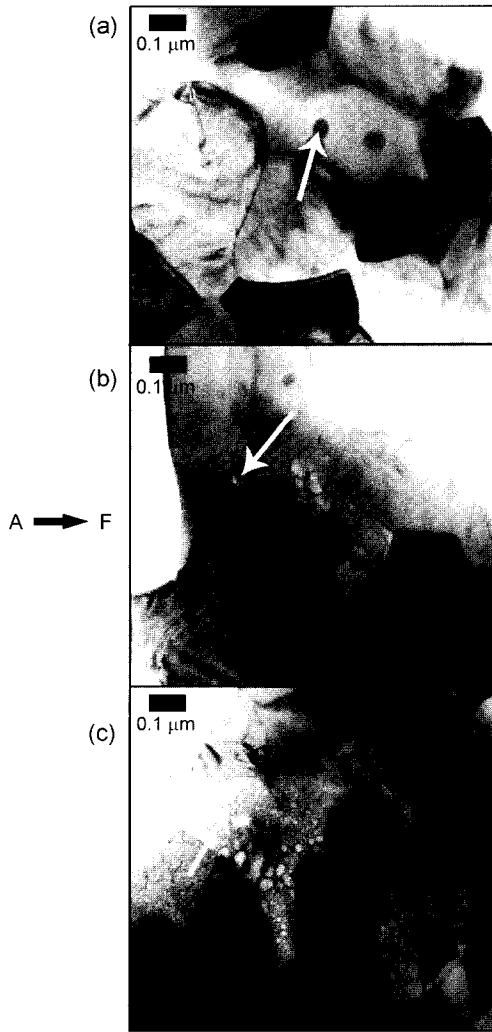


Fig. 6. XRD patterns of sintered disk; (a) SHIX-1, (b) SHIX-2, (c) SHIX-3, (d) SHIX-4, (e) SHIX-5, (f) SHIX-6, and (g) SHIX-7.



BaTiO₃ Glass area

Fig. 7. TEM photographs of the samples; (a) SHIX-1, (b) SHIX-3, (c) SHIX-7 and EDS analysis; (d) SHIX-1, (e) SHIX-3, and (f) SHIX-7.

는 SHIX-5~7와 비교하였을 때 용량 변화율이 작았으며 고온 및 저온에서의 안정성을 확보할 수 있었다. 이는 절연저항의 결과와 마찬가지로 첨가물의 형태가 온도특성에 영향을 준 것으로 보인다.

이러한 유전 특성을 변화시키는 첨가물의 형태가 소성 후 상에 미치는 영향을 확인하기 위해 XRD 분석을 실시하였다. Fig. 6은 각 소결 시편의 XRD 결과이다. 소결 후 XRD 결과를 Fig. 2의 최종 분말 XRD와 비교하였을 때, 동일한 상임을 확인하였다. 하지만 XRD로는 미세한 부분의 변화를 관찰하기가 어렵기 때문에 이후 미세구조를 평가하기 위해 TEM-EDS를 사용하여 소결 시편 분석을 실시하였다. Fig. 7(a), (b), (c)는 TEM으로 관찰한 각 시편의 미세구조이고, (e), (f), (g)는 EDS 결과이다. 많은 연구 논문에서 보고되어진 바와 같은 core shell 구조를 확인 할 수는 없었으나 EDS의 결과 모든 조성에서 BaTiO₃ 인 입자 주위에 Si가 다량 검출되는 glass 부분이 존재하는 것을 확인하였다. 하지만 (e) SHIX-1, (f) SHIX-3, (g) SHIX-7과 같이 입자와 입계, 입자 간의 EDS 분석을 한 결과, SHIX-1 조성에서만 glass 부분에서 Mg가 검출되며, 입자에서 멀어짐에 따라 Mg의 농도구배가 있음을 확인하였다. Mg는 glass frit 등 첨가물의 조성이 아닌 주조성 성분이나 glass 부분에서 검출된 것으로 보아 Mg가 BaTiO₃에서 glass 부분으로 확산되었음을 알 수 있었다. 한편, Y. Okino⁴⁾와 H. Kishi⁵⁾ 등의 연구 논문에 따르면 Mg는 희토류 등 dopant의 확산 속도를 조절하고 dopant와 shell를 형성시키는 역할을 한다고 보고하였다. 또한 A. Kiranov¹⁷⁾ 등은 Mg의 확산 방향 및 농도 구배 정도가 dopant의 경향과 동일함을 보여주었다. 이를 근거로 본 연구에서의 glass 층은 Y. Okino 등이 보고한 shell과는 차이가 있지만 Mg의 농도구배가 존재하는 것으로 보아 확산 속도가 빠른 dopant가 Mg로 인해 확산의 방향 및 농도가 영향을 받은 구조임을 예상하였다. 즉, dopant는 Mg의 거동에 따라 움직이며 Mg와 마찬가지로 glass 부분에 농도 구배가 존재하리라 예상할 수 있었다. 따라서 본 연구에서의 입계 glass 층은 Mg와 Mg로 조절된 dopant의 농도구배가 존재하고 이러한 glass 층이 shell과 같은 역할을 하고 있음을 알 수가 있었다. 이러한 구조를 가진 SHIX-1 조성물은 전기적 특성인 정전 용량, 유전 손실, 절연 저항, 온도 특성 등에서 우수한 결과를 나타내었다. 반면, SHIX-3과 SHIX-7에서는 이러한 경향을 관찰할 수 없었고 이로 인해 유전특성이 저하된 결과를 보였던 것으로 생각된다. 이를 모식도로 표시하면 Fig. 8과 같다. Fig. 8(a)는 일반적으로 표현되는 core-shell 구조이며 (b)는 본 실험에서 실험 초기에 예상한 구조이다. (b)의 구조를 살펴보면 core-shell 구조가 형성되어 온도특성 등의 특성 향상을 얻을 수 있으며 그 다음 형성되는 glass 층은 절연저항 특성 등 내환경성 특성을 향상시킬 수 있다

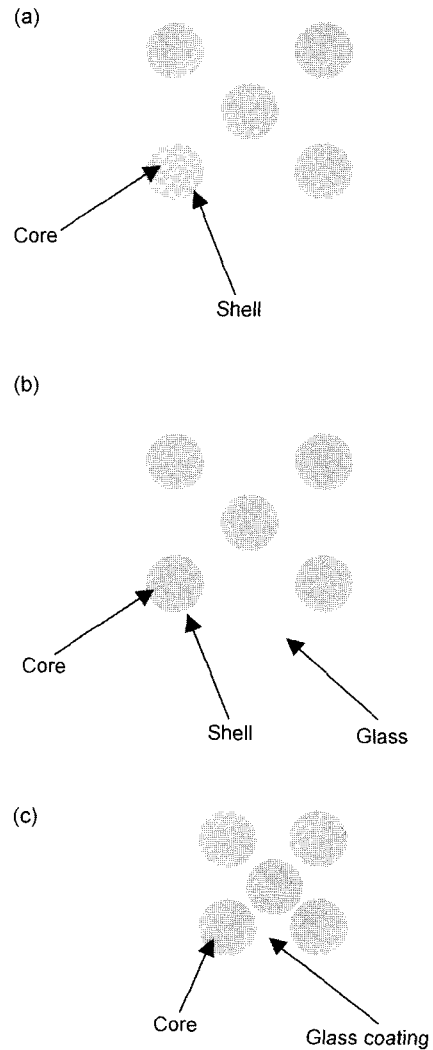


Fig. 8. Schematic diagrams of (a) core shell structure, (b) core shell structure coated with glass layer, and (c) core coated with glass layer.

고 예상하였다. 하지만 본 연구에서 확인할 수 있는 구조는 (c)와 같이 glass 층이 입자를 둘러싸고 있는 구조로 glass에서는 dopant의 농도 구배가 존재하고 있었다. (a)와 (b) 같은 구조는 관찰할 수가 없었으나 요구한 특성인 온도 특성과 절연 저항 등에서 매우 양호한 결과를 얻을 수 있었던 것으로 보아 (c)의 glass 층이 (a)와 (b) 구조의 shell 역할을 하고 있는 것으로 판단된다. 그러나 분말 제조공정이 달라지면 이러한 구조를 얻을 수가 없게 되며 전기적 특성이 저하될 수 있음을 알 수 있었다.

3.3. MLCC 전기적 특성 평가

Disk test 결과로 최적 조성물로 확인된 SHIX-1을 MLCC로 제작하였다. MLCC는 일반적인 MLCC 제조 공정에 따라 제작하였다. Disk 시편과 동일한 조건으로 소성하였으며, 두께가 다른 2종류의 sheet와 적층 수를 변경하여 3

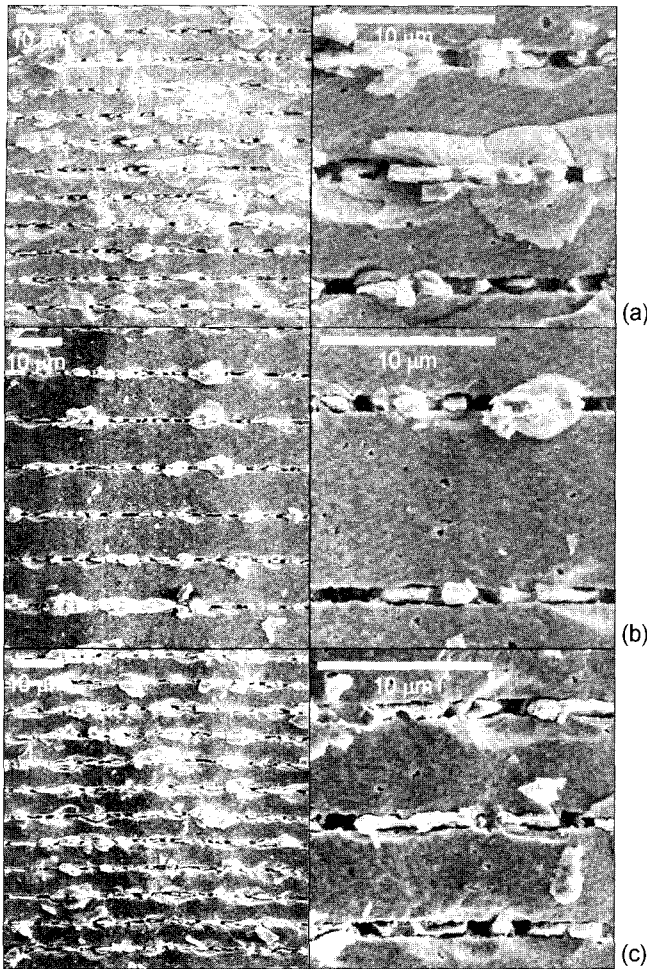


Fig. 9. SEM photographs of MLCCs; (a) 8.5 μm/15 layers, (b) 15 μm/27 layers, and (c) 8.5 μm/60 layers (Sintered thickness of internal layer/Number of internal layers).

Table 4. Electrical Properties of the MLCCs

| Sample ID | Capacitance (nF) | Dissipation factor (%) | Dielectric constant | RC constant (ΩF) |
|-----------|------------------|------------------------|---------------------|------------------|
| (a) | 10.9 | 1.62 | 2680 | 2051 |
| (b) | 9.51 | 1.34 | 2630 | 2010 |
| (c) | 39.98 | 1.67 | 2750 | 2850 |

종류의 chip을 만들었다. Fig. 9는 이렇게 제조된 chip의 파단면 미세구조이다. (a)는 소성 후 내부두께 8.5 μm, 적층수 15층으로 설계하였으며 (b)는 내부두께 15 μm, 적층수 27층으로 설계하였고 (c)는 내부두께 8.5 μm, 적층수 60층으로 설계를 하였다. 소성시 발생할 수 있는 결함을 관찰할 수 없었으며 소결성이 우수한 미세구조를 확인하였다. Table 4는 제조된 chip의 전기적 특성 결과이다. Disk 결과와 비슷한 유전율을 가졌고 손실 역시 우수한 특성을 가졌으며 RC 상수 역시 양호하였다. Fig. 10은 온도특성 결과이다. 두께가 얇아짐에 따라 저온에서의 용량

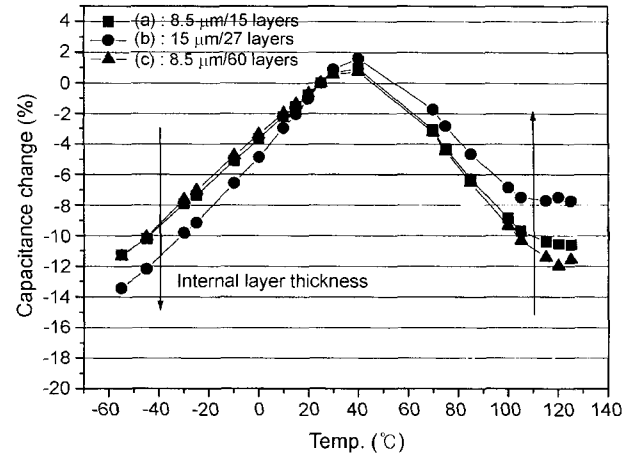


Fig. 10. Temperature capacitance change curves of MLCCs.

변화율은 상승하고 고온에서는 감소하는 경향을 보이며 적층 수에 따른 변화는 작았다. 이러한 경향은 박막화가 진행되는 고용량 제품에 있어서 매우 중요하게 고려할 변수가 되고 있으며, 신뢰성 및 절연저항 특성과 더불어 개발에 어려움을 주고 있는 부분이다. 온도 특성의 Fig. 10과 같은 현상의 원인은 Ni 전극의 ceramic과 내부 층의 BaTiO₃, dopant 등과의 상호 영향, dopant 농도 구배가 존재하는 shell이나 glass 층의 두께 변화 등에 의한 영향으로 예상하고 있으나 정확한 연구는 아직 미흡한 상태이다. 본 연구에서 제작한 MLCC는 X7R의 온도특성을 만족하고 있으며 변화율 역시 양호하였다.

4. 결 론

첨가물 형태와 분말 제조 공정이 MLCC X7R 분말에 미치는 영향과 최적 조건을 얻기 위해 연구를 진행하였다. 환원분위기에서 유전특성을 향상시키기 위해 조성이 동일한 첨가물을 glass frit 및 산화물 형태로 제조하였으며 하소 및 열처리를 달리하여 각각 동일한 주 조성에 첨가하였다. 각 조성은 disk 형태로 성형하여 1340°C, 환원 분위기에서 소성되었으며 용량, 손실, 절연저항, 온도 특성 등의 전기적 특성과 SEM, TEM 등 미세구조를 관찰하였다.

1. 전기적 특성 결과 손실은 각 조성에 따라 차이가 없었으나 절연저항, 온도특성은 주 조성 외 모든 물질을 glass frit로 제조한 SHIX-1이 가장 우수한 특성을 갖게 되었으며 유전율은 조성에 따라 변화하였다(2600~3100).

2. 미세구조 관찰결과 SEM에서 입자의 크기는 차이가 없었으나 TEM-EDS 분석 결과 전기적 특성에서 가장 우수한 SHIX-1 조성이 glass로 구성된 입계에 Mg 등 dopant의 농도 구배가 있는 구조를 관찰할 수 있었다. 이러한 구조로 인해 우수한 유전 특성을 가질 수 있었던 것

으로 판단된다. 하지만 SHIX-3, 7은 이러한 구조를 확인할 수가 없었고 이로 인해 전기적 특성이 저하된 것으로 생각된다.

3. 최적 특성과 미세구조로 평가된 SHIX-1을 MLCC로 제작하여 특성을 측정하였으며 X7R 특성을 만족하였다.

REFERENCES

1. W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics; 2nd edition, pp. 968-972, JOHN WILEY & SONS, New York, 1960.
2. D. F. K. Hennings, "Dielectric Materials for Sintering in Reducing Atmospheres," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 1637-42 (2001).
3. S. Sato, A. Sato, J. Miura, N. Kawano, T. Arashi, and T. Nomura, "A Study on Capacitance Aging in Ni-electroded, BaTiO₃-based MLCCs with X7R Characteristics," *Key Eng. Mater.*, **157-158** 17-24 (1999).
4. Y. Okino, N. Kohzu, Y. Mizuno, M. Honda, H. Chazono, and H. Kishi, "Effects of the Microstructure on Dielectric Properties for BaTiO₃-based MLC with Ni Electrode," *Key Eng. Mater.*, **157-158** 9-16 (1999).
5. 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** 1043-46 (1999).
6. H. Konaka, H. Sano, T. Konoike, and K. Tomono, "Microstructure Control of BaTiO₃-based Ceramics by the Composition," *Key Eng. Mater.*, **181-182** 3-6 (2000).
7. T. 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** 5393-96 (1994).
8. S. Sato, Y. Nakano, A. Sato, and T. Nomura, "Mechanism of Improvement of Resistance Degradation in Y-doped BaTiO₃ Based MLCCs with Ni Electrodes under Highly Accelerated

- Life Test," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** 1061-65 (1999).
9. T. Li, L. Li, J. Zhao, and Z. Gui, "Modulation Effect of Mn²⁺ on Dielectric Properties of BaTiO₃-based X7R Materials," *Mat. Lett.*, **44** 1-5 (2000).
10. Q. Li, J. Qi, Y. Wang, Z. Gui, and L. Li, "Improvement of Temperature-stable BaTiO₃-based Dielectrics by Addition of Li₂CO₃ and Co₂O₃," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 2217-20 (2001).
11. J. M. Cho, B. H. Kim, B. K. Kim, H. J. Jae, and H. W. Lee, "Dielectric Properties of BaTiO₃ Ceramics Having Abnormally Grown Grains," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [9] 965-73 (1999).
12. M. S. Yoon and Y. M. Park, "Effects of A-site Ca and B-site Zr Substitution on the Dielectric Characteristics and Microstructure of BaTiO₃-CaTiO₃ Composite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [1] 37-45 (2003).
13. L. Zhou, P. M. Vilarinho, and J. L. Baptista, "Dependence of the Structural and Dielectric Properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ Ceramic Solid Solutions on Raw Materials Processing," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** 2015-20 (1999).
14. Y. Mizuno, T. Hagiwara, H. Chazono, and H. Koshi, "Effect of Milling Process on Core-shell Microstructure and Electrical Properties for BaTiO₃-based Ni-MLCC," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 1649-52 (2001).
15. T. H. Lee, J. J. Kim, N. K. Kim, and S. H. Cho, "Abnormal Grain Growth Behaviors of BaTiO₃ Ceramics with Controlling of Particle Size Distribution of Calcined Powder," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32** [2] 147-54 (1995).
16. J. H. Lee and S. H. Cho, "Effect of Abnormal Grain Growth and Heat Treatment on Electrical Properties of Semiconducting BaTiO₃ Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [1] 21-5 (2002).
17. A. Kirianov, T. Hagiwara, H. Kishi, and H. Ohsato, "Effect of Ho/Mg Ratio on Formation of Core-shell Structure in BaTiO₃ and on Dielectric Properties of BaTiO₃ Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** 6934-37 (2002).