

나노인덴테이션을 이용한 MLCC용 BaTiO₃ 세라믹스의 기계적 물성평가

류성수* · 김성원 · 김형준 · 김형태
요업기술원 이천분원 엔지니어링세라믹센터

Feasibility Test for Mechanical Property Characterization of BaTiO₃ Ceramics for MLCC Application Using Nanoindentation

Sung-Soo Ryu*, Seongwon Kim, Hyeong-Jun Kim and Hyung-Tae Kim
Engineering Ceramics Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 153-801, Korea

(Received January 16, 2009; Received in revised form January 30, 2009; Accepted February 13, 2009)

Abstract In this study, the feasible test for the mechanical property characterization of BaTiO₃ ceramics and multi-layer ceramic capacitor (MLCC) was performed with nanoindentation technique. In case of BaTiO₃ ceramics, hardness and elastic modulus are dependent on the densification of specimen showing the highest hardness and elastic modulus values of 12.3 GPa and 155 GPa, respectively at 1260°C. In case of MLCC chip, hardness of dielectric layer was lower than that of margin region. The nanoindentation method could be useful tool for the measurement of mechanical property within BaTiO₃ dielectric layer of very thin thickness in high capacitance MLCC.

Keywords : BaTiO₃, Hardness, Nanoindentation, Mechanical property, MLCC

1. 서 론

BaTiO₃는 우수한 유전특성으로 인해 주로 적층세라믹 커패시터(multi layer ceramic capacitor, MLCC), 광디바이스, 써미스터 등의 유전체 원료로 널리 사용되고 있다[1]. 그 중, MLCC는 PC, 휴대폰 등의 전자부품에 가장 필수적인 수동부품중의 하나로, 최근 전자부품의 경박단소화에 따라 칩부품의 소형화, 고기능화 요구에 의한 박층화 및 고적층화가 필요하게 되었다[2].

MLCC 유전체 층의 박층화와 고적층화는 금속 내부전극을 포함하고 있는 유전체 층과 전극이 없는 영역(margin)사이의 밀도차이로 인해 기계적인 파손이 발생할 가능성이 있다[3]. 또한, 유전체 층 내에서도 소결공정 중에 잔류응력이 발생하게 되는데, 이러한

잔류응력의 원인을 밝히고 최소화 하는 것이 기계적 안정성뿐만 아니라 부품의 수명뿐만 아니라 품질향상의 관점에서 매우 중요하다[4]. 이러한 MLCC에 발생하는 내부응력을 이해하기 위해 BaTiO₃의 기계적 물성을 평가하는 것이 필수적으로, 많은 연구자들이 주로 압입시험법(indentation technique)의 하나인 비커스 경도기를 사용하여 내부 잔류응력을 측정하고자 하는 시도를 하여왔다[3,4].

그러나, 일반적으로 비커스 경도 테스트방법은 실제 측정에 있어서 특정하중을 재료에 인가한 뒤 생긴 압흔의 면적을 광학현미경을 이용해 측정하므로 압입하중에 한계를 지니고 있고, 특히, 시편에 가해지는 하중이 10-500 g의 범위로 압흔의 크기가 10에서 100 μm 범위이고, 인덴테이션 깊이는 1 μm에서 10 μm까지 된다[5]. 따라서, 얇은 유전체층을 가

*Corresponding Author : [Tel : +82-31-645-1447; E-mail : ssryu@kicet.re.kr]

지는 MLCC 특히, 2 μm 이하의 BaTiO_3 박층을 가지는 고용량 MLCC의 경우, 이러한 하중은 상대적으로 너무 큰 값으로 유전체 층 내부의 기계적 물성을 평가하는데 어려움이 있다.

최근에 그에 대한 대안으로 이용되는 나노인덴테이션(연속압입시험)은 하중과 변위를 연속적으로 측정하여 얻어진 하중-변위 곡선을 이용하여 기존압입 시험에 비교해 정도나 탄성계수와 같은 좀더 다양한 물성을 얻을 수 있을 뿐 아니라 [6-9] 수 mN의 하중을 인가할 수 있기 때문에 MLCC와 같이 층상구조를 갖는 소재뿐만 아니라 박막 [6]이나 복합소재의 매우 작은 영역의 물성을 평가 [10-12]할 수 있다. 그러나, 아직까지 이러한 BaTiO_3 세라믹이나 MLCC에 대한 나노인덴테이션에 대한 연구가 보고된 바는 없다.

따라서, 본 연구에서는 MLCC의 유전체 원료로 사용되는 BaTiO_3 세라믹의 소결체에 대한 기계적 물성을 평가하기 위하여 나노인덴테이션 테스트를 하고, 이를 통해 나노인덴테이션의 MLCC의 기계적 물성을 평가를 위한 적용 가능성을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

BaTiO_3 (BT) 분말은 평균입도 300 nm를 가지는 Sakai 사(BT03, 일본) 제품을 사용하였고, 소결을 위한 첨가제로는 1.4 mol% MgCO_3 , 0.15 mol% MnO_2 , 0.6 mol% Y_2O_3 를 사용하였으며, 모두 Kojundo 사(일본) 제품으로 순도는 99.9%였다. 소결조제인 glass frit은 BaO-CaO-SiO_2 계 분말을 1.5 mol% 첨가하였다. glass frit 분말은 각 구성원소를 칭량하여 혼합한 후 1230°C에서 열처리하여 glass form으로 제조하였다. 이를 planetary mill을 통해 24시간 밀링하여 제조하였으며, 이 때, 비표면적은 4.1 m^2/g 이었다.

BT분말과 첨가제 분말은 해당 조성으로 칭량한 후 혼합하여 지르코니아 볼을 사용하여 20시간동안 밀링하여 조성분말을 제조하였다. 이 조성분말은 가로 10 mm, 세로 10 mm의 정사각형 시편을 제조하기 위해 유기바인더와 혼합하여 슬러리를 제조한 후 20 μm 의 얇은 시트로 성형하여 적층한 후 절단하여 성형체를 얻었다. 이렇게 얻어진 성형체를 유기바인더를 제거하기 위해 300°C에서 3시간 유지하여 탈바인더 공정을 진행하였으며, 1200°C-1300°C의 온도범위에서 2시간동안 유지하여 소결공정을 진행하였다. 이

때, 승온속도 및 냉각속도는 모두 5°C/min으로 하였으며, 소결분위기는 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-N}_2$ 의 환원분위기($P_{\text{O}_2} \sim 10^{-11}$ atm)로 하였다. 환원분위기 소결시 발생한 이온결함을 제거하기 위하여 1000°C에서 3시간동안 25ppm의 산소농도에서 재산화처리를 하였다.

소결된 BT 시편의 소결온도에 따른 밀도는 아르키메데스 방법으로 측정하였으며, 전기적 특성을 평가하기 위해 용량(capacitance) 및 유전손실(dissipation factor; DF)은 Agilent 4284A를 이용하여 1 Vrms, 1 kHz의 조건으로 측정하였다. 또한, 소결시편은 기계적 물성을 평가하기 위해 폴리싱 후 단면에 대해 나노인덴터(Triboindenter, Hysitron, USA)로 경도 및 탄성계수를 평가하였다. 나노인덴터는 Berkovich 다이아몬드 압입자(피라미드형태 팁, 142.3°)를 사용하여 5 mN의 하중으로 압입한 후 하중-변위곡선(Load-displacement curve)로부터 경도값 및 탄성계수를 구하였다. 압입횟수는 임의의 위치에 대해 20 μm 간격으로 10회씩으로 하였다. 한편, 가로 2.0 mm, 세로 1.2 mm, 높이 1.2 mm의 크기를 갖는 22 μF 용량의 고용량 MLCC 칩의 폴리싱된 단면에 대해 나노인덴테이션 적용성 평가를 실시하였다. 이 때, 유전체층(dielectric layer)과 내부전극이 없는 마진(margin) 부위를 구분하여 10회씩 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

2.1. BaTiO_3 의 소결특성 및 전기적 특성 결과

그림 1은 BaTiO_3 세라믹의 시편의 소결온도에 따

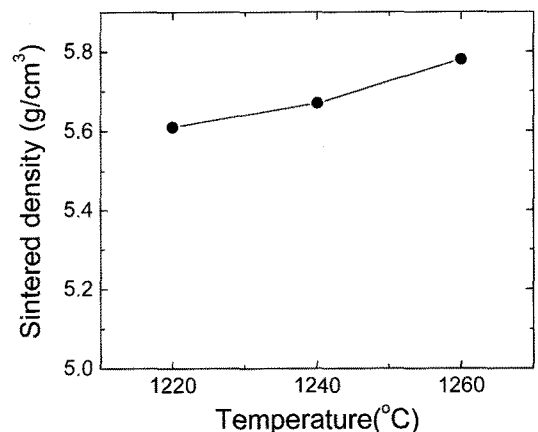


Fig. 1. Sintered density as a function of sintering temperature for BaTiO_3 sintered specimens.

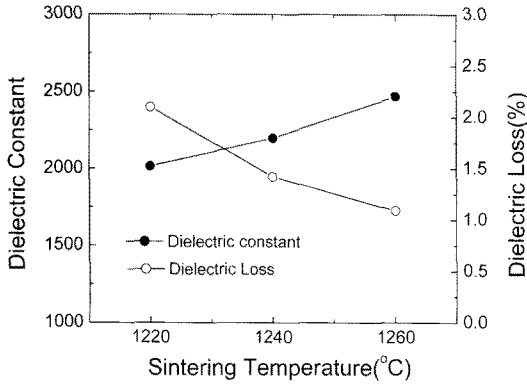


Fig. 2. Dielectric constant and dielectric loss, measured at 1 kHz, for BT specimen sintered with various temperatures for 2h.

른 소결밀도를 나타낸 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 소결온도가 증가함에 따라 밀도는 증가하며, 1260°C에서 2시간 소결후에 5.8 g/cm³으로 최대값을 보였다.

그림 2는 BT 소결시편의 유전특성을 나타낸 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 BT의 유전율은 소결온도가 증가함에 따라 1220°C에서 2000으로 부터 1260°C 온도에서 2450까지 증가함을 알 수 있다. 유전손실값인 DF는 소결온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이며, 소결온도와 관계없이 -55°C에서 125°C 온도범위에서 ±15%의 용량편차를 갖는 X7R 재료의 유전용량의 온도특성에 만족하는 2.5%이하 [13]의 유전손실값을 가짐을 알 수 있다.

2.2. BaTiO₃ 벌크 소결체에 대한 나노인덴테이션 평가 결과

그림 3은 소결온도에 따른 BT 소결시편에 대한 나노인덴테이션 테스트로부터 얻어지는 전형적인 하중-변위 곡선과 압흔 깊이에 따른 경도분포를 나타낸 것이다. 일반적으로 하중-변위 곡선은 나노인덴테이션을 시행하였을 때, 압입시험과정 중에 압입자에 연결된 압전센서를 통해서 압입하중을 제어함과 동시에 압입깊이를 연속적으로 측정된 데이터이다. 특히, 하중-변위 곡선으로부터 압입의 최대하중과 압입깊이를 구할 수 있고, 압입깊이는 표준시편인 쿼츠유리로 보정된 압입자의 형상으로부터 접촉면적으로 환산되어 경도를 구할 수 있다. 또한, 압입이 제거되는 곡선부분을 외삽하여 그 기울기로부터 일정

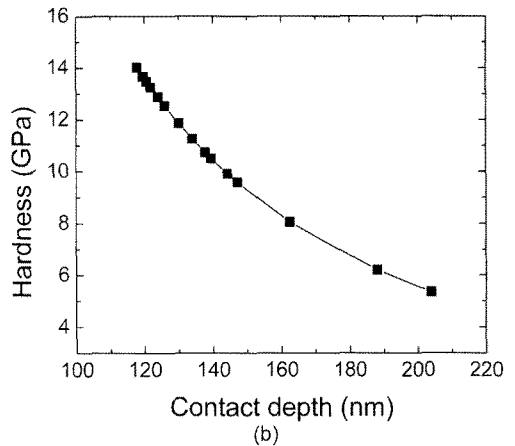
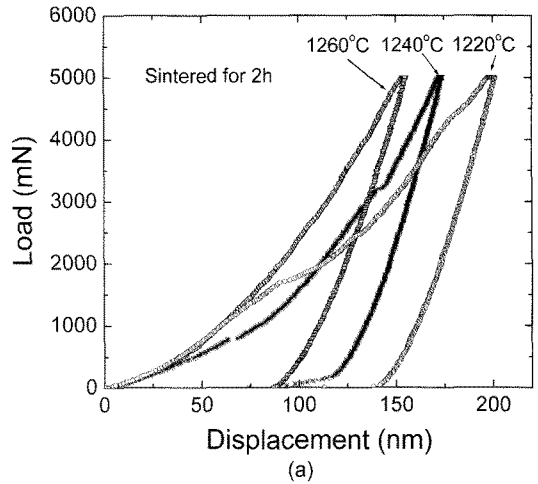


Fig. 3. (a) Load-displacement curves of BaTiO₃ ceramics obtained from the nanoindentation test and (b) hardness values with contact depth for BaTiO₃.

한 탄성변형을 일으키는 데 필요한 하중값으로 탄성계수를 구할 수 있다. 그림 3(a)에서 보여주는 바와 같이 소결온도가 증가함에 따라 따라 하중-변위 곡선에서의 압자가 압입되는 최대깊이가 1220°C에서 약 200 nm, 1220°C에서 150 nm으로 작아지고, 기울기 또한 달라지게 되는데, 이는 소결온도에 따라 시편의 경도값과 탄성계수값이 차이가 있다는 것을 의미한다. 즉, 동일하중에서 소결온도가 높아질수록 압입깊이는 낮아짐을 알 수 있으며, 이는 높은 소결온도에서의 시편의 경도값이 높다는 것을 의미한다.

하중-변위곡선으로부터 경도와 탄성계수값의 계산은 다음과 같다. Doerner와 Nix[6]에 의해 제안되고

그리고 나중에 Oliver and Pharr[8,9]에 의해 발전된 이론에 따라, 하중-변위 곡선으로부터 경도는 아래의 식(1)에 의해 결정된다.

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (1)$$

여기서, P_{\max} 는 최대하중, A 는 인덴터의 압흔시 접촉 면적이다. 또한, 하중-변위데이터로서 압흔이 시편에서 제거될 때 기울기로부터 stiffness(S)를 얻고 아래의 식(2)로부터 탄성계수(E_r)을 계산하였다.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\sqrt{A}} \quad (2)$$

여기서, S 는 하중제거 초기때 하중-변위 곡선의 기울

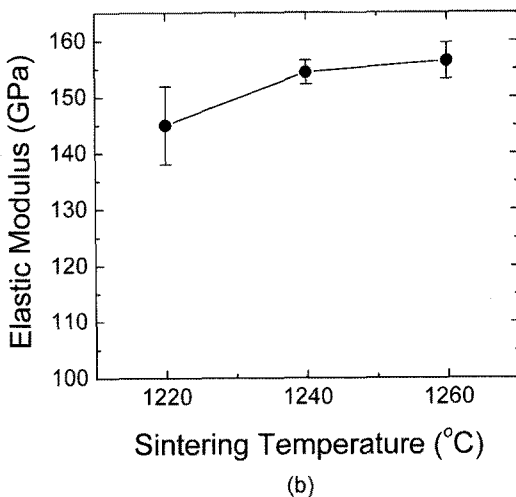
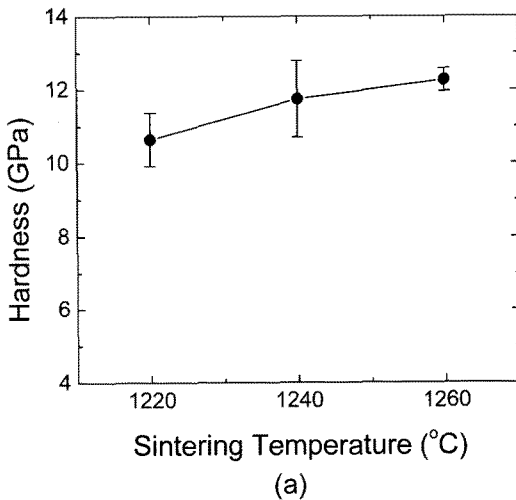


Fig. 4. (a) Hardness and (b) elastic modulus as a function of sintering temperature for BaTiO₃ specimens.

기를 나타낸다.

그림 3(b)는 시편 표면에 대해 동일하중으로 임의의 위치에 대해 15회 인덴테이션 후 압입되는 깊이와 경도와의 관계를 나타낸 것으로 압흔 깊이가 클수록 경도값은 낮아지는 경향을 보이는 것을 알 수 있다.

그림 4는 소결온도에 따른 BT 소결시편의 나노인덴터로 측정된 경도값과 탄성계수값을 나타낸 것이다. 그림 4(a)에서의 경도값을 보면 소결온도가 증가함에 따라 경도값은 증가함을 알 수 있으며, 이는 소결밀도의 증가에 따른 기공률의 감소에 기인하는 것으로 생각된다. 소결온도에 따른 경도값은 1220°C의 10.5GPa에서 1260°C에서는 12.3GPa로 최대값을 가짐을 알 수 있다. 나노인덴테이션으로 측정된 경도값이 8GPa에서 12GPa범위의 마이크로비커스 경도기로 측정된 문헌값[3]에 비하여 전반적으로 큰 차이를 보이지 않았으나, 이는 압흔깊이가 얕을수록 측정경도값이 높아지는 효과(Indentation size effect)[12]가 있을 수 있기 때문에 추후 나노인덴테이션 경도값과 마이크로 비커스 경도값 간의 상관관계를 조사할 필요가 있다. 한편, 그림 4(b)의 탄성계수값 또한 소결온도가 증가함에 따라 치밀화로 인해 증가하며, 1260°C의 소결온도에서 155GPa의 최대값을 보임을 알 수 있다.

그림 5는 BT 시편에 대해 나노인덴테이션 후 전

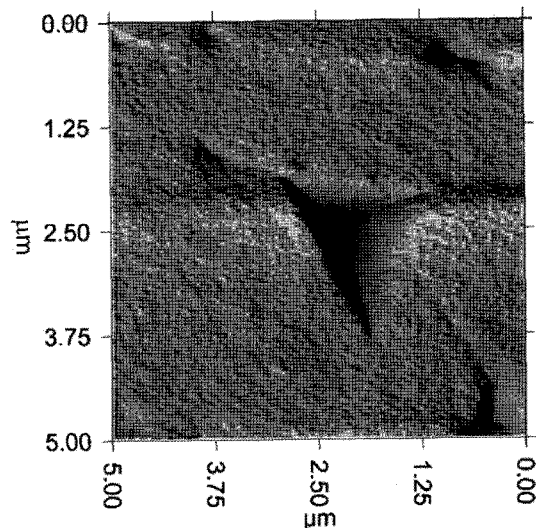


Fig. 5. A typical indent on BaTiO₃ sintered specimen. The image was obtained using the in-situ imaging.

형적인 압흔자극의 AFM image를 나타낸 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 대각선의 길이가 2 μm 이하임을 알 수 있으며, 이 결과로부터 2 μm 이하의 유전체 층을 가지는 고용량 MLCC 칩의 기계적 물성을 평가에 적용할 수 있을 것으로 생각된다.

2.3. MLCC chip에 대한 나노인덴테이션 적용성 평가 결과

BT 벌크 시편의 나노인덴테이션 평가결과를 바탕으로 가로 2.2 mm×세로 1.2 mm×높이 1.2 mm의 크기를 갖는 22 μF 용량의 MLCC 칩에 대해 나노인덴테이션 적용성 평가를 시도하였다. MLCC 칩의 유전체(BaTiO₃)부분과 Ni 내부전극의 두께는 각각 약 2

μm과 1 μm이며, 이 시편에 대해 나노인덴테이션 테스트를 진행하였다. MLCC 칩의 폴리싱된 단면에서 전극사이의 유전체층(dielectric layer) 상부와 중앙부위를, 그리고 전극이 없는 부분인 마진(margin)부분의 상부와 중앙부위에 대해 각 10회씩 20 μm 간격으로 나노인덴테이션을 하였으며, 그 중 유전체 중앙과 마진부 중앙에 대한 하중-변위 곡선 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림에서 보여주는 바와 같이 거의 편차가 없이 균일한 곡선을 나타내는 마진부와 달리 유전체층은 편차가 매우 크게 나타났다. 유전체 층의 압입깊이의 편차가 큰 것은 정확히 유전체 층 내부를 측정하는 것이 아니라 일부는 내부전극층과 겹쳐서 측정되었기 때문으로 판단되며, 추후 유전체 층과 Ni 내부전극간을 구분하여 나노인덴테이션을 대한 좀 더 정밀한 실험이 필요하다.

그림 6의 하중-변위 곡선 데이터로부터 식 (1)을 이용하여, 각 측정부위에 대한 경도값을 계산하였으며, 이를 그림 7에 나타내었다. 이 때, 유전체 층의 평균 경도값은 약 10 GPa 이하이고, 전극이 없는 마진부

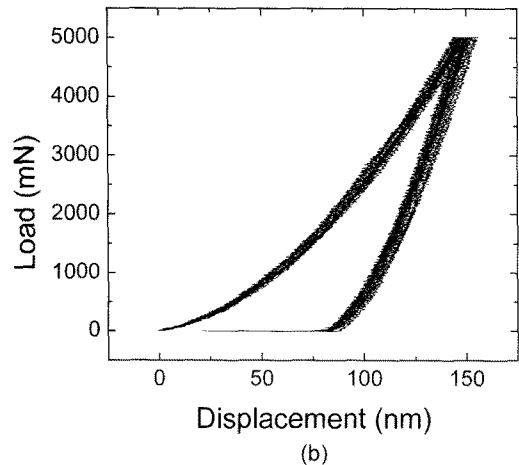
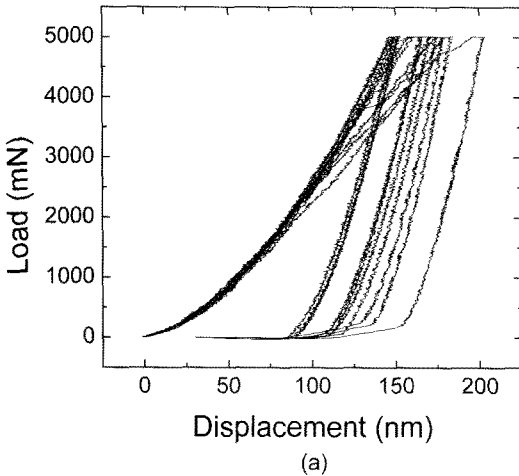


Fig. 6. Load-displacement curves for (a) dielectric layer and (b) margin of high capacitance MLCC chip, obtained from the nanoindentation test.

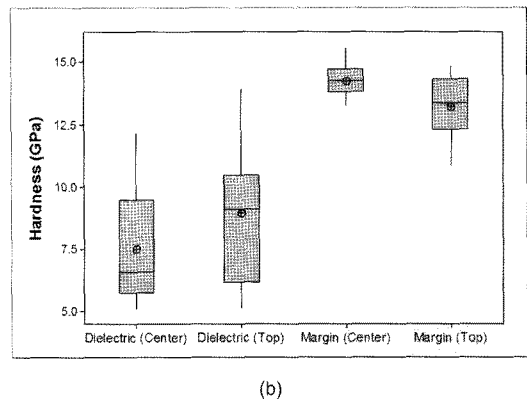
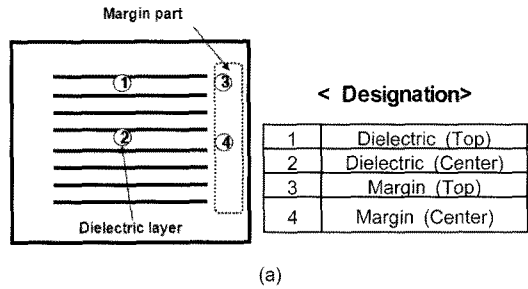


Fig. 7. (a) Schematic diagram of cross-sectioned MLCC chip and (b) hardness for dielectric layer and margin of high capacitance MLCC chip, measured from the nanoindentation data.

위의 평균경도값은 약 12.5 GPa 이상의 값을 보이는 등 마진부위가 더 높은 경도값을 가짐을 알 수 있었다. 그림 7의 결과에서 유전체층에서의 내부전극의 영향 등으로 편차가 크게 나타나는 것은 별도로 하더라도 유전체층에서의 경도값과 마진부위가 유전층에 비해 경도값에서 크게 차이가 나는 것은 MLCC 동일칩 내에서 위치별로 서로 다른 소결성 및 열팽창성의 차이, 내부응력[3] 등에 기인하는 것으로 생각해볼 수 있다. 서론에서도 언급한 바와 같이 이로 인해 MLCC 소결공정시 발생하는 크랙, delamination 등의 결함이 발생 될 수 있으며, 특히, 이러한 결함 중에 많은 원인이 내부응력의 영향으로 알려져 있으며, 이를 해석하기 위해 많은 연구자들이 비커스 인덴테이션방법을 사용하였다[3,4]. Shin 등[3]은 비커스 인덴테이션 방법으로 마진부위의 전극방향의 수직 및 수평 등에 해당하는 면에 대해 경도를 측정하고 내부응력을 분석하였다. 그러나, 압입자의 크기가 10 μm 이상으로 유전체 층 내부의 경도를 측정하는데는 어려움이 있다. 따라서, 추후에 전극이 있는 유전체 층 내부의 위치별(상, 중, 하)과 전극이 없는 마진부위의 위치별로 나노인덴테이션 시험을 실시한다면 칩내에서의 소결거동 및 내부응력 등을 조사하는데 유용한 방법이 될 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 적층세라믹 커패시터(MLCC)의 원료로 사용되는 BaTiO₃ 세라믹의 기계적 물성을 평가하기 위해 나노인덴테이션을 방법을 이용하였다. 소결온도가 증가함에 따라 치밀화의 향상으로 인해 경도 및 탄성계수값은 증가하며, 1260°C에서 소결한 시편의 경우 5 mN의 하중에서 압입깊이는 약 150

nm이고, 이 때, 측정된 경도값과 탄성계수값은 12.3 GPa, 155 GPa로 최대값을 나타내었다. MLCC 칩의 단면에 대해 나노인덴테이션 테스트 결과, 유전체층과 내부전극이 존재하지 않은 마진부의 경도값이 다르게 나타났으며, 이를 통해 나노인덴테이션을 통한 칩내부 위치에 따른 소결거동을 해석하는데 유용할 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] T. Nagai, K. Iijima and K. Niihara: J. Am. Ceram. Soc., **83** (2000) 107.
- [2] T. Tsurumi, H. Adachi, H. Kakemoto, S. Wada, Y. Mizuno, H. Chazono and H. Kishi: Jpn. J. Appl. Phys., **41** (2002) 6929.
- [3] Y. I. Shin, K. M. Kang, Y. G. Jung, J. G. Yeo, S. G. Lee and U. Paik: J. Eur. Ceram. Soc., **23** (2003) 1427.
- [4] J. S. Park, H. Shin, K. S. Hong, H. S. Jung, J. K. Lee and K. Y. Rhee: Microelectronic Engineering, **83** (2006) 2558.
- [5] C. X. Wang, X. Zhou and M. Wang: Mater. Char., **52** (2004) 301.
- [6] M. F. Doerner and W. D. Nix: J. Mater. Res., **1** (1986) 601.
- [7] G. M. Pharr and W. C. Oliver: MRS Bull., **17** (1992) 28.
- [8] W. C. Oliver and G. M. Pharr: J. Mater. Res., **7** (1992) 1564.
- [9] G. M. Pharr: Mater. Sci. & Eng. A, **253** (1998) 151.
- [10] M. G. Gee, R. Roebuck, P. Lindahl and H-O Andren: Mater. Sci. Eng. A, **253** (1996) 128.
- [11] S. Guicciardi, L. Silvestroni, G. Pezzotti and D. Sciti: Adv. Eng. Mater., **9** (2007) 389.
- [12] X. Shi, H. Yang, G. Shao, X. Duan and Z. Xiong: Mater. Char., **59** (2008) 374.
- [13] T. Wang, X. Wang, T. H. Song and L. Li: Jpn. J. Appl. Phys., **46** (2007) 6751.