

Electrical properties and degradation behavior of Tm_2O_3 doped barium titanate ceramics for MLCCs

Dowan Kim, Jinseong Kim, K.N. Hui and Heesoo Lee[†]

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received November 2, 2010)

(Revised December 8, 2010)

(Accepted December 10, 2010)

Abstract The doping effect of thulium on electrical properties and degradation behavior in barium titanate ceramics ($BaTiO_3$) was investigated in terms of generations of core-shell structure and micro-chemical changes through highly accelerated degradation test. The dielectric specimens of pellet type and multi-layered sheets were prepared by using $BaTiO_3$ with undoped and doped with 1 mol% Tm_2O_3 . The $BaTiO_3$ ceramics doped with 1 mol% Tm_2O_3 had 40 % higher dielectric constant ($\epsilon = 2700$) than that of the undoped $BaTiO_3$ specimen at curie temperature and met X7R specification. According to the result of highly accelerated degradation test conducted at 150°C, 70 V, and 24 hr, the oxygen diffusion was declined in dielectrics doped with 1 mol% Tm_2O_3 . The Tm^{3+} ion substituted selectively Ba site and Ti site and contributed to the generation of the core-shell structure. Oxygen vacancies occurred by substitution for Ti site could reduce excess oxygen that reacted to the Ni electrode.

Key words Dielectrics, $BaTiO_3$, Tm_2O_3 , Core-shell, Degradation behavior

Tm_2O_3 가 첨가된 MLCC용 $BaTiO_3$ 유전체의 전기적 특성 및 열화거동

김도완, 김진성, 후이, 이희수[†]

부산대학교 재료공학부, 부산, 609-309

(2010년 11월 2일 접수)

(2010년 12월 8일 심사완료)

(2010년 12월 10일 게재확정)

요약 Tm 도핑에 따른 $BaTiO_3$ ceramics의 전기적 특성과 열화 거동에 미치는 영향에 대하여 core-shell 형성과 가속열화시험에 의한 미세화학변화의 관점에서 연구하였다. Tm_2O_3 를 첨가하지 않은 $BaTiO_3$ 와 1 mol%를 첨가한 $BaTiO_3$ 를 펠렛과 적층 형태의 시편으로 각각 제조하였다. 1 mol% Tm_2O_3 가 첨가된 유전체 시편의 유전상수는 Tm_2O_3 를 첨가하지 않은 시편에 비해 약 40 % 높게 나타났고 X7R 조건을 만족하였다. 절연저항 또한 1 mol% Tm_2O_3 가 첨가된 시편은 $5.43 \times 10^{10} \Omega$ 으로 Tm_2O_3 를 첨가하지 않은 시편의 $1.11 \times 10^{10} \Omega$ 보다 높게 나타났다. 이는 Tm^{3+} 이온이 Ba site와 Ti site에 선택적으로 치환되고 유전체 미세조직 내에 core-shell 구조를 형성하여 전기적 특성을 향상시킨 것으로 설명된다. 각각의 조성에 따라 제조된 적층 시편의 150°C, 70 V, 24시간 가속열화시험결과에 따르면, 1 mol% Tm_2O_3 가 첨가된 $BaTiO_3$ 는 첨가되지 않은 시편에 비해 전극 층으로의 산소확산이 감소됨을 확인하였고, 이는 Tm^{3+} 이온의 Ti site 치환에 의해 발생한 산소공공이 Ni 전극과 반응할 수 있는 과잉 산소를 줄여주기 때문으로 판단된다.

1. 서론

최근 휴대용 통신기기의 급속한 확대 및 전자 기기의 소형화, 경량화 및 박형화에 따라 전자부품의 소형화, 다기능화, 고용량화가 요구되고 있으며, 특히 대표적인 수동

부품의 하나인 적층 세라믹 커패시터(Multilayer Ceramic Capacitor; MLCC)의 고유전특성에 대한 연구가 꾸준히 진행되고 있다[1-3]. $BaTiO_3$ 는 perovskite 구조를 가지는 대표적인 물질로 고유의 우수한 유전특성으로 인해 MLCC와 같은 수동 부품의 커패시터용 소재로 폭넓게 사용되고 있다. 이에 따라 고성능을 나타내는 소형의 MLCC 제조를 위하여 $BaTiO_3$ 에 다양한 dopant를 첨가하여 요구되는 특성을 구현하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. 이들 중 란타넘 계열의 희토류 원소(Dy, Ho,

[†]Corresponding author

Tel: +82-51-510-2388

Fax: +82-51-512-0528

E-mail: heesoo@pusan.ac.kr

Er, and Y) 첨가를 통한 유전체의 온도 특성 및 내구성에 대한 연구가 진행되고 있지만, 유사한 이온반경을 가지는 Tm 이온의 첨가에 따른 유전특성, core-shell 구조에 따른 영향 및 열화거동 분석에 대한 연구는 미흡한 실정이다[4, 5].

Tm^{3+} 이온은 배위 수 6일 때 이온반경 0.88 \AA , 배위 수 12일 때 이온반경 1.21 \AA 를 가지고 BaTiO_3 의 Ba 자리와 Ti 자리에 선택적으로 치환하거나 Ti 자리에 치환하는 경향을 나타낸다[6]. 이 희토류 첨가제는 앞서 설명한 치환 메커니즘에 따라 선택적 치환을 하여 유전을 및 온도 안정성에 영향을 주고 core-shell 형성을 용이하게 할 것으로 보고된 바 있다[7]. 본 연구에서는 BaTiO_3 에 란탄 계열의 희토류 원소인 Tm 도핑에 따른 전기적 특성변화와 core-shell 구조 형성을 확인하였다. Tm 도핑에 의한 MLCC의 신뢰성에 주는 영향을 조사하기 위해 적층시편을 제작하였으며 가속열화시험을 통해 전극과 유전체간의 계면 열화에 대한 연구를 고찰하였다.

2. 실험방법

희토류 원소 중 하나인 Tm 을 도핑한 적층 유전체의 전기적 특성 및 열화거동을 분석하기 위하여 BaTiO_3 (particle size of 300nm , Samsung fine chemicals), MgO (Aldrich Chemical, 98%), MnO_2 (Aldrich Chemical, 99%), SiO_2 (Aldrich Chemical, 99.9%), V_2O_5 (Junsei Chemical Co. Ltd., 99%), Tm_2O_3 (Aldrich Chemical, 99.9%)를 출발 원료로 사용하였다. Tm_2O_3 가 첨가되지 않은 조건과 1 mol%의 Tm_2O_3 가 첨가된 BaTiO_3 는 펠렛 형태의 유전체시편과 MLCC용 적층시편으로 각각 제조하였다. 전기적 특성을 평가하기 위한 펠렛형태(200ϕ)의 유전체를 제조하기 위하여 원료 분말을 에탄올과 함께 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 볼밀하였고 혼합된 슬러리를 100°C 에서 24시간 건조시켰다. 건조된 분말에 0.1 wt%의 PVA를 혼합한 후 $150 \mu\text{m}$ 시브를 통해 균일한 입경의 혼합 분말을 얻었다. 이 분말을 1000 psi의 압력으로 일축가압성형을 하였고, N_2 가스 환원분위기의 1320°C 에서 2시간 소결하였다.

열화거동 분석을 위한 적층시편은 앞서 제조한 조성에 바인더와 분산제를 첨가하여 슬러리 형태로 혼합하였으며, 테이프 성형을 통해 그린 시트를 제작하였다. 내부전극으로는 Ni 페이스트(대주전자, S-1131NA)를 스크린프린팅을 통하여 도포하였으며, 전극이 도포된 20층의 그린 시트들을 열 압착을 통해 적층하였다. 열처리를 통해 바인더를 제거하고 N_2 가스 환원분위기의 1200°C 에서 적층체를 동시 소성 하였다.

제조된 펠렛형태의 유전체시편의 유전상수는 LCR meter

(Agilent, E498-A)를 사용하여 $1 \text{ kHz} \pm 10 \%$, $1.0 \pm 0.2 \text{ V}$, $-55 \sim 150^\circ\text{C}$ 의 조건으로 측정하였다. 이를 바탕으로 유전율의 온도 안정성(Temperature Coefficient of Capacitance; TCC)을 평가하였다. 절연저항은 high resistance meter (Agilent, 4339B)를 사용하여 16 V, 120 sec의 조건으로 측정되었다. Transmission electron microscopy(TEM, JEOL 2010)를 사용하여 전기적 특성에 영향을 미치는 core-shell구조를 관찰하였으며 energy dispersive spectroscopy(EDS)를 통해 BaTiO_3 grain의 Tm 성분을 분석하였다. MLCC의 온도에 따른 고장거동분석을 위하여 적층시편을 열화조건 150°C , 70 V에서 24시간 동안 열화시켰다. Field emission scanning electron microscope (FE-SEM, Hitachi, S-4700)과 EDS를 이용하여 열화 전, 후의 시편 계면분석을 통해 열화거동을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Tm_2O_3 의 첨가량 변화에 대한 펠렛형태 유전체의 온도에 따른 유전상수 변화와 온도의존성을 나타낸다. 1 mol% Tm_2O_3 가 첨가된 시편은 $-55 \sim 150^\circ\text{C}$ 의 전 온도대에 걸쳐 Tm_2O_3 를 첨가하지 않은 시편보다 높은 유전 상수를 나타내었다. 특히, 100°C 부근에서 가장 높은 약 2700의 유전상수를 나타내었으며 Tm_2O_3 가 첨가되지 않은 시편에 비해 약 40%의 유전을 증가를 보였다. Tm_2O_3 가 첨가되지 않은 것과 1 mol% 첨가된 두 조건 모두 electronic industries alliance(EIA)의 X7R 조건 즉, 온도범위 $-55 \sim 125^\circ\text{C}$ 내에서 유전상수의 변화율이 $\pm 15 \%$ 를 만족하는 것으로 나타났다.

유전체시편의 절연저항은 Fig. 2에서와 같이, Tm_2O_3 를 첨가한 시편이 Tm_2O_3 를 첨가하지 않은 시편보다 상대적으로 높게 나타났으며 이는 유전율에 관한 데이터와

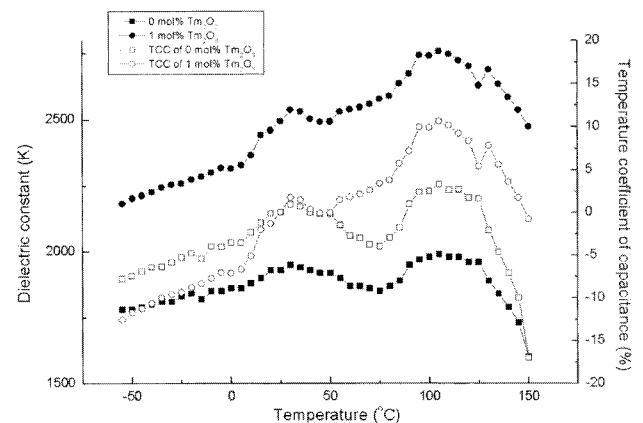


Fig. 1. Temperature dependence of dielectric constant and Temperature coefficient of capacitance of undoped and 1mol% Tm_2O_3 doped BaTiO_3 ceramics.

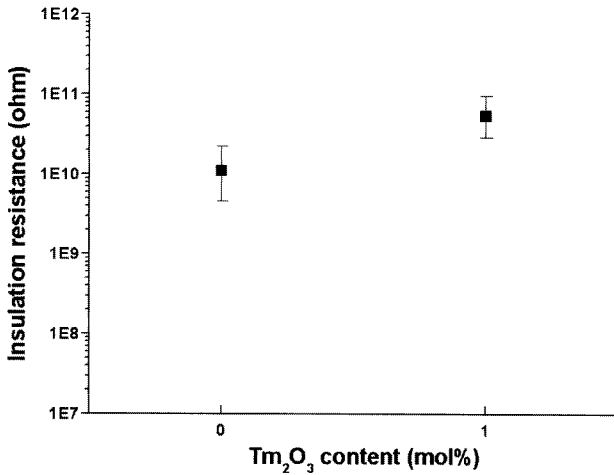


Fig. 2. Insulation resistance of BaTiO₃ with undoped Tm₂O₃ and doped 1 mol% Tm₂O₃.

유사한 양상을 나타낸다. 이는 Tm³⁺가 Ba 또는 Ti 자리를 치환함으로써 나타나는 결과로 Ba 자리에 치환된 경우 donor, Ti 자리에 치환된 경우 acceptor로 작용하여 원자가 보상을 통한 유전율 및 절연저항의 증가가 나타난 것으로 판단된다. 또한, 기존 연구에서 잘 알려져 있듯이 core-shell 형성이 유전특성 및 절연저항의 향상에 영향을 준 것으로 판단된다. 이에 core-shell 구조 형성이 유전율과 절연저항에 미치는 영향을 확인하기 위하여 미세구조 분석을 진행하였다.

Fig. 3에서 확인할 수 있듯이 1 mol% Tm₂O₃가 첨가된 시편에서 domain 형상을 이루는 강자성의 core 부분과 그 주변을 둘러싸고 있는 상자성의 shell 구조가 관찰되었다. EDS 분석결과를 살펴보면 core와 shell 영역의 경계에서 Tm 조성이 크게 차이가 나타남을 알 수 있으며, 특히 shell 부분은 첨가한 Tm₂O₃가 상대적으로 높게 나타났다. Core 부분으로 갈수록 Tm₂O₃의 양이 점차 감소하는 것으로 나타났으며 이러한 core-shell 구조가 유전율 향상과 절연저항 증가에 영향을 미친 것으로 판단된다[8].

Fig. 4는 Tm₂O₃ 첨가에 따른 영향을 바탕으로 하여 열화거동을 확인하기 위해서 제조된 적층시편에 대한 열화전의 SEM-EDS 분석결과이다. Tm₂O₃를 첨가하지 않은 시편과 1 mol% Tm₂O₃를 첨가한 시편에 대한 단면을 성분 분석한 자료로 두 조건 모두 유전체 층과 Ni전극 층에 대한 Ba, Ti, Ni, O의 분포가 유사하게 나타났다. Fig. 5는 열화 조건 150°C, 70 V에서 24시간 동안 유지 후의 시편 단면에 대한 분석 데이터이다. MLCC의 전극과 유전체 층 계면간의 열화 고장 원인 중 하나로서 Ni 전극으로의 산소 이동으로 인해 야기되는 NiO 형성이 보고된 바 있다[9]. 이에 대한 Tm 도핑의 영향을 확인하기 위하여 적층 시편의 열화 전, 후 SEM-EDS 분석

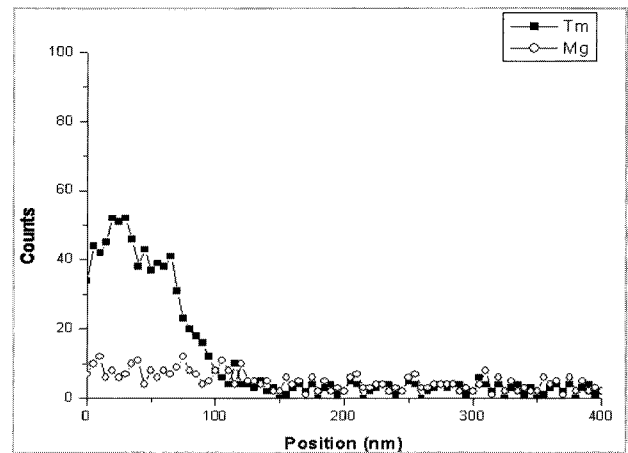
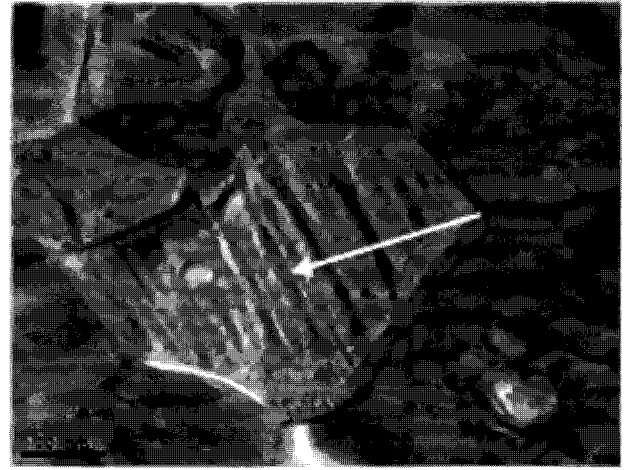


Fig. 3. TEM image and EDS line profile for a typical core-shell grain of BaTiO₃ ceramics doped with 1 mol% Tm₂O₃.

을 비교하였을 때, Tm₂O₃가 첨가 되지 않은 시편에서는 열화 전, 후 산소의 이동이 많이 일어난 반면 1 mol% Tm₂O₃가 첨가된 시편에서는 산소의 이동이 비교적 적게 발생한 것을 EDS 분석을 통해 알 수 있었다. 이는 첨가된 Tm₂O₃가 주기지인 BaTiO₃의 perovskite 구조에서 Ti site에 먼저 치환하게 됨으로써, 유전체 층 내부의 산소 공공을 증가시키게 되고 이에 따라 BaTiO₃ 내부에 과잉의 산소가 감소하게 되어 Ni 전극층과 반응할 수 있는 산소를 감소시켰기 때문에 Tm₂O₃가 첨가된 시편에서의 산소의 확산이 적은 것으로 판단된다[6, 10].

4. 결 론

본 연구는 유전특성과 core-shell 구조 형성 및 계면 열화 관점에서 BaTiO₃에 대한 Tm₂O₃의 첨가 영향에 대해 고찰하였다. 1 mol% Tm₂O₃가 첨가된 시편은 첨가되지 않은 시편에 비해 약 40%의 유전상수 증가를 나타내었으며, -55~150°C의 전 온도에 걸쳐서 높은 유전상

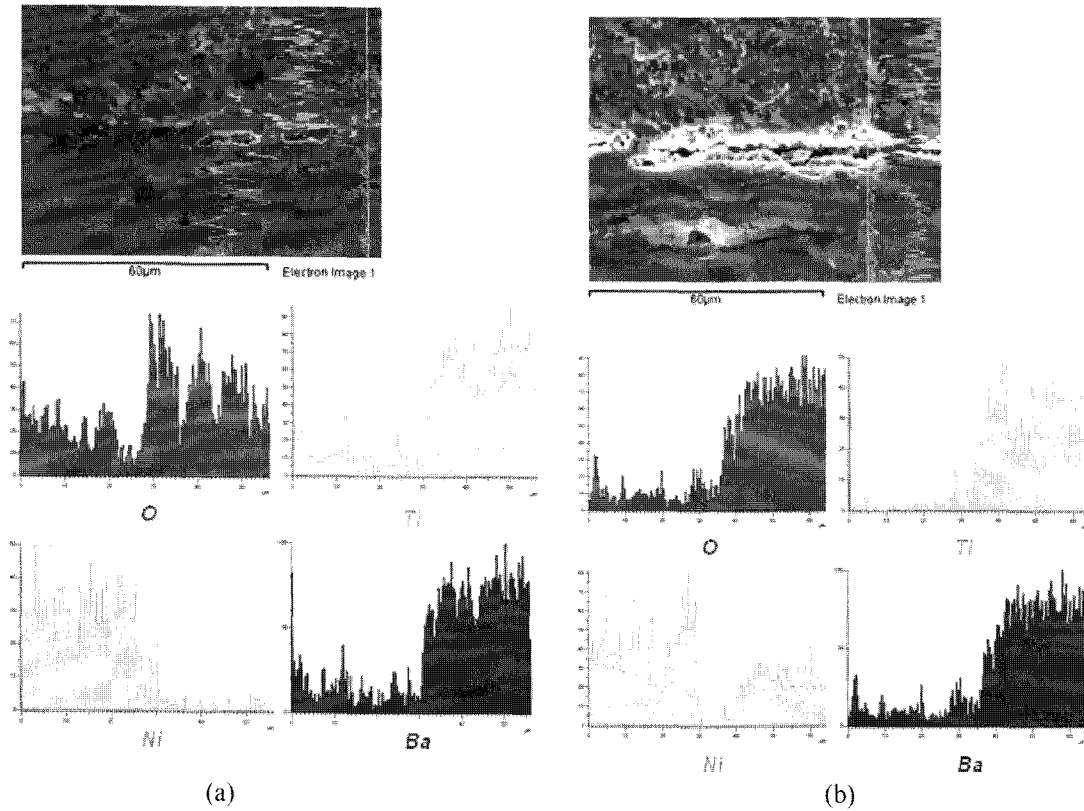


Fig. 4. SEM image and EDS line profile showing the cross-sections of layered ceramic specimens before the degradation test: (a) 0 mol% Tm_2O_3 , (b) 1 mol% Tm_2O_3 .

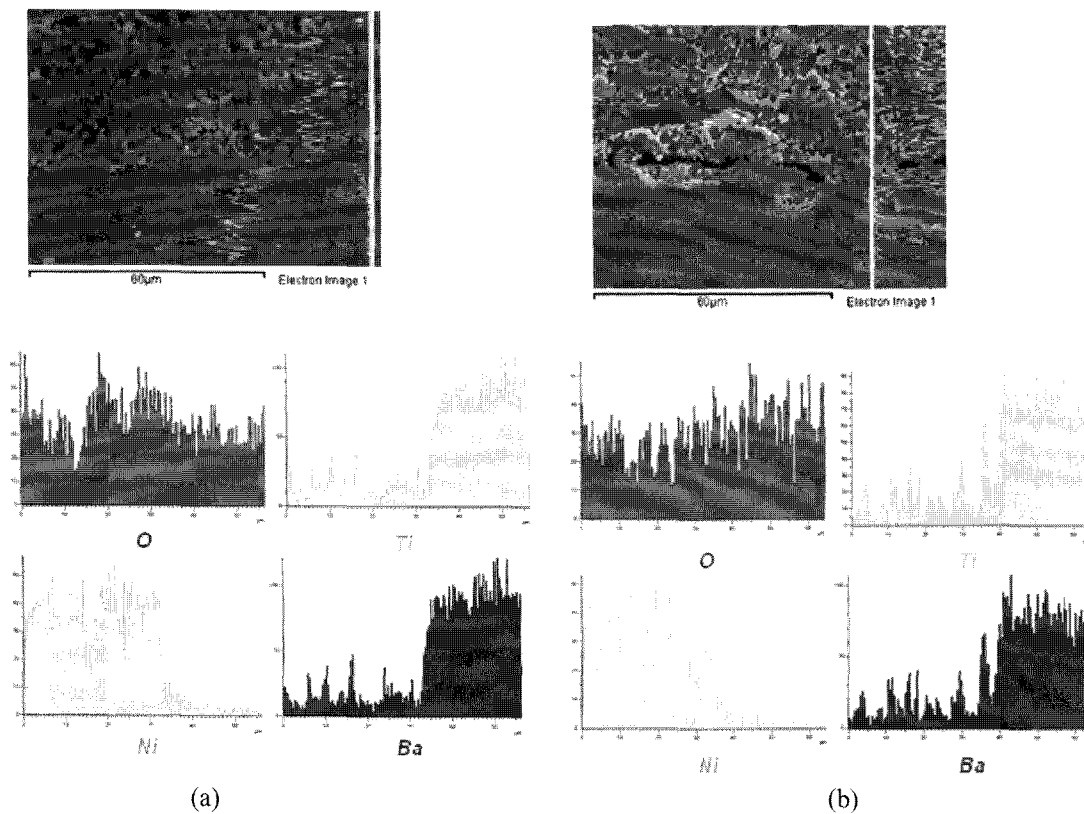


Fig. 5. SEM image and EDS line profile showing the cross-sections of layered ceramic specimens after the degradation test: (a) 0 mol% Tm_2O_3 , (b) 1 mol% Tm_2O_3 .

수를 나타내었다. 이 두 조건의 시편은 모두 X7R 조건을 만족하였으며, 절연저항 또한 유전특성과 동일한 경향을 나타내었다. 이는 Tm^{3+} 이온이 Ba site와 Ti site에 치환 함으로써 나타나는 영향으로 판단되며, TEM-EDS 분석을 통해 확인한 core-shell구조 형성이 유전특성 및 절연저항에 영향을 미쳤을 것으로 판단된다. 이를 바탕으로 한 적층 시편의 가속열화시험에서는 1 mol% Tm_2O_3 가 첨가된 적층시편이 Tm_2O_3 를 첨가 하지 않은 조건에 비해 산소의 확산이 적게 발생한 것을 확인할 수 있었는데, 이는 Tm^{3+} 이온의 치환 메커니즘에 따라 Ti site 치환에 의해 발생한 산소 공공의 증가가 과잉의 산소를 감소시켜 열화 조건 내에 Ni전극 층과 반응할 산소를 감소시켰기 때문이라고 판단된다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제학술연구비(2년)에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] H. Kishi, Y. Mizuno and H. Chazono, "Base-metal electrode-multilayer ceramic capacitors: Past, present and future Perspectives", *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) 1.
- [2] J. Nichikawa, T. Hagiwara, K. Kobayashi, Y. Mizuno and H. Kishi, "Effects of microstructure on the curie temperature in $BaTiO_3$ - Ho_2O_3 - MgO - SiO_2 system", *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) 6999.
- [3] D.Y. Lu, M. Toda and M. Sugano, "High-permittivity double rare-earth-doped barium titanate ceramics with diffuse phase transition", *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3112.
- [4] S.W. Lee and J.R. Yoon, "The effect of rare-earth additives on dielectric properties of X7R composition", *J. Kor. Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.* 16 (2003) 1080.
- [5] Detlev F.K. Hennings, "Dielectric materials for sintering in reducing atmospheres", *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1637.
- [6] Y. Tsur, T.D. Dunbar and C.A. Randall, "Crystal and defect chemistry of rare earth cations in $BaTiO_3$ ", *J. Electroceram.* 7 (2001) 25.
- [7] Y.S. Jung, E.S. Na, U.Y. Paik, J.H. Lee and J.H. Kim "A study on the phase transition and characteristics of rare earth elements doped $BaTiO_3$ ", *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 1633.
- [8] Y. Park and Y.H. Kim, "The dielectric temperature characteristic of additives modified barium titanate having core-shell structured ceramics", *J. Mater. Res.* 10 (1995) 2770.
- [9] J.W. Kim, D.C. Yoon, M.S. Jeon, D.W. Kang, J.W. Kim and H.S. Lee, "Degradation behaviors and failure of Ni- $BaTiO_3$ base metal electrode multilayer ceramic capacitors under highly accelerated life test", *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 1297.
- [10] G.Y. Yang, G.D. Lian, E.C. Dickey, C.A. Randall, D.E. Barber, P. Pinceloup, M.A. Henderson, R.A. Hill, J.J. Beeson and D.J. Skamser, "Oxygen nonstoichiometry and dielectric evolution of $BaTiO_3$. Part II - insulation resistance degradation under applied dc bias", *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 7500.