Capacitance Aging Behavior of Acceptor-Doped BaTiO₃ under DC Electrical Field

Dong Woo Hahn and Young Ho Han[†]

Department of Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea
(Received December 1, 2008; Revised March 20, 2009; Accepted March 23, 2009)

직류 전계에 의한 Acceptor 첨가 BaTiO₃의 유전특성 열화 현상

한동우 · 한영호[†]

성균관대학교 신소재공학부

(2008년 12월 1일 접수 ; 2009년 3월 20일 수정 ; 2009년 3월 20일 승인)

ABSTRACT

Effects of MgO or R₂O₃(R:Dy, Ho, Yb) on the capacitance aging behavior of multilayer ceramic capacitors (MLCCs) based on BaTiO₃ dielectrics under DC electrical fields has been studied. At a DC field of 1 V/μm, the capacitance of MLCC specimens dropped immediately in a very short period (<10 s, the first stage) and then decreased continuously with time (the second stage). Mn doping significantly increased the aging rate in the second stage. The addition of MgO or R₂O₃ notably decreased the second stage aging rate of Mn-doped specimens. Yb doping gives rise to the lowest aging rate in the second stage, which is due to the larger population of defect dipoles associated with oxygen vacancies.

Key Words : DC bias, Capacitance aging, Reliability, BaTiO₃, Rare earth oxides

1. 서 론

휴대용 전자 기기에 주로 사용되는 적층형 세라믹 커패시터(MLCC)는 각종 전자기기의 소형화, 경량화 추세에 따라 점차 경박단소화 되고 있다. 소형, 고용량 MLCC 제조를 위하여 유전체층은 점차 박층화되고 있으며, 단위 두께의 유전체층에 인가되는 전압은 점차 증가하는 추세이다.^{1,2)} 이에 따라 높은 직류전계 하에서의 절연저항 및 유전특성 열화 문제가 고신뢰성 MLCC 설계 및 생산에 있어서 가장 심각한 문제로 대두되고 있다.³⁻⁶⁾ 직류 전계에 의한 절연저항 열화현상의 경우 많은 연구가 수행되어 왔으며, 그 mechanism 규명과 관련 기술의 확립이 어느정도 이루어진 상태이다. 직류전계 하에서의 유전용량 열화현상(DC bias aging)은 최근 들어 그 심각성이 부각되고 있으나, 관련 연구는 부족한 실정이다.^{7,8)}

DC bias 하에서의 유전특성 열화 거동은 직류전계 인가 후 10초 이내에 일어나는 초기단계(1st stage), 초기단계 이후 시간에 따라 유전율이 감소하는 2nd stage의 2단계로 구성되어 있다고 보고되어 있다.⁷⁾ Tsurumi 등은 초기단계가 유전율의 비선형성에 의한 것으로 유전율의 크

기에 비례하며, 2nd stage에 해당하는 유전율의 경시변화(aging)와는 구분되어야 한다는 것을 지적하고 있다.⁷⁾

직류전계 하에서의 유전율의 경시변화(2nd stage) 현상을 설명하기 위해 2가지 기구가 제안되어 있다.^{5,7,8)} 첫 번째로, trapped charge carrier에 의해 결정립 내부에 형성되는 전기장에 의한 유전율 저하를 들 수 있다.^{5,7)} 양의 유효 전하를 가진 산소빈자리가 외부 전계에 의해 이동하여 입계나 기공 부근에 모이게 되면 결정립 내부에 외부 전계와 반대방향의 내부 전계가 형성된다. 이러한 내부 전기장에 의해 절연저항의 열화 현상이나 유전용량 감소 현상이 발생할 수 있다.⁷⁾ 또 하나의 이론은 90° 분역의 방향 전환에 의한 유전용량 열화 현상이다.⁷⁾ Acceptor 원소와 산소빈자리가 형성하는 결합 쌍극자는 직류전계에 의한 분역 벽 이동을 제한(clamping)하게 된다. 전이금속인 Mn의 경우, 외부 전계에 의해 가지고 있던 전자를 방출하고 전자는 hopping을 통해 다른 Mn site로 이동할 수 있으며, 이 과정에서 Mn²⁺, Mn³⁺가 Mn⁴⁺로 변할 경우 결합 쌍극자는 소멸되고 더 이상 분역 벽의 이동을 제한할 수 없게 된다. 따라서 분역 벽은 서서히 이동하게 되며 최종적으로 c축이 외부 전계에 평행하게 배열된 단일 분역과 같은 형태가 된다. Tetragonal BaTiO₃의 c축 방향 유전율은 a축 방향 유전율에 비해 매우 작으므로, 전체 유전율은 감소하게 된다. 90° 분역의 방향 전환과 이에 따

[†]Corresponding author : Young Ho Han
E-mail : yghan@skku.ac.kr
Tel : +82-31-290-7426 Fax : +82-31-290-7410

른 분역 벽 이동을 주된 기구로 볼 경우 Mn이 2nd stage에서의 유전을 변화를 주도하는 요인으로 제시된다. 그러나 Mn은 직류전계 하에서의 절연저항 열화현상을 억제하는 역할을 하는 첨가제이므로, 고신뢰성 MLCC 조성 설계시 배제할 수 없다.⁹⁻¹²⁾ 따라서, Mn이 첨가된 상태에서 직류전계에 의한 유전용량 열화현상을 억제할 수 있는 조성 system 개발이 요구되고 있다.

BaTiO₃에서 외부 전계에 따른 결함 쌍극자의 분극 방향 전환은 산소빈자리의 jump를 필요로 하며 이는 B 자리에서 Ti⁴⁺에 의한 자발분극의 방향 전환에 비해 큰 에너지를 요구하므로, 결함 쌍극자의 농도 증가는 Ti⁴⁺가 원래의 방향으로 돌아오도록 하는 복원력으로 작용하여, 분역 벽 이동을 방해하고 이력을 감소시키는 효과가 있다고 보고된 바 있다.¹³⁻¹⁴⁾ Nomura 등은 Y₂O₃의 첨가가 외부 직류전계 하에서의 유전특성 변화를 억제하는데 효과적이라고 보고하였다. 따라서 원자가 변화로 인해 시간에 따른 유전을 변화(aging)를 가속시키는 Mn과 달리, 원자가가 고정된 acceptor 원소와 산소빈자리가 형성한 결함 쌍극자는 직류전계 하에서의 분역 벽 이동을 억제하는 효과를 나타낼 수 있을 것이라 예상할 수 있다.¹⁵⁾ 본 연구에서는 Mn이 첨가된 BaTiO₃의 유전용량 열화현상과, Mg, 희토류 원소 등 원자가가 고정된 acceptor 첨가제가 이에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 모든 시편은 MLCC의 형태로 제작되었다. (100-x-y)BaTiO₃ - xMgO - yMnO - (x+y)BaCO₃ 혹은 (100-x-y)BaTiO₃-(x/2) R₂O₃ - yMnO - (x+y)BaCO₃의 조성을 갖도록 원료 분말을 정밀하게 칭량한 후, planetary mill을 이용하여 습식법으로 2시간동안 혼합하였다. 혼합된 원료 분말을 120°C의 오븐에서 24시간동안 건조시킨 후 유기 바인더와 톨루엔, 에틸 알콜 등의 용매를 혼합하여 슬러리를 제조한 후, hand casting blade를 이용하여 두께 20~25 μm의 유전체 시트를 제조하였다. 유전체 시트에 Ni 내부전극을 인쇄하고 적층, 가열, 가압하여 3개의 유전체 층을 갖는 green chip을 제조하였다. Green chip은 1300°C에서 2시간동안 소결하였다. Ni 내부전극의 산화를 막기 위해 소결시 H₂-H₂O gas mixture를 이용하여 P(O₂)~10⁻¹⁰ atm 정도의 낮은 산소분압을 유지하였다. 재산화 공정은 1000°C, N₂ gas 분위기에서 2.5시간 실시하였다. 소결 시편에 In-Ga 외부전극을 적용한 후 전기적 특성을 측정하였다. 직류전계에 의한 유전용량 열화현상의 측정은 상온에서 1 μm당 1V의 직류전계를 인가한 상태에서 10,000s 동안 유전을 변화를 측정하는 방법으로 진행되었다. 이 때 AC oscillation level은 1 kHz에서 0.2 mV/μm로 설정하였다. 소결 시편의 결정립 크기와 유전

용량 열화현상의 상관관계를 분석하기 위하여 SEM을 이용하여 미세구조 분석을 실시하였다. 소결 시편의 누설 전류는 150°C에서 1 μm당 50V의 직류 전계를 인가한 상태에서 24시간동안 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Mn이 단독으로 첨가된 BaTiO₃의 DC bias aging 현상을 Fig. 1에 나타내었다. Mn 첨가량이 증가할 경우 2nd stage에서의 유전특성 변화율이 크게 증가한 반면 1st stage에서의 순간적인 유전을 변화량 (aging rate)은 감소하는 경향이 나타났다. 본 결과는 기존 문헌에 보고된 결과와 일치하는 것으로 볼 수 있다.^{7,15)} Mn 첨가량이 증가할 경우 분역 벽의 이동을 방해하는 결함 쌍극자 ($Mn'_{Ti}-V_O^{\bullet\bullet}$)의 농도가 증가하면서, 분역 벽이 pinning 없이 이동할 수 있는 거리가 감소하게 된다. 1st stage에서의 유전을 변화량은 분역 벽의 자유로운 이동(unclamped domain wall motion)에 의해 결정되므로, Mn 첨가량 증가에 따른 1st stage의 감소는 결함 쌍극자의 농도 증가에 의한 것이라 사료된다. 그러나 Mn이 형성한 결함 쌍극자는 전이금속인 Mn site의 전자들이 직류 전계에 의해 이동(electron hopping)함에 따라 Mn이 4가(Mn⁴⁺)가 될 경우 소멸된다. Hopping process에 의한 전자의 이동은 시간에 따라 진행되는 일종의 완화 거동(relaxation process)이므로, ($Mn'_{Ti}-V_O^{\bullet\bullet}$)의 농도 증가로 인해 2nd stage에서 시간에 따른 유전율 변화가 발생할 여지가 더 커지게 된다. 따라서 Mn 첨가로 인한 1st stage의 감소와 2nd stage에서의 변화율 증가는 ($Mn'_{Ti}-V_O^{\bullet\bullet}$)의 농도 증가에 의한 것으로 볼 수 있다.

Fig. 2는 Mg과 Mn이 함께 첨가된 시편의 DC bias aging 거동을 나타낸다. 0.5 mol%의 Mn이 첨가된 상태에서 Mg 첨가량을 증가시킬 경우 2nd stage에서의 aging

Fig. 1. DC bias aging behavior of Mn-doped BaTiO₃.

rate는 크게 감소하였다. Mg은 Mn과 달리 원자가가 고정된 이온(Mg²⁺)이므로, 결합 쌍극자의 소멸에 의한 분역벽의 이동이 발생할 가능성이 낮다. 따라서 Mg가 형성한 결합 쌍극자 ($Mn^{II}-V_O^{\bullet\bullet}$)는 1st stage에서 분역벽의 자유로운 이동을 제한하는 동시에 2nd stage에서 시간에 따른 분역벽의 이동도 억제 함으로서 aging rate를 감소시키는 효과를 나타내는 것으로 보인다.

Mg 단독첨가 혹은 Mg, Mn이 복합 첨가된 BaTiO₃의 미세구조를 Fig. 3에 나타내었다. 0.1 mol%의 Mg이 첨가된 시편의 경우 단독 첨가시 약 1~3 μ m, 0.5 mol%의 Mn과 함께 첨가된 경우 ~3 μ m의 큰 결정립과 낮은 기공률을

Fig. 2. Effects of MgO on DC bias aging behavior of Mn-doped BaTiO₃.

Fig. 3. Microstructures of BaTiO₃ co-doped with Mg and Mn. (a) Mg 0.1 mol%, (b) Mg 0.1 mol%, Mn 0.5 mol%, (c) Mg 1.0 mol%, (d) Mg 1.0 mol%, Mn 0.5 mol%.

갖는 미세구조가 관찰되었다. Mg 첨가량을 1.0 mol%로 증가시킨 경우 결정립 크기는 크게 감소하였으며, Mn 첨가 여부에 관계없이 매우 기공률이 높고 엉성한 미세구조가 관찰되었다. 하소 과정을 거치지 않았으므로 불균일한 core-shell 구조가 형성되어 있음을 예상할 수 있으며, 이 경우 MgO가 BaTiO₃의 소결시 결정립 성장을 방해하는 역할을 함으로서 이와 같이 엉성한 미세구조가 나타난 것으로 보인다. 결정립의 평균 크기가 감소할 경우 유전율도 감소하게 되며, 이는 1st stage와 연관이 있는 것으로 보고되고 있다.^{7,15)} 따라서 MgO에 의한 결정립 크기의 감소는 Fig. 2에 나타난 1st stage의 감소에 어느 정도 기여했다고 볼 수 있다.

Fig. 4는 희토류 원소와 Mn이 복합 첨가된 BaTiO₃의 DC bias aging 거동을 나타낸다. Mg²⁺와 동일한 양의 R³⁺를 첨가할 경우 절반 농도의 산소빈자리를 생성할 것이 예상되므로, 동일한 조건에서의 비교를 위하여 R³⁺를 Mg²⁺

Fig. 4. Effects of rare earth oxides or MgO on DC bias aging behavior of Mn-doped BaTiO₃. (Rare earth: Dy, Ho, Yb) (a) 0.1 mol% Mg or 0.2 mol% rare earths, (b) 1.0 mol% Mg or 2.0 mol% rare earths.

의 2배의 농도로 첨가하였다. 0.5 mol%의 Mn이 첨가된 BaTiO₃에 희토류 원소를 첨가하면 1st stage에서의 유전율 감소량과 2nd stage에서의 aging rate가 모두 크게 감소하는 결과가 관찰되었다. 희토류 첨가제들 중 Yb 첨가 시편의 유전율 변화량이 가장 적은 것으로 나타났다. Yb³⁺의 이온 반경은 0.87Å으로서 실험에 사용된 다른 희토류 원소들인 Dy(0.912Å)와 Ho(0.90Å)에 비해 작은 편이며, 이로 인해 페롭스카이트 구조의 B site만을 치환하는 것으로 알려져 있다.¹⁶⁾ 이러한 치환 특성으로 인해 Dy나 Ho 첨가 시편에 비해 좀더 많은 산소빈자리를 형성하여 1st stage에서의 유전율 변화량을 감소시키고 2nd stage에서의 분역 벽 이동을 방해하는 결합 쌍극자의 농도가 다른 시편에서보다 높을 것을 예상할 수 있다. 따라서 이 결과는 원자가가 고정된 acceptor 원소로 인해 형성된 결합 쌍극자가 aging rate를 감소시키는 역할을 할 수 있을 것이라는 가설에 잘 부합하는 결과라 할 수 있다. 총 유전율 변화량은 희토류 원소의 첨가량을 0.2 mol%에서 2.0 mol%로 증가시킬 경우 더 감소하였다. Mn site의 전자가 DC bias에 의해 이동 (hopping)하면서 2nd stage에서의 aging rate를 증가시키는 것은 분역 벽의 이동과 연관이 있고, 이는 core-shell 구조에서 강유전체인 core 부분에서 일어나는 현상이다.^{7,15)} 따라서 희토류 원소의 첨가량 증가로 인한 상유전성을 띠는 shell 영역의 증가가 DC bias aging rate의 감소에 기여한 것이라 사료된다. 또한 Fig. 3에 나타났던 Mg 첨가 시편의 결과와 마찬가지로, 희토류 원소가 2.0 mol% 첨가된 경우 시편의 밀도는 0.2 mol% 첨가 시편에 비해 매우 낮고 결정립 크기 또한 적은 것이 확인되었으며, 이는 유전율을 감소시켜 1st stage에서의 유전율 변화량을 감소시키는 데 기여한다. 따라서 Fig. 4(b)에 나타난 희토류 2.0 mol% 첨가 시편의 유전율 총 변화량이 Fig. 4(a)에 나타난 0.2 mol% 첨가 시편에 비해 월등히 적은 것에는 shell 영역의 확장이나 결합 쌍극자 농도 증가의 영향뿐 아니라, 밀도와 미세구조 또한 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있다.

희토류 원소를 단독으로 혹은 Mn과 함께 첨가한 BaTiO₃의 절연열화 거동을 Fig. 5에 나타내었다. 소결 시편의 누설 전류는 유전체 층 1 μm당 50V의 직류 전계를 인가하여 150°C에서 24시간동안 측정하였다. 배경 불순물 또는 첨가제를 통해 공급되는 acceptor 원소로 인한 전하 불균형을 보상하기 위해 생성되는 산소 빈자리는 DC field에 의해 쉽게 이동하며, 절연저항 열화현상을 일으키는 주요 원인으로 지목되어 왔다.⁹⁻¹²⁾ Mg, Ho, Yb 등의 acceptor 원소가 단독으로 첨가된 시편들은 24시간 이내에 절연 파괴를 일으키는 것이 확인되었다. Dy 첨가 시편의 경우 DC field를 인가하는 순간 절연파괴가 일어났는데, 이는 페롭스카이트 구조에서 A 자리와 B 자리 모두를 치환할 수 있는 양쪽성 (amphoteric) 원소들 중 비교적 큰 이온

Fig. 5. Insulation resistance degradation of acceptor doped BaTiO₃ under DC electrical field. (a) specimens without Mn doping, (b) specimens doped with 0.5 mol% Mn.

반경을 가진 Dy가 소량 첨가시 A site를 선호하여 donor로 작용하였고, 전자 보상을 통해 반도체성, 낮은 저항을 갖는 소결체가 제조되었기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 Fig. 5(b)에서 나타나듯 0.5 mol%의 Mn이 함께 첨가되었을 경우에는 acceptor 원소로 인한 절연저항 열화현상이 크게 억제되는 것을 확인할 수 있었다. Mn 첨가량 증가는 직류전계 하에서 유전용량의 열화를 가속시키는 역할을 하게 되나, 절연 저항 열화를 억제하는 효과가 뚜렷하기 때문에 MLCC 조성 설계시 배제할 수는 없음이 확인되었다. 절연열화와 유전용량 열화현상을 동시에 억제하기 위해서는 절연열화 및 시편의 소결에 악영향을 미치지 않는 범위 내에서의 acceptor 원소와 소량의 MnO를 co-

doping하는 방향으로 조성을 설계해야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

BaTiO₃ 유전체에 DC bias를 인가하고 유전을 변화를 측정할 경우 전압 인가와 동시에 발생하는 급격한 유전율 감소 (1st stage), 그 이후 나타나는 시간에 따른 유전율 감소 (2nd stage) 등 뚜렷이 구분되는 2단계의 유전율 변화가 관찰된다. 전이 금속인 Mn을 첨가할 경우 2nd stage에서의 유전율 경시변화가 더욱 급격히 진행된다. 원자가가 고정된 Mg를 Mn과 co-doping할 경우 Mn으로 인한 2nd stage에서의 aging 현상을 상당히 억제할 수 있음이 확인되었다. Mg 첨가량을 증가시키면 DC bias aging 억제 효과는 더 커지게 되나, 미세구조가 악화되면서 유전율이 감소하는 문제가 발생하였다. Mg와 동일한 doping level의 희토류 원소를 첨가할 경우에도 DC bias aging 현상이 억제되는 결과가 나타났으며, 양쪽성 원소인 Ho, Dy에 비해 B site만을 치환하는 Yb의 효과가 가장 큰 것이 확인되었다. 그러나 DC bias aging 현상을 억제하기 위한 acceptor 첨가제의 사용은 절연저항 열화현상을 가속시켜 신뢰성 저하의 원인이 될 수 있으므로, 고신뢰성 MLCC 조성 설계를 위해서는 Mn과 다른 acceptor 원소의 co-doping이 요구된다.

REFERENCES

1. Z. L. Gui, Y. L. Wang, and L. T. Li, "Study on the Interdiffusion in Base-Metal-Electrode MLCCs", *Ceram. Int.* **30** 1275-8 (2004).
2. J. S. Park, and Y. H. Han, "Powder Characteristics and Sintering Behavior of SiO₂ Coated BaTiO₃", *Mater. Sci. Forum* **534-536** 1065-8 (2007).
3. G. Y. Yang, G. D. Lian, E. C. Dickey, C. A. Randall, D. E. Barber, P. Pinceloupe, M. A. Henderson, R. A. Hill, J. J. Beeson, and D. J. Skamser, "Oxygen Nonstoichiometry and Dielectric Evolution of BaTiO₃ Part II - Insulation Resistance Degradation under Applied DC Bias", *J. Appl. Phys.* **96** 7500-8 (2004).
4. R. Waser, T. Baiatu and K.H. Härdtl, "DC Electrical Degradation of Perovskite-Type Titanates: 1. Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**[6] 1645-53 (1990).
5. J. L. Cao, X. H. Wang, N. X. Zhang and L. T. Li, "Direct Current-Voltage Failure of Lead-Based Relaxor Ferroelectrics with Silver Doping", *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**[11] 1856-60 (2003).
6. H. Wen, X. Wang, R. Chen and L. T. Li, "Modeling of Dielectric Behaviors of Multilayer Ceramic Capacitors Under a Direct Current Bias Field", *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**[2] 550-6 (2006).
7. T. Tsurumi, M. Shono, H. Kakemoto, S. Wada, K. Saito and H. Chazono, "Mechanism of Capacitance Aging under DC Electric Fields in Multilayer Ceramic Capacitors with X7R Characteristics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**[9B] 6989-94 (2005).
8. T. Nomura, N. Kawano, J. Yamamatsu, T. Arashi, Y. Nakano and A. Sato, "Aging Behavior of Ni-Electrode Multilayer Ceramic Capacitors with X7R Characteristics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**[9B] 5389-95 (1995).
9. J. Jeong, E. J. Lee and Y. H. Han, "Defect Chemistry and Electrical Degradation of BaTiO₃ Co-Doped with Ho and Mn", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** 1159-63 (2007).
10. J. Jeong and Y. H. Han, "Electrical Properties of Acceptor Doped BaTiO₃", *J. Electroceram.*, **13** 549-53 (2004).
11. J. Jeong and Y. H. Han, "Electrical properties of MgO-doped BaTiO₃", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** 2264-7 (2003).
12. J. Jeong and Y. H. Han, "Effects of MgO-Doping on Electrical Properties and Microstructure of BaTiO₃", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**[8A] 5373-77 (2004).
13. L. X. Zhang, and X. Ren, "Electro-Shape-Memory Effect in Mn-Doped BaTiO₃ Single Crystals and *In Situ* Observation of the Reversible Domain Switching", *Mater. Sci. Eng. A*, **438-440** 354-9 (2006).
14. W. Liu, W. Chen, L. Yang, Y. Wang, L. Zhang, C. Zhou, S. Li, and X. Ren, "Electro-Shape-Memory Effect in Hybrid Doped BaTiO₃ Ceramics", *Mater. Sci. Eng.*, **438-440** 350-3 (2006).
15. D. W. Hahn, J. O. Hong, and Y. H. Han, "Effects of MgO Doping on DC Bias Aging Behavior of Mn-Doped BaTiO₃", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**[7] 5526-9 (2008).
16. R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Cryst. A*, **32** 751-67 (1976).