creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사 학위논문

산소 분압, 소결 온도, 분말 입도가 $BaTiO_3$ 소결체의 입성장 · 치밀화 거동에 미치는 영향

Effect of oxygen partial pressure, sintering temperature, and particle size on the grain growth and densification of $BaTiO_3$ ceramics

2023년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

임 성 진

산소 분압, 소결 온도, 분말 입도가 $BaTiO_3$ 소결체의 입성장 · 치밀화 거동에 미치는 영향

지도 교수 박 찬

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2023년 2월

서울대학교 대학원
재료공학부
임 성 진

임성진의 공학석사 학위논문을 인준함
2023년 2월

위 원 장 유 상 임 (인)

부위원장 박 찬 (인)

위 원 정 인 호 (인)

초 록

전자제품의 다기능화 및 경박단소화에 따라 유전체층의 두께가 얇은 MLCC가 개발되고 있어 $BaTiO_3$(BT)의 분말 입도 조절의 중요성이 부각되고 있다. 또한, MLCC 제작 시 Ni 내부전극의 산화 방지를 위해 산소 분압 제어가 필요하며, MLCC 고온 소결 시 성능 저하 문제 해결을 위해 소결 온도의 제어도 필요하다. 특히, MLCC의 고용량화와 고신뢰성 달성을 위해 BT의 미세구조 제어 관련 연구가 필수적이었는데, 그동안 여러 소결 변수에 따른 BT의 입성장·치밀화 거동에 대한 연구가 진행되어왔다. 하지만, MLCC 소결 시 진행되는 재산화 과정이 BT의 입성장·치밀화 거동에 미치는 영향에 대한 연구는 다수 보고되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 산소 분압, 소결 온도, 분말 입도가 다른 분위기 하에서 BT를 소결하여, 소결 변수가 BT 소결체의 입성장·치밀화 거동에 미치는 영향을 탐구하였다. 그리하여 미립 분말 크기를 소결 후까지 유지할 수 있는 조건을 탐색하는 것을 목표로 하였다. 또한, 선행 연구에서의 비교가 미비했던 재산화 과정이 BT 소결체의 입성장·치밀화 거동에 미치는 영향을 연구하였다. 마지막으로 소결 변수가 입자 크기와 상대 밀도에 미치는 영향을 조사하고, 이것이 유전상수에 미치는 영향을 알아보았다.

BT 분말의 입도 측정 및 ICP-OES 분석을 진행하였으며, 서로 다른 산소 분압(0.21, 10^{-5}, 10^{-9}atm), 소결 온도(1,200, 1,250℃), 분말 입도(60, 130, 170, 670nm)에서 소결한 BT의 XRD 분석을 진행한 뒤, 상대 밀도, 입자 크기, 그리고 유전상수를 측정하였다.

분말 평균 입경이 커질수록 표준편차 또한 커졌으며, 60nm BT 분말은 metastable cubic phase을 가지고 있었지만, 소결 이후의 모든 소결체에서는 2차상이 관찰되지 않았다. 재산화 과정으로 인해 상대밀도 및 입자 크기의 증가가 일어났으며, 소결 온도 1,200℃에서는 분말 입도가 상대 밀도와 반비례하는 경향을 가졌지만, 1,250℃에서는 환원분위기의 입성장 억제 효과, 분말 모양 등으로 인한 상대 밀도 저하

현상이 특정 소결체에서 나타났다. 한편, 마이크로미터 수준에서는 입자 크기가 작아질수록, 상대 밀도가 커질수록 유전상수가 증가하는 경향을 보였다.

주요어 : $BaTiO_3$, 입성장, 치밀화, 재산화, 유전상수
학 번 : 2020-21920

목 차

초록 i
목차 iii
List of Tables iv
List of Figures v
제 1 장 서 론 1
1.1. 연구의 배경 1
1.2. 연구의 필요성 및 목표 7
제 2 장 이론적 배경 11
2.1. $BaTiO_3$의 특성 11
2.2. 분말 입도가 $BaTiO_3$의 입성장 거동에 미치는 영향 14
2.3. 산소 분압이 $BaTiO_3$의 입성장 거동에 미치는 영향 17
2.4. 소결 온도가 $BaTiO_3$의 입성장 거동에 미치는 영향 20
2.5. Mixed control mechanism of microstructural evolution 22
제 3 장 실험방법 및 특성평가 24
3.1. 실험방법 24
3.1.1. 소결 변수 설정 24
3.1.2. 분말 소결 26
3.1.3. 소결체 밀도 측정 27
3.2. 특성평가 28
3.2.1. XRD 분석 28
3.2.2. 미세구조 분석 28
3.2.3. 유전특성 분석 29
제 4 장 실험 결과 및 토의 30
4.1. $BaTiO_3$ 분말 입도 분석 30
4.2. $BaTiO_3$의 XRD 분석 33
4.3. $BaTiO_3$ 소결체의 치밀화 거동 39
4.4. $BaTiO_3$ 소결체의 입성장 거동 44
4.5. $BaTiO_3$ 소결체의 유전특성 48
제 5 장 결 론 53

참고문헌 54

Abstract 56

List of Tables

[Table.1] 소결 분위기 조건 표 25
[Table.2] 분말 4종의 제조사, 평균 입경 및 표준편차 32
[Table.3] A60, S170, A670 분말의 ICP-OES 분석 결과 32
[Table.4] Dielectric constant에 영향을 미치는 요인 50

List of Figures

[Fig.1] 0201 MLCC의 내부 구조 4
[Fig.2] MLCC의 유전체층과 내부전극 두께 4
[Fig.3] 전세계 전기자동차 보급량 (2013~2021년) 5
[Fig.4] 각 용도의 MLCC의 Market size 예상 그래프 (2019~2024년) 5
[Fig.5] 전기자동차가 처리해야 할 데이터량 및 정격전압 (2020~2025년) 6
[Fig.6] MLCC의 소결 및 재산화 Heating profile 10
[Fig.7] $BaTiO_3$ Domain의 SEM 관찰 사진 13
[Fig.8] $BaTiO_3$의 Perovskite 결정 구조 13
[Fig.9] MLCC 용량 공식 16
[Fig.10] 유전체 재료의 미립화로 인한 MLCC의 유전체층 구조 변화 16
[Fig.11] 분말 입도가 다른 $BaTiO_3$ 소결체의 DC-Bias 특성 (좌) 절연 저항 (우) 그래프 16
[Fig.12] 여러 내부 전극의 물리적 성질 및 가격 비율 19
[Fig.13] 산소 분압 및 소결 시간에 따른 TiO_2-excess $BaTiO_3$ 소결체의 미세구조 사진 19
[Fig.14] 고온 소결로 인해 발생한 MLCC crack 사진 21
[Fig.15] 여러 변수에 의한 maximum driving force 및 critical driving force가 입성장 거동에 미치는 영향 23
[Fig.16] Tube furnace 모식도 26
[Fig.17] FE-SEM을 통한 분말 4종의 입도 분석 결과 31
[Fig.18] $BaTiO_3$ 분말 4종의 XRD pattern (2θ=20~80°) . 35
[Fig.19] $BaTiO_3$ 분말 4종의 XRD pattern (2θ=44~46°) . 35
[Fig.20] A60 분말 XRD pattern (좌) $BaCO_3$ peak 검출된 D50=60nm 분말 XRD pattern (우) 36
[Fig.21] A60 소결체의 XRD pattern (소결 온도=1,200℃) .. 37
[Fig.22] A60 소결체의 XRD pattern (소결 온도=1,250℃) .. 37
[Fig.23] S130, S170, A670 소결체 XRD pattern 38
[Fig.24] 분말 입도, 산소 분압에 따른 소결체 상대 밀도

(소결 온도 : 1,200℃) 41
[Fig.25] 분말 입도, 산소 분압에 따른 소결체 상대 밀도
(소결 온도 : 1,250℃) 41
[Fig.26] 분말 입도가 다른 $BaTiO_3$ 소결체의 밀도..... 42
[Fig.27] $BaTiO_3$ 분말 4종의 FE-SEM 사진..... 42
[Fig.28] 초기 상이 다른 80nm $BaTiO_3$ 분말의
소결 후 미세구조 43
[Fig.29] 분말 입도, 산소 분압에 따른 소결체
평균 grain size 변화 (소결 온도 : 1,200℃) 46
[Fig.30] 분말 입도가 다른 6번 소결체의 미세구조 46
[Fig.31] 분말 입도, 산소 분압에 따른 소결체
평균 grain size 변화(소결 온도 : 1,250℃) 47
[Fig.32] 4번 소결체의 분말 입도에 따른
log(f)-dielectric constant 변화..... 50
[Fig.33] Orientational, ionic polarization이 유전 상수에
미치는 영향..... 51
[Fig.34] A670의 산소 분압에 따른
log(f)-dielectric constant 변화..... 51
[Fig.35] 소결 온도에 따른 A60, A670의
log(f)-dielectric constant 변화..... 52
[Fig.36] 소결 온도에 따른 S130, S170의
log(f)-dielectric constant 변화..... 52

제 1 장 서 론

1.1. 연구의 배경

MLCC는 전자제품에 사용되는 수동부품인 capacitor, inductor, resistor 중 capacitor에 포함되는 부품이다. MLCC는 multi-layered ceramic capacitor의 약자로, 세라믹 적층형 구조의 축전기를 말한다. 구체적으로 MLCC의 구조를 설명하자면, Fig.1과 같이 MLCC는 크게 $BaTiO_3$를 주재료로 하는 유전체층과 base metal인 Ni로 이루어진 내부 전극층이 최대 ~600층으로 교차 적층되어 있는 구조를 가진다. 이 전자 부품은 전하를 일시적으로 저장했다가 회로에 공급하는 기능과 배터리와 같은 power source나 signal의 노이즈를 줄여주는 기능을 한다. 참고로 MLCC의 크기는 여러 종류가 있는데, 그중 IT용 MLCC (스마트폰, PC 등)에 주로 사용되는 0201 MLCC는 가로 0.2mm, 두께 0.1mm로 아주 작다 보니, Fig.2와 같이 유전체층과 내부전극 층의 두께가 모두 1μm 이하로 아주 얇게 형성되어 있다. 현재 유전체층 두께는 약 0.4μm로 알려져 있으며, 5년 안으로 0.3μm까지 얇아질 것으로 예상하고 있다. 그로 인해 발생하는 여러 문제점을 해결하고자 재료개발 및 소결 공법 연구의 역할이 더욱 중요해지고 있다. 또한, 여러 보고된 결과에 따르면[1], MLCC의 고신뢰성을 유지하기 위한 $BaTiO_3$의 입자 크기는 대략 100~200nm이며, 한 층 당 약 5~6개의 입자로 이루어져 있는 것이 좋다고 보고되었다.

MLCC는 최근 5G 인프라 확대에 발맞추어 제작되고 있는 5G 기지국 및 스마트폰 그리고 친환경 기조에 맞게 수요가 증가할 것으로 예상되는 전기차에 전자 부품으로 들어갈 것이란 예측으로 인해 관심도가 상승하고 있다. IT용 MLCC의 주요 요구 항목은 소형화와 고용량화이다. 그 이유는 스마트폰 내 배터리 등의 부품이 차지하는 면적으로 인해 한정된 공간에 더 많은 MLCC가 장착되어야 하고,

스마트폰 성능 향상 트렌드를 따라잡기 위해 MLCC의 고용량화도 이뤄져야 하기 때문이다. 보통 한 기기에 들어가는 MLCC의 수는 약 800~1,000여 개이며, 5G 스마트폰에는 기존 4G 스마트폰에 비해 20~30% 더 많은 숫자의 MLCC가 장착되고 있다.[2] 한편, 전기차나 개발되고 있는 자율주행차에 탑재될 전장용 MLCC의 주요 요구 항목은 고용량화와 고신뢰성이다. 전기차의 크기 자체가 스마트폰보다 훨씬 크기에 MLCC도 10,000~15,000여 개가 들어가게 되고, 차량의 EV(Electric Vehicle)화 및 향후 자율 운전화에 따른 전장용 MLCC의 수요가 증가할 것으로 예상된다.

두 분야 중 전장용 MLCC는 5G 스마트폰용 MLCC보다 더 큰 규모의 수요가 예상되어 관심도가 올라가고 있다. 실제로 Fig.3의 국제에너지기구 IEA에서 공개한 'Global EV Outlook 2022' 보고서에 첨부된 통계 자료를 보면, 전기자동차 시장은 근 9년간 급성장하고 있다는 것을 알 수 있다. 또한, COVID-19와 공급망 이슈로 인해 2020년의 전세계 자동차 판매량은 16%가 감소했던 것에 비해 전기차 보급량은 최근 2년간 각각 40%와 60%의 상승률을 보여주었다.

결국 전기자동차 시장의 성장성 덕분에 MLCC 사용제품의 수요가 증가할 수 있다. 앞서 설명했던 것처럼 자동차의 전장화뿐만 아니라 자동차의 EV화 및 향후 자율 운전화에 따른 수요가 증가할 것으로 예측된다. 한 기업에서는 Fig.4와 같이 MLCC 시장의 크기와 각 용도의 MLCC 점유율을 2019년, 2022년, 2024년으로 예측한 자료에서 가장 아래에 위치한 점유율인 전장용 MLCC의 점유율이 각각 20%, 30%, 35%로 지속적으로 증가하는 추세를 보일 것이라 예상하기도 하였다. 한편, 그에 비해 IT용 MLCC의 비중은 전장용 MLCC에 비해서는 더딘 성장을 보일 것으로 예상된다고 보고하였다.

한편, MLCC는 자동차의 전장화로 인해 많이 장착될 전장 부품의 원활한 작동을 도와주는 역할을 해줄 것으로 기대되고 있다. 이로써 자동차 자체의 안전성을 확보하는 중요한 비중을 차지할 것으로 보인다. 특히, Fig.5와 같이 처리해야 할 데이터량이 5년 후 80배까지 급증할

것에 대비를 하기 위해 다량의 자동차용 MLCC가 사용될 것으로 예상된다.

특히 이 부분에서 본 연구 주제와의 연관성이 드러나는데, 소결 변수들의 통제를 통해 $BaTiO_3$ 소결 후의 미세구조 제어를 할 수 있다면, MLCC 유전체층의 고용량화에 기여할 수 있고, 이는 데이터량 급증 대비 및 과전압/전류 제어에 긍정적인 효과를 줄 것으로 기대하고 있다.

따라서, MLCC의 사용제품 수요 증가 및 MLCC 사용량 자체 증가가 예상된다. 그렇기에 이러한 부분에서 MLCC의 성능 개선이 필요하고, 여러 기업에서 MLCC의 소형화, 고용량화, 고신뢰성과 관련된 연구를 지속하고 있다.

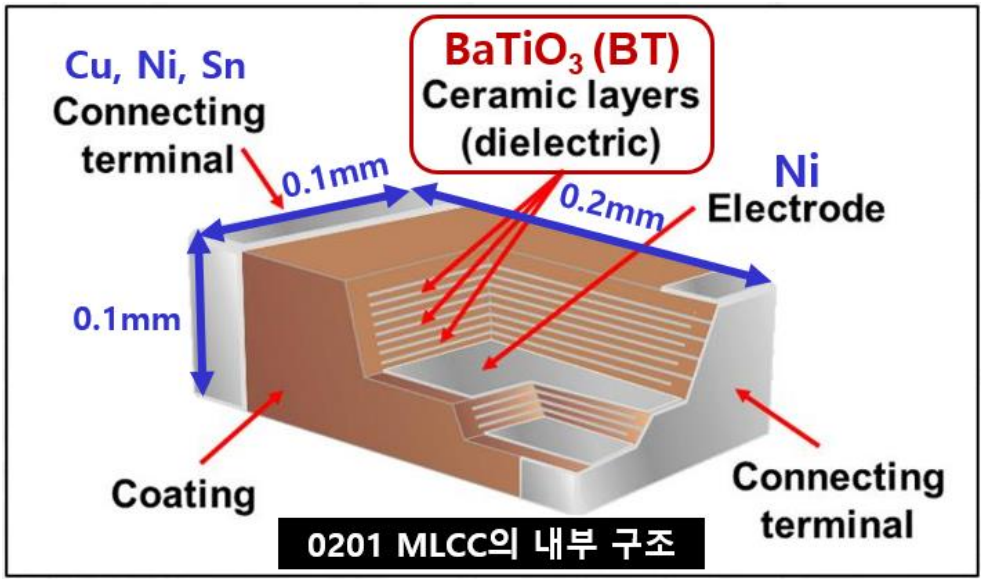

Fig.1. 0201 MLCC의 내부 구조 [3]

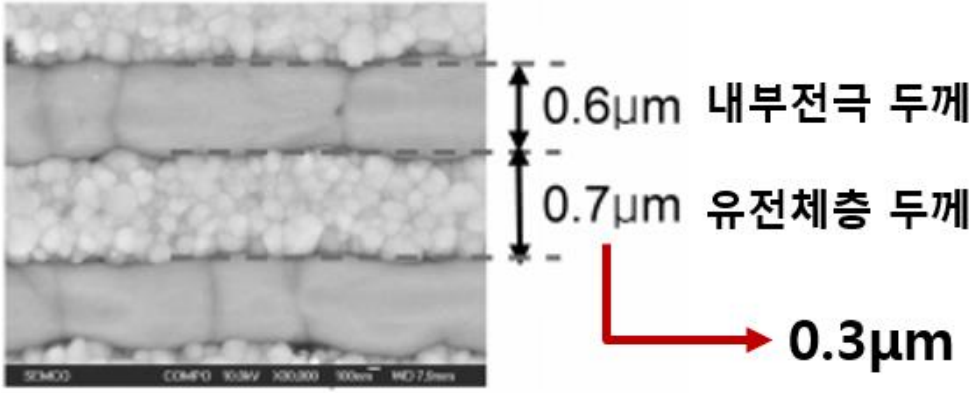

Fig.2. MLCC의 유전체층과 내부전극 두께 [4]

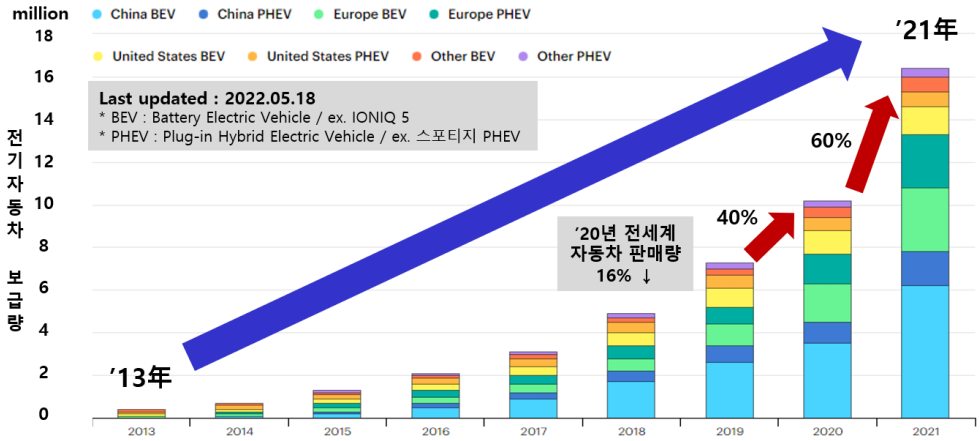

Fig.3. 전세계 전기자동차 보급량 (2013~2021년) [5]

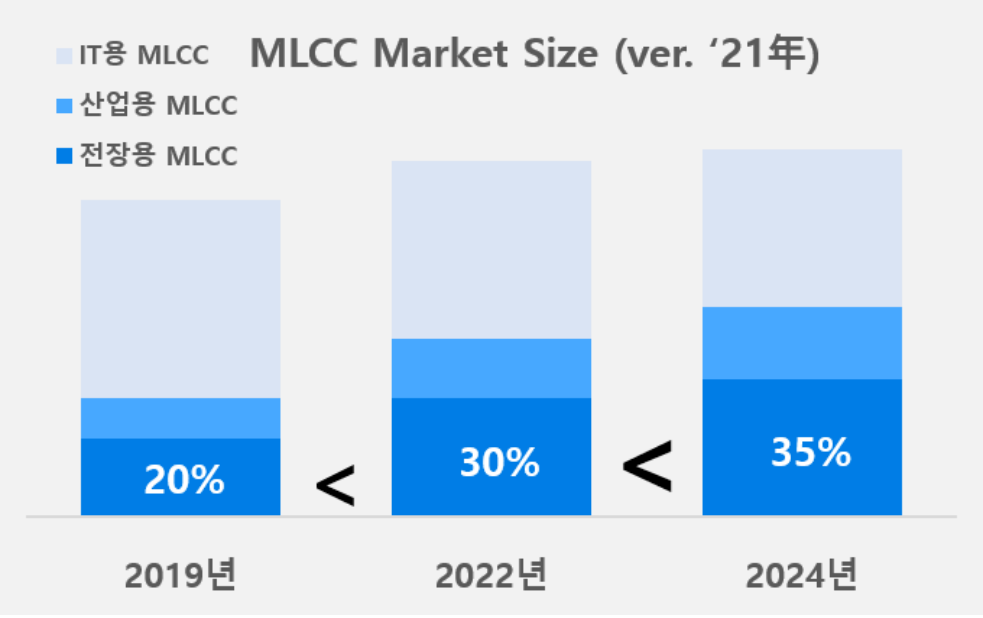

Fig.4. 각 용도의 MLCC의 Market size 예상 그래프 (2019~2024년) [6]

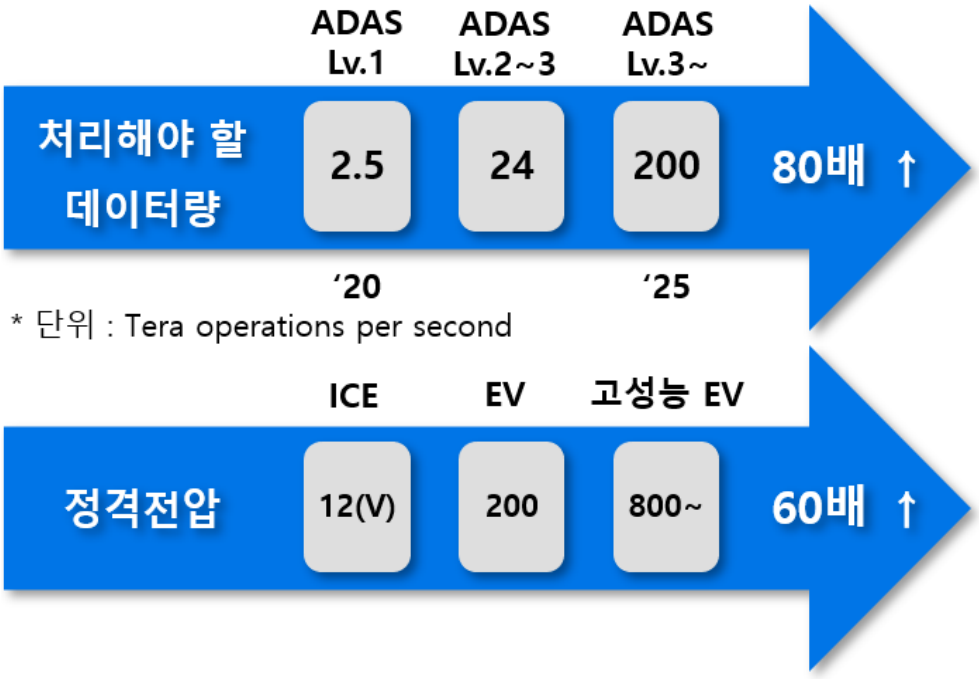

Fig.5. 전기자동차가 처리해야 할 데이터량 및 정격전압 (2020~2025년) [6]

1.2. 연구의 필요성 및 목표

앞서 소개한 MLCC를 제작하기 위해서는 10가지 이상의 단계를 거쳐야 한다. 그중 본 연구에서는 MLCC의 소결 과정에 관심을 갖게 되어 그와 관련된 여러 이슈 중 3가지를 추려보았다.

첫번째는 $BaTiO_3$의 저온 소결이다. MLCC는 $BaTiO_3$와 Ni이 교차 적층되어 있기에, 소결도 동시에 진행되는데, $BaTiO_3$의 소결 온도는 보통 1,200℃ [7] 이상이며, Ni의 경우, 850~1,050℃로, [8] 이때 두 재료 사이에는 약 300℃ 이상의 소결 온도 차이가 발생한다. 따라서 이 차이를 줄이기 위해 저온 소결 조제를 첨가하는 방식의 저온 소결 이슈가 존재한다.

두번째는 Ni 내부 전극 연결성으로, 소결 중 두 재료 간의 수축 시점이 다르기에, 승온 속도 조절을 통해 두 재료의 수축 시점을 가까이 위치시키는 방식으로 Ni 내부 전극이 끊어지는 것을 방지해야 하는 이슈가 있다.

마지막으로는 가장 중요한 MLCC의 소결 관련 이슈로, $BaTiO_3$의 미세구조 제어이다. 구체적으로 말하자면 소결 후에도 grain size 증가를 억제시키고, 비정상 입성장을 억제시켜, 작고 (fine) 고른 (입자 크기 분포가 균일한) $BaTiO_3$ 입자를 형성하는 것이 중요한 소결 이슈다. 이를 위해서는 소결 변수를 제어해야 하는데, 대표적인 소결 변수로는 산소 분압, 소결 온도, 분말 입도 등이 있다. 이 이슈가 가장 중요하다고 생각하는 이유는 상대적으로 간단하게 변수를 통제함으로써 MLCC의 대부분을 이루는 $BaTiO_3$의 미세구조를 제어할 수 있을 뿐만 아니라, MLCC의 고용량화, 고신뢰성 달성을 위해서도 미립 분말 크기를 소결 후까지 유지하기 위한 공정 조건 연구가 필요하기 때문이다.

$BaTiO_3$의 미세구조 제어가 중요한 이슈이기에 그동안 많은 선행 연구들이 진행되었다. 또한, 그와 더불어 $BaTiO_3$가 유전체층으로 쓰이고 있는 MLCC의 소결 과정 중 거쳐야 하는 재산화 과정에 대한 연구도 진행되어왔다. 재산화란, MLCC의 환원분위기 소결 직후,

상대적으로 낮은 온도 및 높은 산소 분압 하에서 열처리를 진행하는 과정이다. 그래서 Fig.6과 같이 시간에 따른 온도 그래프의 1번 소결 과정은 1,200℃의 소결 온도와 환원 분위기 하에서 진행되지만, 곧바로 2번인 재산화 과정은 1번보다 낮은 온도인 1,000℃, 그리고 약한 산화 분위기에서 열처리를 진행하게 된다. 본 과정은 환원분위기 소결 시 증가하는 $BaTiO_3$의 oxygen vacancy 농도의 감소를 목적으로 한다. 그래서 재산화를 거치게 되면, oxygen vacancy 농도의 감소로 인해 DC-bias 특성이 향상되고 절연저항 및 수명이 증가한다는 효과를 가지고 있다고 보고되었다. [9]

$BaTiO_3$의 재산화와 관련된 선행 연구는 전반적으로 전기적 특성 및 신뢰성을 중점으로 진행되어왔다. 재산화 온도 및 시간이 Sm-doped $BaTiO_3$의 비저항 및 저항변화율에 미치는 영향 [10], 재산화 온도가 $BaTiO_3$ 기반 PTC 써미스터의 비저항 및 저항점프 특성에 미치는 영향 [11], MLCC의 신뢰성 향상을 위한 재산화 산소 분압이 breakdown voltage에 미치는 영향 [12]에 대한 연구 등이 선행 연구로 진행되었다.

위 선행 연구들을 토대로 추가연구 필요항목은 재산화 과정을 포함한 $BaTiO_3$ 소결체의 입성장·치밀화 거동 연구로 설정하였다. 이렇게 설정한 것은 선행연구에서 재산화 과정을 포함시키지 않은 소결체의 소결 변수에 따른 입성장 거동 연구가 다수 존재했고, 재산화 과정을 포함한 소결체의 경우, 이들의 전기적 특성 및 신뢰성을 중점으로 연구가 진행되어 왔기 때문이다.

그리하여 이번 연구에서는 다른 소결 변수뿐만 아니라 재산화 과정도 포함하여 $BaTiO_3$ 소결체의 입성장·치밀화 거동 연구를 진행하였다.

따라서, 본 연구의 최종 목표는 총 3가지로 설정하였다. 첫째는 산소 분압, 소결 온도, 분말 입도가 $BaTiO_3$ 소결체의 입성장·치밀화 거동에 미치는 영향을 탐구하는 것이었다. 그리하여 가능하다면 여러 소결 변수에 따른 입성장·치밀화 거동을 파악하면서 미립 분말 크기를 소결 후까지 유지하는 입성장 조건, 즉 stagnant grain growth 및

normal grain growth 거동을 보이는 조건이 무엇인지 탐색하여 MLCC의 고용량화 및 고신뢰성 달성에 도움을 주는 것이었다.

둘째는 선행 연구에서의 비교가 미비했던 재산화 과정이 $BaTiO_3$ 소결체의 입성장·치밀화 거동에 미치는 영향을 탐구하는 것이었다.

셋째는 소결 변수가 전기적 특성에 어떠한 영향을 주는지를 확인하는 것으로, 주파수에 따른 유전상수의 변화를 측정하여 소결 변수가 입자 크기와 상대 밀도에 미치는 영향을 조사하고, 이것이 유전상수에 어떠한 영향을 미치는지를 알아보았다.

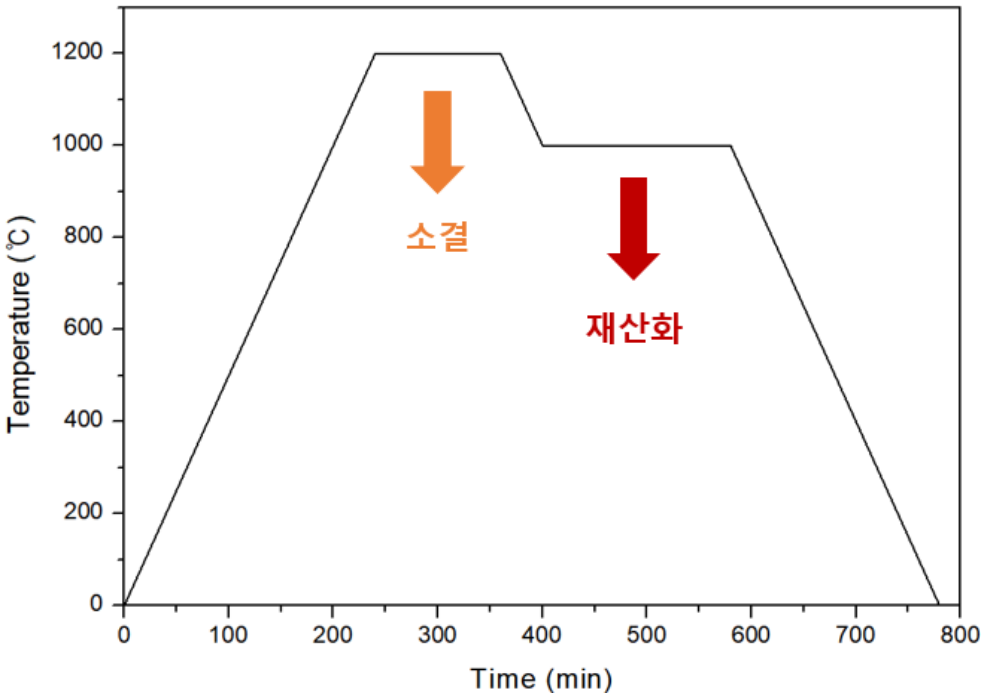

Fig.6. MLCC의 소결 및 재산화 Heating profile

제 2 장 이론적 배경

2.1. $BaTiO_3$의 특성

$BaTiO_3$는 유전체 중에서도 강유전체로 분류되어 있는 재료이다. 강유전체란, 외부의 전기장(전계)이 없이도 분극, 즉 자발 분극을 가지는 재료를 말한다. 강유전체는 초기 상태부터 자발 분극을 가지고 있지는 않아, 최소 한 번은 외부 전계에 노출되어 분극이 형성되어야 외부 전계가 제거되었을 때도 분극이 남아 있는 것이다.

이 강유전체의 미세구조를 Fig.7을 통해 보게 되면, 아주 가느다란 stripe들이 한 입자 안에 형성되어 있는 것을 종종 목격할 수 있다. 이를 domain이라고 한다. Domain은 한 입자 안에 서로 다른 자발 분극 방향을 갖는 구역을 말한다. 그래서 각 영역은 한 방향이 아닌 여러 방향으로 분극이 배치되어 있는 상태다.

강유전체의 초기 상태에는 분극이 존재하지 않지만, 외부 전계에 노출이 되면 domain과 분극이 형성되며, 이때는 전계 방향으로 분극이 정렬된다. 그렇지만, 전계가 제거된 이후에는 일정 domain의 분극은 기존 전계의 방향을 유지하며 자발 분극을 형성하게 된다. 이것이 강유전체, 그리고 $BaTiO_3$의 첫 번째 특징이다.

$BaTiO_3$의 두 번째 특징은 perovskite 구조이다. 이 구조는 Fig.8과 같이 FCC를 기본으로 이의 octahedral site의 1/4을 점유하는 결정 구조로, 꼭짓점에는 Ba^{2+}이, 면심에는 O^{2-}이, 그리고 체심에는 Ti^{4+}이 존재한다. 여기서 주목해야 할 이온은 체심에 위치한 Ti^{4+}인데, Ti^{4+}은 다른 두 이온보다 4가의 상대적으로 큰 전하량을 갖고 있어, 전계를 인가했을 때 전계에 맞게 쉽게 이동할 수 있는 높은 이온분극률을 지니고 있다. 또한, 이 이온은 다른 두 이온보다 상대적으로 이온 크기가 작기에, 다른 이온에 비해 넓은 공간을 쉽게 이동할 수 있는 특징이 있다. 그리하여, Ti^{4+}의 이동 변위가 다른 두 이온에 비해 적으면

2배에서 많으면 4배까지 크게 되는 것이다. 그렇기에 $BaTiO_3$에 전계를 인가할 경우, Ti^{4+}의 체심 이탈로 dipole이 형성되는 것을 $BaTiO_3$의 결정 구조를 통해 알 수 있다.

$BaTiO_3$의 마지막 세 번째 특징은 온도에 따른 상전이다. 유전체 쪽에서 큐리 온도는 자발 분극이 소멸되는 온도라고 정의한다. 고온 조건에서, 즉 큐리 온도 이상의 온도에서 강유전체 내부 원자들의 열진동 에너지가 상승하고, 이것이 분극의 정렬을 방해하게 된다. 이로 인해, 큐리 온도 이상의 조건에서는 자발 분극이 소멸하는 상유전체 성질을 띄게 된다. 또한, 큐리 온도 부근에서는 $BaTiO_3$의 결정 구조가 바뀌는 상전이가 발생한다. 온도가 감소하여 큐리 온도를 지나가게 되면, 두 번째 특징으로 언급한 Ti^{4+}이 격자의 한 축 방향으로 이동하여 자발 분극을 형성하게 된다. 그리고 방향성이 있는 이동을 하게 되면서 기존의 cubic 구조가 tetragonal 구조로 상전이하게 되어, 상온에서는 tetragonal의 crystal system을 지니게 된다.

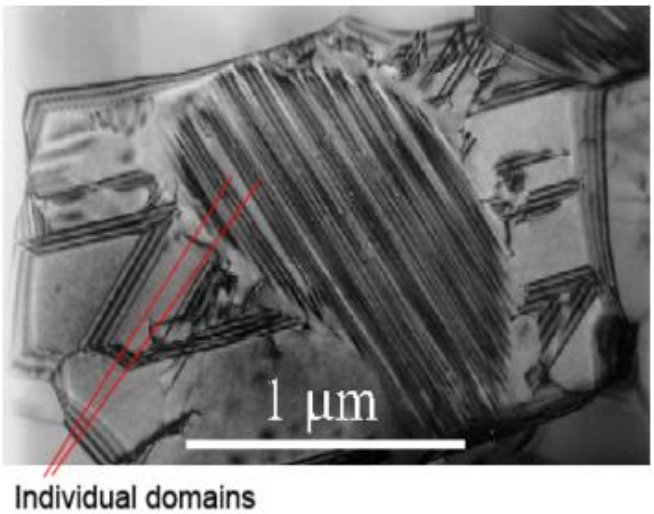

Fig.7. $BaTiO_3$ Domain의 SEM 관찰 사진 [13]

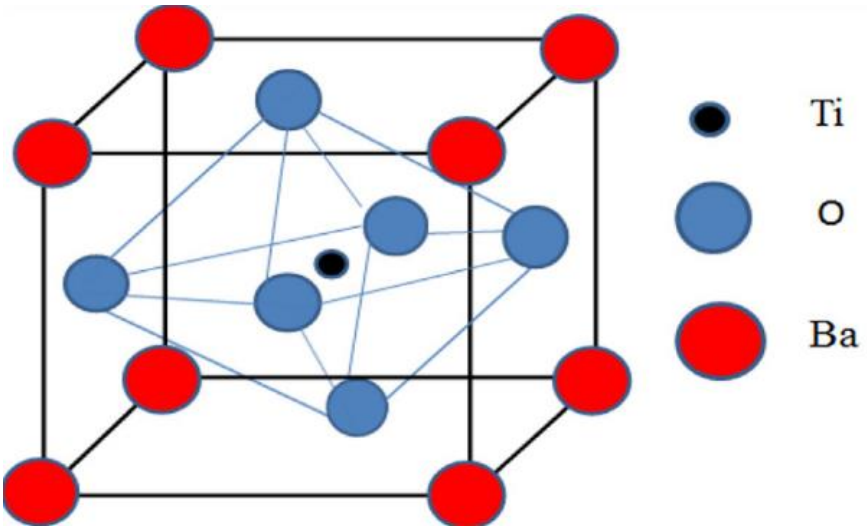

Fig.8. $BaTiO_3$의 Perovskite 결정 구조 [14]

2.2. 분말 입도가 $BaTiO_3$의 입성장 거동에 미치는 영향

본 연구에서는 세 가지 소결 변수를 조절하여 $BaTiO_3$의 입성장·치밀화 거동을 살펴보는 것이 연구 목표 중 하나였다. 그중 첫 번째 소결 변수인 분말 입도는 MLCC 제작 공정 중에 중요한 변수로 작용한다고 알려져 있다. Fig.9는 MLCC의 용량을 구할 때 사용하는 공식이다. C는 용량을 뜻하고, ε_r은 유전체의 유전 상수, n은 적층 수, d는 유전체층 두께, 그리고 A는 내부 전극이 유전체층과 맞닿아 용량에 기여할 수 있는 유효 면적을 뜻한다. 이 식을 참고하면 두 가지의 MLCC 고용량화 방안을 생각할 수 있다. 첫째, 높은 유전상수 ε_r을 갖는 유전체 재료인 $BaTiO_3$를 사용하는 방법이다. MLCC의 두번째 고용량화 방안은 고집적을 통해 고용량화 구현을 가능케 할 수 있는 것이다. 이는 유전체층의 두께인 d를 감소시키고 적층 수인 n을 늘리면 가능하다. 즉, 유전체층의 박층화가 필수적이라는 것을 알 수 있다.

하지만, 유전체층의 박층화를 진행하면서 문제점이 발생한다. 유전체층의 위 아래에 위치한 Ni 내부전극이 서로 접촉하는 빈도수가 증가하여 MLCC의 short율이 급증하게 된다. 그렇게 되면 유전체층 사이로 전류가 흐르게 되므로 MLCC의 고용량화 구현이 실패할 가능성이 증가하게 된다.

이럴 경우의 해결책은 바로 유전체 재료의 미립화다. 즉, $BaTiO_3$ 분말 입도를 줄이게 되면, Fig.10과 같이 유전체층 표면의 거친 정도가 오른쪽 아래의 빨간 선과 같이 감소하게 되고, 단위 부피당 분말 입자 수가 증가하기에, 내부전극을 위아래로 바를 때, 위아래의 내부전극이 서로 접촉하기 위한 경로의 길이가 초록 선과 같이 증가하게 된다. 그렇게 되면, 둘 사이의 접촉이 어려워지기에 적층, 소결 과정에서 내부 전극끼리의 접촉 빈도수가 감소하게 된다. 따라서 short율도 감소하게 되고, MLCC의 고용량화 달성을 할 수 있는 것이다.

따라서 MLCC 제작 공정 중, MLCC의 고용량화 달성을 위해서는 분말 입도 조절이 중요하다고 할 수 있다.

이외에 초기 분말 입도가 $BaTiO_3$의 전기적 특성 및 신뢰성에 미치는 영향을 연구한 문헌이 있었다. Fig.11의 두 그래프에서는 초기 분말 입도가 다른 $BaTiO_3$를 소결한 후의 입자 크기의 변화가 $BaTiO_3$의 DC-Bias 특성과 절연저항 및 수명에 미친 영향을 보여주었다. 소결체의 입자 크기의 경우, 초기 분말 입도와 비례하는 관계를 보여주었다. 또한, 초기 분말 입도가 가장 작은 BT08 샘플인 검정색 그래프의 경우, 고전계에서 용량이 덜 감소하는 DC-Bias 특성 개선과 고온, 고전계 조건에서의 절연 저항을 유지하는 효과를 보여주었다. 따라서, 초기 분말 입도에 따라 $BaTiO_3$의 입성장 정도에 차이가 생겨 입자 크기에 영향을 주었고, 이 점이 $BaTiO_3$의 신뢰성에 영향을 주었다는 선행 연구를 확인할 수 있었다.

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{(n-1)A}{d}$$

- ε_0 : 진공에서의 유전상수
- **ε_r : 유전체의 유전상수**
- **n : 적층 수**
- **d : 유전체층 두께**
- A : 내부전극 유효면적

Fig.9. MLCC 용량 공식 [15]

Fig.10. 유전체 재료의 미립화로 인한 MLCC의 유전체층 구조 변화 [15]

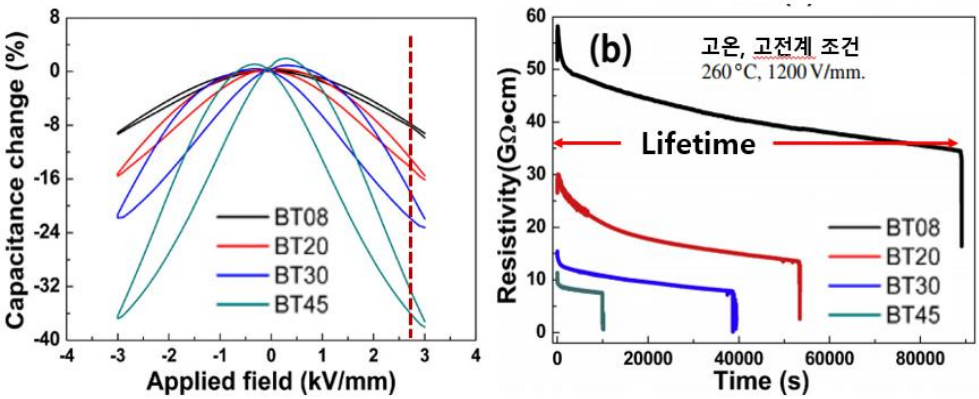

Fig.11. 분말 입도가 다른 $BaTiO_3$ 소결체의 DC-Bias 특성 (좌)
절연 저항 (우) 그래프 [1]

2.3. 산소 분압이 $BaTiO_3$의 입성장 거동에 미치는 영향

두 번째 소결 변수인 산소 분압 또한 MLCC 제작 공정 중에 중요한 변수로 작용한다고 알려져 있다. 먼저 MLCC 제작 공정 중에는 산소 분압 제어를 통한 환원분위기 소결이 필요하다. 그 원인은 MLCC 내부전극 원소가 귀금속에서 비금속인 Ni로 변경되었기 때문이다. 개발이 진행되면서 MLCC의 고적층화로 인해 원가 절감을 위해 Pd보다 80배 저렴한 저가금속인 Ni을 내부전극으로 대체하게 되었다. 하지만, 이러한 비금속(base metal)의 경우 고온 상압 소결 시 쉽게 산화되는 단점이 존재했다. 그리하여 MLCC를 소결할 때는 내부전극의 산화 방지를 위해 산소 분압을 적절히 제어하여 환원분위기 소결을 해야 하는 것이다. 실제로 MLCC 제작 시 소결 온도 1,200℃를 기준으로 산소 분압은 Ni이 산화되지 않는 최대치인 10^{-8}atm 정도로 조절하여 소결하고 있다.

산소 분압이 $BaTiO_3$의 입성장 거동에 미치는 영향을 알아본 선행 연구들은 다수 존재했다. 그중 한 연구에서는 산소 분압 및 소결 시간에 따른 TiO_2-excess $BaTiO_3$ 소결체들의 입성장 거동의 변화를 알아보았다. 해당 연구 결과는 Fig.13과 같이 0.2atm의 air를 흘려 준 산화 분위기 소결 시, 왼쪽 아래의 빨간 박스와 같이 abnormal grain이 생성되었지만, H_2를 흘려 준 환원 분위기에서 소결 시, abnormal grain이 생성되지 않았으며, 입성장이 억제되는 현상을 보였다고 보고하였다. 이러한 현상이 일어나는 원인을 여러 문헌들을 종합해 본 결과, [17] 산소 분압의 변화가 $BaTiO_3$의 결함 구조를 변화시킨다는 데에서 시작한다고 보았다. 즉, 산소 분압이 변함에 따라 oxygen vacancy 및 Ti vacancy 농도가 변화한다는 것이었다. 한편, 이 문헌에서는 전체 vacancy 농도가 산소 분압에 의해 변하게 되면, 그것이 step free energy에도 영향을 미치게 된다고 보고하였다. boltzmann’s entropy formula인 S=klnW를 참고하면, vacancy concentration이 일정 수준까지 커졌을 경우, vacancy가 위치할 수

있는 경우의 수가 급격하게 많아져 entropy contribution이 커지게 된다. entropy contribution이 커지게 되면 step을 형성하기 위해 넘어야 할 열역학적 barrier인 step free energy는 작아지게 된다. 왜냐하면 입자 표면의 step이나 kink와 같은 것들은 surface의 빈 공간인 vacancy가 많아지게 되면 좀 더 자발적으로 생성될 가능성이 더 커지기 때문에, step을 형성하기 위해 에너지를 크게 가하지 않아도 되는 것이기 때문이다. 따라서, 산소 분압이 변하게 되면 이와 같은 과정을 거쳐 step free energy에도 영향을 미치는 것이라 소개하고 있다.

앞서 소개된 step free energy는 결과적으로 입성장 거동과 관련이 있는 물리량이다. 우선, 입성장 거동을 설명할 때 고려해야 하는 critical driving force (Δg_c)가 step free energy와 관련이 있다고 알려져 있다. Critical driving force란 입성장을 위해 넘어야 할 최소 driving force를 말한다. 이 값의 경우 아래의 식에 따라 step free energy의 제곱에 비례하는 것으로 알려져 있다. [16] 그리고 입성장 거동을 설명할 때 고려해야 할 또 다른 개념으로 maximum driving force (Δg_{max})가 있는데, 이 값이 critical driving force 이상의 값을 가져야 입성장이 일어난다고 이론적으로 알려져 있다. 여기서의 driving force는 step free energy와는 관련이 없는 대신 분말 입도 및 소결 시간과 관련이 있으며, 아래의 식에 따라 우리가 관심 있어 하는 특정 grain의 반지름과 matrix grain의 평균 반지름의 차이에 의해 결정된다. [17] 즉, 궁극적으로 입성장 억제를 위해서는 critical driving force가 maximum driving force보다 큰 조건을 형성하는 것이 중요하다 할 수 있다.

$$\Delta g_c = \frac{\pi \sigma_s^2}{kTh} (\ln K)^{-1}$$

- Step free energy (σ_s)
- K : Diffusion coefficient at the interface X number density of atoms
- k : Boltzmann constant, T : Temperature, h : Step height

$$\Delta g \propto \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{\bar{r}}\right)$$

- r : Radius of the grain concerned
- $\bar{r}$: Matrix grain의 평균 반지름

여러 내부 전극의 물리적 성질 및 가격 비율

Metals	Melting point (°C)	Resistivity (mΩ)	Firing atmosphere	Price ratio
Ag	961	1.62	Air	3
Cu	1080	1.72	Reducing	1
Ni	1453	6.9	Reducing	1
Pd	1552	10.4	Air	80

Fig.12. 여러 내부 전극의 물리적 성질 및 가격 비율 [18]

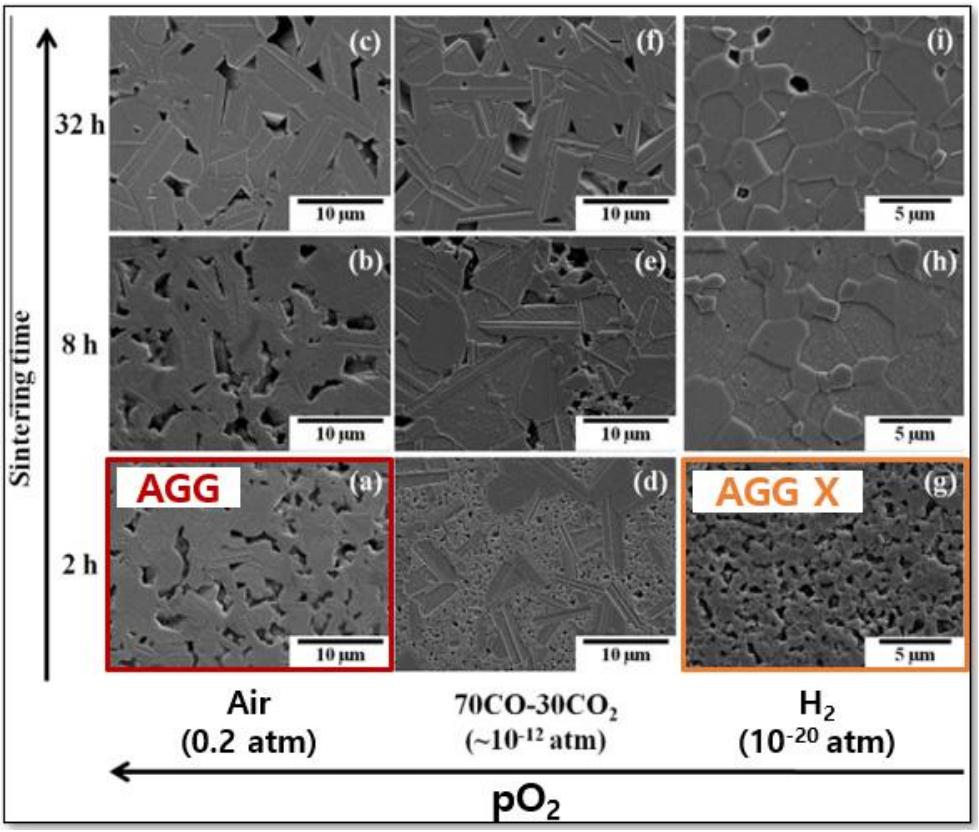

Fig.13. 산소 분압 및 소결 시간에 따른 TiO_2-excess $BaTiO_3$ 소결체의 미세구조 사진 [19]

2.4. 소결 온도가 $BaTiO_3$의 입성장 거동에 미치는 영향

마지막 소결 변수로는 소결 온도를 들 수 있다. MLCC 제작 과정에는 소결 온도 제어 또한 필수적이다. 이는 1,200℃가 넘는 높은 소결 온도로 인한 MLCC의 성능 저하 문제가 발생하기 때문이다. 자세히 설명하자면, 고온 소결 시 유전체층 내의 Ni이 확산되고, [4] 소결 수축 변형으로 인한 crack이 오른쪽 아래 그림과 같이 발생할 수 있다. 그에 따라 MLCC 성능 및 신뢰성이 저하될 수 있는 것이기에 소결 온도 제어가 필요하다 할 수 있다.

한편, 소결 온도 또한 앞서 언급한 critical driving force에 영향을 주어 입성장 거동의 변화를 야기한다고 알려져 있다. 우선 T=0K일 때에는 step free energy가 최대값을 가지고, 온도가 상승하면서 평평한 표면의 step free energy가 감소하게 되는데, 그러다가 roughening transition temperature에 도달하게 되면, step free energy가 0이 된다. 그리고 온도를 꾸준히 올려 roughening temperature 이상의 온도에서는 자발적인 step 형성이 일어난다고 소개하고 있다. [20]

즉, 소결 온도가 증가할수록, step을 형성하기 위해 넘어야 할 barrier인 step free energy가 감소하고, 이는 critical driving force의 감소를 야기해 입성장 거동이 변하는 것이라 설명할 수 있다.

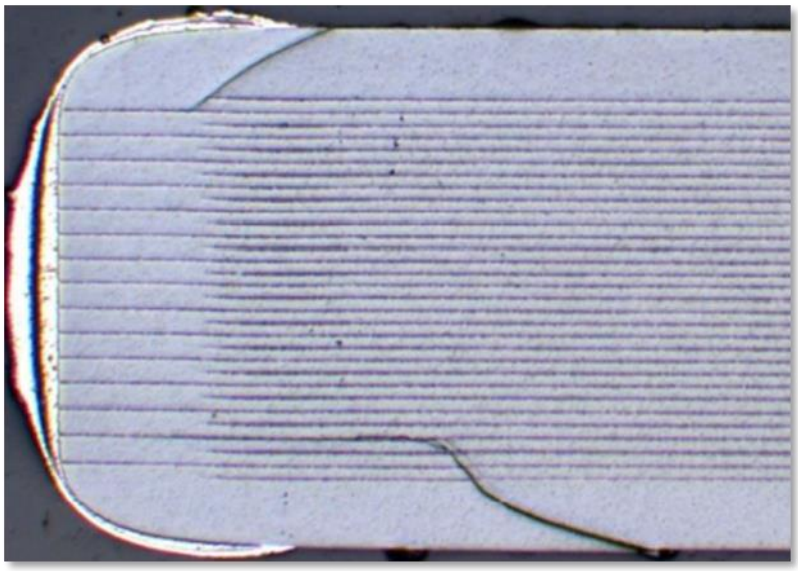

Fig.14. 고온 소결로 인해 발생한 MLCC crack 사진 [21]

2.5. Mixed control mechanism of microstructural evolution

입성장 조건과 관련이 있는 물리량으로는 maximum driving force와 critical driving force가 있고, 이들의 대소 관계에 의해 입성장 여부가 결정된다고 하였다. 그리고 critical driving force는 step free energy와 비례하는 관계를 가졌으며, step free energy는 산소 분압 및 소결 온도에 따라 변한다는 것을 여러 문헌을 통해 알 수 있었다. 한편, maximum driving force는 분말 입도 및 소결 시간과 관련이 있으며, 더 나아가서는 grain size 및 grain size distribution의 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

따라서, mixed control mechanism of microstructural evolution의 의미는 산소 분압, 소결 온도, 그리고 분말 입도 등의 여러 소결 변수의 변화 및 통제(control)로 인해 critical driving force와 maximum driving force의 대소 관계가 변하고, 그것이 여러 입성장 거동(microstructural evolution)을 나타내게 된다는 것으로 해석할 수 있다.

Fig.15에서는 분말 입도, 산소 분압, 소결 온도, dopant 등의 변수에 의한 maximum driving force 및 critical driving force의 변화가 입성장 거동에 미치는 영향을 볼 수 있다. 입성장 거동은 크게 3가지로 분류할 수 있는데, 첫째로 AGG란 abnormal grain growth의 약자로, $\Delta g_{max} > \Delta g_c$인 경우 특정 grain들의 입성장이 활발히 일어나 matrix grain에 비해 grain size의 차이가 큰 입성장 거동을 말한다. 둘째로 NGG(normal grain growth)는 $\Delta g_{max} \gg \Delta g_c$(≒ 0)인 경우, AGG와는 다르게 고른 입성장을 보이는 거동을 말한다. 마지막으로 SGG(stagnant grain growth)는 $\Delta g_{max} < \Delta g_c$인 경우 입성장 조건과 반대되는 조건이기에 입성장이 억제되는 거동을 말한다. 그래서 이중 여러 소결 변수 제어를 통해 SGG 혹은 NGG 거동을 달성할 수 있게 한다면, 미립 분말 크기를 소결 후까지 유지하여 MLCC의 고용량화 및 고신뢰성 달성에 도움을 줄 수 있을 것으로 기대되었다.

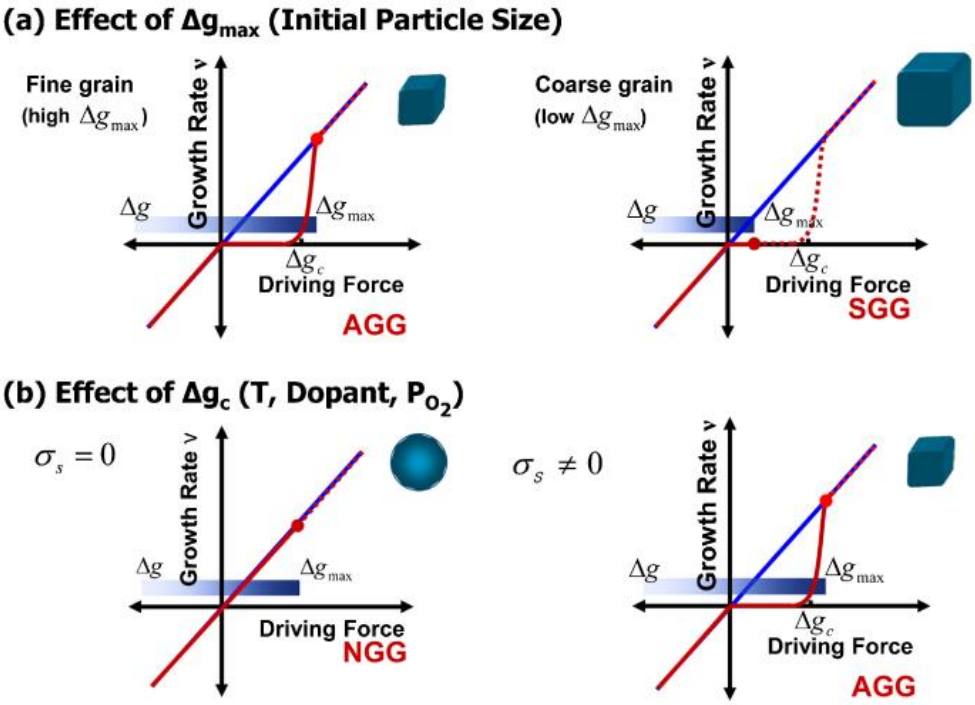

Fig.15. 여러 변수에 의한 maximum driving force 및 critical driving force가 입성장 거동에 미치는 영향 [22]

제 3 장 실험 방법 및 특성 평가

3.1. 실험 방법

3.1.1. 소결 변수 설정

소결 변수는 분말 입도, 산소 분압, 그리고 소결 온도였다.

분말 입도는 총 4종류로, 평균 입경(D50)이 60nm, 130nm, 170nm, 그리고 670nm의 $BaTiO_3$ 분말을 사용하였다. 이중 60nm의 평균 입경을 갖는 분말은 $BaTiO_3$(≥99%, Sigma-Aldrich/USA)을 사용하였고, 670nm의 분말은 $BaTiO_3$(99.5%, Sigma-Aldrich/USA)을 사용하였다. 이외의 130nm와 170nm의 평균 입경을 갖는 분말은 삼성전기 측에서 수열합성법을 제조한 $BaTiO_3$을 제공받아 사용하게 되었다. 즉, D50이 60nm, 670nm인 분말은 직접 구매하였고, 130, 170nm의 분말은 삼성전기 측에서 제공받은 분말이다.

산소 분압은 총 4종류로, Table.1와 같이 0.21atm의 air gas를 흘려주는 강한 산화분위기를 1, 5번, 10^{-5}atm의 Ar gas를 흘려주는 약한 산화 분위기를 2, 6번, 10^{-9}atm의 H_2 혼합 가스를 흘려주는 환원 분위기를 3, 7번, 그리고 환원분위기 소결 후 재산화하는 조건을 4, 8번으로 나누어 명명하였다. 따라서 3, 7번과 4, 8번의 차이점은 재산화 여부라고 할 수 있다. 산소 분압을 4종류로 나눈 이유는, 산화 분위기 조건과 환원 분위기 조건에서의 입성장 혹은 치밀화 거동의 차이가 있을 것인지 판단하기 위함이 첫번째 이유였고, 실제 MLCC 제작 시 적용하는 산소 분압 조건이 10^{-9}atm에 가까워, 환원 분위기 조건에서는 10^{-9}atm으로 설정한 것이 두번째 이유였다.

소결 온도는 총 2종류로, 1,250℃에서 소결한 조건을 1~4번, 1,200℃에서 소결한 조건을 5~8번으로 나누었다. 실제 MLCC 제작 시 소결 온도는 1,150℃ 부근으로 설정하는데, [12] 본 연구에서 사용한 pure $BaTiO_3$의 경우 소결 온도가 1,200℃ 이상에서 시작되기에, 해당

온도로는 소결성 저하 및 상대 밀도 저하가 예상되어 1,150℃보다 높은 온도인 1,200℃와 1,250℃로 설정하여 소결을 진행했다.

번호	재산화 여부	pO_2 (atm)	분위기 기체	소결 온도 (℃)	유지 시간 (h)
1	X	0.21	Air	1,250	2
2	X	10^{-5}	Ar		
3	X	10^{-9}	H_2/Ar		
4	O	10^{-9}	H_2/Ar		
		$10^{-9}\rightarrow10^{-5}$	Ar	1,000	3
5	X	0.21	Air	1,200	2
6	X	10^{-5}	Ar		
7	X	10^{-9}	H_2/Ar		
8	O	10^{-9}	H_2/Ar		
		$10^{-9}\rightarrow10^{-5}$	Ar	1,000	3

Table.1. 소결 분위기 조건 표

3.1.2. 분말 소결

분말의 뭉침을 완화하기 위해 각 분말을 100μm sieve에 약 3분간 6~7회의 sieving을 거쳤다. 이후, 5MPa의 압력으로 1분간 일축 가압 성형하여 지름 약 10mm인 pellet 형태의 성형체를 제작하였다. 이를 2,000kgf/cm^{2}의 압력으로 10분간 CIP(냉간 정수압 성형) 장비에 투입해 추가 성형을 진행하여 최종적으로 두께 3mm의 성형체 제작을 완료하였다.

소결체는 Fig.16과 같이 horizontal tube furnace (고려전기로개발/Korea)를 이용하여 제작하였다. 서로 다른 4종류의 분말로 제작한 4개의 성형체를 같은 소결 분위기 하에서 소결해야 했기에, alumina boat에 4개의 성형체를 tube furnace의 내부 온도의 오차가 최대 약 2℃가 나는 hot zone에 2X2 배열로 배치한 뒤 소결을 진행하였다. 이때 성형체가 느끼는 온도는 tube 내부에 투입한 R-type T/C로 파악하였으며, 산소 분압은 tube 내부를 통과한 기체를 tube와 연결된 pO_2 monitoring system(나노아이오닉스/Korea)를 통해 ex-situ 측정하였다. 소결 분위기는 Table.1과 같이 설정하여 소결을 진행하였다.

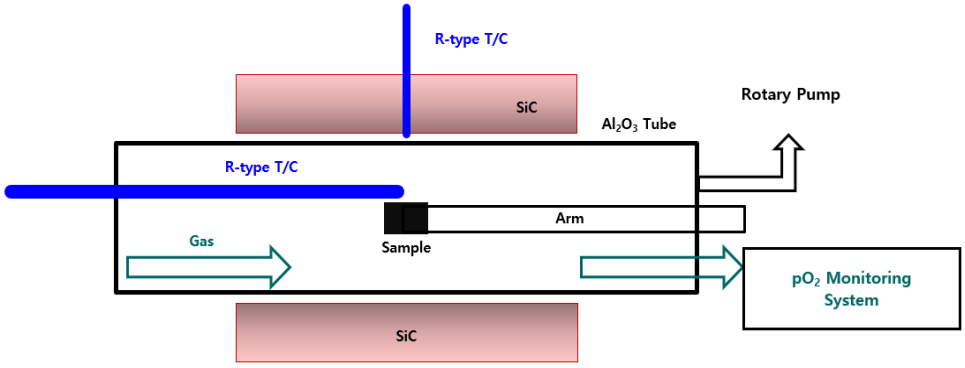

Fig.16. Tube furnace 모식도

3.1.3. 소결체 밀도 측정

여러 소결 분위기에서 소결한 소결체는 치밀화 거동을 확인하기 위해 밀도를 측정하였다. 소결체 밀도는 Archimedes method(Ohaus/USA)를 이용하였으며, 용매는 DI water가 아닌 에탄올을 사용하였다. 그 이유는 평균 입경 60nm 분말(A60)로 제작한 소결체의 경우, 물에 닿게 되면 부서지는 현상이 일어났기에 밀도 측정에 어려움이 있었기 때문이다. 그리하여 소결체들의 건조무게를 측정한 뒤, 끓는 에탄올에 10분간 투입하여 기공 속으로 용매가 스며들기를 대기하였다. 이후 상온의 에탄올에 이들을 투입하여 식힌 뒤 현수무게를 측정하였다. 현수무게란 에탄올에 소결체를 넣어 측정한 질량을 뜻한다. 다음으로 물기 있는 거즈로 표면을 닦은 뒤 이를 건조무게 측정 방식과 같게 측정하는 포수무게를 기록하였다. 이를 통해 bulk density [=건조무게/(포수무게−현수무게)]를 계산한 뒤, $BaTiO_3$의 이론 밀도인 6.02g/cm^3로 나누어 상대밀도를 계산하였다. 이 과정을 총 5회 반복하여 평균과 표준편차를 계산하였다.

3.2. 특성 평가

3.2.1. XRD 분석

소결 전 분말의 불순물 및 기타 상의 존재 여부를 확인하기 위해 multi-purpose XRD(Bruker D8 Advance/USA)를 사용하여 XRD pattern을 확인하였다. 한편, 소결체의 XRD 분석의 정확도를 높이기 위해 양면을 P180-P400-P800 순으로 Grinding을 진행하였고, 소결체의 2차상 생성 여부 확인을 위해 위와 동일한 XRD 분석 장비로 XRD pattern을 확인하였다. 사용된 광원은 Cu tube (λ=1.5418Å)이었고, 가속 전압 40kV, 전류 40mA 조건에서 15rad/min의 속도로 회전하면서 XRD pattern을 측정하였다. 측정한 구간은 2θ=20~80° 와 2θ=44~46° 로, 전자의 경우 6°/min, 후자의 경우 $BaTiO_3$의 상분석을 위해 (200) peak splitting이 일어났는지를 확인하기 위해 0.5°/min으로 측정하였다.

3.2.2. 미세구조 분석

소결 전의 분말 입도를 확인하기 위해 FE-SEM(Hitachi SU70/Japan)을 사용하여 입자 300개의 feret diameter를 측정하여 평균 및 표준편차를 구하였다. 한편, 미세구조를 관찰하기 위해 소결된 시편을 resin과 hardener를 이용하여 cold mounting한 뒤, 1μm mirror finish까지 polishing을 진행하고, 1,000℃에서 20분간 box furnace에서 thermal etching을 진행하였다. Etching까지 완료한 소결체 표면에 10mA의 전류로 60초간 Pt coating을 진행한 뒤, FE-SEM을 사용하여 800배, 8,000배의 배율로 촬영하였다. 입자 크기는 300개의 입자의 feret diameter를 측정하는 방식으로 진행하였다.

3.2.3. 유전특성 분석

소결체들의 유전특성은 주파수에 따른 정전용량 Cp를 측정하는 방식으로 진행되었다. 측정하기 전, 소결체들의 두께를 2.5mm로 grinding하였고, 소결체 양면에 지름 5mm의 coating mask를 씌워 Pt coating을 진행하였다. 이로써 소결체 양면에는 지름 5mm의 Pt 전극을 도포하게 되었다. 소결체의 주파수에 따른 정전용량은 impedance analyzer(HP 4194A/USA)을 사용하여 상온에서 1kHz~1MHz의 주파수 구간에서의 정전용량을 측정하였다. 이후, 아래 식을 이용하여 유전상수를 계산하였다. 한편, 유전상수 측정 방식의 정확성을 입증하기 위해 impedance analyzer(Wayne Kerr 6530A/UK)와 (Keysight E4990A/USA)의 2개의 장비로 추가 측정을 진행하였다.

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{\boldsymbol{C} \times \boldsymbol{t}}{\boldsymbol{\varepsilon_0} \times \boldsymbol{A}}$$

* ε : Dielectric constant
* C : 용량 (F)
* t : 소결체 두께 (m)
* ε_0 : 진공의 유전율 (=8.854X10^{-12}F/m)
* A : 전극 면적 (m^2)

제 4 장 실험 결과 및 토의

4.1. $BaTiO_3$ 분말 입도 분석

소결 시에 적용된 변수 중 하나인 분말 입도의 경우, FE-SEM을 통해 분말 입자를 촬영하였고, 분말당 입자 300개의 feret diameter를 측정하였다. 그리고 이를 Fig.17과 같이 particle size distribution graph의 형태로 만들고, 평균 입경 및 표준편차를 계산하였다.

입도 분석 결과는 Table.2에 나타나 있다. 이 입도 분석 결과를 토대로, 분말 이름은 제조사의 알파벳인 직접 구입한 Aldrich社의 A와 분말을 제공받은 삼성전기의 S, 그리고 평균 입경을 숫자로 명명하였다. 그렇게 보면, 평균 입경값이 위에서 아래로 갈수록 커지는 경향도 있고, 이로 인해 표준편차 또한 커지는 것을 Fig.17의 그래프 개형을 통해 확인할 수 있다.

한편, 위 분말들 중 A60, S170, A670 분말의 ICP 분석을 진행하여 Table.3의 결과를 얻었는데, 각 분말의 불순물 원소 및 함량에는 차이가 있었으나, 이들이 입성장·치밀화 거동에 영향을 주기엔 미량이라고 판단하여 이후 분석 결과에서의 차이는 각 분말의 불순물의 영향에서 오지 않았을 가능성이 높다고 판단하였다.

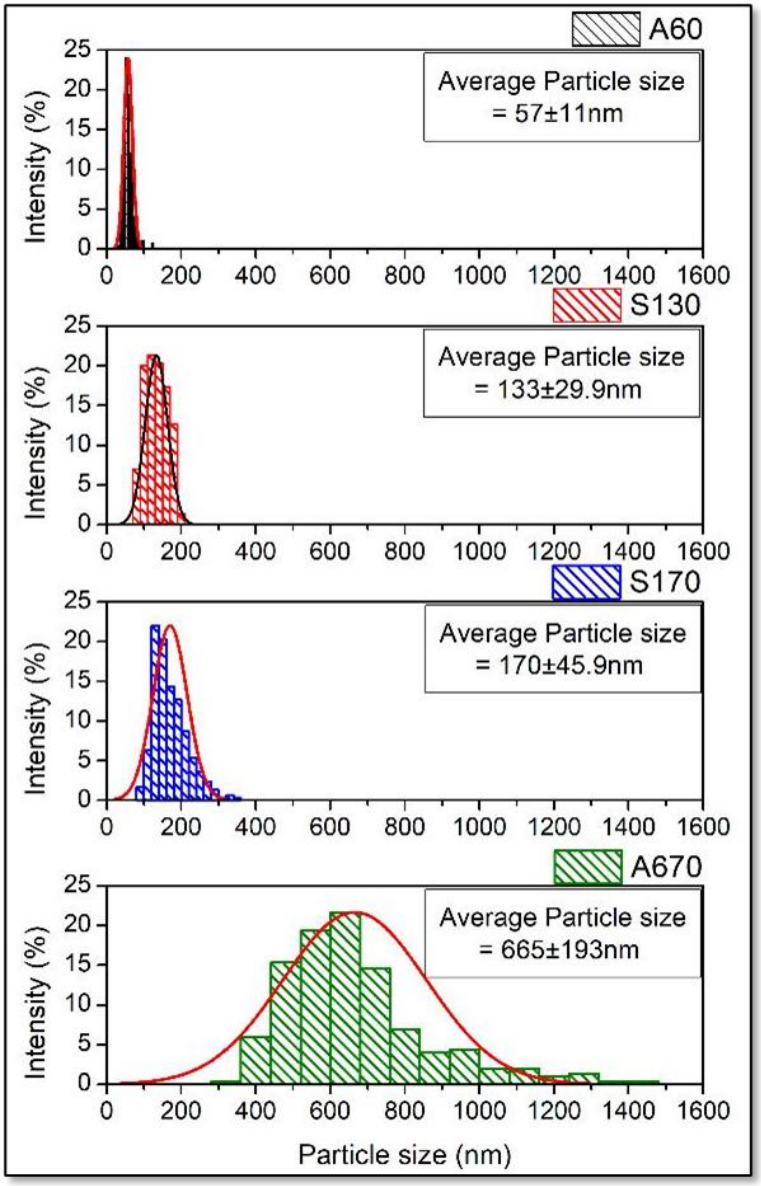

Fig.17. FE-SEM을 통한 분말 4종의 입도 분석 결과

	제조사	Average Particle size (nm)	Standard Deviation (nm)
A60	Aldrich (구입)	57	11
S130	삼성전기 (제공)	133	29.9
S170	삼성전기 (제공)	170	45.9
A670	Aldrich (구입)	665	193

Table.2. 분말 4종의 제조사, 평균 입경 및 표준편차

* 단위 : ppm (mg/kg)

	A60		S170		A670	
분석 원소	COA	ICP	COA	ICP	COA	ICP
Al	60	-	-	-	5	-
Ca	110	0.9	-	5.76	-	0.46
Fe	14	4.76	-	-	3	-
Mg	4.9	-	-	-	5	-
Mn	-	0.06	-	-	-	-
Ni	28	13.25	-	-	-	0.25
Pb	-	-	-	-	10	-
Si	-	-	-	-	50	-

Table.3. A60, S170, A670 분말의 ICP-OES 분석 결과

4.2. $BaTiO_3$의 XRD 분석

먼저 $BaTiO_3$ 분말의 XRD 분석 결과를 살펴보았다. Fig.18은 2θ를 20~80° 구간으로 설정하여 스캔한 분말 4종류의 XRD pattern이다. 그래서 아래에서 위로 갈수록 분말 입도가 커지는 순으로 분말을 정렬하였다. Fig.19는 Fig.18의 44~46° 구간을 확대하여 따로 스캔한 XRD pattern이다. 이 부분을 따로 분석한 이유는 $BaTiO_3$의 결정 구조가 cubic인지 tetragonal인지를 일반적으로 (200) peak의 splitting 여부를 통해 알아볼 수 있기 때문이다.

분석 결과, A60의 경우에만 ①에서처럼 2θ가 24° 근처에서 $BaCO_3$ peak이 검출되었고, ②에서와 같이 (200) peak의 splitting이 이뤄지지 않은 cubic phase를 띄었다. 일단 분말 상태에서부터 A60은 타 분말과는 다른 특징을 보였다.

이러한 특징은 분말 입도와 관련이 있다. 특히 100nm보다 작은 입도를 갖는 분말의 경우, cubic phase를 유지한다는 연구 보고가 많이 되어 있다. 이는 분말 입도가 작을수록 표면적이 넓어져 $BaTiO_3$의 표면 구조의 변형 가능성이 증가하기 때문에 일어나는 현상이라는 주장이 있다. [23] 여기서 $BaTiO_3$의 표면 구조 변형이 의미하는 것은, $BaTiO_3$가 외부 공기 등과의 접촉 면적이 넓어지면서 Ba 이온이 산소와 결합해 BaO를 생성하고, 이것이 CO_2와 결합하여 $BaCO_3$ 상태로 안정화되는 것을 의미한다. 그렇게 되면, 기존의 tetragonal 결정 구조를 갖던 $BaTiO_3$에서 Ba 이온의 이탈로 인한 lattice parameter의 변화가 야기되고, 이것이 cubic phase를 유지하는 원인이라는 주장이다.

이를 뒷받침할 수 있는 근거로, Fig.20의 왼쪽 pattern은 A60 분말에서 검출된 $BaCO_3$ peak이고, 오른쪽 pattern은 앞선 주장을 한 논문에서 검출한 $BaCO_3$ peak이다. 검출 위치가 비슷한 것으로 보아, Ba 이온의 이탈로 인해 cubic phase 유지가 이루어지고 있다고 볼 수도 있을 것이다.

다음은 소결체의 XRD pattern을 측정한 결과이다. Fig.21은 같은

소결 온도인 1,200℃에서 소결을 진행하였지만, 산소 분압, 즉 소결 분위기가 다른 A60 소결체들의 XRD pattern이고, Fig.22는 소결 온도가 1,250℃였을 때의 A60의 산소 분압에 따른 XRD pattern이다. 그래서 아래에서 위로 올라갈수록 낮은 산소 분압 분위기에서 소결을 진행한 조건이다. 단, 제일 위의 초록색 pattern은 재산화 과정도 거친 A60의 XRD pattern이다.

Fig.21과 Fig.22의 보라색 박스를 보면, 분말 상태에선 있었던 $BaCO_3$ peak이 사라졌고, 빨간색 박스와 같이, 소결 후에는 cubic에서 tetragonal로의 상변화가 일어나 (200) peak splitting이 일어난 것을 알 수 있다. 한편, A60 소결체 외의 다른 분말들로 제작한 소결체들도 Fig.23에서와 같이 이와 같은 XRD pattern을 보였기에, 모든 소결체에서는 2차상이 생성되지 않음을 알 수 있었다.

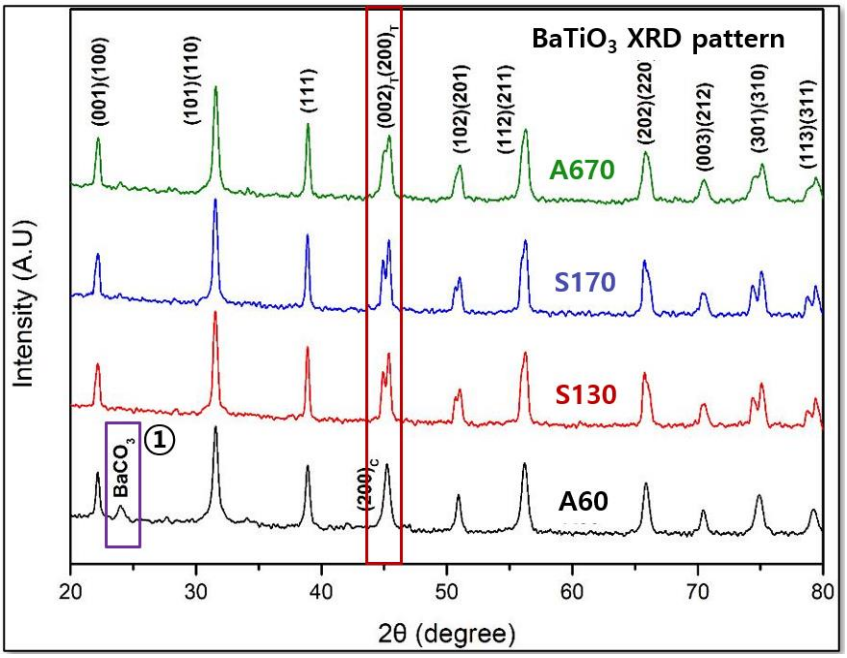

Fig.18. $BaTiO_3$ 분말 4종의 XRD pattern (2θ=20~80°)

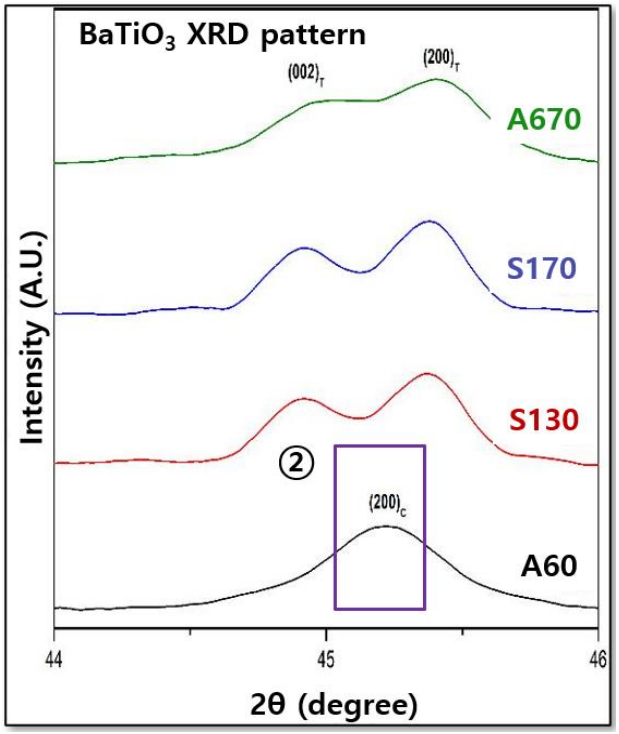

Fig.19. $BaTiO_3$ 분말 4종의 XRD pattern (2θ=44~46°)

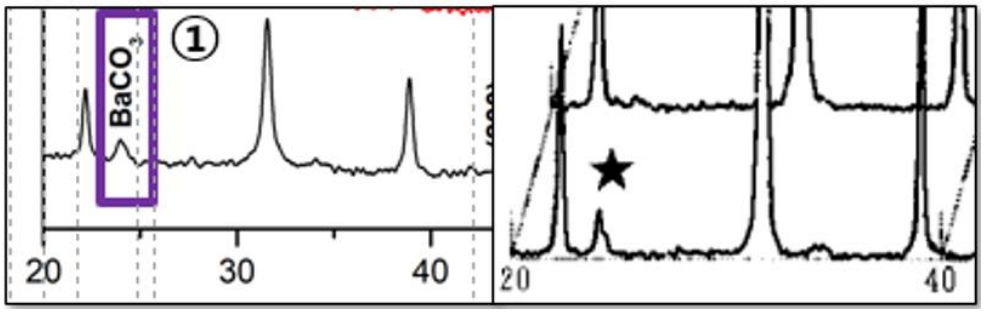

Fig.20. A60 분말 XRD pattern (좌)
$BaCO_3$ peak 검출된 D50=60nm 분말 XRD pattern (우) [23]

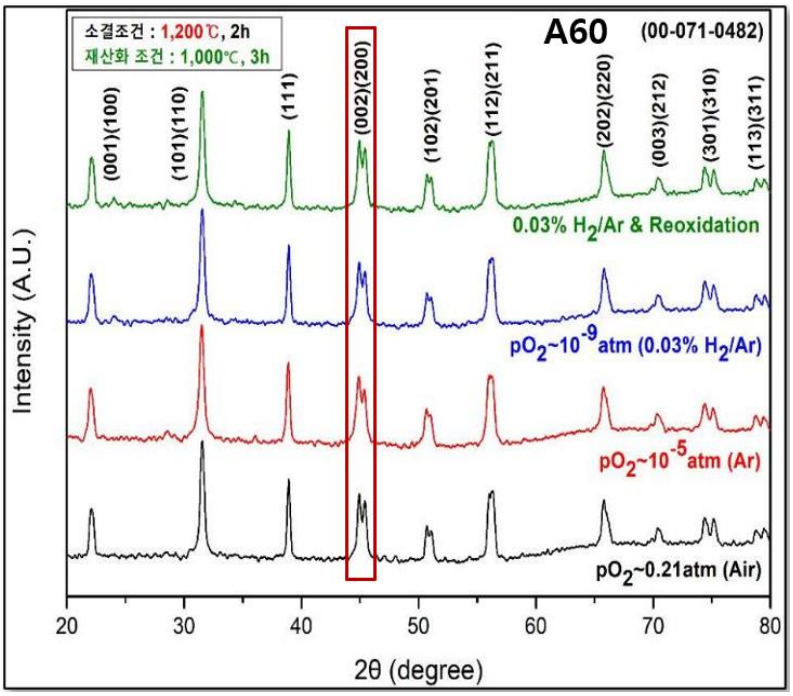

Fig.21. A60 소결체의 XRD pattern (소결 온도=1,200℃)

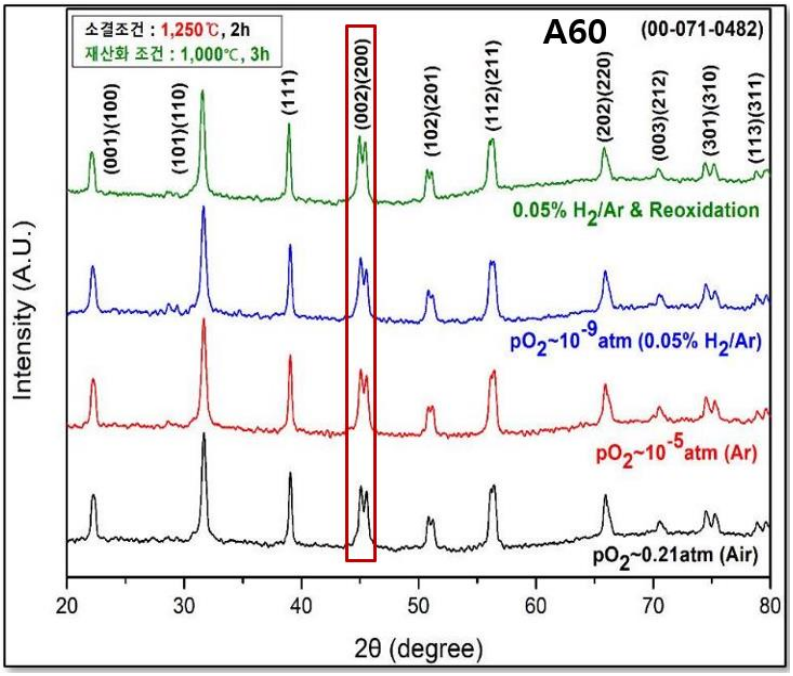

Fig. 22. A60 소결체의 XRD pattern (소결 온도=1,250℃)

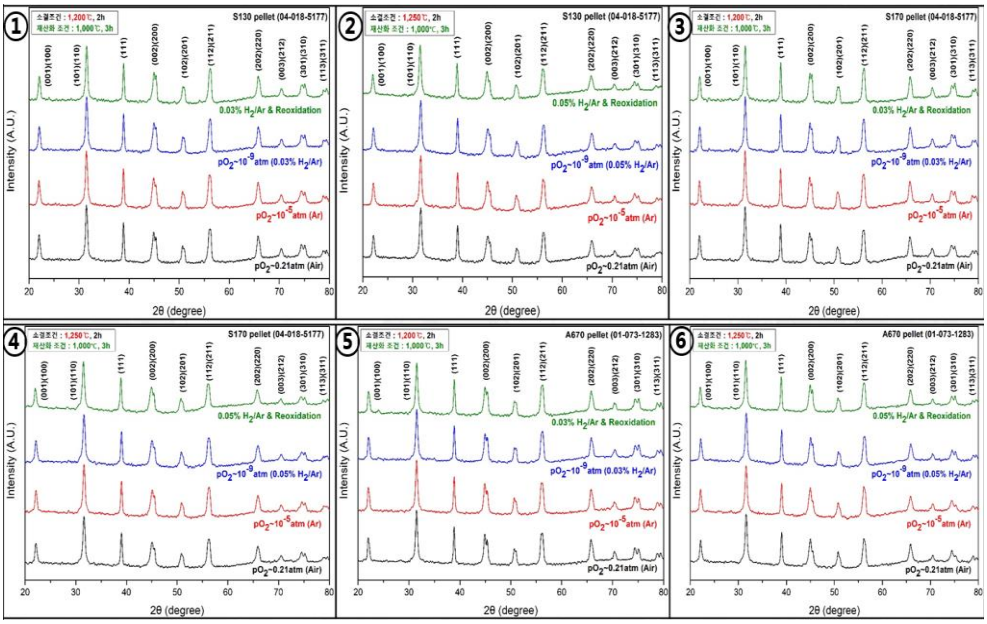

Fig.23. S130, S170, A670 소결체 XRD pattern

4.3. $BaTiO_3$ 소결체의 치밀화 거동

다음으로는 BT의 치밀화 거동을 살펴보았다. Fig.24는 1,200℃에서 소결한 분말 입도가 다른 소결체들의 상대 밀도를 나타낸 그래프이고, Fig.25는 1,250℃에서 소결한 소결체들의 상대 밀도를 나타낸 그래프이다. 또한, 왼쪽에서 오른쪽 바로 갈수록 산소 분압이 낮아지는 소결 분위기이며, 초록색 바는 재산화 과정이 추가된 샘플이다.

우선 두 그래프를 비교하면 소결 온도가 달라졌을 때, 분말 입도에 따른 상대 밀도의 경향성이 다르게 나타난 것을 알 수 있었다. 이중 먼저 소결 온도를 1,200℃로 고정한 조건에서의 소결체 상대 밀도를 비교해보았다. 이 경우, 전반적으로 소결 온도가 낮았기에 소결체에 따라 85%에서 92%의 상대 밀도 구간을 나타냈다. 또한, 분말 입도가 커질수록 상대 밀도는 감소하는 경향을 보이는 것도 이 그래프를 통해 알 수 있었다.

분말 입도와 소결체 상대 밀도 사이의 반비례 경향성은 우선 이론적으로는 Herring의 비례법칙으로 설명할 수 있다. Herring의 비례법칙이란 분말 입도가 상대 밀도가 같게 되는 데에 걸리는 시간에 미치는 영향과 관련된 법칙을 말한다. 분말 입도가 a_1, a_2로 다른 두 성형체가 있다. 그리고 a_2는 a_1의 λ배만큼 크다는 조건을 가지고 있다. 이때 이 두 성형체를 소결시켜 상대밀도 95%를 달성하게 하는 데에 걸리는 시간을 각각 t_1, t_2라 한다면, $t_2 = \lambda^{\alpha} t_1$인 것이 Herring의 비례법칙이다. [24] 즉, 분말 입도가 작을수록, 단시간에 높은 상대 밀도에 달성할 수 있다는 의미이다.

한편, 선행 연구들에서도 본 연구와 같은 결과가 나타났다. 한 선행 연구에서는 분말 입도가 다른 3종의 소결체의 밀도를 비교해보았는데, Fig.26과 같이 분말 입도가 큰 소결체들의 소결 온도를 높였음에도, 분말 입도와 밀도 사이에는 반비례 관계가 성립하였다. 이를 선행 연구에서는 분말 입도가 커질수록, 분말들의 불규칙적인 모양으로 인해 분말 간 접촉면적이 줄어들고, 그로 인해 소결 전에 이미 생성된 pore가

많아지면서 결과적으로 밀도가 감소한다고 설명하였다. 이는 실제로 Fig.27과 같이 본 연구에서 사용한 $BaTiO_3$ 분말들의 FE-SEM 사진을 보면, 입도가 가장 큰 A670의 경우, 다른 분말들에 비해 불규칙한 모양을 가지고 있는 것을 알 수 있다.

다음은 소결 온도를 50℃ 높인 1,250℃에서 소결한 소결체들의 밀도를 측정한 결과이다. 먼저 Fig.25를 보면 상대적으로 높은 소결 온도 조건을 지녔기에 전반적으로 상대 밀도가 증가하는 경향을 보였다. 그래서 S130과 S170의 경우, 약 95%의 상대 밀도를 달성하였다. 그렇지만, A60의 경우, 소결 온도가 높아져도 이전과 비슷한 약 91%의 상대 밀도가 측정되었다. 이는 유사한 선행 연구 결과를 토대로 설명할 수 있었다. [25] 선행 연구에서는 초기 상이 다른 80nm의 입도를 가진 $BaTiO_3$ powder를 각각 소결하였다. 그 결과, tetragonal phase를 가진 분말의 경우, 1μm보다 작은 평균 입자 크기를 보였지만, cubic phase를 가졌던 분말은 10μm 이상의 입자 크기를 갖고, 상대밀도는 tetragonal phase보다 훨씬 낮은 값을 갖게 되었다. 이를 선행 연구에서는 cubic phase를 갖는 $BaTiO_3$는 1,250℃가 넘는 고온에서 metastable하고 활발하게 반응하다 보니, abnormal grain growth가 일어나 내부에 pore를 남긴 채 소결이 일어난다고 해석하였다. 따라서, 이를 토대로 A60은 소결 온도가 상승했음에도, 기존의 cubic phase로 인한 AGG로 소결체의 치밀화가 정체되었다고 예상할 수 있었다.

한편, 파란색과 초록색 바를 보면, 재산화 과정을 거친 초록색 바가 파란색 바보다 상대 밀도가 1%가량 소폭 상승한 것을 볼 수 있다. 이는 two-step sintering을 통한 더 많은 시간의 소결로 인한 치밀화 향상 효과가 적용된 것으로 추측할 수 있다. [26]

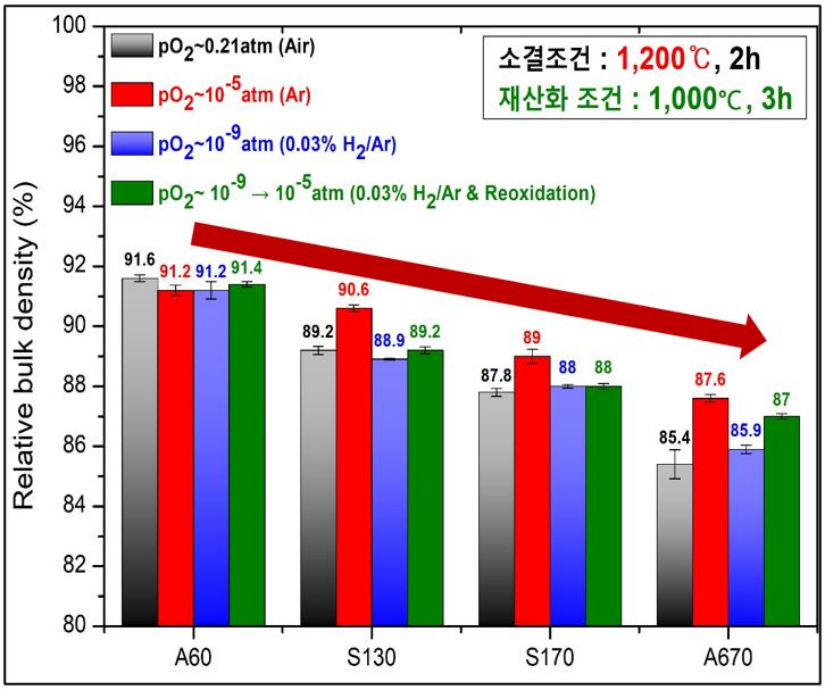

Fig.24. 분말 입도, 산소 분압에 따른 소결체 상대 밀도 (소결 온도 : 1,200℃)

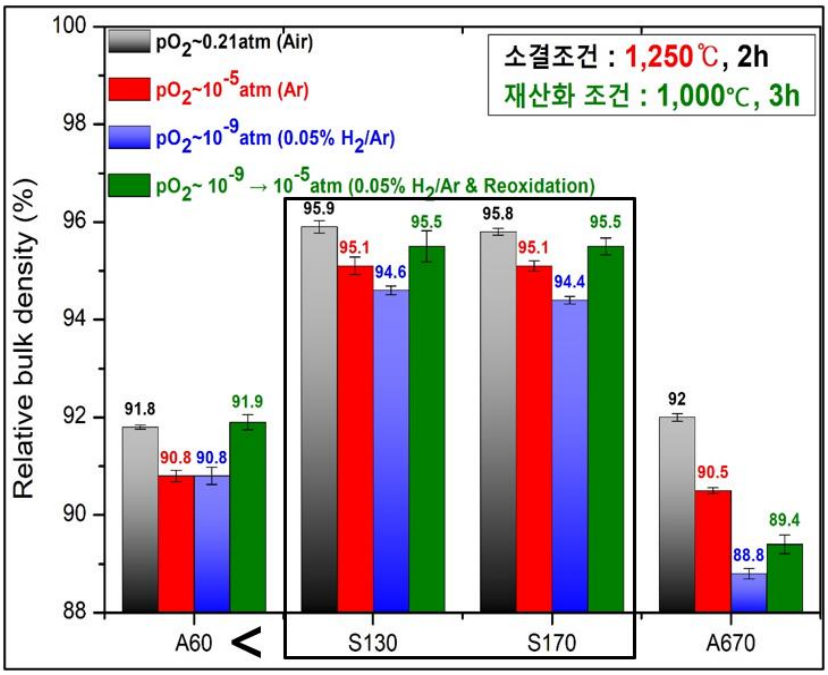

Fig.25. 분말 입도, 산소 분압에 따른 소결체 상대 밀도 (소결 온도 : 1,250℃)

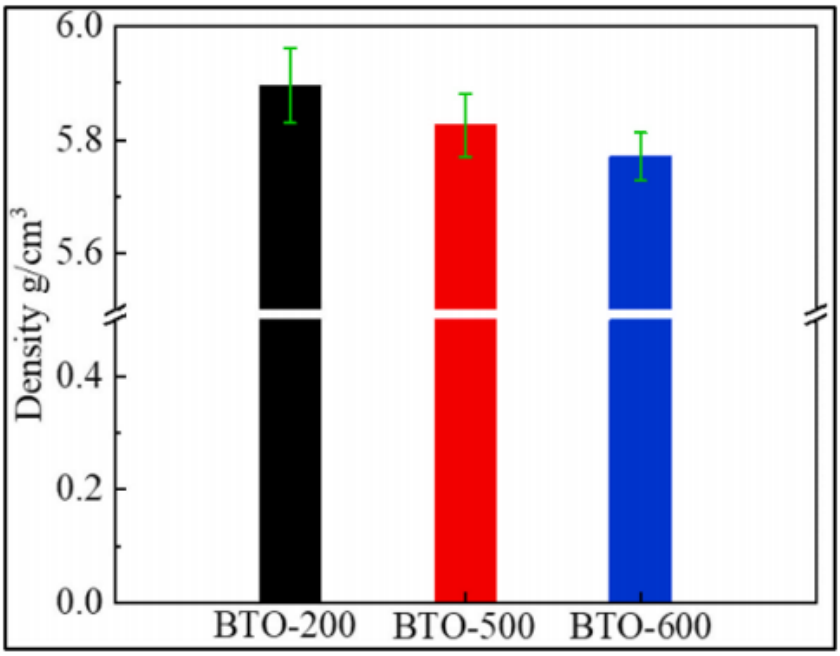

Fig. 26. 분말 입도가 다른 $BaTiO_3$ 소결체의 밀도 [27]

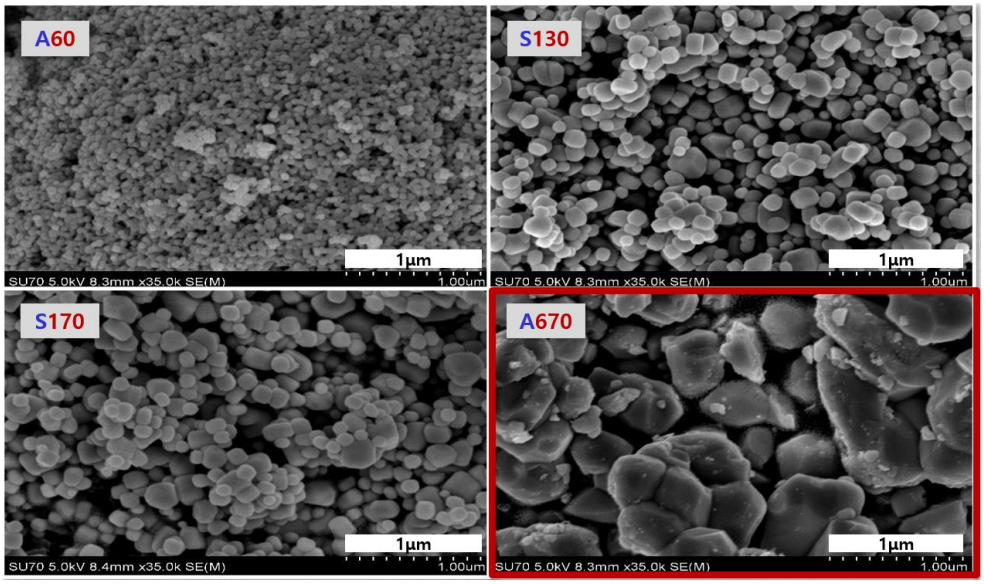

Fig. 27. $BaTiO_3$ 분말 4종의 FE-SEM 사진

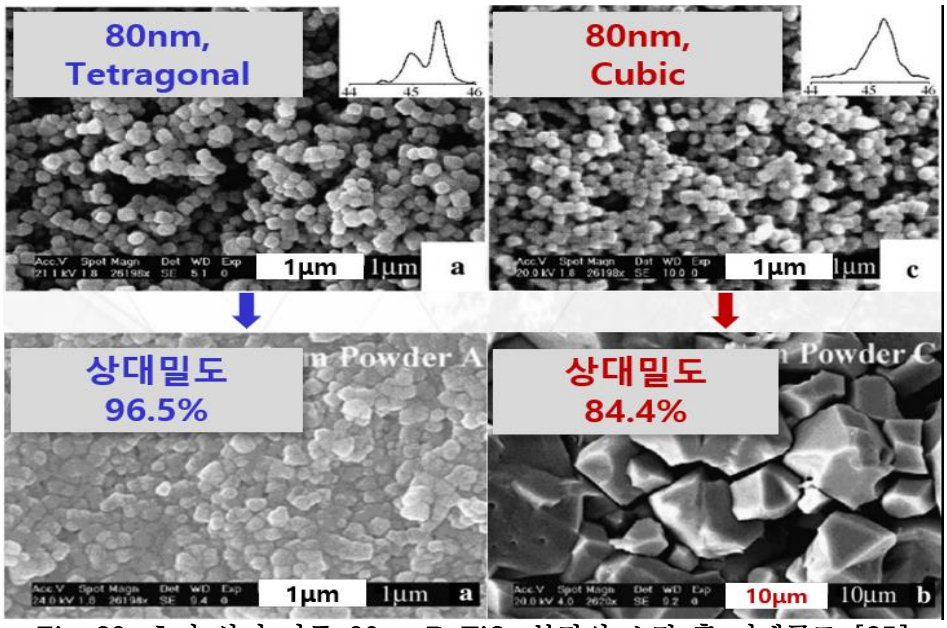

Fig. 28. 초기 상이 다른 80nm $BaTiO_3$ 분말의 소결 후 미세구조 [25]

4.4. $BaTiO_3$ 소결체의 입성장 거동

다음은 $BaTiO_3$ 소결체의 입성장 거동 결과를 살펴보았다. 먼저 소결 온도를 1,200℃로 설정한 소결체들의 평균 입자 크기 그래프가 Fig.29에 있다. 이 결과의 특징으로는 A60 분말이 metastable한 cubic phase를 갖고 있었기에, AGG가 발생하여 산소 분압에 상관없이 평균적으로 10μm의 grain size를 가졌다. 그리하여 Fig.30의 Ar 기체를 흘려준 6번 분위기 소결체들의 미세구조를 보게 되면, A60만 기존 분말 입도에 비해 아주 크게 입성장을 한 것을 알 수 있었다.

한편, A60을 제외하고는 초기 분말 입도가 커질수록 평균 입자 크기 또한 커지는 것을 알 수 있었다. 그런데, 소결 온도 1,200℃에서의 입성장률을 비교해보면, S130과 S170은 초기 분말 입도에 비해 7~9배 커졌지만, A670은 2배 밖에 안 커진 것을 알 수 있었다. 따라서, 해당 온도에서 A670의 소결은 충분히 일어나지 않았다고 판단할 수 있었다.

산소 분압에 따른 입자 크기의 경향성은 뚜렷하게 나타나지 않았지만, Fig.29의 환원 분위기의 파란색 바와 재산화 과정을 거친 초록색 바를 비교하게 되면, 재산화를 거친 소결체가 기존에 비해 3시간의 재산화 시간 추가로 입자 크기가 증가한 것을 알 수 있었다.

다음은 소결 온도를 1,250℃로 설정한 소결체들의 평균 입자 크기 측정 결과이다. 우선, Fig.31와 같이 이전 결과보다 50℃ 높은 온도에서 소결을 진행하였기에 모든 소결체에서 활발한 입자 확산으로 인한 입자 크기의 증가가 일어났다. 또한, 검정색 박스를 보면, 이전 결과와 유사하게 재산화 시간의 추가로 인한 입자 크기의 증가도 볼 수 있었다.

한편, A670의 경우, 첫번째로, 1번 박스를 보면, 1,250℃의 소결 온도에서 입성장률 7을 달성하였다. 이를 통해, 분말 입도가 커질수록 입성장을 위해 필요한 소결 온도 또한 높여야 한다는 것을 유추할 수 있었다. 또한, 2번 박스를 1번과 비교해보면, 수소 기체를 흘린 환원분위기 소결 시 입성장이 억제되는 효과도 볼 수 있었다.

이는 선행 연구 결과와 유사하게 나타났는데, [19] 선행 연구에서는

산소 분압이 낮아지면 oxygen vacancy 등의 생성으로 인해 vacancy concentration이 높아지고, 이는 표면의 빈 공간을 자발적으로 형성하게 하여 step free energy의 감소를 불러일으킨다고 하였다. 그렇게 되면 step free energy와 비례하는 critical driving force 또한 작아져 maximum driving force에 비해 아주 작아지게 되고, 결과적으로 normal grain growth가 일어나, 단시간 소결 시, 입성장이 활발히 일어나지 않는 거동을 보여준다고 보고하였다. 이와 같은 원리로 환원분위기로 소결한 A670 소결체들은 그렇지 않았던 소결체보다 입성장이 억제된 것으로 유추할 수 있었다.

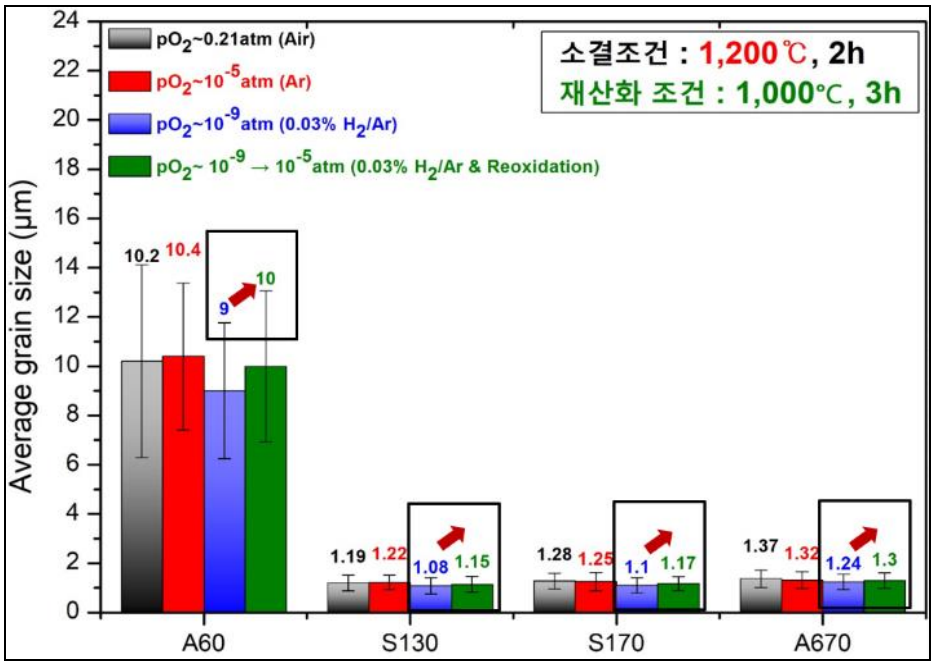

Fig. 29. 분말 입도, 산소 분압에 따른 소결체 평균 grain size 변화
(소결 온도 : 1,200℃)

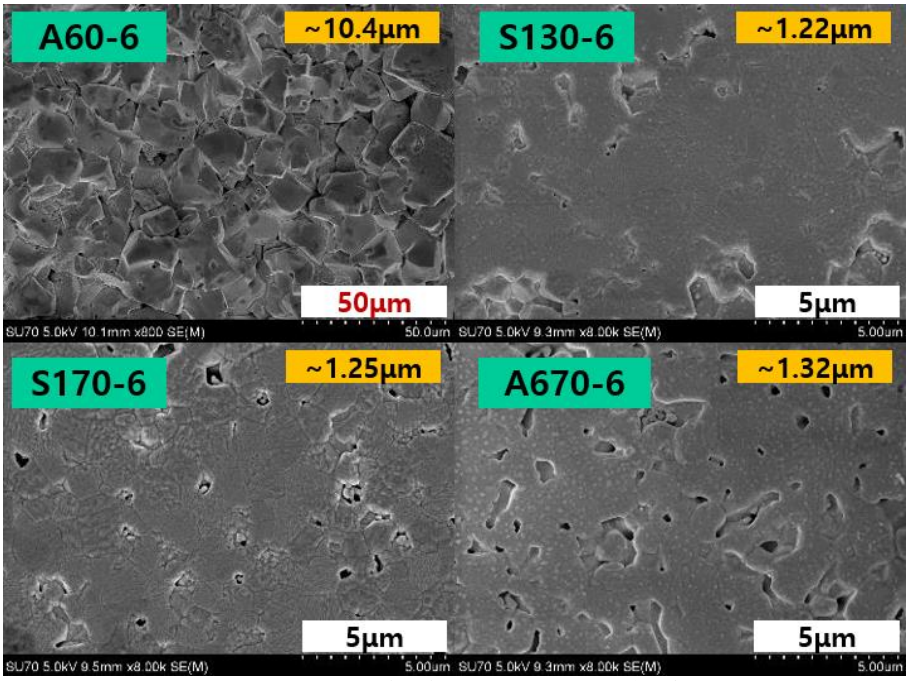

Fig. 30. 분말 입도가 다른 6번 소결체의 미세구조

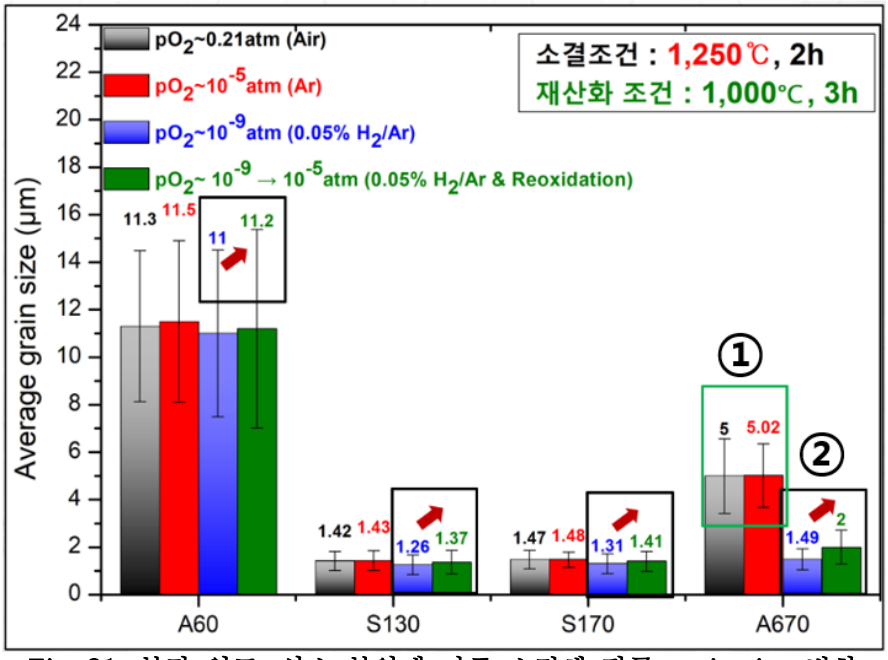

Fig. 31. 분말 입도, 산소 분압에 따른 소결체 평균 grain size 변화
(소결 온도 : 1,250℃)

4.5. $BaTiO_3$ 소결체의 유전특성

마지막으로 $BaTiO_3$ 소결체의 유전특성을 알아보았다. 유전특성 중에서는 주파수에 따른 유전상수의 변화를 알아보았는데, 실제로 유전상수에 영향을 미치는 요인은 Table.4와 같이 여러 요인뿐만 아니라 defect concentration, crystallinity, residual stress 등 다른 요인들도 존재한다. [28], [29], [30], [31] 그렇지만, 본 연구에서는 이중 입성장, 치밀화 거동을 수치로 나타내는 입자 크기와 density에 초점을 맞추어 결과 분석을 해보았다. 참고로, 입자 크기의 경우, 1μm 부근에서 최대의 유전상수를 얻을 수 있다고 알려져 있으며, 밀도는 유전상수와의 비례 관계를 갖는다고 알려져 있었다. 한편, 유전상수는 소결체의 두께 및 전극 면적과도 연관이 있기에, 이들을 모두 동일하게 한 상태에서 측정을 진행했다.

먼저 4번, 즉 1,250℃, 환원분위기 소결 후 재산화를 거친 소결체의 분말 입도에 따른 유전특성을 알아보았다. Fig.32는 주파수와 유전상수의 그래프인데, 이중, 상온, 1kHz의 주파수에서의 유전상수를 비교하면, S130>S170>A670>A60의 대소 관계를 나타냈다. 이는 입자 크기가 A670, S170, S130 순으로 작아지고, 그중 S130의 경우, 1μm에 가장 가까운 입자 크기를 가지기에 이의 역순으로 유전상수의 대소 관계가 나타나는 것이라 해석할 수 있다. 한편, A60의 경우, metastable cubic phase로 인한 AGG로, 10μm 이상의 입자 크기와 낮은 밀도를 갖게 되어, 유전상수는 가장 낮은 값을 띠게 되었다.

이는 익히 알려진 선행 연구와도 유사한 결과를 나타냈다. [28] $BaTiO_3$의 경우, 상온, 1kHz의 유전상수는 입자 크기가 1μm 부근에서 가장 큰 값을 나타내며, 마이크로미터 수준에서는 입자 크기가 작아질수록 90° domain-wall density가 커져, 유전상수에 관여하는 orientational과 ionic polarization이 Fig.33과 같이 향상되는 것을 볼 수 있다.

다음은 A670의 산소 분압에 따른 유전특성을 확인해보았다.

A670을 선택한 이유는 산소 분압에 따른 입자 크기의 결과가 확연한 차이를 보였기 때문이었다. Fig.34의 1~4번은 산소 분압 차이를 뜻하며, 4번은 재산화 과정을 거친 소결체였다. 측정 결과, 2, 4, 3, 1번 순으로 유전상수가 작게 측정되었다. 원래 예상했던 결과는 입자 크기가 1μm와 가까운 환원분위기에서 소결한 3, 4번이 그렇지 않은 1, 2번보다 크게 측정될 것으로 예상했다. 하지만 큰 경향성을 보이지 않은 것으로 보아, 입자 크기와 밀도 외 요인의 영향이 있을 것이라는 예상을 하였다. 하지만, 이에 대한 추가적인 실험까지는 진행하지 않아 이와 같은 결론을 내리게 되었다.

마지막으로 소결 온도에 따른 $BaTiO_3$ 소결체의 유전특성을 알아보았다. 여기서는 1,250℃에서 소결한 4번과 1,200℃에서 소결한 8번 샘플들을 비교하였다. 먼저, A60의 경우, 소결 온도 상승으로 인해 입자 크기가 커졌지만, 10μm 이상의 입자 크기를 가질 경우에는 유전상수가 일정한 선행 연구 결과와 유사한 결과치를 보였으며, [32] 소결 온도 상승에도 유사한 상대 밀도로 인해 유사한 유전상수를 갖게 되었다. 다음으로, A670은 소결 온도 상승으로 인한 상대 밀도 증가로 인해 $BaTiO_3$보다 상대적으로 낮은 유전상수를 갖는 공기로 이루어져 있는 pore가 줄어 유전상수가 상승하는 현상이 나타났다. [33] 한편, S130과 S170은 소결 온도 상승으로 인한 상대 밀도 증가가 뚜렷했기에 그에 따른 유전상수의 증가 현상을 확인할 수 있었다.

영향 요인	전반적 경향성	연구 논문 출처
Grain size	1μm 부근에서의 Dielectric constant 최대	J. Ceram. Soc. Jpn., 121.2 (2013) 156
Density	Dielectric constant ∝ density	J Korean Phys Soc., 61.6 (2012) 947
Sintering temperature	Grain size 및 Density에 영향 Temperature ↑ → Dielectric constant ↑	J Korean Phys Soc., 61.6 (2012) 947
Chemical composition	Dopant 첨가에 따른 구조 변화의 영향	Appl Phys A., 115 (2014) 1057
소결체 두께 전극 면적	$\varepsilon = \frac{C \times t}{\varepsilon_0 \times A}$	International Symposium on Industrial Electronics INDEL., (2014) 6

Table. 4. Dielectric constant에 영향을 미치는 요인

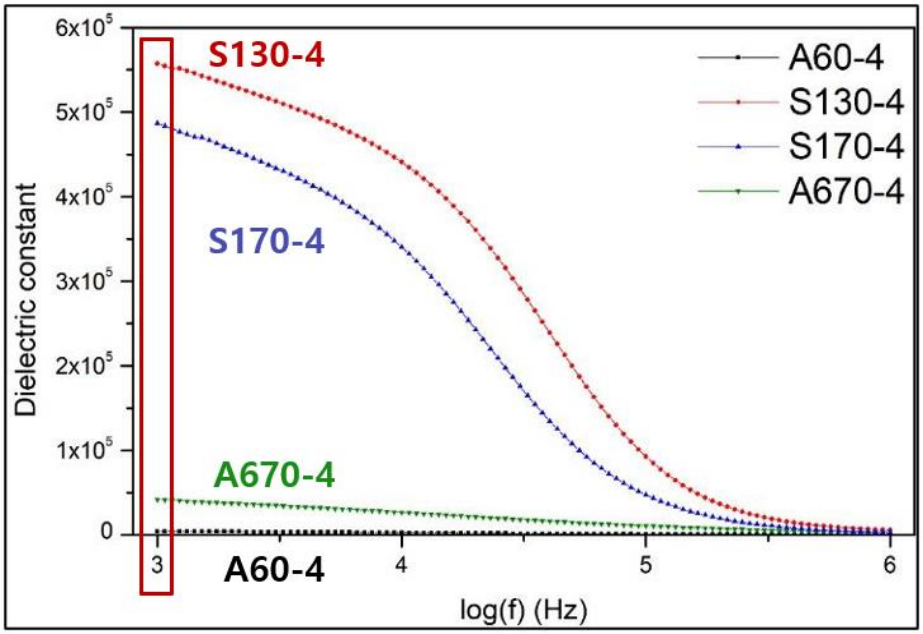

Fig. 32. 4번 소결체의 분말 입도에 따른 log(f)-dielectric constant 변화

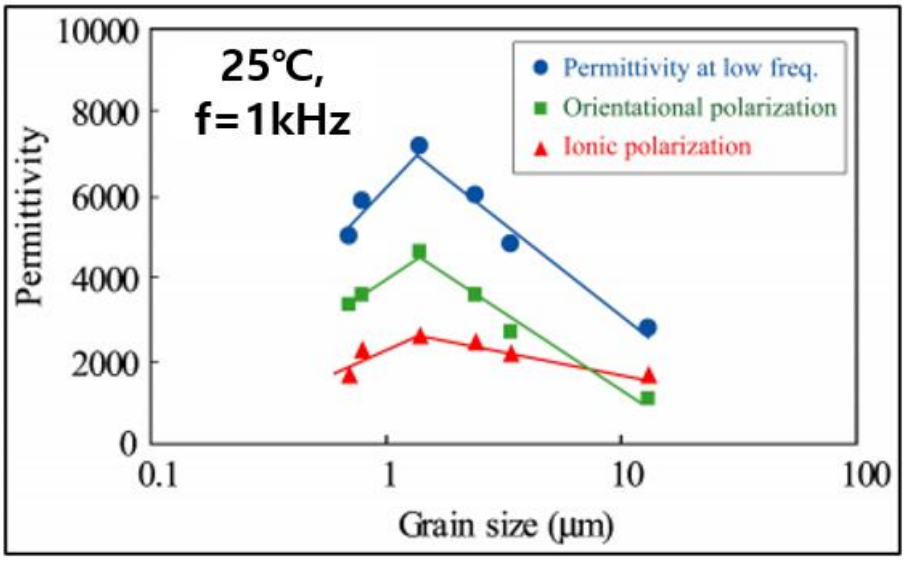

Fig. 33. Orientational, ionic polarization이 유전 상수에 미치는 영향

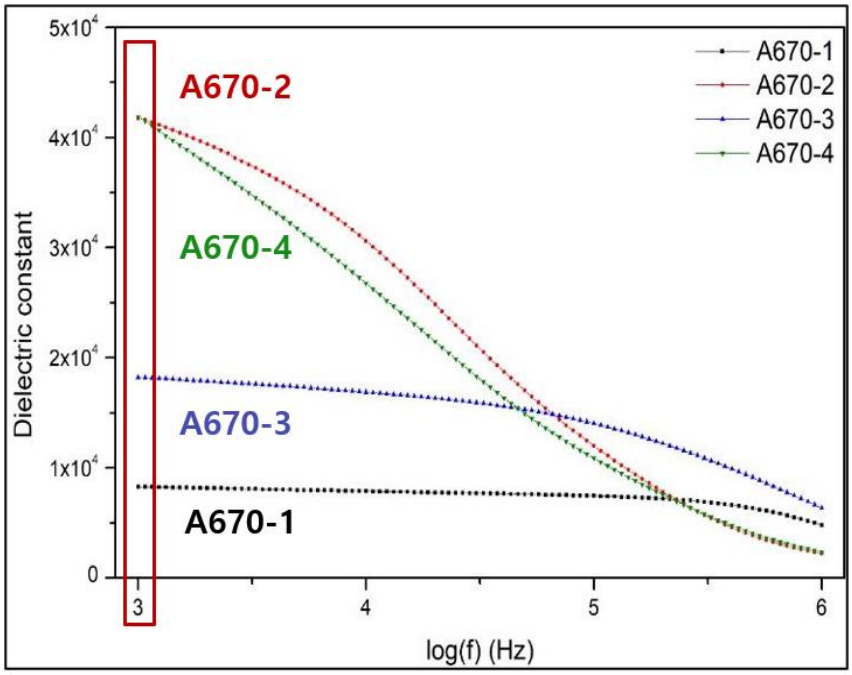

Fig. 34. A670의 산소 분압에 따른 log(f)-dielectric constant 변화

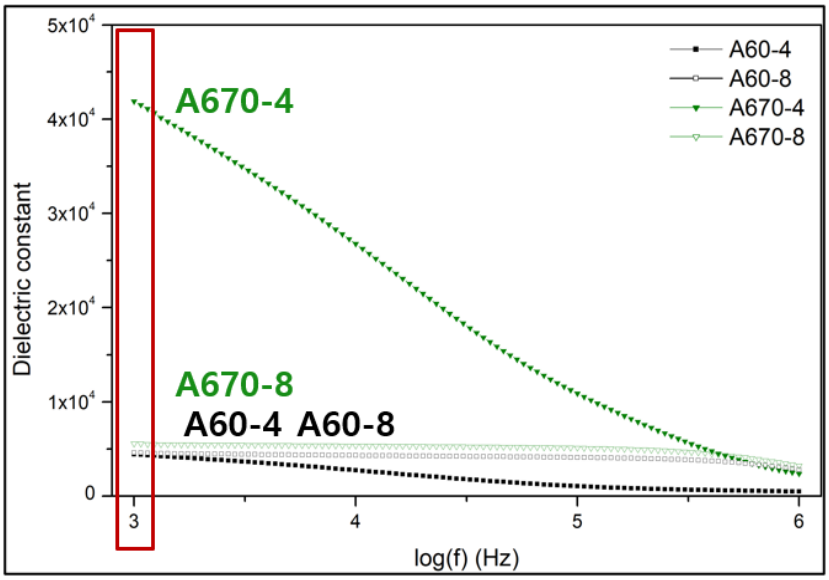

Fig. 35. 소결 온도에 따른 A60, A670의 log(f)-dielectric constant 변화

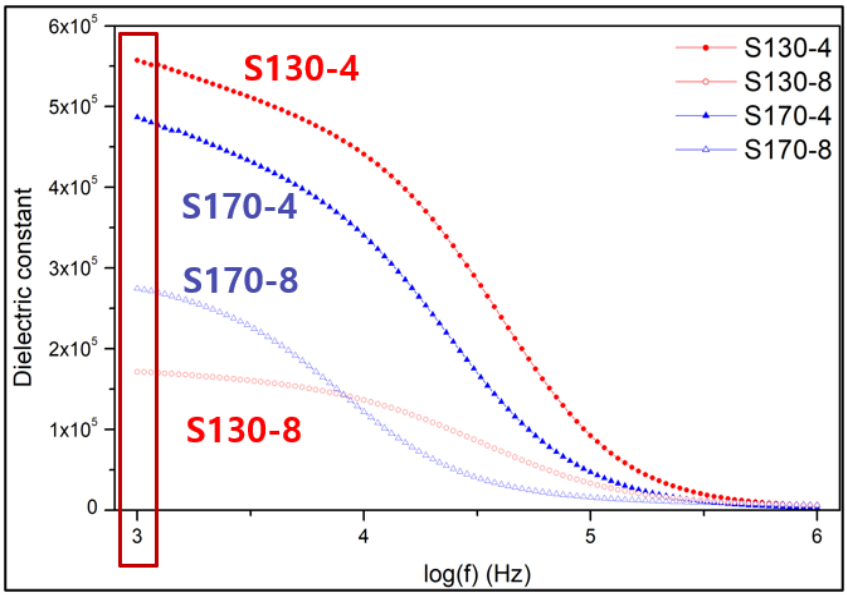

Fig. 36. 소결 온도에 따른 S130, S170의 log(f)-dielectric constant 변화

제 5 장 결 론

본 연구에서는 MLCC의 고용량화 및 고신뢰성 달성을 돕는 입성장 조건, 즉 stagnant와 normal grain growth를 보이는 조건이 무엇인지 탐색하기 위해 산소 분압, 소결 온도, 분말 입도, 재산화 과정이 $BaTiO_3$ 소결체의 입성장·치밀화 거동 및 유전특성에 미치는 영향을 연구하였다.

그 결과, $BaTiO_3$ 분말의 평균 입경이 커질수록 표준편차가 증가하였으며, ICP 분석 결과, 입성장·치밀화 거동에 영향을 줄 만큼의 불순물은 함유되지 않았다고 판단하였다.

XRD 분석 결과, 60nm $BaTiO_3$ 분말(A60)에서만 존재한 $BaCO_3$ peak과 metastable cubic phase은 고온 소결 이후 사라졌으며, tetragonal phase로의 상변화가 일어났고, 소결 이후의 모든 소결체에서는 2차상이 관찰되지 않았다.

재산화 과정을 거친 소결체의 상대밀도는 약 1% 증가하였으며, 소결 온도 1,200℃에서는 분말 입도가 상대밀도와 반비례하는 관계를 가졌지만, 소결 온도 1,250℃에서는 metastable cubic phase를 가졌던 A60 소결체와 초기 670nm 분말 입도의(A670), 불규칙한 모양을 가졌던 $BaTiO_3$ 소결체의 상대 밀도가 크게 향상되지 않았다.

소결 온도 상승 및 재산화 과정을 거친 소결체의 입자 크기는 증가하는 경향을 보였다. 한편, 환원분위기를 거친 A670 소결체는 입성장이 억제되는 효과를 볼 수 있었다.

마지막으로 마이크로미터 수준에서는 입자 크기가 작을수록, 상대밀도가 클수록 유전상수가 증가하는 경향을 보였다. 하지만, A670 소결체의 산소 분압에 따른 유전특성 탐구 결과에서는 뚜렷한 경향성을 확인할 수 없었는데, 이는 입자 크기와 밀도 이외의 요인이 유전상수에 영향을 주었다고 추측할 수 있었다.

참고 문헌

1. Gong, H., et al., *Grain size effect on electrical and reliability characteristics of modified fine-grained BaTiO3 ceramics for MLCCs.* Journal of the European Ceramic Society, 2014. **34**(7): p. 1733-1739.
2. *5G·전장 올라탄 삼성전기·LG이노텍…역대급 실적에 '전자' 후광 벗는다*, in *조선비즈*. 2021, 박진우.
3. Blog, P.C., *MLCC Multilayer Ceramic Capacitors: Best Practices for Increasing Profitability*. 2019.
4. 홍정오, 김상혁, and 허강헌, *우리나라 고용량 MLCC 기술 개발의 역사와 전망.* 한국세라믹학회지, 2009. **46**(2): p. 161-169.
5. IEA, *Global electric car stock, 2010-2021*. 2022, IEA: IEA.
6. Choi, J., *Electric Ceramic Technology for MLCC*. 2021, Jeremy Choi: ICC8.
7. Köferstein, R., et al., *Preparation and sintering behaviour of a fine grain BaTiO3 powder containing 10 mol% BaGeO3.* Journal of materials science, 2008. **43**(3): p. 832-838.
8. Discovery, B. *Production sintering practices sintering of nickel and nickel alloys*. 2022 02 Dec [cited 2021 08 Aug]; Available from: https://www.beyonddiscovery.org/powder-metallurgy/production-sintering-practices-sintering-of-nickel-and-nickel-alloys.html.
9. Opitz, M.R., et al., *Kinetic Process of Reoxidation of Base Metal Technology BaTiO3-Based Multilayer Capacitors.* Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(11): p. 1879-1884.
10. Chung, Y.-K. and S.-C. Choi, *Effects of the Re-oxidation Temperature and Time on the PTC Properties of Sm-doped BaTiO 3.* Journal of the Korean Ceramic Society, 2009. **46**(3): p. 330-335.
11. Ashurov, Z. and G. Feldmeier, *International Credit Mobility Strengthening the Institutional Development and Deepening the Internationalization between Germany and Uzbekistan Universities through Implementation of Erasmus+ Academic and Administrative Staff Mobility Project.* Erasmus+ in Uzbekistan, 2013: p. 175.
12. Lee, D., et al., *Characterizing electrical breakdowns upon reoxidation atmosphere for reliable multilayer ceramic capacitors.* Journal of the Korean Ceramic Society, 2021. **58**(4): p. 445-451.
13. Lee, P.W.E., *BaTiO3 temperature-stable dielectric capacitor*. 2002, Prof W E Lee.
14. Singh, M., et al., *Synthesis and characterization of perovskite barium titanate thin film and its application as LPG sensor.* Sensors and actuators b: chemical, 2017. **241**: p. 1170-1178.
15. Kim, C.-H. and H.-G. Kim, *고용량 MLCC 재료개발 동향.* Ceramist, 2016. **19**(1): p. 62-67.
16. Kang, S.J.L., M.G. Lee, and S.M. An, *Microstructural evolution during sintering with control of the interface structure.* Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**(7): p. 1464-1471.
17. Jung, Y.I., S.Y. Choi, and S.J.L. Kang, *Grain-growth behavior during stepwise sintering of barium titanate in hydrogen gas and air.* Journal

of the American Ceramic Society, 2003. **86**(12): p. 2228-2230.
18. Glushneva, I., et al., *Comparison of Moscow and Alma-Ata Stellar spectrophotometry with several systems of multicolor photometry.* Soviet Astronomy, 1979. **23**: p. 686.
19. An, S.-M. and S.-J.L. Kang, *Boundary structural transition and grain growth behavior in BaTiO3 with Nd2O3 doping and oxygen partial pressure change.* Acta Materialia, 2011. **59**(5): p. 1964-1973.
20. Conrad, E.H., et al., *Observation of surface roughening on Ni (115).* The Journal of chemical physics, 1986. **84**(2): p. 1015-1028.
21. Teverovsky, A., *Susceptibility to Cracking of Different Lots of CDR35 Capacitors*. 2017.
22. Kang, S.-J.L., S.-Y. Ko, and S.-Y. Moon, *Mixed control of boundary migration and the principle of microstructural evolution.* Journal of the Ceramic Society of Japan, 2016. **124**(4): p. 259-267.
23. Yamamoto, T., H. Niori, and H. Moriwake, *Particle-size dependence of crystal structure of BaTiO3 powder.* Japanese Journal of Applied Physics, 2000. **39**(9S): p. 5683.
24. Kang, S.-J.L., *Sintering: densification, grain growth and microstructure*. 2004: Elsevier.
25. Xu, H. and L. Gao, *Hydrothermal synthesis of high-purity BaTiO3 powders: control of powder phase and size, sintering density, and dielectric properties.* Materials Letters, 2004. **58**(10): p. 1582-1586.
26. Wang, X.H., et al., *Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, II: BaTiO3 and Ni–Cu–Zn ferrite.* Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(2): p. 438-443.
27. Chen, X., et al., *Effect of the particle size on the performance of BaTiO3 piezoelectric ceramics produced by additive manufacturing.* Ceramics International, 2022. **48**(1): p. 1285-1292.
28. Hoshina, T., *Size effect of barium titanate: fine particles and ceramics.* Journal of the ceramic society of Japan, 2013. **121**(1410): p. 156-161.
29. Lee, Y., et al., *Effect of sintering temperature on the piezoelectric properties in BiFeO3-BaTiO3 ceramics.* Journal of the Korean Physical Society, 2012. **61**(6): p. 947-950.
30. Borah, M. and D. Mohanta, *Effect of Gd3+ doping on structural, optical and frequency-dependent dielectric response properties of pseudo-cubic BaTiO3 nanostructures.* Applied Physics A, 2014. **115**(3): p. 1057-1067.
31. Marjanović, M., et al. *On the measurement methods for dielectric constant determination in Nb/BaTiO3 ceramics*. in *X International Symposium on Industrial Electronics-INDEL*. 2014.
32. Shihua, D., et al., *Effect of grain size of BaTiO3 ceramics on dielectric properties.* Ferroelectrics, 2010. **402**(1): p. 55-59.
33. Chang, H.-M. and C. Liao, *A parallel derivation to the maxwell-garnett formula for the magnetic permeability of mixed materials.* World Journal of Condensed Matter Physics, 2011. **1**(2): p. 55-58.

Abstract

Effect of oxygen partial pressure, sintering temperature, and particle size on the grain growth and densification of $BaTiO_3$ ceramics

Sungjin LIM
Department of Materials Science and Engineering
The Graduate School
Seoul National University

As electronic devices become smaller and more multi-functionalized, thinner dielectric layers are being used in the MLCCs, and it became more important to control the particle size of starting $BaTiO_3$(BT) powder. In addition, when manufacturing the MLCC, to control the oxygen partial pressure is required to prevent oxidation of Ni internal electrodes, and to control the sintering temperature is also required to solve the problems of poor performance after high-temperature sintering of MLCC. To achieve high capacitance and high reliability of MLCC, many studies on the grain growth and densification behavior of BT were carried out by controlling the sintering variables. However, there have not been many studies which reported the effect of the re-oxidation process during MLCC sintering on the grain growth and densification of BT. This study examined the effect of oxygen partial pressure, sintering temperature, and particle size on the grain growth and densification of BT ceramics. The sintering conditions under which the grain size of the sintered BT can be similar to the small size of the starting BT powder, were investigated. In addition, the effect of the re-oxidation process on the grain growth and densification behavior of BT sintered bodies was studied. Finally, the effects of sintering variables on the grain size, relative density, and dielectric constant

were investigated.

Particle size measurements and ICP-OES analyses of BT powders were conducted, and XRD analyses of BT sintered at different oxygen partial pressures (0.21, 10^{-5}, 10^{-9}atm), sintering temperatures (1,200, 1,250°C) and powder particle size (60, 130, 170, 670 nm) were performed, and relative densities, grain sizes, and dielectric constants were measured.

As the average particle diameter of the BT powder was increased, the standard deviation was also increased. 60nm BT powder had a metastable cubic phase, but no secondary phase was found in all sintered pellets. Relative density and grain size were increased after the re-oxidation process. Particle size was inversely proportional to relative density when sintered at 1,200°C, but when sintered at 1,250℃, relative density was decreased due to the powder shape and grain growth inhibition effect in reducing sintering atmosphere. Additionally, at the micrometer level, the dielectric constant tended to increase as the grain size was decreased and the relative density was increased.

Keywords : $BaTiO_3$, Grain growth, Densification, Reoxidation, Dielectric constant

Student Number : 2020-21920