

## Multiple accelerated degradation test and failure analysis for Ni-BaTiO<sub>3</sub> MLCCs

Jung Woo Kim, Jin Seong Kim, Hee Soo Lee<sup>†</sup>, Do Won Kang\* and Jeong Wook Kim\*

*School of Material Science and Engineering, Pusan University, Pusan 609-735, Korea*

*\*LCR Division, Samsung Electro-mechanics Co. Ltd., Pusan 618-712, Korea*

(Received March 30, 2009)

(Accepted April 6, 2009)

**Abstract** The accelerated life time test of the MLCCs with different BaTiO<sub>3</sub> particle sizes were conducted at 150°C, 75 V condition and the effect of BaTiO<sub>3</sub> particle size on the breakdown voltage and degradation characteristics of MLCCs was investigated. The MLCCs were prepared by using the BaTiO<sub>3</sub> particles having the size of 0.525 μm, 0.555 μm, 0.580 μm and Ni-electrode, respectively. The MLCCs which have the particle size of 0.525 μm, 0.555 μm, and 0.580 μm, respectively were confirmed to meet the standard requirements of X5R (change capacitance within ± 15 % at -55~85°C) by TCC (Temperature Coefficient of Capacitance). The effect of the BaTiO<sub>3</sub> particle size on the insulation resistance behavior of MLCCs was confirmed by BDV (Breakdown Voltage) measurements and the cause and degree of degradation of MLCCs were characterized by XPS analysis after the accelerated life test. The MLCCs with 0.525 μm-BaTiO<sub>3</sub> showed better insulation resistance and BDV characteristics compare to other MLCCs and XPS analysis revealed that the MLCCs degradation is caused by the NiO peak and BaTiO<sub>3</sub> peak decrease.

**Key words** Accelerated degradation test, MLCCs, Multi-stress

## Ni-BaTiO<sub>3</sub> MLCCs에 대한 복합 가속 열화 시험 및 고장 분석

김정우, 김진성, 이희수<sup>†</sup>, 강도원\*, 김정욱\*

부산대학교 재료공학부, 부산, 609-735

\*삼성전기, LCR 부서, 부산, 618-712

(2009년 3월 30일 접수)

(2009년 4월 6일 심사완료)

**요 약** BaTiO<sub>3</sub> 입자 크기가 MLCCs의 절연 특성 및 MLCCs 특성 열화에 미치는 영향을 알아보기 위해 서로 다른 입자를 사용하여 제작한 MLCCs의 가속열화시험을 150°C, 75 V 조건에서 실시하였다. 실험에 사용된 MLCCs는 각각 0.525 μm, 0.555 μm, 0.580 μm의 입자 크기를 가지는 BaTiO<sub>3</sub>와 Ni계 전극을 사용하여 상용화된 공정을 통해 제조되었다. 제조된 MLCCs에 대해 정상 유무 확인을 위해 X5R조건 하에서 TCC(Temperature Coefficient of Capacitance) 측정을 통해 유전 변화율에 대해 알아보았다. 세 가지 입자 크기에 따른 절연저항의 거동을 알아보기 위해 BDV(Breakdown Voltage)를 실시하였고, 가속열화시험 후 입자의 크기에 따른 MLCCs 열화의 정도와 원인을 알아보기 위해 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 통해 고장분석을 하였다. BaTiO<sub>3</sub>의 입자 크기가 작을수록 절연과괴저항 및 절연저항 열화에 우수한 특성을 나타내었고, XPS 분석 결과 확인된 NiO peak과 BaTiO<sub>3</sub> peak 감소를 통해 MLCCs 열화원인이 유전체의 산소 환원과 환원된 산소와 전극간 반응임을 알 수 있었다.

### 1. 서 론

Capacitor에 사용되는 유전체의 열화 현상 중 절연 저항 열화에 대해서는 많은 연구가 되어 왔으며, 크게 입

계 모델과 환원 모델의 2가지로 나눌 수 있다. 입계 모델은 직류 전계에 의해 유발된 결정 입계의 열화가 capacitor의 열화에 영향을 미친다는 것이다. 일반적인 유전체 재료의 결정 입계는 결정립의 내부보다도 높은 저항률을 가지고 있고, 여기에 직류 전계가 인가되는 경우 Maxwell-Wagner 타입의 분극이 결정 입계에 강한 전계를 발생시킨다. 한편, 환원 모델은 전계 하에서 유전체의 환원에 의해 발생한 산소공공이 이동하는, 즉 산소공공의 전해

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-51-510-3225

Fax: +82-51-512-0528

E-mail: heesoo@pusan.ac.kr

migration이라는 모델이다. 순수한, 또는 acceptor를 도핑한 티탄산 바륨에는 많은 양의 산소공공이 존재하고 이들 산소 공공은 통상의 격자점과 비교하면 (+)로 대전된다. 따라서 직류 전계 하에서 이들은 cathode를 향해서 전기적인 migration을 일으키고 cathode의 표면에 산소 공공이 축적되면, cathode에서의 전자 주입에 의해 보상된다고 생각된다. 전자 제품은 그 사용 목적상 매우 높은 신뢰성이 보장되어야 한다. 단일 소자의 열화 및 고장이 시스템에 미치는 부정적인 영향은 매우 치명적이며, 따라서 단일 소자의 개별적 신뢰성의 확보에 대한 요구가 크게 증가되고 있는 실정이다.

최근 전기, 전자 제품에 사용되는 소자들의 다기능화, 고집적화 및 경박단소화가 급격히 진행됨에 따라 이전에는 크게 문제시 되지 않았던 소자의 신뢰성이 중요한 인자로 대두되고 있다. MLCCs(Multi Layer Ceramic Capacitor)는 전자 부품의 핵심적인 요소로 사용되며, 주로 고주파 상황에서 부하 변동에 대해 필요한 전하를 공급하고, 전원전압을 안정하게 하거나 타 회로에서의 신호를 디커플링 하는 역할을 한다. 본 실험에서는 MLCCs에 주로 사용되는 BaTiO<sub>3</sub>[1, 2] 입자크기에 따른 절연저항 특성을 알아보았고, 시간과 비용 측면에서 스트레스 인자를 가속하여 열화 및 고장을 유도하는 가속열화시험(ALT, Accelerated Life Test)을 통해 고장분석을 실시하였다.

## 2. 실험 방법

BaTiO<sub>3</sub> 입자 크기가 유전체 열화특성에 미치는 영향을 알아보기 위해, 세 가지 서로 다른 입자 크기(0.525 μm, 0.555 μm, 0.580 μm)를 갖는 BaTiO<sub>3</sub> 입자를 사용하여 MLCCs를 제작하였다. Ni-BaTiO<sub>3</sub> MLCCs제조는 상용화된 제조공정을 통해서 이루어졌다.

세 가지 입자 크기(0.525 μm, 0.555 μm, 0.580 μm)를 갖는 BaTiO<sub>3</sub>로 만든 green sheet에 Ni 전극재를 스크린 프린팅법으로 unfired chip을 제조하고 P<sub>O<sub>2</sub></sub> of 10<sup>6</sup> to 10<sup>8</sup> atm 조건 하에서 400~500°C로 유지시켜 유기물 첨가제를 하소하였다. 하소시킨 green chip을 P<sub>O<sub>2</sub></sub> of 10<sup>-10</sup> atm분위기에서 2시간동안 1300°C로 동시 소성시킨 후, 800°C에서 어닐링(re-oxidized) 하였다. 이후, 외부전극재를 스크린 프린팅법으로 입히고 N<sub>2</sub> 분위기에서 post-firing 하였다. 제조된 MLCCs는 1.6×0.8 cm(단위가 맞는 지 확인요망)의 크기와 10 μF의 평균정전용량을 가지는 것으로 확인되었다. X5R 규격을 만족하는지 여부를 확인하기 위해 impedance analyzer를 사용하여 -55~85°C 범위에서 TCC(Temperature Coefficient of Capacitance)를 측정하였다. 정상 규격이 확인된 MLCCs chip

에 대해 BDV(Breakdown Voltage)를 측정하였으며, 항온습기(ATC-150) 150°C, 75 V 내에서 가속열화시험을 실시하였다. MLCCs의 열화 및 고장원인을 밝히기 위해 2000 spectrometer(VG Microtech)를 사용하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 세 종류의 particle size를 가지는 BaTiO<sub>3</sub>계 powder로 제작된 MLCC 제품에 대한 TCC 분석 결과를 나타낸 것이다. 세 종류의 MLCC는 X5R 기준인 -55~+85°C의 온도 범위에서 정전용량 변화율 ±15% 이내를 만족하였다. 따라서 제조된 MLCC chip과 제조 방법 등이 정상임을 확인할 수 있었다.

Capacitor에 전압을 인가하여, 지속적으로 상승시키면 특정전압에서 절연 파괴가 일어난다. 이 전압을 절연파괴전압(BDV, Break Down Voltage)라고 하며 직류, 교

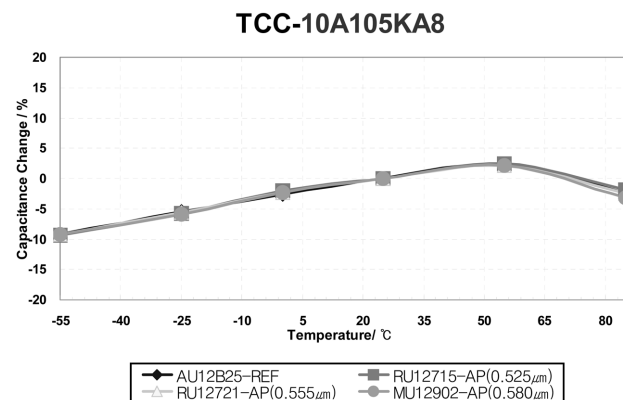


Fig. 1. Capacitance changes as a function of BaTiO<sub>3</sub> particle size.

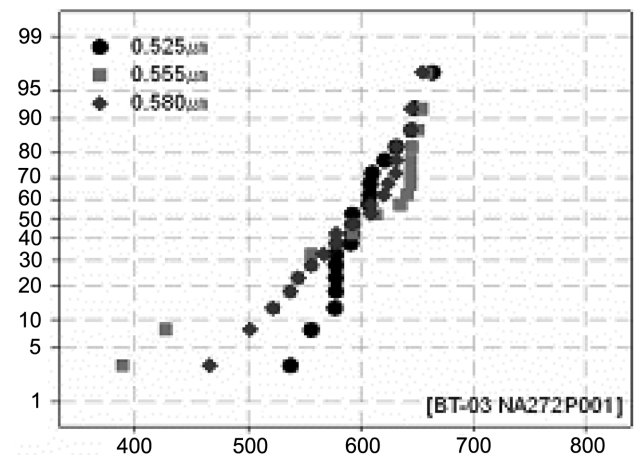


Fig. 2. Changes of breakdown voltage as a function of BaTiO<sub>3</sub> particle size.

류 및 펄스 등 인가하는 전압의 종류에 따라 그 파괴치는 달라지게 된다. Fig. 2는 high electric voltage tester - HA 5012L를 사용하여 MLCCs의 절연파괴전압을 측정 한 결과이다. 0.525  $\mu\text{m}$ 의 BaTiO<sub>3</sub>로 제작된 MLCC의 절연파괴전압 평균값(600 V)은 최대값 664 V, 최소값 538 V으로써 0.555  $\mu\text{m}$ 와 0.580  $\mu\text{m}$ 의 값보다 더 높음을 알 수 있다. 0.525  $\mu\text{m}$ -BaTiO<sub>3</sub> powder로 제작된 MLCCs의 절연파괴저항값이 0.555  $\mu\text{m}$ 와 0.580  $\mu\text{m}$ 의 경우 보

Table 1  
BDV test results of Ni-BaTiO<sub>3</sub> MLCCs

Particle size ( $\mu\text{m}$ )	Number of layers	Average (V)	Maximum (V)	Minimum (V)
0.525	130	600	664	538
0.555	130	587	659	389
0.580	130	587	655	466

다 더 높았다. Table 1에 평균값, 최소값 그리고 최대값을 나타내었다. 일반적으로 세라믹 유전체의 절연파괴전압은 균일성이나 소결체의 구조, 형상에 따라 좌우된다. 유전체의 particle size가 작아짐에 따라서 절연파괴저항값이 높아지는 현상은 이미 잘 알려진 사실이다[3]. 알려진 대로, 본 실험에서도 raw material의 powder size가 미세해 질수록 높은 breakdown voltage 값을 나타냄을 확인 할 수 있었다.

Fig. 3은 원료 입자 크기가 절연저항 열화에 미치는 영향을 알아보기 위해 0.525  $\mu\text{m}$ 와 0.555  $\mu\text{m}$ , 0.580  $\mu\text{m}$ 의 BaTiO<sub>3</sub>입자를 사용하여 각각 제작한 MLCCs에 대해 150°C, 75 V에서 가속열화시험한 결과를 나타낸 것이다. 세로축은 절연저항값, 가로축은 시간을 나타낸다. 절연저항의 열화에 대해 크게 두 가지 모델이 제시되는데, 1) grain boundary model과 2) the reduction model[4-7]이

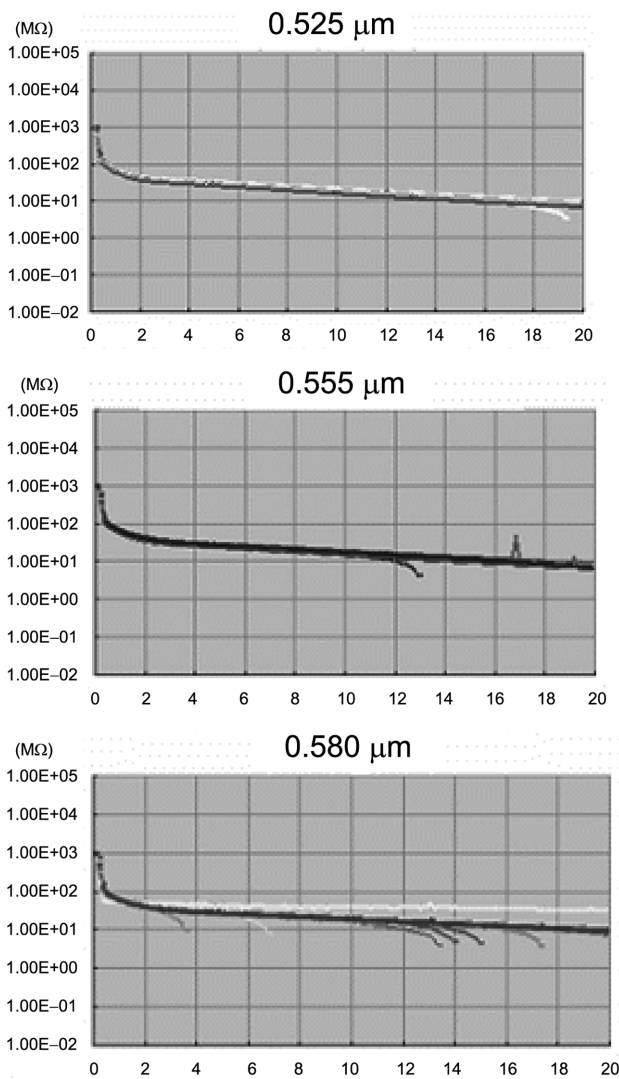


Fig. 3. Degradation of insulation resistance of Ni-of BaTiO<sub>3</sub> MLCCs as a function of time.

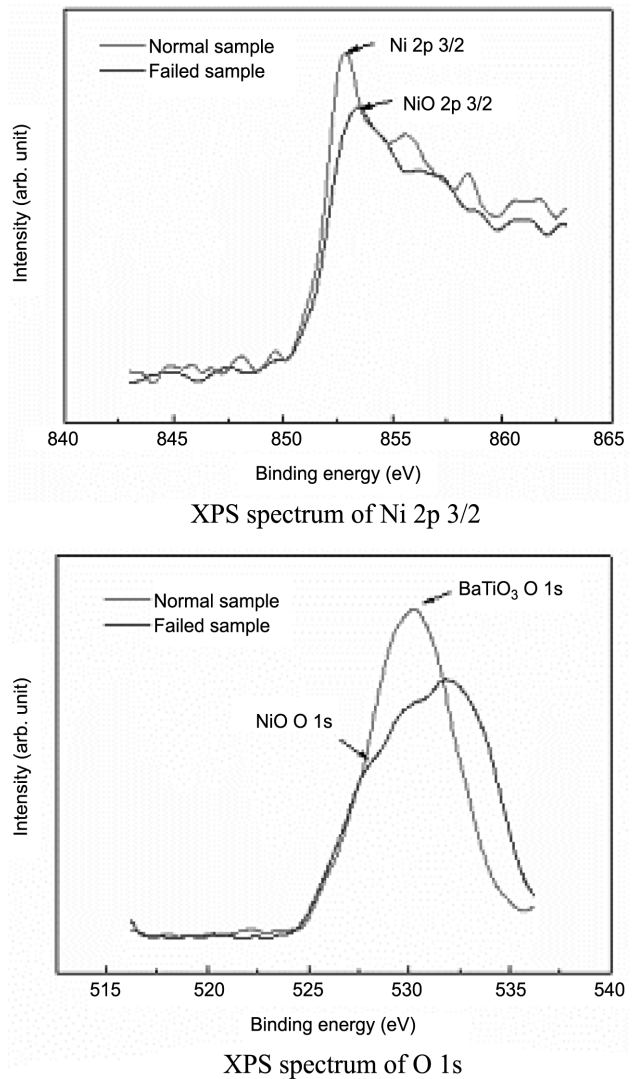


Fig. 4. Comparison of XPS spectra of Ni 2p 3/2 and O 1s acquired from the normal and failed MLCCs.

그것이다. Loh[8]는 절연저항 감소의 원인 중 하나로 고전계 하에서 grain boundary가 감퇴하기 때문이라고 밝히고 있다. 일반적으로 결정립계의 저항은 결정립보다 높다. 150°C, 75 V의 가속시험조건하에서 0.525 μm-BaTiO<sub>3</sub>로 제작된 MLCCs의 경우 0.555 μm와 0.580 μm보다 더 작은 크기의 결정립을 가질 것이고[9], 더 많은 면적의 결정립계를 포함할 것이다. 때문에 절연저항의 저하 정도가 타 기종에 비해 적은 것이라고 판단된다.

Fig. 4에 가속시험 전의 MLCCs chip과 가속시험 후, 고장으로 판명된 MLCCs에 대한 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석 결과를 비교하였다. BaTiO<sub>3</sub>에서 환원된 O의 확인과, 전극재로 사용된 Ni와 환원된 O의 결합으로 생성된 NiO의 확인을 위해 표면 에칭을 통한 XPS depth profile을 조사하였다. 그 결과 Fig. 4에 제시한 바와 같이, 가속시험에 의해 절연저항 열화가 일어난 MLCCs 시편에서 NiO 2p 3/2 peak(853.5 eV[10])를 확인 할 수 있었고, 가속시험 전과 후의 BaTiO<sub>3</sub> O 1s peak이 크게 감소한 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

고온-고전계 상황에서의 가속열화시험을 통해, 세 가지 서로 다른 크기의 BaTiO<sub>3</sub> 입자로 제조된 MLCCs에 대해 기존의 고장 원인이라고 알려져 있던 환원 모델이 미치는 영향에 대해 연구해 보았다. 입자 크기에 변수를 둔 BaTiO<sub>3</sub>로 MLCCs를 제작하여, 유전특성중의 하나인 TCC 측정을 통해 규격에 맞는 정상 부품임을 확인하였고, 입자 크기가 열화에 미치는 영향을 고찰하기 위해 BDV(Breakdown Voltage) 측정을 실시하였다. 또한 150°C, 75 V의 가속열화시험을 통해 고온-고전계 분위기에서 절연저항 열화 및 고장 특성을 알아보았다.

1) 세 가지 입자 크기를 가지는 MLCCs에 대해, TCC 결과 세 종류 모두 X5R의 온도 조건에서 정전용량의 변화율이 ±15% 이내를 만족하였다. 절연파괴전압은 0.525 μm에서 절연파괴전압 평균값(600 V)은 최대값 664 V, 최소값 538 V로써 가장 우수한 특성을 나타내었다. 또한 가속열화시험의 결과는 가장 작은 입자 크기를 갖는 BaTiO<sub>3</sub> 인 0.525 μm에서 가장 적은 열화정도를 보였다. 이는 입자의 크기에 영향을 받은 grain size의 크기 차이가 소결체의 균일성이나 구조, 형상에 영향에 의한 것으로 판단된다.

2) 가속열화시험 후 열화 된 시편과 정상시편을 XPS

분석을 한 결과, 고장난 시편의 경우 Ni peak이 크게 감소하였고 Ni 2p 3/2(852.7 eV)가 관찰되었다. 또한, BaTiO<sub>3</sub> peak의 감소에 의해 유전체의 산소 환원이 발생하였다. 고온-고전계 상황에서 BaTiO<sub>3</sub>의 산소 환원에 의해 유전체의 절연특성이 낮아지고, NiO가 합성됨으로 인해, MLCCs의 열화 및 고장이 발생한 것을 판단된다.

#### 감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술 연구비(2년)에 의하여 연구되었음

#### 참 고 문 헌

- [1] K. Yao and W. Zhu, "Barium titanate glass-ceramic thin films for integrated high-dielectric media", Thin Solid Films 408 (2002) 11.
- [2] D.G. Schiom, J.H. Haeni, J. Lettieri, C.D. Thesis, W. Tian, J.C. Jiang and X.Q. Pan, "Oxide nano-engineering using MBE", Mater. Sci. Eng. B-solid B37(3) (2001) 282.
- [3] L.W. Chu, K.N. Prakash, M.T. Tsai and I.N. Lin, "Dispersion of nano-sized BaTiO<sub>3</sub> powders in nonaqueous suspension with phosphate ester and their applications for MLCC", Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 1205.
- [4] J. Yamamatsu, N. Kawano, T. Arashi, A. Sato, Y. Nakano and T. Nomura, "Reliability of multilayer ceramic capacitors with nickel electrodes", Journal of Power Sources 60 (1996) 199.
- [5] J. Rodel and G. Tomandl, "Degradation of Mn-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramic under a high d.c. electric field", J. Mater. Sci. 19 (1984) 3515.
- [6] K. Lehovec and G.A. Shim, "Conductivity injection and extraction in polycrystalline barium titanate", J. Appl. Phys 33 (1962) 2036.
- [7] K. Yoo, C. Larry, C. Burton and F.W. Stephenson, "Electrical conduction mechanisms of barium-titanate-based thick-film capacitors", IEEE Trans, Components Hybrids Manuf Technol. CHMT-IO (1987) 274.
- [8] E. Loh, "A model of dc leakage in ceramic capacitors", J. Appl. Phys., 53 (1982) 6229.
- [9] Xiaohui Wang, Renzheng Chen, Zhilun Gui, Longtu Li, "The grain size effect on dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> based ceramics", Materials Science and Engineering B 99 1-3 (2003) 199.
- [10] C.D. Wagner, J.F. Moulder, L.E. Davis and W.M. Riggs, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, 1st ed." Elmer Corporation, Physical Electronics Division.