

TCC behavior of a shell phase in core/shell structure formed in Y-doped BaTiO₃: an individual observation

Sang-Chae Jeon[†]

School of Materials Science and Engineering, Changwon National University, Changwon 51140, Korea

(Received May 14, 2020)

(Revised May 26, 2020)

(Accepted May 28, 2020)

Abstract Grains in the BaTiO₃, which is used for a dielectric layer in MLCC(Multi-Layer Ceramic Capacitor) are necessary to form core/shell structure for a stable TCC(Temperature Coefficient of Capacitance) behavior. The shell property has been deduced from the whole TCC behavior of core/shell structure due to its tiny size, ~ few μm. This study demonstrates the individual TCC behavior of the shell phase measured by micro-contact measurement in a temperature range between 35 and 135°C. Pt electrode pairs deposited on an enlarged core/shell structure in a diffusion couple sample made the measurement possible. As a result, the DPT (Diffusion Phase Transition) behavior of the shell phase was revealed as a different TCC behavior from that of the core: a broad peak with T_m at 65°C. This would be also useful experimental data for a modelling that depicts dielectric-temperature behavior of core/shell structure.

Key words Multi-layer ceramic capacitor, BaTiO₃, Core/shell structure, Temperature coefficient of capacitance, Micro-contact measurement, Diffuse phase transition

Yttrium이 첨가된 BaTiO₃에서 형성된 core/shell 구조에서 shell의 TCC 거동: 독립적 관찰

전상채[†]

창원대학교 신소재공학부, 창원, 51140

(2020년 5월 14일 접수)

(2020년 5월 26일 심사완료)

(2020년 5월 28일 게재확정)

요약 MLCC(Multi-Layer Ceramic Capacitor)의 유전체 층에 사용되는 BaTiO₃ 입자는 안정한 TCC(Temperature Characteristics of Capacitance) 거동을 갖기 위해 core/shell 구조를 갖는다. 지금까지 shell의 특성은 core/shell 구조의 전체 특성에서 유추해 왔다. 이는 core/shell 구조가 겨우 수 μm의 작은 크기로 shell 특성만 구별해서 측정하기가 어렵기 때문이다. 본 실험에서는 micro-contact법을 이용하여 확산쌍 시편의 계면에 형성된 확대된 core/shell 구조에 Pt 전극을 증착하여 35~135°C 에서 shell 영역의 독립적인 TCC 거동을 측정하였다. 그 결과, 65°C에서 최대 유전율 값을 갖는 완만한 피크의 확산 상전이(Diffusion Phase Transition) 거동인 core의 특성과 구별되는 거동을 관찰하였으며, 이는 core/shell 구조의 온도-유전거동을 묘사하는 모델링에서 실험 자료로 활용될 것으로 본다.

1. 서론

대표적인 강유전재료인 BaTiO₃는 높은 유전율과 절연 저항, 우수한 화학적 안정성 등의 장점으로 MLCC(Multi-Layer Ceramic Capacitor)의 유전체 층에도 사용되고 있다. MLCC는 하나의 chip 내에 유전체층과 내부전극층

이 교대로 적층되고 양 끝단에서 외부 전극이 각 층의 내부 전극을 연결하는 구조를 갖는다[1-4]. 각 층은 하나의 단위 capacitor로 작동하며 병렬 연결되므로 이들의 정전용량(capacitance)을 합산하면 MLCC chip의 총 capacitance 값이 된다. 전자 소자가 소형화 되면서 capacitor 내에서 유전체의 유효 면적이 줄어들면 필연적으로 capacitance가 감소하지만 다수의 층을 적층하여 단위면적 당 전극의 수를 충분히 확보한다면 유효 면적을 오히려 증가시킬 수 있고, 충분한 층수를 확보하기 위해 유전체 층을

[†]Corresponding author
E-mail: scjeon@changwon.ac.kr

박층화하면 전극 간 거리를 감소하는 효과가 더해져 capacitance를 증가시킬 수 있다. 즉, capacitance를 나타내는 식($C = \epsilon A/d$); C: capacitance, ϵ : 유전율, A: 유효 전극면적, d: 전극 간 거리)에서 적층, 박층화를 통해 각각 A를 증가, d를 감소시켜 capacitance를 향상시키는 것이 MLCC의 전략이다[1].

MLCC의 주요한 성능 지표 중의 하나로 인식되는 유전 특성의 온도 의존성(TCC: Temperature Characteristics of Capacitance)은 유전체의 가용 온도범위를 결정하며, 산업계에서도 이에 대한 규격을 마련하여 기호를 통용하고 있다. 예로, X5R, X7R은 각각 온도 범위 $-30\sim 85^\circ\text{C}$, $-55\sim 125^\circ\text{C}$ 에서 정전용량 변화율이 15% 이내인 것을 의미하며 이들은 다른 기종에 비해 상대적으로 안정한 TCC 거동을 보인다[5,6]. 이러한 온도안정성은 유전체 층에 형성되는 이른바 core/shell 구조에 기인하며 유전 특성의 온도 의존성 관점에서 core/shell과 관련한 연구들이 꾸준히 이어져 왔다[5-12]. 순수 BaTiO₃인 core에 비해 첨가제 함량이 높은 shell 상이 core를 둘러싸는 core/shell 입자가 형성되면 TCC 거동에서 확산 상전이(DPT: Diffusion Phase Transition) 현상을 보인다. 즉, Curie 온도(T_c)로 알려진 120°C 부근의 유전율 peak가 완만해지고 상온 부근에서도 높은 유전율을 갖게 되어 보다 넓은 온도 범위에서 비교적 일정한 capacitance 값을 갖는다. 확산 상전이 현상은 shell 내 미소 영역에서 첨가제 함량이 불균일한 분포를 보이고 첨가제 함량에 따라 국부적으로 다른 상전이 온도들이 중첩되어 나타나, 즉 화학적 불균일성에 기인하는 것으로 알려져 있으나[10-14], 최근 core와 shell 계면에서 두 상의 격자상수 차이에 의해 형성된 정합변형에너지(coherency strain energy)가 안정된 TCC 거동을 낳는 근본적인 원인으로 밝혀진 바 있다[5,8].

한편, 그 동안 이뤄진 연구에서는 core/shell 구조가 형성된 입자들로 이뤄진 다 결정체 시편의 유전특성을 측정된 결과로, shell 영역의 특성을 독립적으로 관찰한 바는 없었다. Core의 경우 순수 BaTiO₃로 그 고유 TCC 거동이 이미 알려져 있지만 shell은 core/shell 전체의 TCC 거동에서 유추하여, 상 전이 온도가 저온 영역으로 shift 되어 있을 것이라고 추론 해 왔다. Core/shell 입자는 직경이 고작 수 μm 수준으로 각 영역을 구분해서 측정하기에는 너무 미세하여 이러한 미소 영역 내에 측정이 가능한 전극을 형성하기가 까다롭다. 선행 연구에서 십 수 μm 수준의 크기를 갖는 전극을 증착하는 micro-contact 측정법을 통해 다결정체 시편에서 미소 영역 내의 전기적 특성을 측정할 수 있으나[15] 일반적인 다결정체에서 형성되는 core/shell 입자의 크기는 고작 수 μm 수준이므로 해당 방법을 그대로 적용하기에도 그 동안 보고되어 온 core/shell 입자의 크기(수 μm)으로 너

무 작다. 설사 전극의 크기를 대폭 줄인다 하더라도 표면 전류 등의 간섭이 심해 신뢰성 있는 결과를 얻기 어렵다. 따라서, micro-contact 법으로 shell 영역의 특성을 측정하기 위해서는 core/shell 구조의 크기를 십 수 μm 수준으로 키우는 것이 타당하다.

한편, 접합쌍을 이용하여 core/shell 구조의 형성 메커니즘을 규명하는 선행연구에서 큰 shell 영역의 두께가 5 μm 이상이 될 수 있음을 보았다[12]. 해당 연구에서는 시편 준비를 위한 pre-sintering에서 입자를 수십 μm 수준으로 성장시킨 다결정체를 접합하여 큰 입자가 자란 영역이 shell 상임을 관찰한 것으로, 만약 크기가 수 mm 수준인 BaTiO₃ 단결정을 이용한다면 더 큰 성장 구동력을 가져 성장이 촉진되므로 접합계면에서 형성되는 shell의 두께가 더 커질 것으로 예측하였다. 따라서, 본 연구에서는, BaTiO₃ 단결정을 이용하여 확대된 core/shell 구조를 형성하고, 신뢰성이 입증된 micro-contact 법으로 shell 영역에 전극을 형성, shell 상의 독립적인 TCC 거동을 관찰하고자 하였다. 이를 통해 얻어진 결과는 shell의 TCC 거동을 직접적으로 보여주는 결과로, 향후 core/shell 구조의 TCC 거동을 modelling하는 실험자료로도 활용될 것으로 기대한다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 접합쌍을 구성하기 위해 (100) 방향의 상용 BaTiO₃ 단결정(2.5 mm × 2.5 mm × 1 mm, Ceracomp Co. Ltd., Korea)과 core/shell 입자들로 구성된 BaTiO₃ 다결정 소결체를 준비하였다. 시편의 구성과 준비 방법은 선행연구[12]와 유사하나 본 연구에서는 BaTiO₃ 단결정을 이용하였다. 한편, 다결정 소결체의 경우, 상용분말들(BaTiO₃: 0.1 μm , 99.99% purity, Toda Kogyo Corp., Japan, Y₂O₃: 99.9% purity, Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd., Japan, MgO: 99.9% purity, Ube material industries, Ltd., Japan, SiO₂: 99.85% purity, Wako pure chemical industries, Ltd., Japan)을 이용하여 90BaTiO₃-4Y₂O₃-4MgO-2SiO₂(mol%)의 조성으로 분말을 정밀 칭량한 후 볼밀(ball mill)을 통해 분쇄 및 혼합하였다. 볼의 크기는 직경 3 mm였고 고순도 에탄올을 용매로 사용하였다. Ball mill 한 후 건조 오븐에서 24 시간(h) 동안 건조하였고 유발에서 추가로 분쇄한 후 체 거름(sieving)을 통해 125 μm 이하의 입도를 갖는 분말들을 분급하였다. 분말은 9 mm 직경을 갖는 다이(die)를 이용해 약 3 mm 두께의 펠렛 형태로 예비 압분 한 후 약 200 MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형(CIP)하였다. 성형된 펠렛은 900°C에서 1 h 동안 열처리한 후 1300°C에서 3 h 동안 wet H₂ 분위기($P_{\text{O}_2} = 10^{-13}\sim 10^{-14}$ atm[12])

에서 소결하였다. 일부 소결한 시편은 표면을 연마하고 95H₂O-4HCl-1HF etchant를 이용해 chemical etching 한 후 SEM(Scanning Electron Microscope, Tescan, VEGA 3 LaB-6, UK)으로 형상을 관찰하였다. 일부 소결 시편은 같은 방법으로 표면을 연마한 후, 연마된 표면에 glue를 이용하여 상기 (100) BaTiO₃ 단결정을 접합한 후 상용 BaTiO₃ 분말의 25 mm × 25 mm × 10 mm 압분체 내에 embedding 하였다. 압분체는 다결정 core/shell 시편을 준비할 때와 같은 조건으로 성형, 소결하였다. 소결된 시편은 접합쌍 내 단결정과 core/shell 다결정 소결체 간 계면을 포함할 수 있도록 diamond saw로 절단하였고 절단된 시편을 연마하여 SEM 및 그에 부착된 EDS로 관찰하였다. 연마된 시편은 Raman spectroscopy (LabRAM HR UV/Vis/NIR, Horiba Jobin Yvon, Longjumeau, France) equipped with three laser sources (UV, Vis, and NIR)으로도 분석하였다. 즉, 접합계면 부근의 단결정 영역과 소결을 통해 새롭게 형성된 층 내에서 각각 신호를 검출하여 BaTiO₃ 격자의 tetragonality (c/a ratio)를 비교하였다.

유전특성의 온도의존성(TCC)을 측정하기 위해 선행연구에서 그 신뢰성이 입증된 micro-contact 법[15]을 차용하였다. 연마된 접합쌍 시편의 계면에서 자란 shell 영역 표면에 (FIB, Helios Nanolab 600i, FEI, USA)를 이용하여 20 μm × 10 μm 크기의 백금(Pt) 전극을 증착하였다. Core 및 shell 영역 내 각각 다수의 전극을 증착하여 특성 측정 시 Core-core, Core-shell, shell-shell 등 다양한 측정이 가능토록 하였다. 광학현미경이 장착된 probe station를 이용해 전극이 증착된 시편을 고정하고 직경 1 μm의 텅스텐(W) tip을 사용하여 Pt 전극으로부터 capacitance를 측정하였다. Capacitance와 dissipation factor 값은 microprobe station에 연결된 LCR meter(HP 4194A, Hewlett-Packard, USA)에 의해 측정되었다. 측정 시 주파수는 1 MHz, 전압은 1 V_{rms}로 선행연구에서 core/shell

입자로 이뤄진 다결정체 시편의 TCC 거동 시 적용된 조건을 따랐다[5,6]. 시편의 TCC 측정을 위해 온도변화를 줄 수 있도록 hand-made한 heating plate를 이용해 시편을 140°C까지 가열하였고 5°C 단위로 capacitance를 측정하면서 해당 온도를 보증하기 위해 각 온도에서 약 20분간 등온을 유지한 후 측정을 수행하였다. Figure 1에 시편의 준비과정을 도식화하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2는 접합쌍을 구성하는 (100)의 BaTiO₃ 단결정과 core/shell 구조가 형성된 90BaTiO₃-4Y₂O₃-4MgO-2SiO₂(mol%) 조성의 선행 소결된 다결정체 시편을 접합시킨 후 다시 동일 조건에서 소결한 후 그 접합계면을 SEM과 EDS로 관찰한 사진을 보인다. 접합쌍 내 두 가지 시편이 맞닿은 계면에서 관찰이 이뤄졌으며 그 위치를 Fig. 2(a)에 삽입한 모식도에서 원으로 표시하였다. 미세구조 사진에서 접합계면에 최대 약 10 μm 두께의 중간층이 형성된 것을 볼 수 있는데 단결정 seed와 맞닿은 경계가 곧게 뻗은 직선인 반면 다결정체 소결 시편과 맞닿아 있는 경계는 눈에 띄게 울퉁불퉁한 형상임을 알 수 있다. (100) 방향의 상용 BaTiO₃ 단결정은 미세연마되어 직선 형태의 모서리를 갖게 되므로 단결정과 접해 있는 직선 형태의 경계면이 접합 전의 original boundary로 간주하면 소결된 다결정 시편 쪽으로 단결정이 성장한 것으로 판단할 수 있다. 한편, SEM/EDS 분석을 통해서 단결정 영역에서는 Y와 Mg이 거의 검출되지 않는 반면 접합계면에 형성된 층에서는 비교적 높은 함량이 검출되므로 해당 층이 shell 조성과 유사함을 볼 수 있다.

본 실험에서 사용한 접합쌍 시편의 개념은 core/shell의 성장 메커니즘을 관찰한 선행연구[12]에서 차용한 것

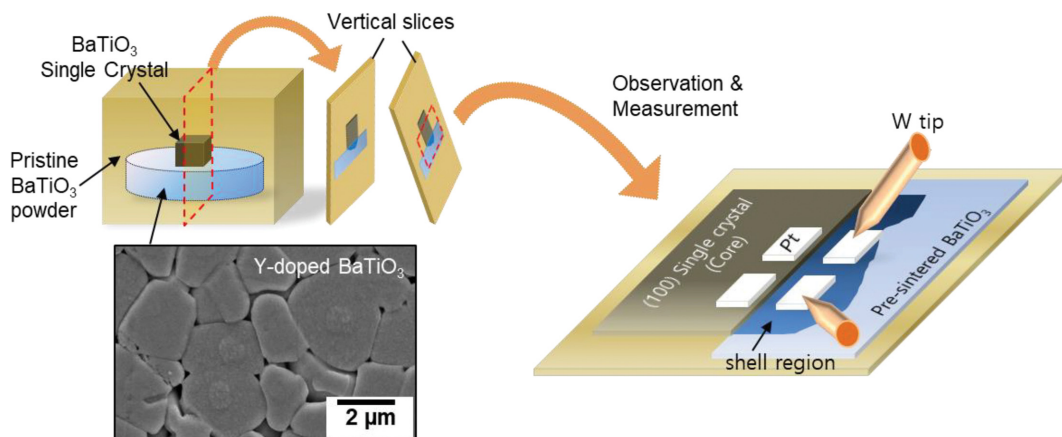


Fig. 1. A schematic view of the preparation of diffusion couple and measurement.

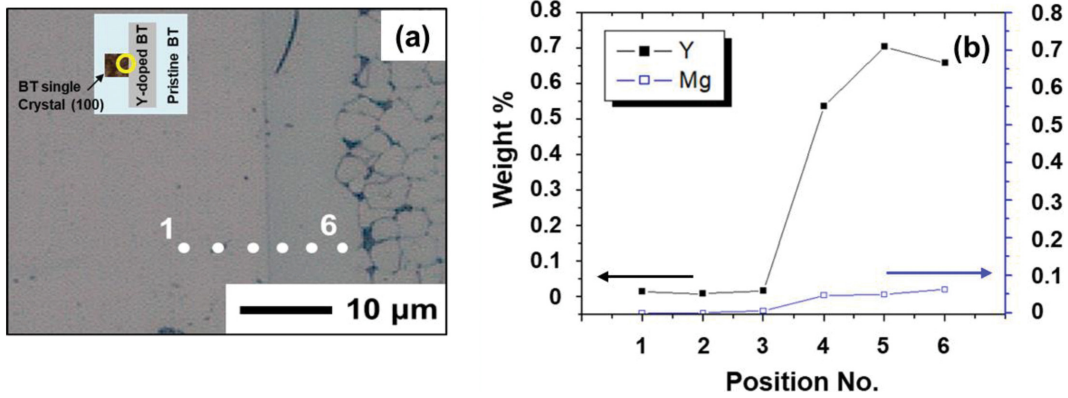


Fig. 2. (a) a micrograph showing the interface layer between the single crystal and pre-sintered BaTiO₃ sample and (b) point EDS results across the interface layer denoted by points 1 to 6 in (a).

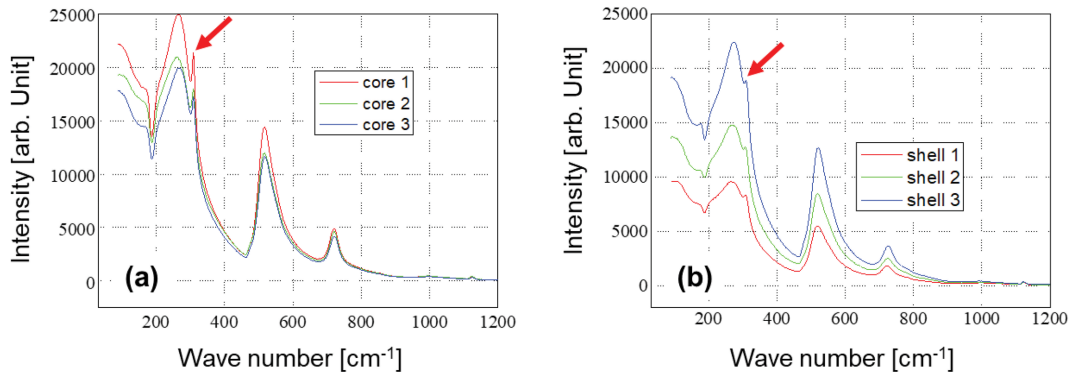


Fig. 3. Raman spectroscopy on a (a) core and (b) shell region.

이다. 선행 연구에서는 미리 소결시킨 두 가지 다결정체 BaTiO₃ 시편을 접합하여 다시 같은 조건에서 소결한 후 그 접합계면에서 형성되는 층의 미세구조를 관찰하였다. EDS를 이용한 계면층의 화학 조성을 관찰하여 core/shell 입자의 shell 영역에 해당하는 조성임을 밝혔고, 해당 층이 다결정체 시편에 있는 비교적 큰 입자들의 성장에 의한 결과임을 보여주었다. 본 실험에서 접합쌍 시편의 준비 방법 등을 선행연구와 동일하게 적용하였다. 한편, 소결 중 특정 입자가 성장하는 구동력(Δg)은 식(1)과 같이 다결정 계 내의 평균입도에 대한 해당 입자의 상대적인 입도에 의해 결정된다[16-18].

$$\Delta g = 2\gamma V_m (1/\bar{r} - 1/r) \quad (1)$$

여기서, γ 는 계면에너지, V_m 물 부피, \bar{r} 는 평균입도 (성장 및 소멸하지 않는 입도), r 는 해당 입자의 입도를 의미한다.

다결정 계 내에서 평균 입도보다 큰 입자들은 성장할 가능성이 크고 그 이하의 작은 입자들은 소멸될 가능성이 크다. 가장 입도가 큰 입자의 성장 구동력이 최대성장구동력(maximum driving force for growth, Δg_{\max})을 갖게 된다. 그러므로 선행 연구에서 수 백 μm 의 비교적

큰 입자들이 다결정체 시편 내의 수 μm 수준의 작은 입자들을 소모하며 입자 성장을 이룬 것은 지극히 당연한 결과이며, 만약 사용한 큰 입자보다 더 크기가 큰 입자를 사용한다면 보다 더 큰 성장구동력을 가지므로 성장이 촉진 될 것이다. 이에 기반하여 본 실험에서 수 mm로 자란 BaTiO₃ 단결정을 seed로 사용하면 접합쌍 계면에서 선행연구[12]보다 더 넓은 shell 층이 자랄 수 있을 것으로 보고, 성장속도가 빠른 (100) 방향[19]의 단결정을 사용하였다. 즉, 확대된 core/shell 구조를 이용하여 shell 영역의 독립적인 TCC 거동을 살펴보고자 하였다.

Figure 3은 접합쌍 표면에서 core와 shell 영역으로 간주되는 단결정 영역과 접합계면에 형성된 층 내에서 각각 얻은 Raman spectroscopy 결과를 나타낸다. 신뢰성 확보를 위해 core와 shell 영역 내에서 각각 3회씩 측정하였다. 그 결과, 두 영역 모두 같은 영역 내에서 측정된 결과가 일치했다. 반면 core의 결과와 shell의 결과는 뚜렷한 차이를 보인다. 즉, 화살표로 표시한 약 307 cm^{-1} 에서 core의 결과에서는 sharp 한 peak가 뚜렷하게 관찰되는 반면, shell의 결과에서는 그러한 peak 없이 보다 smooth 한 형태의 peak를 보인다. 이는 BaTiO₃ 격자의

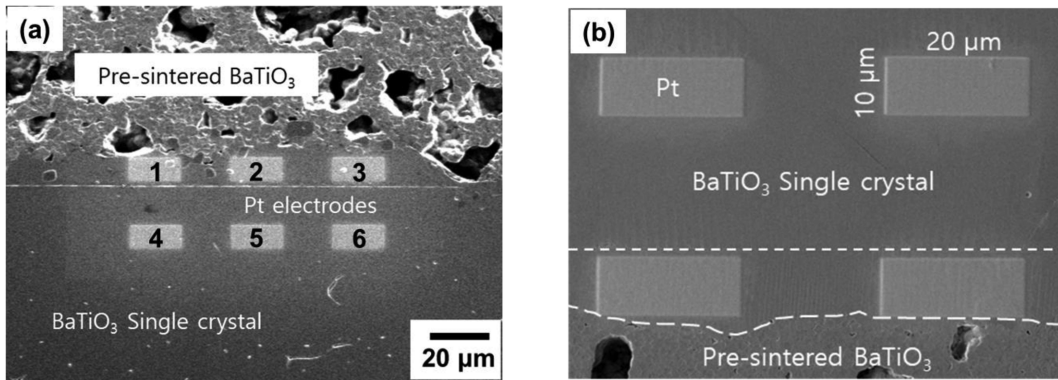


Fig. 4. SEM micrographs showing a shell region formed at the interface of diffusion couple after deposition of Pt electrode.

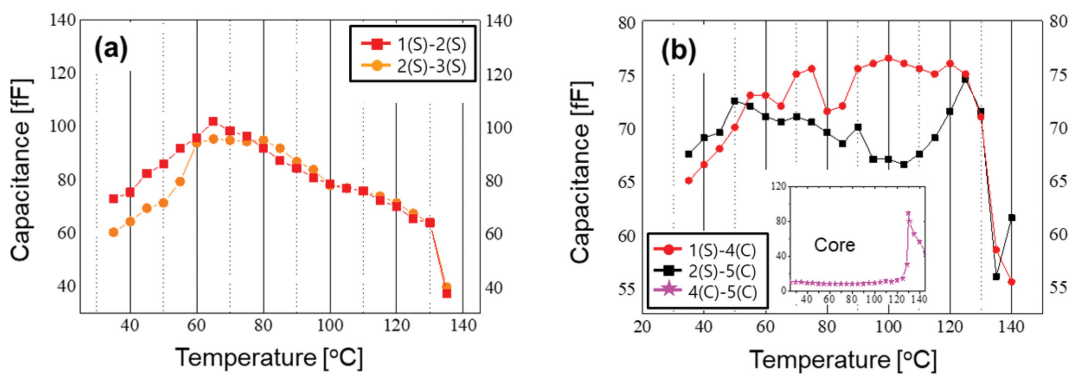


Fig. 5. TCC behaviors measured from Pt electrodes deposited at different positions: (a) shell-shell and (b) core-shell. The inset in (b) shows a TCC behavior of core region from Pt electrodes in single crystal region in the same axes with (b).

tetragonality, 즉 c 축과 a 축 격자상수 비(c/a ratio)를 의미하는 것으로 알려져 있다[20]. Figure 3은 core로 간주하는 단결정 영역은 tetragonality가 높은 경우 관찰되는 뚜렷한 peak을 보인 반면 shell 영역은 cubic 상임을 시사한다. 이는 core/shell 입자가 갖는 특징과 일치하며 실험목적에 맞게 확대된 core/shell 구조가 형성되었음을 의미한다.

Figure 4는 접합계면에 형성된 shell 영역 내에 FIB를 이용하여직사각형 형태의 Pt 전극을 증착한 SEM 사진을 보여준다. Core 영역과 측정을 같이 하도록 단결정 영역 내에도 나란히 Pt 전극을 증착하였다. 선택도가 우수한 FIB의 집속 beam을 이용해서 전극 이외의 영역에는 Pt 성분의 증착을 최소화하였고 이는 측정에서 전극 간 누설 전류로 인한 간섭을 최소화한다. 한편, shell 영역을 확대한 Fig. 4(b)에서는 일부 영역에서 접합계면에 수직방향으로 정렬된 줄무늬 형태의 domain 구조를 볼 수 있다. 잘 알려진 대로, 순수 BaTiO₃의 경우 약 120°C의 Curie 온도에서 cubic-tetragonal 상전이가 일어나 Curie 온도 이상에서는 cubic 구조를, 상온 영역에서는 tetragonal 구조를 갖게 되며 tetragonal 일 때 자발 분극에 의해 강유전 domain이 발달한다. 반면, 첨가제의 도핑 등에 의해 상전이 온도가 상온 이하로 떨어지게 되면

상온에서 이를 관찰할 때 고온 상인 cubic 상이 유지되어 domain의 발달 없이 매끈한 형상을 관찰하게 된다 [5,6]. Core/shell 구조에서 shell 영역이 바로 이러한 경우로, 상온에서 이뤄지는 SEM 관찰에서 tetragonal 구조를 갖는 core의 경우 발달된 domain을 보이는 반면 shell 영역에서는 여전히 cubic 구조를 가지면서 domain 구조가 잘 관찰되지 않는다. 따라서, domain의 발달 여부에 따라 core와 shell 영역을 구별할 수 있게 된다[5,6]. 이러한 관점에서, Fig. 4(b)에서 core로 간주했던 층에서도 domain이 관찰되는 것은 일반적으로 알려진 shell에 비해 상전이 온도가 높아(상온 이상) SEM 관찰에서 tetragonal 구조를 갖게 되고 domain이 발달하는 것으로 여겨진다. 물론, core의 Curie 온도보다는 낮은 온도 영역에서 cubic-tetragonal 상전이가 일어날 것이므로 Fig. 4(b)에서 나타나듯 domain의 형상은 단결정에서 관찰되는 것과 다르다.

Figure 5는 다른 위치에 증착한 Pt 전극들로부터 측정된 TCC 거동을 나타낸다. 증착된전극의 위치에 따라 core 영역 내, shell 영역 내, 그리고 core와 shell 간 측정이 이뤄졌으며 capacitance는 femto Farad(fF), dissipation factor는 mili(10^{-3}) 스케일로 각각 측정되었다. 각 TCC

측정 시 사용된 전극 쌍을 숫자로 표기하였고 Fig. 4(a)에서 각 전극에 표기된 숫자를 통해 해당 전극의 위치를 볼 수 있다. 우선 측정방법의 신뢰성 검증을 위해 순수 BaTiO₃인 core 영역(단결정) 내에 형성된 한 쌍의 전극으로부터 TCC를 측정하였다. 그 결과, Fig. 5(a)에 나타난 대로, Curie 온도에서 명확한 하나의 peak가 관찰되는 잘 알려진 TCC 거동을 보였다. 다만, peak의 위치가 135°C로 나타나 기 알려진 약 120°C 보다 10도 높았는데 이는 실험에 사용한 heating plate가 공기중에 노출되면서 발생한 실험 오차로 여겨진다. Core 영역 내 증착된 Pt 전극에서 측정한 TCC 결과와, 함께 측정된 dissipation factor 값이 수 % 범위 내에 있다는 결과로부터 본 실험 결과가 신뢰성을 갖는다고 평가하였다. 더욱이 Fig. 5(a)에 나타난 core와 shell 간 측정 결과는 전형적인 core/shell 구조의 TCC 거동을 보였다. 특별한 냉각장치가 없어 측정온도 범위가 40°C 이상으로 제한되었으나 온도변화에 비교적 안정적인 TCC 거동이 명확히 드러난다. 이는 두 전극 사이에 놓이는 core와 shell 영역이 고르게 기여한 결과로 볼 수 있다. Figure 5(b)에는 shell 영역에 있는 두 전극으로부터 측정한 TCC 거동을 나타내었다. 전체적인 TCC 거동은 broad한 peak를 보이며 최대 capacitance인 peak의 꼭지점은 약 70°C로 나타났다. 이는 여러 전극으로부터 측정한 반복 실험에서 동일하게 나타난 결과로 shell상의 DPT 거동을 여실히 보여준다. 또한, 상전이 온도의 분포에 있어 약 70°C인 영역의 분율이 지배적임을 나타낸다. 이는 Fig. 4의 SEM 관찰에서 shell 영역 내에 강유전 domain이 관찰되는 것과 일치한다. 즉, 상전이 온도가 상온 이상이어서 상온에서 tetragonal 구조를 가져 domain이 발달한 형상을 보인 것이다. 한편, 측정되는 전극 간의 거리가 2배로 늘어날 경우, dissipation factor에는 큰 차이가 없으나 capacitance는 약 1/2배로 감소하는 경향을 보였다. 이 결과는, 그 동안 독립적으로 관찰된 적이 없던 shell 상의 TCC 거동을 나타낸다. 이는 core/shell 구조의 온도-유전거동을 묘사하는 모델링에서 실험 자료로 활용될 수 있을 것이다. 또한, 이러한 방법을 응용하여 시편의 준비과정에서 국부적인 strain 상태 등의 여러 변수를 적용한다면 향후 core/shell 구조의 국부적인 TCC 거동을 관찰하는 데 유용할 것으로 여겨진다.

4. 결 론

본 실험에서는 micro-contact measurement 법을 이용하여 MLCC의 유전체 층에 사용되는 BaTiO₃ 입자에 형성되는 core/shell 구조에서 국부적인 TCC 거동을 관찰하였다. 우선, 입자성장의 이해에 기반한 접합쌍 시편

에서 확대된 core/shell 구조를 형성하였고 FIB를 이용하여 다수의 Pt 전극을 core와 shell 영역 내에 증착하였다. 이는 확대된 core/shell 구조에서 core와 shell 영역의 개별적인 TCC 거동 측정을 통해 그 동안 관찰되지 않았던 shell 영역의 독립적인 TCC 거동의 관찰을 가능케 했다. 그 결과, shell 영역 고유의 DPT(Diffusion Phase Transition) 거동을 확인하였으며 이를 통해 향후 다양한 변수들이 shell의 TCC 거동에 미치는 효과를 관찰할 수 있는 방법을 제공한다. 또한 core/shell 구조의 온도-유전거동 모델링의 실험 자료로 활용될 것으로 기대한다.

감사의 글

이 논문은 2019~2020년도 창원대학교 자율연구과제 연구비 지원으로 수행된 연구결과임.

References

- [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] G.Y. Yang, E.C. Dickey, C.A. Randall, M.S. Randall and L.A. Mann, "Modulated and ordered defect structures in electrically degraded Ni-BaTiO₃ multilayer ceramic capacitors", *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 5990.
- [3] C.H. Kim, K.J. Park, Y.J. Yoon, M.H. Hong, J.O. Hong and K.H. Hur, "Role of yttrium and magnesium in the formation of core-shell structure of BaTiO₃ grains in MLCC", *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1213.
- [4] T. Wang, X.H. Wang, H. Wen and L.-T. Li, "Effect of milling process on the core-shell structures and dielectric properties of fine-grained BaTiO₃-based X7R ceramic materials", *Int. J. Min. Met. Mater.* 16 (2009) 345.
- [5] S.-C. Jeon and S.-J.L. Kang, "Coherency strain enhanced dielectric-temperature property of rare-earth doped BaTiO₃", *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 112915.
- [6] S.-C. Jeon, B.K. Yoon, K.H. Kim and S.-J.L. Kang, "Effects of core/shell volumetric ratio on the dielectric-temperature behavior of BaTiO₃", *J. Adv. Ceram.* 3 (2014) 76.
- [7] C.S. Chen, C.C. Chou, W.C. Yang and I.N. Lin, "TEM microstructures of X7R type base-metal electroded BaTiO₃ capacitor materials co-doped with MgO/Y₂O₃ additives", *Ferroelectrics.* 332 (2006) 41.
- [8] T.R. Armstrong and R.C. Buchanan, "Influence of core-shell grains on the internal stress state and permittivity response of zirconia-modified barium titanate", *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 1268.
- [9] H.-Y. Lu, J.-S. Bow and W.-H. Deng, "Core-shell structures in ZrO₂-modified BaTiO₃ ceramic", *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 3562.
- [10] C.A. Randall, S.F. Wang, D. Laubscher, J.P. Dougherty

- and W. Huebner, "Structure property relationships in core-shell BaTiO₃-LiF ceramics", *J. Mater. Res.* 8 (1993) 871.
- [12] Y. Park and S.A. Song, "Influence of core-shell structured grain on dielectric properties of cerium modified barium titanate", *J. Mater. Sci.* 6 (1995) 380.
- [12] S.-C. Jeon, C.-S. Lee and S.-J.L. Kang, "The mechanism of core/shell structure formation during sintering of BaTiO₃-based ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 2435.
- [13] S.-C. Jeon and S.-J.L. Kang, "Oxidation-induced strain relaxation and related dielectric-temperature behavior in core/shell grained BaTiO₃", *J. Electroceram.* 35 (2015) 129.
- [14] D. Hennings and G. Rosenstein, "Temperature-stable dielectrics based on chemically inhomogeneous BaTiO₃", *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) 249.
- [15] S.Y. Chung, I.D. Kim and S.-J.L. Kang, "Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate", *Nature Mater.* 3 (2004) 774.
- [16] S.-J.L. Kang, M.G. Lee and S.M. An, "Microstructural evolution during sintering with control of the interface structure", *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1464.
- [17] Y.H. Heo, S.-C. Jeon, J.G. Fisher, S.Y. Choi, K.H. Hur and S.-J.L. Kang, "Effect of step free energy on delayed abnormal grain growth in a liquid phase-sintered BaTiO₃ model system", *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 755.
- [18] S.-C. Jeon, J.G. Fisher, S.-J.L. Kang and K.S. Moon, "Grain growth behavior of 0.95(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-0.05BaTiO₃ controlled by grain shape and second phase", *Materials* 13 (2020) 1344.
- [19] S.M. An, B.K. Yoon, S.Y. Chung and S.-J.L. Kang, "Nonlinear driving force-velocity relationship for the migration of faceted boundaries:", *Acta Mater.* 60 (2012) 4531.
- [20] H.W. Lee, S. Moon, C.H. Choi and D.K. Kim, "Synthesis and size control of tetragonal barium titanate nanoparticles by facile solvothermal", *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 2429.