

2차 소성이 SrTiO<sub>3</sub> 계 입계절연형 콘덴서의 유전특성에 미치는 효과

이 남 양, 이 경 재, 오 명 환

한국 과학 기술 원  
계측 초 자연 구 실

Second Firing Effects on Dielectric Properties in  
SrTiO<sub>3</sub>-based GBL Capacitor

Nam-Yang Lee, Kyung-Jae Lee, Myung-Hwan Oh KAIST

1. 서 론

입계절연형 콘덴서 (Grain Boundary Barrier Layer Capacitor)는 1960년대 말 일본의 和久 茂<sup>1-3)</sup> 및 영국의 Glaister<sup>4)</sup>에 의해 연구되어지기 시작한 이래 유전율, 유전손실, 내전압, 절연저항 및 온도특성 등 재특성 향상을 위해 많은 연구가 진행중에 있으며 최근에는 유전손실 및 온도특성의 향상을 위해 BaTiO<sub>3</sub> 계에서 SrTiO<sub>3</sub> 계로 전환되어지고 있다.<sup>5-10)</sup>

GBL 형 세라믹 콘덴서를 제조하기 위해서는 첫째로, SrTiO<sub>3</sub> 세라믹의 반도체화를 위한 첨가제의 종류 및 첨가량이 결정되어야 하며, 둘째로, SrTiO<sub>3</sub> 결정립(grain)의 입성장 및 반도체화가 이루어지는 1차 소결조건(소결온도, 유지시간 및 분위기)이 결정되어야 하고 셋째로, 반도체화된 SrTiO<sub>3</sub> 결정립의 입계에 절연층을 형성시키는 과정인 2차소성의 조건 즉, 절연도포제(insulating paste)의 조성 및 열처리조건의 결정등이 선행되어야 하며 위의 세가지 조건이 만족될 때 우수한 유전특성을 갖는 소자를 제조할 수 있다. 본 연구에서는 2차소성 조건을 변화시킴으로써 제반 유전특성을 향상시키는데 그 목적을 두었다.

2. 실 험

가. 시편제조

본 실험에서는 주원료인 SrTiO<sub>3</sub>의 반도체화를 위해 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등을 도판트(dopant)로 첨가하고 소결조제로서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

및 SiO<sub>2</sub>를 미량 첨가하여 그림 1에서 보는 바와 같은제조공정을 거쳐 시편을 제조하였다. 1차 소결은 환원분위기(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1/10)중에서 행해졌으며 소결온도는 1450°C, 유지시간은 2시간으로 하였다. 1차 소결 후 얻어진 반도체 세라믹 소자의 양면에 A, B, C 세가지의 절연도포제를 도포하고 900, 1000, 1100°C 의 온도에서 각각 1, 2, 4, 6시간씩 2차 소성하였으며 전극형성을 위하여 은액(SR2150)을 사용하였다.

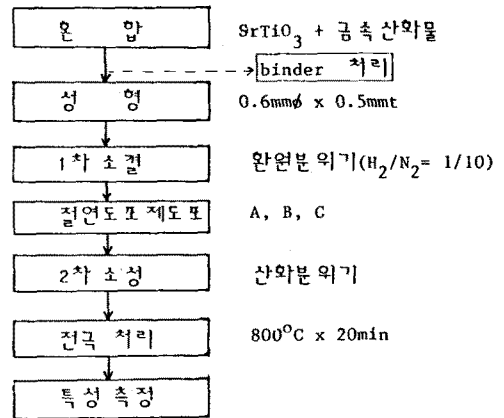


Fig. 1 GBL 형 세라믹 콘덴서 제조공정도

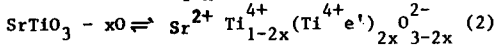
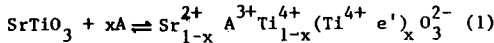
나. 특성 측정

시편의 유전특성 중 정전용량, 유전손실 및 결정립의 비저항은 Impedance Analyzer (H.P.4191A, 4192A)를 사용하여 -25~85°C 의 온도범위에서 측정하였으며, 절연저항은 25V 의

바이어스를 인가한 뒤 30초 후에 전류를 측정하여 전압-전류의 비로서 구하였다.

3. 결과 및 고찰

SrTiO<sub>3</sub> 계 GBBL 형 콘덴서를 제조하기 위해서는 먼저 반도체화가 이루어져야 하는데 반도체화의 메카니즘은 잘 알려져 있는 바와 같이 Sr<sup>2+</sup> 또는 Ti<sup>4+</sup> 위치에 이온반경이 비슷한 3가 또는 5가 원소를 치환할 때 생기는 자유전자(식1)와 환원분위기에서 열처리 할때 생기는 산소공공 (oxygen vacancy)의 전하보상을 위해 생기는 자유전자(식2)에 기인한다.



(여기서, A 는 3가 원소)

그러나 같은 원자가를 갖는 원소를 동일한 양만큼 치환하더라도 이온반경, 용해도, 반응엔탈피, 표면응력 및 결정립의 크기 등의 차이로 인하여 반도체화에는 많은 차이가 나타나게 된다. 포 1은 본 연구에서 택한 금속산화물들을 첨가하여 제조한 시편의 특성비교표이다. 비저항면에서 볼 때, 10<sup>-1</sup>~10<sup>0</sup>Ω·cm 사이의 값을 나타내고 있어 반도체화는 제대로 이루어졌다고 보여지나 유전상수 및 유전손실면에서 볼 때 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 는 유전상수가 작으며 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 는 유전손실이 크다는 것을 알 수 있다. 따라서 SrTiO<sub>3</sub> 계 GBBL 형 콘덴서의 제조에는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 의 첨가가 가장 적합한 것으로 보여진다.

표 1. 첨가한 금속산화물의 종류에 따른 유전특성 비교표 (0.5mol% 첨가시)

	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
K	25,000	31,000	57,000	34,000
tan δ (%)	0.6	4.8	3.9	0.3
ρ (Ω·cm)	0.54	0.68	0.26	0.46

그림 2는 2차소성 온도에 따른 유전상수 및 유전손실의 변화를 보여주고 있다. 온도증가에 따라 유전상수가 증가하는 현상은 2차상(2nd phase) 또는 결정립계를 따라 확산되는 절연도포제가 온도증가에 따라 소자내부까지 침투되어 절연층의 두께가 감소하는 데 기인하는 것으로 생각되며, 유전손실의 감소는 소성온도 증가에 따라 절연도포제가 고르게 확산되기 때문인 것으로 생각된다.

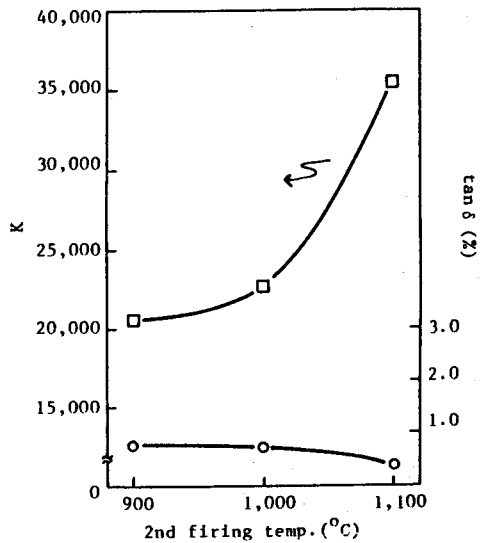


Fig.2 2차 소성온도에 따른 유전특성 변화

그림 3 은 2차소성 시간에 따른 유전특성변화 곡선으로 유전상수는 4시간까지는 급격히 증가하다가 그 이후부터는 변화폭이 줄어들고 있으며 유전손실은 소성시간이 길어짐에 따라 감소하는 경향을 보이고 있는데 이러한 경향은 소성온도에 의한 변화에서와 같은 이유로 설명되어질 수 있다

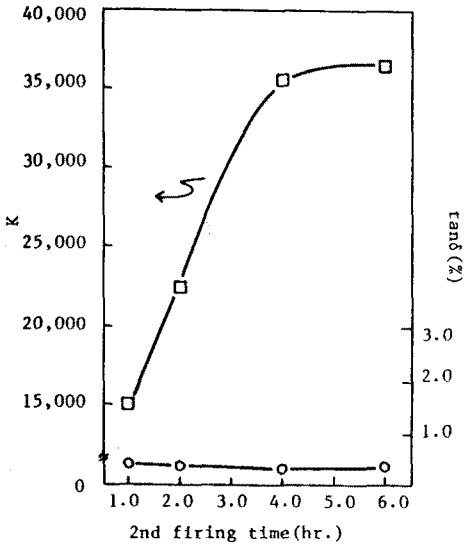


Fig. 3. 2차 소성시간에 따른 유전특성변화 (at 1100°C)

\*\* 참고문헌

1. S. Waku, J. Inst. Elect. Comm. Engrs., Jap., 47(7) 1285 1966
2. S. Waku, Rev. Elect. Commun. Lab. 15 689 1967
3. S. Waku, E.C.L. Tech. J., NTT. Jap., 16(12) 3415 1969
4. R.M. Glaister, U.S. Pat. 3028248 1962
5. P.E.C. Franken, J. Am. Ceram. Soc., 64(12) 687 1981
6. I. Burn, J. Mat. Sci., 17 3510 1982
7. U. Balachandran, J. Mat. Sci., 17 2133 1982
8. N.G. Eror, J. Solid State Chem., 42 227 1982
9. U. Balachandran, J. Electrochem. Soc., 129(5) 1021 1982
10. M. Fujimoto, J. Am. Ceram. Soc., 68(4) 169 1985

4. 결 론

가. 도판트(dopant)의 첨가 및 분위기제어를 통해 제조한 SrTiO<sub>3</sub> 반도체 세라믹소자는 10<sup>-1</sup>~10<sup>0</sup>Ωcm 의 비저항 값을 나타내었다.

나. 접연도도제가 반도체소자 입계에 충분히 확산되기 위해서는 2차소성의 온도를 1100°C 이상으로 해야 한다.

다. 본 연구를 통해 제조된 시편은 유전상수: 30,000, 유전손실: 0.3%, 접연저항: 0.5~5.0 × 10<sup>5</sup>MΩcm 접연파괴전압: 750 - 900V/mm은도특성: ±10% 이내로서 양호한 특성을 나타내었다.