

SrTiO₃ 고용에 따른 (x)BaTiO₃-(1-x)SrTiO₃ 세라믹의 전기적 특성

장동환, 기현철, 홍경진, 정우성, 김태성
전남대학교 전기공학과

Electrical Properties of (x)BaTiO₃-(1-x)SrTiO₃ Ceramic with Variation of SrTiO₃ Substitution.

Jang Dong-hwan, Ki Hyun-chul, Hong Kyung-jin, Jung Woo-sung, Kim Tae-sung
Dept. of Electrical Engineering, Chonnam National University

Abstract - A BaTiO₃ ferroelectric material, was mixed SrTiO₃, (x)BaTiO₃-(1-x)SrTiO₃(0.7 ≤ x ≤ 1) ceramic capacitor with stable electrical properties in high voltage was fabricated.

And microstructure, electrical property were investigated with SrTiO₃ mol ratio.

The shrinkage, open porosity, sintering density were predominated at 9BaTiO₃-0.1SrTiO₃.

Increasing SrTiO₃ mol ratio, curie temperature was shifted at low temperature and maximum permittivity was increased.

Also, 0.9BaTiO₃-0.1SrTiO₃ was showed stable dielectric properties at 25~80[°C].

V-I properties of specimen were observed in the temperature range of 21~143[°C], were divided into three regions.

The region I below 10[kV/cm] was shown Ohmic conduction, the region II from 10 to 30 [kV/cm] was explained by the Poole-Frenkel emission theory and the region III above 30[kV/cm] was analysed by the tunneling effect.

에 의하여 몰 비 0.7 ≤ x ≤ 1에 따라 변화시켜가면서 제조하였다. 평량이 끝난 시료 BaTiO₃, SrTiO₃를 각각 24시간동안 불밀로 습식분쇄한 후 건조된 시료를 알루미늄이나 도가니에 담아 900[°C]에서 2시간동안 하소를 하였다. 하소된 분말을 분쇄하여 SrTiO₃를 몰 비로 섞고 결합제로 P.V.A를 5(wt%) 첨가하여 1.5[ton/cm²]의 압력으로 성형하였다. 소결은 승온 및 하강속도를 6[°C/min]로 하여 600[°C]에서 2시간 유지하고 1350[°C]에서 3시간 유지하였다. 소결된 시편을 두께 1[mm]정도로 다이아몬드 페이퍼로 연마하고 초음파 세척을 한 후 silver paste를 바르고 400[°C]에서 30분간 열처리하여 전극을 부착하였다. BaTiO₃(BT)와 SrTiO₃(ST)의 몰 비에 따른 시편의 분류는 표 1과 같다.

Table 1. The specimen number & composition

Specimen	Composition(mol%)	
	BaTiO ₃ (BT)	SrTiO ₃ (ST)
BST0	100	0
BST10	90	10
BST20	80	20
BST30	70	30

1. 서 론

현재 반도체 및 통신 산업의 다변화에 따라 전기·전자분야 등에서 부품소재로 사용되는 온도와 인가전압에 따라 전기적 특성이 안정된 세라믹 캐패시터의 수요가 크게 증가하고 있고, 이들은 소형화, 대용량화, 고성능화 및 고전압화 등의 방향으로 연구가 진행되고 있다.

초창기에 사용되었던 세라믹 캐패시터는 유전상수가 큰 BaTiO₃계 캐패시터가 주류를 이루었으나 BaTiO₃는 D.C bias를 인가시 캐패시터의 정전용량이 현저히 감소하고 유전 손실이 증가하는 단점이 있었고,⁽¹⁾ 큐리온도가 120[°C] 정도로 높기 때문에 상온에서 사용시 낮은 유전율로 인하여 많은 문제점이 발생하였다. 그래서, 큐리온도를 상온 부근으로 내리는 shifter물질을 개발하여 유전율을 높이는 연구가 필요하게 되었다.⁽²⁾ 지금까지는 Ba와 Sr을 치환시켜서 미세 구조 변화에 따른 전기적 특성의 향상에 관한 연구는 진행⁽³⁻⁴⁾되고 있지만 BaTiO₃와 SrTiO₃를 각각 소결하여 2차 소성에 따른 전기적 특성의 연구는 미진한 상태이다.

본 연구에서는 BaTiO₃에 SrTiO₃를 고용하여 고전압에서 안정된 전기적 특성을 나타내는 세라믹 캐패시터를 제작하고, SrTiO₃ 조성 조건에 따른 구조적, 유전적, 전기적 특성을 고찰하였다.

2. 실험 및 방법

2.1 시편제작

본 실험에서 사용한 기본 시료는 BaCO₃, SrCO₃, TiO₂이다. 캐패시터는 조성식 (x)BaTiO₃-(1-x)SrTiO₃

2.2 측정

구조적, 전기적 특성 측정을 위하여 표 1의 조성비에 따라서 4종류의 자기 캐패시터를 만들었다. 시편의 조성 및 소결온도에 따른 시편의 구조적 특성을 조사하기 위하여 수축율을 관찰하였고, 기공률, 소결밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 측정하였다.

시편의 결정립의 성장 과정과 미세구조를 관찰하기 위하여 소결된 시편을 에칭을 한 후 SEM(JSM-5400, JEOL, Japan)으로 관찰하였다.

그리고, 시편의 입자크기는 선형교차기법(Linear Intercept Technique)⁽⁵⁾을 이용하여 식 (1)과 같이 계산하였다.

$$D = 1.56 \times \frac{C}{M \times N} [mm] \quad (1)$$

식 (1)에서 D, C, M, N은 각각 평균 입자크기[mm], 계산된 선의 길이[mm], 광학 현미경의 배율, 선에 의해 관통된 입자수이다.

소결된 시편의 전기적 특성을 고찰하기 위하여 정전용량, tan δ는 LCR미터(PM6306, Fluke, Netherlands)로 측정하여 식 (2)와 같이 비유전율을 계산하였다.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} [F] \quad (2)$$

식 (2)에서 C, ε₀, ε_r, S, d는 각각 정전용량[F], 8.854 × 10⁻¹²[F/m], 비유전율, 전극의 면적[mm²], 시편

의 두께[μm]이다.

측정온도 범위는 25~160[$^{\circ}\text{C}$]까지 측정하였다. 전압-전류 특성 측정을 위해 시편 양단에 D.C전압을 인가하여 100[V/s]의 일정속도로 승압하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성

그림 1은 SrTiO_3 몰 비에 따른 시편의 수축률이다.

SrTiO_3 몰비에 따라 수축률이 증가하다 감소하는 경향을 보였는데 BST10에서 23.82[%]로 가장 우수한 수축률을 보였다.

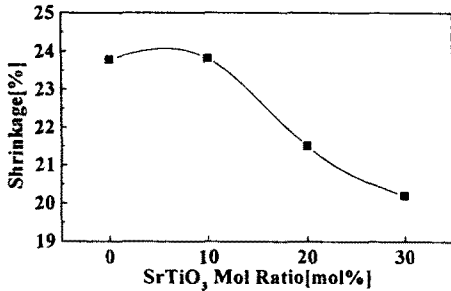


Fig. 1. The shrinkage of specimen with SrTiO_3 mol ratio.

그림 2는 SrTiO_3 몰 비에 따른 개기공률과 소결밀도이다. 시료는 결정립이 성장하면서 내부에 포함하고 있던 기공을 외부로 방출하지 못한 채 고용체를 형성하는 경우 소결밀도는 낮아진다. BST10은 개기공률이 가장 낮았고, 소결밀도는 가장 높은 우수한 구조적 특성을 보였다. 이는 SEM 결과와 일치하였다.

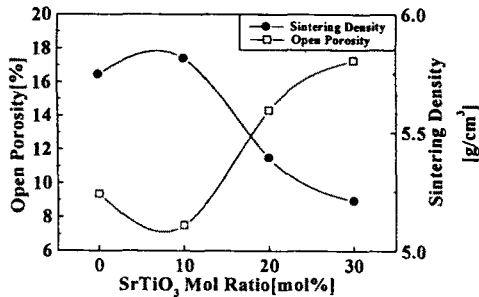


Fig. 2. The open porosity and sintering density with SrTiO_3 mol ratio.

그림 3은 SrTiO_3 첨가량에 따른 전자현미경 사진이다. 입자의 성장률은 SrTiO_3 를 10[mol%] 첨가시킨 (b) BST10까지는 증가하다가 SrTiO_3 가 20[mol%] 이상인 (c) BST20부터는 성장률이 둔화하면서 입자크기가 작아지고 기공도 많이 존재하였다.



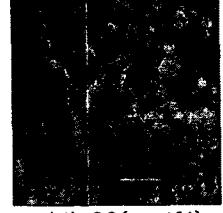
(a) 0[mol%]



(b) 10[mol%]



(c) 20[mol%]



(d) 30[mol%]

Fig. 3. The SEM photograph with SrTiO_3 mol ratio.

그림 4는 SEM 사진상에서 선형교차기법을 이용하여 측정한 입자의 크기이다. 입자의 크기는 각각 7.66, 12.40, 6.30 그리고 2.23[μm]이었다. SrTiO_3 를 10[mol%] 첨가한 BST10에서 입자크기가 12.40[μm]로 가장 컸다.

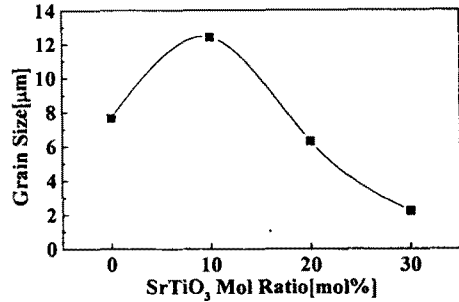


Fig. 4. The grain size with SrTiO_3 mol ratio.

3.2 유전적 특성

그림 5는 주파수 1[kHz]에서 온도변화에 대한 유전율 특성이다. Shifter 물질인 SrTiO_3 의 첨가량이 증가할수록 큐리 온도가 상온 부근으로 이동하고 있다. 또한, 최대 유전상수 값은 SrTiO_3 첨가량에 따라 대체로 증가하고 있는데 이것은 SrTiO_3 가 첨가됨에 따라 유전특성을 저하시키는 pyrochlore상이 제거되었기 때문이다.

SrTiO_3 첨가량이 20[mol%] 이상일 경우에는 큐리 온도가 실온부근이 되므로 양호한 유전특성을 얻기 위해서는 SrTiO_3 의 첨가량이 20[mol%] 이하이어야 한다.

본 실험에서는 SrTiO_3 의 첨가량이 10[mol%]인 BST10이 상온~80[$^{\circ}\text{C}$] 부근의 유전율 특성이 가장 좋았다.

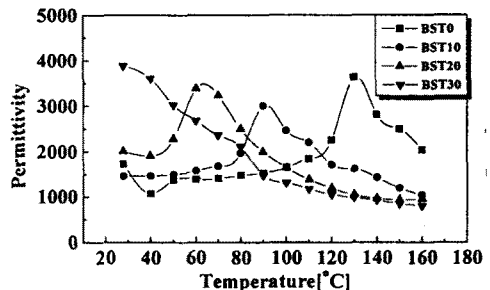


Fig. 5. The property of temperature vs. permittivity with SrTiO_3 mol ratio at 1[kHz].

3.3 전기적 특성

일반적으로 다결정체인 전자세라믹스의 입계에는 전위(dislocation)나 격자결함(lattice defaults)이 많고, 불순물들의 편석도 일어나기가 쉽기 때문에 트랩(trap)이나 불순물 준위가 형성된다. 따라서 반도체화한 입자가 접촉된 입계에는 이러한 트랩이나 불순물 준위에 의

한 에너지 장벽이 형성되고 이들이 전도기구에 기여할 것으로 생각된다.

전도 특성은 전도 양상에 따라 그림 6과 같이 3개의 영역으로 구분하여 해석할 수 있었으며, 각 영역에 대하여 살펴보면 다음과 같았다.

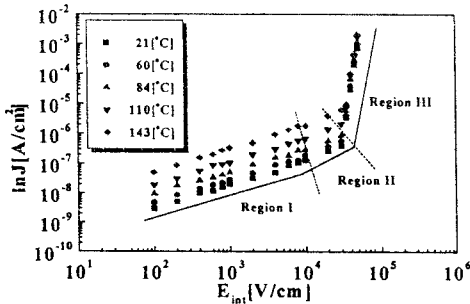


Fig. 6. The property of E_{int} vs. $\ln J$ of BST10.

① 제 I 영역

시편 양단에 인가된 전계가 10[kV/cm]이하인 저전계 영역에서는 이온전도전류가 흘러서 옴의 법칙(ohm's law)이 성립하였다.⁽⁶⁾ 이러한 이온들은 시료 제작시 첨가되는 각종 불순물이나 부분치환에 의하여 발생한 Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ti^{4+} 이온 등의 격자결함인 것으로 생각된다. 이온물질의 전기전도성은 결합구조와 이온의 이동성으로 설명되었다.

② 제 II 영역

10~30[kV/cm]인 영역에서는 작은 전계의 변화에도 전류 밀도가 급격히 증가하는 비옴 특성을 나타내고 있다. 이는 공핍층에 포획되어 있던 전자들이나 이온들이 인가전계의 상승에 따라 활성화되면서 이들이 전도에 크게 기여하기 때문이다. $\ln J \sim 1/T$ 의 관계는 그림 7과 같이 부(-) 특성을 나타내며 $\ln \sigma \sim E_{int}^{1/2}$ 의 관계는 그림 8과 같이 정(+) 특성을 나타내므로 Poole-Frenkel 방출이론으로 해석이 가능하였다.⁽⁷⁾

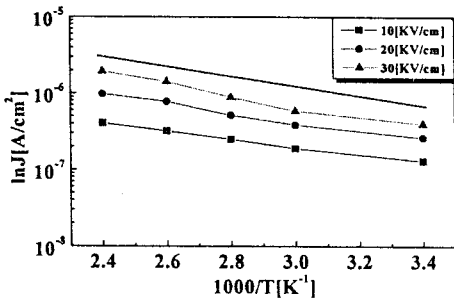


Fig. 7. The property of $1/T$ vs. $\ln J$ of BST10 in the region II.

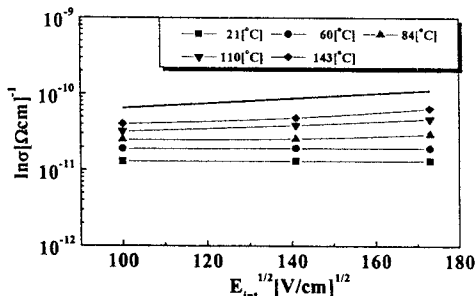


Fig. 8. The property of $E_{int}^{1/2}$ vs. $\ln \sigma$ of BST10 in the region II.

③ 제 III 영역

30[kV/cm]이하인 영역에서는 인가전계의 증가에 따라 가전사대에 있던 전자들이 터널효과에 의해서 전도대로 천이하게 되고 결국에는 전도대의 전자수를 급증시켜 파괴가 발생하였다.⁽⁸⁾ 이 영역에서 $\ln(J/E_{int}^2) \sim 1/E_{int}$ 관계는 그림 9와 같이 부(-) 특성을 나타내므로 터널이론의 조건을 만족하였다.

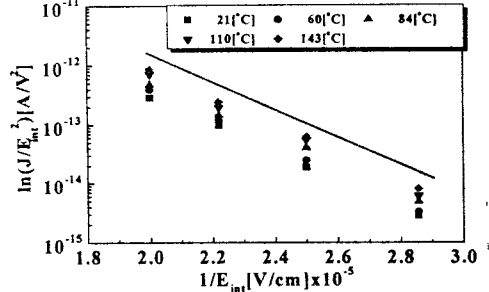


Fig. 9. The property of $1/E_{int}$ vs. $\ln(J/E_{int}^2)$ of BST10 in the region III.

4. 결 론

본 논문에서는 (x)BaTiO₃-(1-x)SrTiO₃ (0.7 ≤ x ≤ 1) 세라믹 커패시터를 제조한 후, 구조적, 유전적, 전기적 특성을 측정 한 후 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 9BaTiO₃-1SrTiO₃는 구조적 특성인 수축률, 개기 공률, 소결밀도에서 좋은 특성을 보였고, 입자크기도 12.40[μm]로써 우수하였다.
2. SrTiO₃ 몰 비의 증가에 따라 최대유전율은 증가하였고, 큐리온도는 상온쪽으로 이동하였다. 9BaTiO₃-1SrTiO₃가 25~80[°C]에서 안정된 유전특성을 나타내었다.
3. 시편의 V-I 특성은 전류증가에 따라 3영역으로 나누어졌다. 10[kV/cm]이하의 영역 I은 옴의 법칙이 성립하였고, 10~30[kV/cm]의 영역 II는 $\ln J \sim 1/T$ 의 관계가 부(-) 특성을 보였고, $\ln \sigma \sim E_{int}^{1/2}$ 의 관계가 정(+) 특성을 갖는 직선적인 관계가 성립하는 것으로부터 Poole-Frenkel 방출이론을 이용하여 설명이 가능하였고, 30[kV/cm]이상의 영역 III는 $\ln(J/E_{int}^2) \sim 1/E_{int}$ 의 관계가 부(-) 특성을 갖는 것으로부터 터널이론을 적용하여 해석할 수 있었다.

[참 고 문 헌]

- [1] 坂部行雄, "콘덴サ用セラミックス", 電子材料, 11, PP.42-47, PP.115, 1982
- [2] 岡崎清, 栢原茂, "高誘電率磁器微細構造と誘電特性, Microstructure and Dielectric Properties of High Permittivity Ceramics", J. Ceramic Assoc. Japan, 73, 3-1, PP.60-66, 1965
- [3] 山本博孝, 藤原 忍, "セラミックス", 20, PP.488-495, 1985
- [4] 山本博孝, "セラミックス", 18, PP.268-269, 1983
- [5] K. Eda, "Conduction Mechanism of Non-ohmic Zinc Oxide Ceramic", J. Appl. Phys., Vol. 49, PP.2964-2972, 1978
- [6] 日本電氣學會, "誘電現象論", PP.241, 1988
- [7] L. M. Levinson and H. R. Philipp, "The Physics of Metal Oxide Varistors", J. Appl. Phys., Vol. 46(3), PP.1332, 1975
- [8] J. D. Levine, "Theory of Varistor Electronic Properties", CRC Crit. Rev. Solid State Sci., Vol. 5, PP.597, 1975