

(Sr · Ca)TiO₃계 세라믹의 전압-전류 특성에 미치는 열확산 온도의 영향

Influence of Heat Diffusing Temperature for a (Sr · Ca)TiO₃-based Ceramics on Voltage-Current Properties

강재훈*, 박용필**, 장경욱***, 오재한****, 최운식*
(Jae-Hun Kang*, Young-Pil Park**, Kyung-Uk Jang***, Jae-Han Oh****, Woon-Shik Choi*)

Abstract

In this paper, the structural and electrical properties of the $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) ($0 \leq x \leq 0.2$)-based grain boundary layer ceramics were investigated by X-ray, SEM and V-I system. Increasing the Ca content, the average grain size and the lattice constant were decreased. The relative density of all specimens was >96%. The 2nd phase formed by thermal diffusing from the surface lead to a very excellent electrical properties, that is, $\epsilon_r > 50000$, $\tan \delta < 0.05$, $\Delta C < \pm 10\%$.

Key Words : grain boundary layer, lattice constant, relative density, 2nd phase

1. 서론

최근 전자·통신기기에서 가전제품에 이르기까지 각종 전기·전자기기가 소형·고성능화 되어가고 있으며, 아울러 전자기기에서는 다기능화가 진행되고 있다. 따라서 사용되는 전자부품에도 소형화 및 고신뢰성은 물론 전자기기의 다양한 기능을 충족시키기 위한 성능이 동시에 요구되고 있다. 이러한 요구에 부응하는 전자부품의 하나로서 입계절연형 반도체 세라믹 캐패시터를 들 수 있으며, 이것은 단위면

적당의 정전용량이 크기 때문에 소형·경량화는 물론 유전손실, 온도계수 등의 특성이 우수하여 고기능성 전자부품으로서 각광받고 있다. 이러한, 입계절연형 반도체 세라믹 캐패시터는 1961년 영국의 R.M.Glaister에 의해서 처음 제조되었으며, 이 후 1963년 일본의 Waku에 의해 상유전 특성을 갖는 SrTiO₃계 BL Capacitor가 개발되었으며, 다양한 첨가물이 혼합된 SrTiO₃계에 대한 지속적인 연구 결과 비유전율이 100,000 이상까지 향상되었다.

본 연구는 복합기능 소자로서 응용 가능하고 온도 특성이 우수한 (Sr · Ca)TiO₃계 세라믹을 취하여 Ca 변화량에 따른 반도체 세라믹을 제작한 후 표면으로부터 CuO를 열확산 시킴으로서 입계층 세라믹 캐패시터를 제작하였으며, 그의 구조적 전기적 특성을 고찰함으로써 고용량성 바리스터로서의 응용 가능성에 대하여 검토하였다.

* 대불대학교 전기공학과
(전남 영암군 삼호면 산호리,
Fax : 061-469-1265
E-mail : cws@mail.daebul.ac.kr)
** 동신대학교 전기전자공학부
*** 경원전문대 자동차 정비과
****성화대학 전기과

2. 실험

2.1 시편제작

출발원료로 순도 99.9% 이상의 $SrCO_3$, $CaCO_3$, TiO_2 , Nb_2O_5 와 액상 소결재로서 미량의 SiO_2 를 사용하였다. 각 원료를 조성식에 따라 $10^{-4}g$ 까지 칭량한 후 아세톤을 분산매로 하여 알루미늄아 유발에서 충분히 혼합·분쇄하였으며, 혼합물은 $1150^\circ C$ 에서 2시간 동안 하소하였다. 하소시킨 분말은 2.5wt%의 유기결합제와 혼합한 후 80메쉬의 체를 통과시켜 조립화 하였으며, $\phi 20mm$ 의 금형을 사용하여 $1500kg/cm^2$ 의 압력으로 성형하였다. 성형한 시료는 반도체 세라믹스를 얻기 위하여 $1420\sim 1520^\circ C$ (N_2 분위기)에서 4시간동안 소결하였다. 소결한 시편은 양면이 평행이 되도록 연마하여 일부는 반도체 세라믹스의 저항률을 측정에 사용하고, 일부는 BL구조를 얻기 위하여 금속 산화물(CuO)을 $1150^\circ C$ (30min, 1, 2, 3hr)에서 열확산하였다. 열확산 시킨 시편의 양면을 연마한 후 전기적 측정을 위하여 은전극을 $650^\circ C$ 에서 20분간 소결 부착하였다. 시편의 제작공정을 그림 1에 나타낸다.

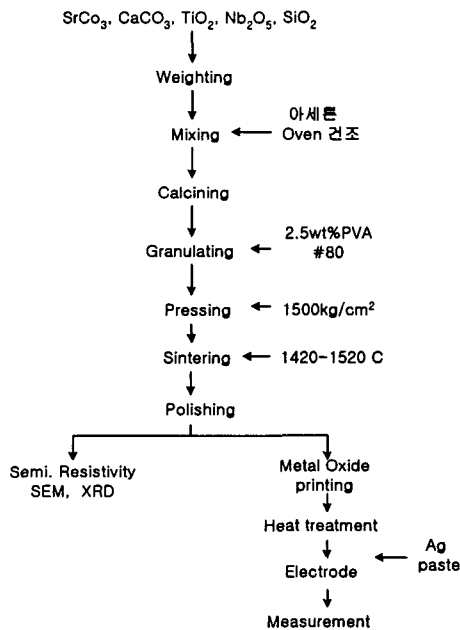


그림 1 시편의 제작공정

2.2 측정

소결온도 및 Sr의 Ca로의 치환량에 따른 시편의 미세구조 변화는 광학 현미경과 SEM을 이용하여

관찰하였으며, 시편의 구성성분과 양을 알기 위하여 EDX 분석을 하였다. 반도체 세라믹스의 평균 결정립 크기는 intercept법에 의하여 측정되었다. 또한, 소결온도 및 조성 변화에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 고찰하기 위하여 $2\theta=20\sim 80^\circ$ 에서 X-ray 회절분석을 하였다.

열처리 시편의 정전용량과 손실계수는 HP 4194A를 사용하여 1kHz에서 측정되었으며, 측정된 정전용량을 이용하여 각 시편의 비유전율을 계산하였다. 조성 및 소결온도의 변화에 따른 반도체 시편의 비저항 및 열처리 시편의 비저항은 고저항 미터(K6517)를 사용하여 측정되었다. 전압-전류 특성은 K237 V-I system을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2, 3은 $1500^\circ C$ 에서 소결한 시편의 x의 치환량과 소결 온도에 따른 SEM 사진을 나타낸 것이다. 그림 2에서 소결온도가 증가함에 따라 결정립이 성장하고 있으며, 치밀해지고 있음을 알 수 있다. 그림 2에서 Ca치환량이 0~15mol%까지는 평균 결정립의 크기는 감소하나 그 이상 첨가시 결정립이 성장하며 불규칙한 분포를 나타내고 있다.

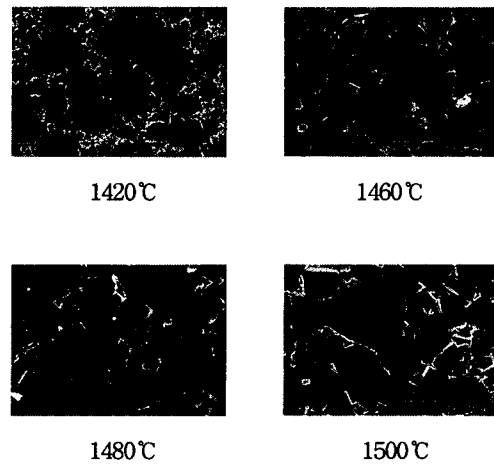


그림 2 소결온도에 따른 SEM 사진(x=0.1)

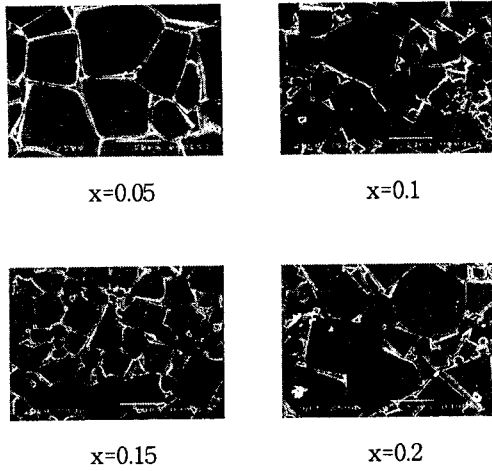


그림 3 Ca 치환량에 따른 SEM 사진(1500°C)

소결된 시편의 합성 정도와 결정상을 알아보기 위하여 x선 회절 분석을 행하였으며, 그림 3은 x의 변화에 따른 X선 회절 분석 결과이다. 보고에 의하면 $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$)의 결정구조는 x의 증가에 따라 cubic에서 orthorhombic으로 서서히 변화해 간다고 하였으나 본 연구에 사용된 $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$)는 cubic 구조를 나타내고 있다. 또한, x가 증가함에 따라 새로운 peak가 나타나지 않는 것으로 보아 치환된 Ca는 Sr과 고용체를 형성하고 있는 것으로 생각된다.

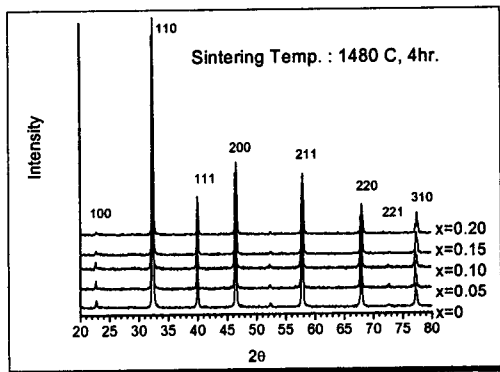


그림 3 x의 변화에 따른 X선 회절

x가 증가함에 따라 주 피크들이 우측으로 이동하고 있음을 볼 수 있는데 이것은 Sr(1.21Å)보다 이온반경이 작은 Ca(1.03Å)의 치환량이 증가할수록 격

자가 수축하기 때문이라 생각된다.

그림 4는 x의 변화에 따른 격자정수의 변화를 나타낸 것이며, x가 증가함에 따라 격자정수가 서서히 감소하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과들은 x가 증가함에 따라 격자정수와 격자 부피가 직선적으로 감소한다는 연구보고들과 잘 일치하고 있다.

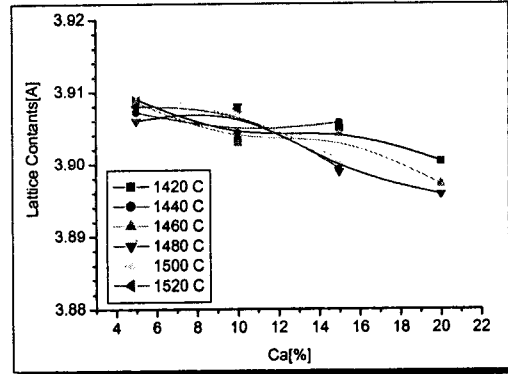


그림 4 소결온도와 Ca 치환량에 따른 격자정수

본 연구에 사용된 시편의 소결밀도(bulk density)는 조성 변화에 관계없이 X-ray 분석에 의한 이론 밀도의 96~98%범위에 속하는 아주 양호한 값을 나타내었다.

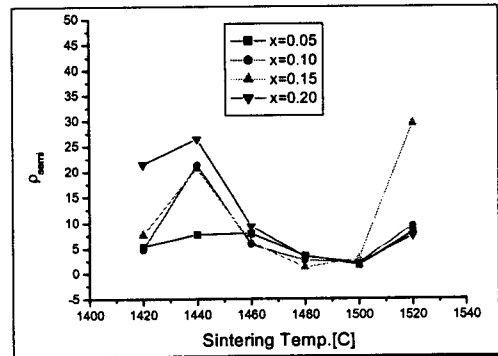


그림 5 소결온도에 따른 반도체 저항률

입계 절연형 세라믹 캐패시터의 유전특성에 가장 큰 영향을 미치는 요소인 반도체 시편의 비저항은 $10^1 \sim 10^2 [\Omega \text{cm}]$ 정도의 비교적 양호한 값을 얻었으며, 그림 5에 소결 온도에 따른 반도체 시편의 저항률을 나타낸다. 입계층 세라믹에서는 반도체 시편의 저항률이 작을수록 유효 유전층으로 작용하는 입계층의 두께가 얇아지므로 같은 조건에서 고용량의 캐패시터용 재료를 얻을 수 있다.

반도체 시편의 비저항은 소결온도에 따라 1480℃까지는 급격히 감소하며 1480℃~1500℃에서 안정된 후 1520℃에서 소결시 급상승하고 있다. 이러한 결과로 최적의 반도체 비저항을 얻기 위한 소결온도는 1480℃~1500℃일 것으로 사료된다.

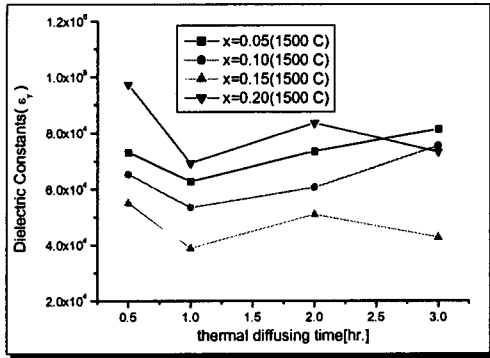


그림 6 열처리 시간에 따른 유전 특성

그림 6은 x의 변화에 따라 1500℃에서 소결한 시편을 열처리 시간에 따른 유전 특성을 나타낸 것이다. 열처리 시간이 적정 시간을 넘으면 유전율이 감소하는 현상을 볼 수 있는데 이것은 산화되기 쉬운 Ca의 고용의 영향으로 재산화가 쉽게 진행되므로 열처리 시간이 길어지면 입계의 두께가 두껍게 되어 유전율이 작게 된다. 따라서 동일 조건에서 생각하면 Ca의 치환량이 증가할수록 산화층의 두께가 증가할 것이므로 유전율은 감소하고, 계면에 형성된 제 2상의 저항은 유전손실에 영향을 미치게 될 것이라는 것을 예상할 수 있다. 본 연구에서 적절한 열처리 시간은 유전율과 손실을 고려할 때 2시간이 적절하다고 생각된다.

열처리 온도에 따른 전압-전류특성으로부터 전도 영역을 3영역으로 나누어 생각할 수 있었으며, 이들 각 영역의 전도기구에 대하여 고찰해보면 다음과 같다.

① 제 1 영역

비화합당량으로 첨가한 Nb에 의해서 생성되는 Ti²⁺와 미치환된 Nb⁵⁺, A-site 공공이나 이온화된 미반응 Ca²⁺, Sr²⁺ 등의 이온들이 전도에 기여하며, 전류는 인가전계에 따라 거의 직선적으로 증가하는 오옴의 법칙에 따랐다.

② 제 2 영역

인가전계가 증가함에 따라 전류는 비직선적인 변화를 보이며 증가하였으며, 작은 전계의 변화에도 전류밀도가 급격히 증가하는 비오옴 특성을 나타내

었다. 이 영역에서의 전도특성은 온도에 의한 이온 및 불순물들의 활성화에 의한 기여보다는 공핍층에 포획되어 있던 전자들이나 이온들이 인가 전계의 상승에 따라 활성화되면서 이들이 전도에 크게 기여하고 있는 것으로 생각된다.

③ 제 3 영역

이 영역은 인가 전계의 증가에 따라 전류가 급증하여 파괴에 이르고 있음을 볼 수 있다. 이 영역에서의 전도는 쇼트키효과를 거쳐 온도에 거의 영향을 받지 않는 양자역학적인 터널전도에 이르러 끝 파괴에 이르는 것으로 사료된다.

4. 결론

평균 결정립은 소결 온도에 따라서 증가하였으며, Ca의 치환량에 따라서는 감소하였다. X-ray 분석 결과 모든 시편은 cubic 구조를 나타내었으며, Ca의 치환량에 따라서 주 peak가 우측으로 이동하며 회절강도가 감소, 즉, 단위 셀의 체적이 감소함을 확인하였으며, 이것은 격자정수의 감소와 잘 일치하였다. x를 적절히 조절함으로써 유전율 >50,000, tan δ < 0.05, ΔC < ±10%의 양호한 유전 특성을 얻을 수 있었으며, CuO의 적절한 열처리 시간은 1150℃, 2시간 이내였다. 전압-전류 특성으로부터 전도영역을 3영역으로 구분하여 설명할 수 있었다.

참고 문헌

[1] Takahiro Takada, Osamu kanda and Satoshi Takao, "The Effects of Additives for a (Sr, Ca)(Ti, Nb)O₃ Boundary Layer Capacitive-Varistor on the Microstructure and Electronic Properties", Journal of the Ceramic Society of Japan, 103[3], 251-258, 1995
 [2] M. Mcquarrie, "Structural Behavior in the system (Ba,Ca,Sr)TiO₃ and Its Relation to Certain Dielectric Characteristics", J. Am. Ceram. Soc., 38, 444, 1955
 [3] M. Ceh, D. Kolar and L. Golic, "The phase Diagram of CaTiO₃-SrTiO₃", J. Solid State Chem., 68, 68, 1987
 [4] T. Hirata, K. Ishioke and M. Kitajima, "Vibrational Spectroscopy and X-ray Diffraction of Perovskite Compounds Sr_{1-x}M_xTiO₃ (M=Ca, Mg; 0 ≤ x ≤ 1)", J. Solid State Chem., 124, 353-359, 1996