

## BaTiO<sub>3</sub>계 SBLC의 표면 재산화 형성 기구 및 전기적 성질

이형규 · 김호기  
한국과학기술원 재료공학과  
(1986년 8월 20일 접수)

### Surface Reoxidation Mechanism and Electrical Properties of SBLC in BaTiO<sub>3</sub> System

Hyeung-Gyu Lee and Ho-Gi Kim

Department of Materials Science & Engineering  
Korea Advanced Institute of Science & Engineering  
( Received August 20, 1986 )

#### ABSTRACT

A mechanism for formation of a surface reoxidation layer in Surface Boundary Layer Capacitor (SBLC) has been studied. SBLC were prepared by reduction of BaTiO<sub>3</sub> doped with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and electrode firing of silver paste containing Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The apparent dielectric constant was in the order of 10<sup>5</sup> and the insulation resistance larger than 10<sup>6</sup> Ω. It can be expected that Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopant in BaTiO<sub>3</sub> plays the role of inhibition of grain growth and decreasing the resistivity of BaTiO<sub>3</sub>. In order to confirm the process of surface reoxidation layer, effects of atmosphere and annealing time in electrode sintering were investigated.

#### I. 서 론

Capacitor의 물성을 대표하는 경전용량용, 유전체 고유의 값인 유전상수와 전극 면적에 비례하고, 전극간의 거리(유전체 두께)에 반비례한다. 최근 소자의 소형화에 따라 일정한 크기에 전극 면적을 기하학적으로 크게 하여 정전용량을 증대시킨 Multi-Layer-Capacitor (MLC)나 유전체 두께를 마이크로 단위로 얇게 형성시켜 정전용량을 증대시킨 Boundary Layer Capacitor(BLC)가 연구되고 있다. BLC는 다결정질 반도체로<sup>1,2)</sup> 만들고 여기에 표면층만<sup>5,6)</sup> 또는 입체면만<sup>7,8)</sup> 재산화시켜 얇은 유전층을 형성시켜 제조되며 표면층 재산화는 BaTiO<sub>3</sub>계를, 입체면 재산화는 SrTiO<sub>3</sub>계를 주로 이용하고 있다.

본 연구에서는 BaTiO<sub>3</sub>계를 이용한 surface boundary layer capacitor (SBLC) 제조과정에 있어서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가효과 및 환원온도가 최종 capacitor의 전기적 성질에 미치는 영향과 표면 재산화 형성기구를 규명하고자 하였다.

#### II. 실험

##### II-1 시편의 소결 및 환원

시편의 원료로는 평균 입경 1.68 μm, 순도 99%의 BaTiO<sub>3</sub> (TAM ceramics) 화합물을 사용하였다. 여기에 capacitor 제조를 위해 SrTiO<sub>3</sub>, CaZrO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> (이상 TAM ceramics), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ferro) 화합물을 각각 화학양론적으로 첨가하고 선합제로는 PVA리를 사용하여 12시간 혼합한 후 건조하였다. 건조한 분말은 직

경 17mm인 금형에 넣고 1 ton의 압력을 가하여 두께 1.1mm의 원주형 시편으로 성형하였다. 성형된 시편은 600°C에서 2시간 동안 결합체를 소각시킨 후 소결과 환원을 단일 공정으로 행하였다. 소결은 공기 중에서 400°C/hr로 승온시켜 1,400°C에서 1시간 유지하고 환원온도까지 노빙시켰다. 환원온도는 900°C, 1,000°C, 1,400°C로 변화시켰으며, 환원 분위기로는 질소와 수소를 혼합하여 흘려 주었다. 환원온도에 도달하면 알루미늄이나 튜브의 양단을 막고 질소만으로 20분간 purging한 후에 수소와 질소가 2:8의 비율로 혼합된 기체를 흘려보냈다. 환원시간은 각 환원온도에서 1시간 유지한 후 노빙시켰으며 이때는 질소만 흘려보내면서 상온까지 냉각시켰다.

## II - 2. Screen Printing에 의한 전극도포와 전극소결

환원된 시편은 표면 제산화를 목적으로 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가시킨 고온용 silver paste를 시편의 양면에 도포하여 공기중(산화 분위기)에서 전극을 소결하였다. 표면 제산화 과정이 전극층에 포함된 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의한 효과인지를 확인하기 위해, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 4 wt %, 6 wt %, 8 wt % 첨가시킨 3종류의 고온용 전극을 사용하였다. 이때 전극에 포함된 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량변화 효과를 조사하기 위해서는 균일한 두께의 전극을 도포하는 것이 필요하므로 screen printer (Dek 65)를 이용하였다. screen은 200 mesh 나일론천을 사용하였으며 원형으로 도포된 전극의 직경은 12mm였다. 전극 소결은 800°C의 공기 중에서 0시간, 0.5시간, 1시간, 2시간, 4시간 동안 유지하여 전극 소결의 유지시간에 대한 전기적 성질을 관찰하였다.

한편 환원된 시편의 표면 제산화 기구를 확인하기 위해 전극 소결을 같은 온도의 질소 분위기에서 행하였으며, 또한 전극을 바디지 않고 공기중에서 전극 소결과 같은 온도 조건으로 열처리하여 산화분위기에 의한 표면 제산화 과정의 유무를 조사하였다.

## II - 3. 전기적 성질 및 미세구조 관찰

소결 및 환원된 시편의 환원온도 변화에 따른 비저항을 측정하고 미세구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 비저항은 2단자 방법으로, 전기적 ohmic contact을 이루는 In-Ga 합금 전극을 사용하였다. 한편 공기중에서 소결만 시행한 시편의 유전상수도 아울러 측정하였으며, BaTiO<sub>3</sub>에 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가 효과를 관찰하기 위해 순수한 BaTiO<sub>3</sub>를 가지고 같은 방법으로 소결 및 환원 시편을 준비하여 비저항과 미세구조를 관찰하였다.

SBLC의 정전용량과  $\tan \delta$ 는 LCR meter (ANDO

AG 4303)로 측정하였으며 정전용량의 온도계수는 20°C에서 130°C까지 10°C 간격으로 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### III - 1. 환원된 BaTiO<sub>3</sub>의 전도기구 및 미세구조

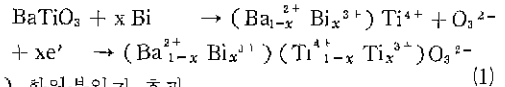
Ferroelectric 특성을 갖는 BaTiO<sub>3</sub>는 순수한 경우 유리 온도 및 온도계수에 있어서 capacitor 용용에는 부적합하다. 따라서 본 연구에서는, 온도에 따른 유전상수의 최대치를 상온으로 이동시키고 온도계수가 비교적 낮은 안정된 특성을 갖게 하기 위해 첨가제를 사용하였다. 이때 사용된 첨가제는 SrTiO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaZrO<sub>3</sub> 등이었다.

한편 SBLC제조시 요구되는 특성은 다음과 같다.<sup>9)</sup>

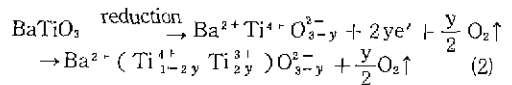
- (1) 환원된 반도체 요입체의 비저항이 작을 것
- (2) 반도체 요입체의 결정입자의 크기가 작을 것
- (3) 다결정체인 반도체 요입체의 표면만 선택적으로 제산화가 이루어질 것
- (4) 표면에 형성되는 유전층의 유전상수와 비저항은 클 것

순수한 BaTiO<sub>3</sub>는 상온에서 비저항이 10<sup>14</sup>Ω·cm 이상인 것으로 알려져 있다. 본 실험에서 SBLC 조성의 시편을 소결 및 환원했을 때 직경은 14mm이고 두께는 0.95mm이었으며 약 15Ω·cm의 매우 낮은 비저항을 가졌다. 첨가제와 환원효과에 의해 제조된 반도체 BaTiO<sub>3</sub>는 다음과 같은 전도기구에 의해 전하 운반자가 발생하는 것으로 생각된다.<sup>10, 11)</sup>

#### i) BaTiO<sub>3</sub> 첨가효과



#### ii) 환원분위기 효과



즉 Bi<sup>3+</sup> 이온이 Ba<sup>2+</sup> 이온 자리에 치환되면서 발생한 전자와 환원에 의한 산소공공으로 생긴 전자는 Ti<sup>4+</sup> 이온에 약하게 trap 되어 있다가 전계를 가하면 쉽게 자유전자로 작용하여 전도도가 큰 반도체 BaTiO<sub>3</sub> 성질을 갖게 된다.<sup>11)</sup> 그러나 위의 두 효과중 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 의한 효과보다는 환원 분위기에 의한 비저항 감소효과가 월등히 지배적인 것으로 나타나는데 이는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 mole% 첨가된 BaTiO<sub>3</sub>를 공기중에서 소결한 경우 1 MΩ 이상의 저항을 갖는 반면에 순수한 BaTiO<sub>3</sub>를 환원한 경우 50 Ω 정도의 낮은 저항을 갖는 것으로 알 수가 있었다.

한편 SBLC제조시 요구되는 특성으로 환원된 시편

Table 1. Electrical Properties of BaTiO<sub>3</sub> and SBLC Composition.

	reduction Temp (°C)	resistivity of reduced ceramic (Ω·cm)	after annealing of Ag paste*		after annealing of Ag paste**	
			C (ε <sub>r</sub> . app) (nF) × 10 <sup>4</sup>	tan δ(%)	C (ε <sub>r</sub> . app) (nF) × 10 <sup>4</sup>	tan δ(%)
BaTiO <sub>3</sub> (undoped)	1,000	600	5.6 (0.5)	37	2.5 (0.2)	15
SBLC composition	900	150	900 (8)	30	150 (13)	45
	1,000	16	300 (27)	3.6	170 (15)	3.4
	1,400	15	1,200 (106)	40	900 (81)	15

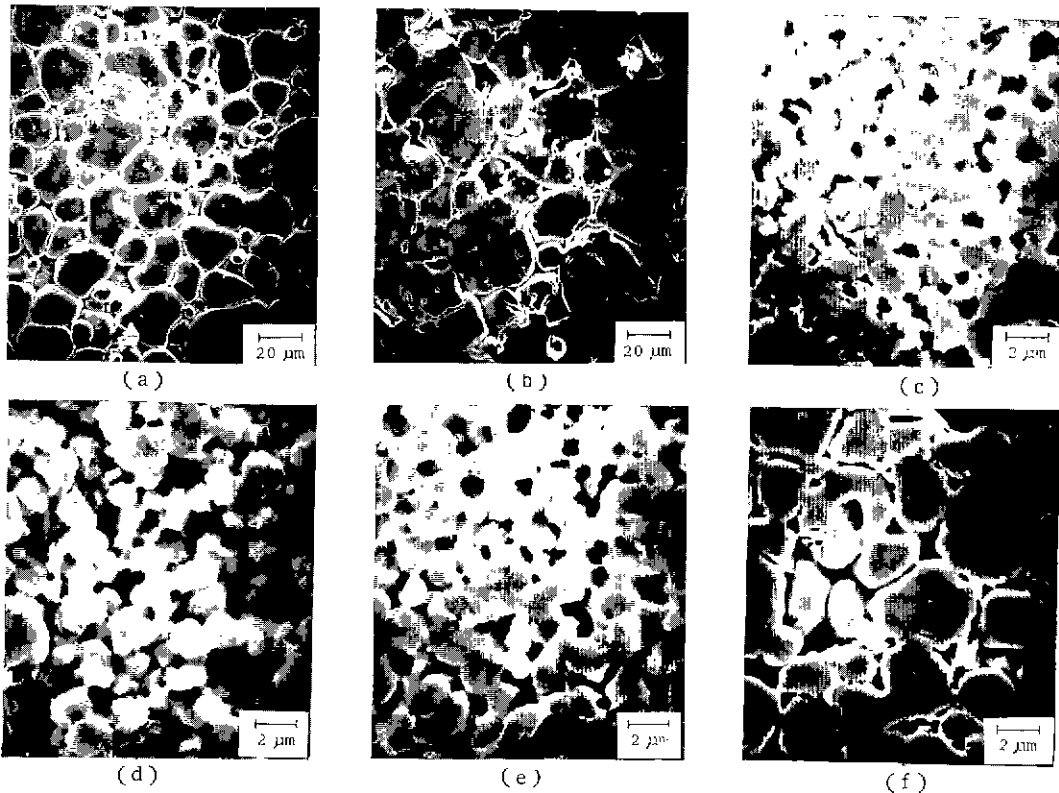
\* Ag paste with 4% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> \*\* Ag paste with 8% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fig. 1. Scanning electron micrographs of the polished surface of BaTiO<sub>3</sub> (a) sintered at 1,400°C for 1hr in air, (b) reduced at 1,000°C of (a) for 1hr, and SBLC composition specimen (c) sintered at 1,400°C for 1hr in air, (d) reduced at 900°C of (c), (e) reduced at 1,000°C of (c), and (f) reduced at 1,400°C for 1hr.

의 비저항이 작으면 capacitor의 유전손실이 작게 되며, 입자크기가 작을수록 제산화시킴에 필요한 입자로부터 다수의 입자를 입자 내부까지 완전히 산화시키기가 용이해져서 역시 유전손실이 작게 된다.<sup>12)</sup> 따라서 SB-

LC제조사 요구되는 특성을 만족시키는 조건을 찾기 위해 순수한 BaTiO<sub>3</sub>와 SBLC 조성의 소결 및 환원온도에 따른 미세구조와 최종 SBLC의 전기적 성질을 관찰하였으며 이를 Fig. 1과 Table 1에 나타내었다. 순

**Table 2.** Electrical Properties of SBLC with Various Electrode and Electrode Sintering Atmosphere.

system	I		II		III
electrode ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ content)	Ag (4%)	Ag (8%)	Ag (4%)	Ag (8%)	In-Ga
electrode sintering atmosphere	air		inert ( $\text{N}_2$ )		
resistance ( $\Omega$ )	$> 10^6$	$> 10^6$	$\sim 10^6$	$> 10^6$	2
capacitance (nF)	300 ( $\pm 11\%$ )	170 ( $\pm 7\%$ )	320 ( $\pm 8\%$ )	170 ( $\pm 6\%$ )	?

수한  $\text{BaTiO}_3$ 는 환원시 비저항이 크고 입경도  $20\sim 30\ \mu\text{m}$ 로 커서 Table 1에 나타난 바와 같이 SBLC로서 물성이 좋지 않았다. 또한 SBLC조성의  $900^\circ\text{C}$  환원은, 입경은  $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 로 작지만 비저항이 커서 유전손실이 크기 때문에 적합하지 못했다. 이것은  $900^\circ\text{C}$ 의 낮은 온도에서는 분위기에 의한 환원효과가 줄어드는 것에 기인한다. 또한  $1,400^\circ\text{C}$  환원인 경우, 비저항은 작지만 입경이 커서 역시 유전손실이 크게 나타났다. 이것은 환원온도가 고온일수록 입경이 증가하기 때문이다.<sup>12)</sup> 한편  $1,000^\circ\text{C}$ 에서 환원된 것은 비저항과 입경이 적어, 최종 SBLC의 물성이 양호한 값을 보였다. 따라서 순수한  $\text{BaTiO}_3$ 보다는  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 경우 입자의 성장을 억제하고 환원효과를 증가시키는 것으로 판단되며 최적 조건의 SBLC를 제조하는 환원온도는  $1,000^\circ\text{C}$ 가 적당하다고 판단되었다.

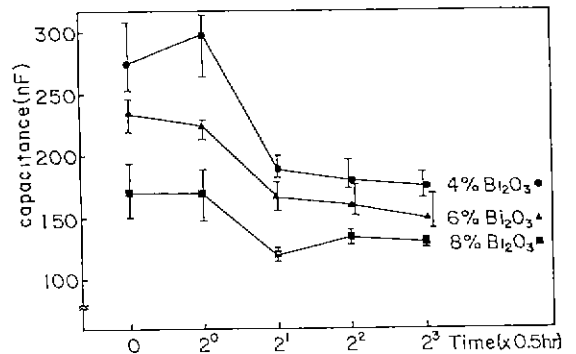
### III - 2. 산화기구 및 전극 소결시간에 따른 효과

$1,000^\circ\text{C}$ 에서 환원된 시편에  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 고온용 silver paste를 도포하여 전극 소결한 결과 비저항이 높고 절보기 유전상수가  $10^5$  정도로 매우 큰 capacitor가 만들어졌다. 이때 시편의 한면만 약  $100\ \mu\text{m}$  정도로 얇아내고 In-Ga전극을 도포한 후 정전용량을 측정할 결과, 한 면을 갈아내기 전 시편의 약 두배가 되었다. 이는 유전층이 표면에만 형성되었으며 시편 내부 입계면에 유전층이 형성되는 GBLC (Gran Boundary Layer Capacitor)가 아님을 입증하는 것이며 양면의 표면 유전층의 형성에 의한 capacitor 2개가 직렬로 연결되었음을 시사한다.

한편 환원된 시편의 표면에서 재산화되는 과정을 조사하기 위해 세 종류의 실험을 행하였다. 첫째, 환원된 시편에  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 가 함유된 silver paste를 도포한 후 전극 소결을 공기중(산화 분위기)에서 행하였다. 둘째, 첫번째와 같은 조건에서 전극 소결을 질소 분위기(중성 분위기)에 시 행하였다. 셋째, 환원된 시편에 전극을 바르지 않고 위와 같은 조건으로 열처리한 후 In-Ga전극을 도포하였다. 이들에 대한 결과가 Table 2에 나타

나 있다. 이 실험은 모두  $800^\circ\text{C}$ 에서 30분간 열처리된 것이다. 세번째의 열처리 후 In-Ga전극을 바른 이유는 고온용 전극에 함유된  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 효과를 조사하기 위한 것이었다. 전극 소결한 시편은 높은 비저항과 정전용량을 갖는 반면 열처리 후 In-Ga전극을 바른 시편은 열처리 전 환원 시편의 비저항과 비슷한 값을 갖고 정전용량은 감지되지 않았다. 이것은 표면의 재산화 과정이  $800^\circ\text{C}$ 의 낮은 열처리 온도에서는 공기중에 포함된 산소의 확산에 의해 일어나는 것이 아니라 고온용 전극에 포함된  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 와 같은 금속 산화물이 확산되어 재산화 과정이 일어나는 것으로 판단된다. 한편 전극 소결시 고온용 전극이, 공기중의 산소가 쉽게 확산해 들어갈 수 있는 자리를 마련해줄 가능성 때문에 전극 소결을 질소 분위기에서 행하였다. 그 결과 정전용량과 비저항이 공기중에서 소결한 것과 비슷한 값을 나타냈다. 또한 silver paste 내의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  함량 변화에 정전용량이 변화하는 것으로도 표면의 기산화 과정은 전극중에 내포된 금속 산화물에 의한 것임을 알 수 있다.

Fig. 2는  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  4wt%, 6wt%, 8wt% 포함된 전극의 열처리 시간변화에 따른 정전용량을, Fig. 3은



**Fig. 2.** Capacitance of SBLC with various  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  contents of Ag electrode and soaking time in electrode sintering.

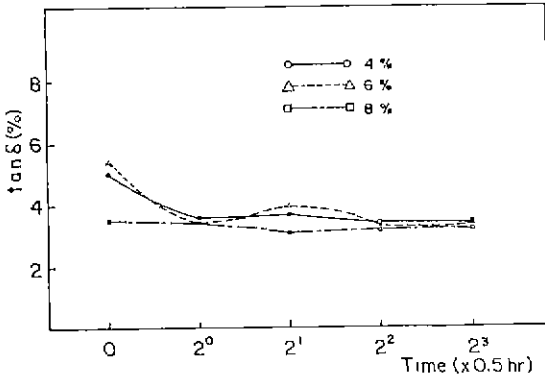


Fig. 3. Dissipation factor of SBLC with various Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents of Ag electrode and soaking time in electrode sintering.

이들의  $\tan \delta$ 를 나타낸 것이다. 전극 소결 시간이 같을 때 전극에 포함된 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양이 적을수록 정전용량은 증가한다. 또한 표면 재산화 층에서 안정된 유전층이 형성되는 범위에서 전극 소결시간을 짧게 유지함에 따라 정전용량은 증가한다. 즉 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양이 적을수록, 그리고 반도체 오염체에 금속 산화물이 확산하여 들어가는 시간이 짧을수록 표면 재산화층은 얇게 형성되며 이는 곧 유전층의 두께가 얇아져 정전용량이 증가된 것으로 판단된다. 한편 유전층의 두께에 반비례하는 정전용량은 재산화시키는 시간의 제곱근에 반비례한다는 보고가 있었다.<sup>13)</sup> 본 실험에서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4 wt %, 6 wt % 포함된 전극의 소결이 1 시간 이상인 곳에서 이와 비

슷한 현상이 발견되었으나 이의 전과만으로는 위의 결론을 내리기는 부족하였다. 한편 Fig. 3에서 보인  $\tan \delta$ 의 변화는 전극 소결을 30분 이상 유지시킨 시편에서 거의 비슷하게 작은 값으로 SBLC에 모두 적합한 값이었다. Fig. 4는 정전용량의 온도계수를 나타낸 것으로 모두 800 °C에서 30분간 전극 소결한 것으로 Type III capacitor의 전형적인 특성을 보여주고 있다.

한편 10<sup>5</sup> 정도의 질보기 유전상수를 갖는 SBLC의 표면 재산화층을 직접 확인하기 위해 EDAX Bi Map image를 조사하였으나 Bi 농도의 불연속면을 확인하는 데는 실패하였으며 이에 좀더 정확한 분석이 필요했다. 그러나 표면 재산화층이 SBLC조성의 소결된 시편과 동일상이라고 가정하면 유전상수가 4,000 정도이므로, SBLC의 정전용량(약 200 nF)과 전극면적(1.13 cm<sup>2</sup>)으로부터 계산하면 유전층의 두께는 약 20 μm 정도가 되므로 한쪽 면에 형성된 산화층은 10 μm 정도로 예상된다.

#### IV. 결 론

BaTiO<sub>3</sub> 계를 주원료로 환원 및 재산화 과정을 거쳐 유전특성이 양호한 SBLC를 제조하였다. 본 실험에서는 환원 및 재산화 과정에서 다음과 같은 결론을 내렸다.

- (1) 양호한 유전특성을 갖는 SBLC 제조시 환원은도는 1,000 °C였다.
- (2) 반도체 BaTiO<sub>3</sub>의 표면에 형성된 유전층 형성은 전극 소결시 전극에 포함된 금속 산화물이 확산되어 재산화 과정에 의해 이루어지며, 800 °C의 낮은 전극 소

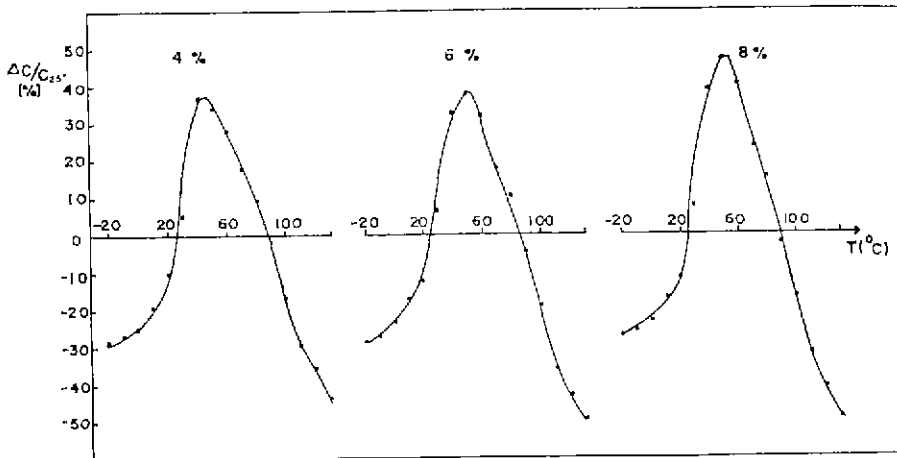


Fig. 4. Temperature coefficient of SBLC with various Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents of Ag electrode.

결 온도에서 산화 분위기에 의한 재산화 과정은 거의 일어나지 않는다.

(3) 전극에 포함된  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  함량에 따라 정전용량은 역비례 관계였고, 안정된 유전층을 형성하는 범위에서, 전극 소결의 유지 시간은 짧게 함에 따라 정전용량은 증가되었다.

## REFERENCE

1. O. Saburi, "Properties of Semiconductive Barium Titanate", *J. Phy. Soc. of Jap.*, **14** (9), 1159-1174 (1959).
2. O. Saburi, "Semiconducting Bodies in the Family of Barium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(2) 54-63 (1961).
3. J.B. MacChesney and J.F. Potter, "Factor and Mechanisms Affecting the Positive Temperature Coefficient of Resistivity of Barium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** (2), 81-88 (1965).
4. I. Burn and S.M. Neirman, "SrTiO<sub>3</sub> Barrier Layer Capacitor", U.S. Patent 4,419,310 Dec. 6, 1983.
5. K. Wakino, "Properties of Surface Barrier Layer Formed on a Semiconducting BaTiO<sub>3</sub> Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(11), 472-473 (1974).
6. T. Vojnovich and T.D. McGee, "Determination of Donor Gradients within Surface Barriers Formed on Dense Gd-Doped Barium Titanates", *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (7), 386-392 (1969).
7. M. Fujimoto and W.D. Kingery, "Microstructure of SrTiO<sub>3</sub> Internal Boundary Layer Capacitors During and After Processing and Resultant Electrical Properties", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (4), 169-173 (1985).
8. N. Yamaoka, M. Masuyama and M. Fukui, "SrTiO<sub>3</sub>-Based Boundary Layer Capacitor Having Varistor Characteristics", *Ceramic Bulletin*, **62** (6), 698-703 (1983).
9. N. Yamaoka, "エレクトロニクス用セラミックス" CMC Technical Report No. 13, 81-138 (1981).
10. O. Saburi, "Capacitor Comprising an N-type Semiconductor Metallic Oxide and a Layer of Compensated Material", U.S. Patent 3,268,783 Aug. 23, 1966.
11. S.B. Desu and E.C. Sabbarao, "Inhibition of Reduction of BaTiO<sub>3</sub>", *J. Mat. Sci. Letters*, **V15**, 2113-2115 (1980).
12. M. Kahn, "Controlled Reduction and Reoxidation of BaTiO<sub>3</sub> Capacitors and Resulting Capacitor", U.S. Patent 3,426,250 Feb. 4, 1969.
13. G. Goodman, "Capacitors Based on Ceramic Grain Boundary Barrier Layers- a Review", *Advances in Ceramics Vol. 1*, 215-231 (1980).