

SrTiO₃계 세라믹에서 조성비와 입계절연화제의 확산온도가 전기전도 특성에 미치는 영향

(The Influence of the Electrical Conduction Characteristics in
SrTiO₃ Ceramics for Composition and Diffusion Temperature)

이상석*이석진*최태구**조희작***
(S. S. Lee, S. J. Lee, T. G. Choy, H. J. Cho)

최근의 정보통신 기기들은 정보통신 서비스에 대한 요구에 따라 다기능, 고속 및 대용량화로 비약적인 발전을 하고 있으며, 휴대통신 단말기의 경우 이용자의 편리를 위하여 소형화 및 경박단소화를 지향하고 있다. 따라서 부품에 대한 요구사항도 이들 추세에 따라 소형화, 다기능화 및 고신뢰화를 요구하고 있다. 따라서 하나의 소자로 복합적인 기능을 갖는 다기능성 소자의 개발이 바람직하다. SrTiO₃를 모체로 하는 세라믹 유전체는 반도체화 세라믹의 결정입계에 산화물로 절연층을 형성하여 하나의 소자로 Capacitor와 Varistor 기능을 동시에 갖는 다기능 소자용 소재로 이용되고 있다. 본 실험에서는 SrTiO₃ 조성비 및 입계절연화제의 확산온도에 따라 이들이 전기전도 특성에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

I. 서론

최근의 정보통신 기기들은 정보통신 서비스에 대한 요구에 따라 다기능, 고속 및 대용량화로 현저한 발전을 하고 있으며, 이용자의 편리를 위하여 휴대통신의 경우 단말기의 형태는 소형화 및 경박단소화를 지향하고 있다. 따라서 부품에 대한 요구사항도 이들 추세에 따라 소형화, 다기능화 및

고신뢰화를 요구하고 있다.

SrTiO₃를 모체로 하는 세라믹 유전체는 이와 같은 다기능화 추세에 따른 하나의 소자로 커패시터와 배리스터 기능을 동시에 나타내는 다기능 소자용 소재로 이용되고 있다. 이와 같이 커패시터와 배리스터 기능을 동시에 나타내는 것은 이들 소자에 사용되는 세라믹 소재의 특성에 기인된다.

즉, SrTiO₃를 모체로 하는 세라믹 유전체는 반도체화된 결정립의 입계에 금속산화물을 고온에서 열처리, 확산시켜 입계층을 망상의 형태로 절연화시키고 절연화된 입계층을 커패시터와 배리스터로

*통신부품연구실 선임연구원

**통신부품연구실 실장 책임연구원

***응용기술개발부 부장

이용한 소자이다 [1~5]. 소자로의 용도로는 정상적인 상태에서는 커패시터로 작용하고, 외부로부터 서지 침입 등과 같은 특정전압 이상의 과전압이 인가될 때에는 배리스터로 작용한다.

반도체화 SrTiO₃ 소결체내에 대기중 열처리로 Na 화합물 함유물질을 확산시켜 얻어진 세라믹은 큰 정전용량을 가지며, 우수한 배리스터 특성을 나타낸다는 것이 N.Yamaoka 등에 의하여 보고되었다 [1].

배리스터 특성상 누설전류는 입계의 비저항 특성을 나타내는 변수로 정상적인 상태의 전압이 인가될 때 소자의 양단에 항상 흐르는 전류이기 때문에 전압, 서지전류, 온도 등의 각종 스트레스를 받았을 때 가장 먼저 특성 변화가 나타나는 영역이므로 중요한 특성중의 하나이다.

본 고에서는 SrTiO₃를 모체로 하는 세라믹 유전체에서 조성비 및 산화물의 확산온도에 변화를 주어 이들 변수들이 전기전도 특성에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

II. 실험

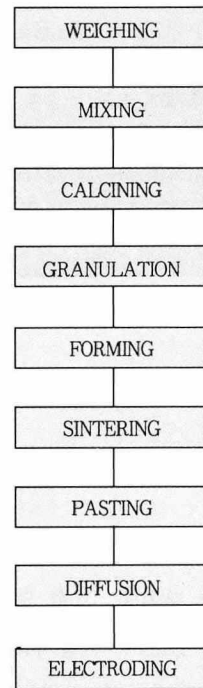
1. 시편 제작

본 실험에서 제작된 시편은 (그림 1)과 같이 일반 세라믹 제조공정에 따라 제작하였다. <표 1>과 같이 A, B, C 3그룹의 조성비로 평량하여 16시간 동안 혼합한 후, 950°C에서 4시간 동안 60 Mesh로 정립하였다. 정립된 분말은 1 ton/cm²의 압력으로 $\Phi=15\text{mm}$, $t=1.2\text{mm}$ 의 크기로 성형하였다.

성형된 시편은 환원분위기(5% H₂ + 95% N₂)

의 전기로에서 1350°C의 온도로 2시간 소결하여 반도체화 세라믹을 제작하였다. 반도체화 세라믹의 표면에 Bi₂O₃를 PVA에 용해시킨 입계절연화제를 도포하고, 대기중의 전기로에서 1150°C와 1250°C의 온도에서 1시간 소결하여 입계절연화제를 확산시켰다.

확산공정이 완료된 세라믹의 양면에 Silver Paste를 $\Phi=10\text{mm}$ 의 크기로 도포하여 590°C의 온도에서 30분 열처리하여 전극을 부착하였으며 시편의 두께는 $t=1\text{mm}$ 로 일정하게 하였다.



(그림 1) 시편 제조공정

최종 제작된 시편의 종류는 <표 2>와 같이 각 그룹중 산화물을 확산하지 않은 반도체 세라믹은 0, 확산온도가 각각 1150°C, 1250°C의 경우 1, 2로 9종이다.

〈표 1〉 시편의 조성

OXIDE	SrTiO ₃	La ₂ O ₃	MnO ₂	CuTiO ₃	GROUP
mol %	92	0.20	4.80	3.0	A
	95	0.15	3.85	1.0	B
	97	0.10	2.80	0.1	C

〈표 2〉 확산온도에 따른 시편의 종류

GROUP	REMARKS	DIFFUSION TEMP.
A	A-1	0
	A-2	1150
	A-3	1250
B	B-1	0
	B-2	1150
	B-3	1250
C	C-1	0
	C-2	1150
	C-3	1250

2. 전기전도 특성의 측정

전기전도 특성은 〈표 2〉와 같은 9종의 시편에 대하여 Electrometer(Keithley 617)를 GPIB로 PC와 연결하여 측정하였으며, 측정전압의 범위는 각 시편에 흐르는 전류의 크기가 1mA 까지로 제한하였다.

Ⅲ. 실험 결과

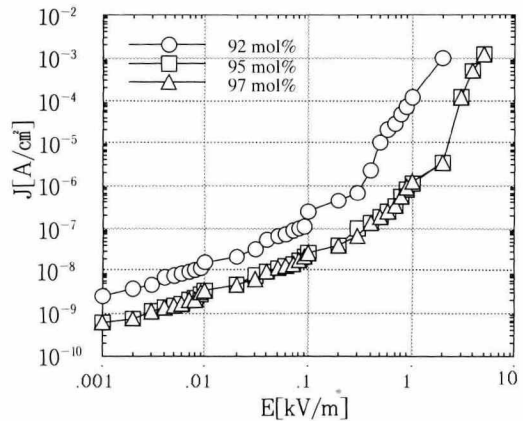
1. 조성비가 전기전도 특성에 미치는 영향

산화물을 확산시키지 않은 반도체화 세라믹에서 SrTiO₃의 함유량에 따른 전기전도 특성 측정결과를

전계 $\log E[\text{KV/m}]$ 와 전류밀도 $\log J[\text{A/cm}^2]$ 로 환산하여 도시하면 (그림 2)와 같다.

(그림 2)에서와 같이 SrTiO₃의 함유량이 92mol%인 A-1 시편과 95, 97mol%인 B-1, C-1 시편을 비교하면 측정전계 범위내에서 누설전류는 B-1, C-1 시편은 $10^{-10}[\text{A/cm}^2]$, A-1 시편의 경우 $10^{-9}[\text{A/cm}^2]$ 로 B-1, C-1 시편의 $10^{-10}[\text{A/cm}^2]$ 보다 상당히 큼을 알 수 있다. 그러나 B-1과 C-1은 거의 같은 값을 나타내고 있다.

또한, 전류밀도가 $1[\text{mA/cm}^2]$ 인 전계값은 A-1의 경우 $2[\text{KV/m}]$ 이고, B-1, C-1의 경우는 $5[\text{KV/m}]$ 정도로 SrTiO₃의 함유량이 증가함에 따라 배리스터 동작전압도 증가시킨다.



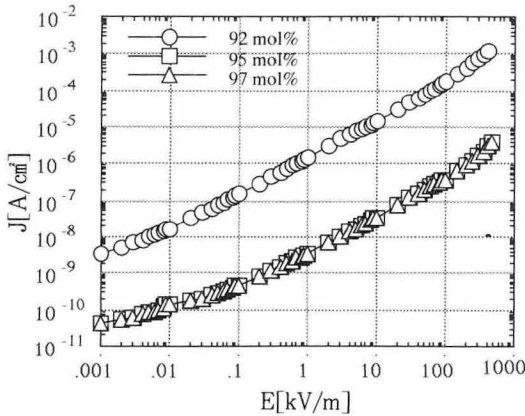
(그림 2) SrTiO₃의 함유량에 따른 전기전도 특성(반도체화)

(그림 3)은 산화물을 1150°C의 온도에서 산화물을 확산 시킨 A-2, B-2, C-2시편의 SrTiO₃의 함유량에 따른 전기전도 특성 측정 결과로 전계 $\log E[\text{KV/m}]$ 와 전류밀도 $\log J[\text{A/cm}^2]$ 로 환산하여 도시한 것이다.

(그림 3)에서와 같이 SrTiO₃의 함유량이 92mol%

인 A-2 시편과 95, 97mol%인 B-2, C-2 시편을 비교하면 측정전계 범위에서 누설전류는 A-2 시편의 경우 $10^{-9}[A/cm^2]$ 로 B-2, C-2 시편보다 $10^{-11}[A/cm^2]$ 정도로 상당히 크며, 그 차이는 산화물을 확산시키지 않은 반도체화 세라믹의 경우보다는 크다. 또한, B-2나 C-2 시편은 거의 같은 값을 나타내고 있다.

또한, 전류밀도가 $1[mA/cm^2]$ 인 전계값은 A-2 시편은 $4[KV/m]$ 이고, B-2, C-2 시편의 경우는 측정전계 범위에서 $10^{-6}[A/cm^2]$ 의 크기만을 나타내고 있다.

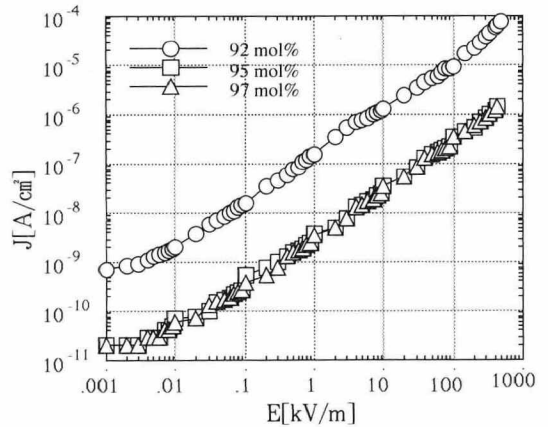


(그림 3) SrTiO₃의 함유량에 따른 전기전도 특성(산화물 확산온도 1150°C)

(그림 4)는 산화물을 1250°C의 온도에서 산화물을 확산시킨 A-3, B-3, C-3 시편의 SrTiO₃의 함유량에 따른 전기전도 특성 측정 결과로 전계 $\log E[KV/m]$ 와 전류밀도 $\log J[A/cm^2]$ 로 환산하여 도시한 것이다.

(그림 4)에서와 같이 SrTiO₃의 함유량이 92mol%인 A-3 시편과 95, 97mol%인 B-3, C-3 시편을 비교하면 측정전계 범위에서 누설전류는 A-3 시편은

$10^{-9}[A/cm^2]$ 로 B-3, C-3 시편의 $10^{-11}[A/cm^2]$ 보다 상당히 크며, 그 차이는 산화물을 확산시키지 않은 반도체화 세라믹의 경우와 1150°C의 온도에서 산화물을 확산시킨 경우보다도 크다.



(그림 4) SrTiO₃의 함유량에 따른 전기전도 특성(산화물 확산온도 1250°C)

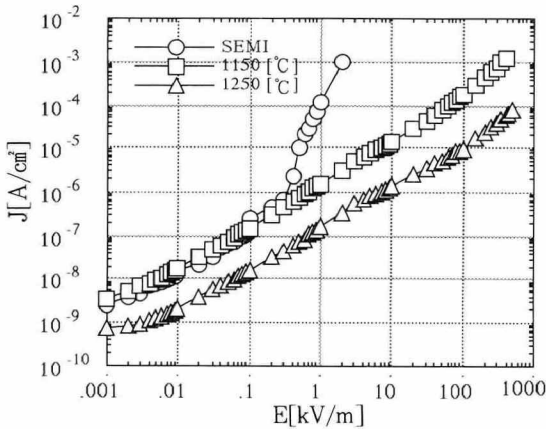
2. 산화물의 확산 온도가 전기전도 특성에 미치는 영향

(그림 5)는 SrTiO₃의 함유량이 92mol%인 A-1, A-2, A-3 등 3종류의 시편의 대한 전기전도 특성 측정 결과로 전계 $E[KV/m]$ 와 전류밀도 $J[A/cm^2]$ 로 환산하여 도시한 것이다. (그림 5)에서 알 수 있는 것과 같이 산화물을 확산시키지 않은 반도체화 세라믹의 경우(A-1) 전계의 세기가 0.2[KV/m]에서 전류밀도가 급증하기 시작하여 2[KV/m]에서 $1[mA/cm^2]$ 의 전류밀도를 나타내고 있다. 또한, 산화물을 1150°C에서 확산시킨 A-2 시편과 비교하여 보면, 약간 증가함을 알 수 있다.

산화물의 확산 온도에 따른 누설전류 밀도는

1250°C의 경우(A-3)가 1150°C의 경우(A-2) 보다 10^{-9} [A/cm²]에서 10^{-9} [A/cm²]로 현저히 감소함을 알 수 있다. 이는 산화물이 반도체화 세라믹의 결정입계에 확산되는 것은 1250°C 온도에서 충분히 이루어짐을 알 수 있다.

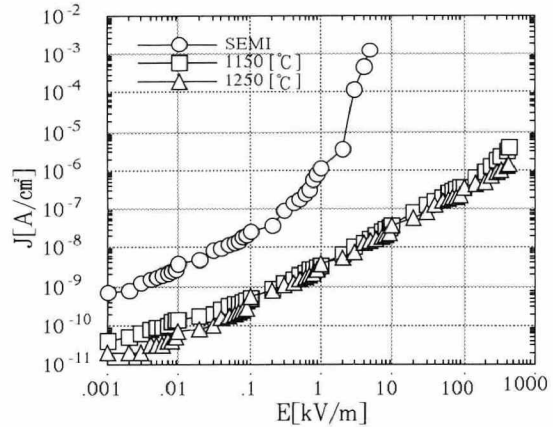
B3 시편을 비교하여 보면, 전류밀도의 크기 10^{-10} [A/cm²]로 1250°C의 경우가 약간 감소함을 알 수 있다.



(그림 5) 입계절연화 산화물 확산온도에 따른 전기전도 특성(SrTiO₃의 함유량 92mol%)

(그림 6)은 SrTiO₃의 함유량이 95mol%인 B-1, B-2, B-3 등 3종류의 시편의 대한 전기전도 특성 측정 결과로 전계 E[KV/m]와 전류밀도 J[A/cm²]로 환산하여 도시한 것이다. (그림 6)에서 알 수 있는 것과 같이 산화물을 확산시키지 않은 반도체화 세라믹의 경우(B-1) 전계의 세기가 0.1[KV/m]에서 전류밀도가 급증하기 시작하여 4[KV/m]에서 1[mA/cm²]의 전류밀도를 나타내고 있다. 또한, 산화물을 1150°C와 1250°C에서 확산 시킨 B-2, B-3 시편과 B-1 시편을 비교하여 보면, 10^{-9} [A/cm²]에서 10^{-10} [A/cm²]로 현저히 감소함을 알 수 있다.

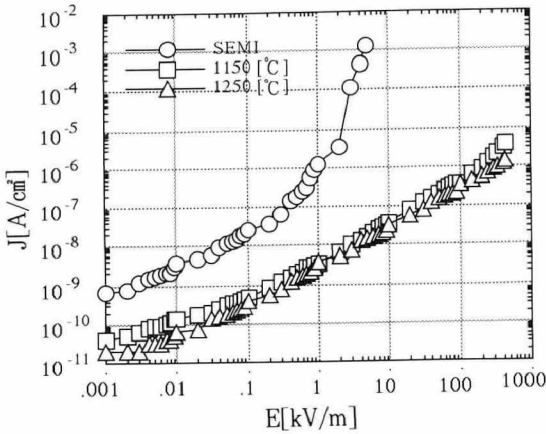
산화물을 1150°C와 1250°C에서 확산 시킨 B-2,



(그림 6) 입계절연화 산화물 확산온도에 따른 전기전도 특성(SrTiO₃의 함유량 95mol%)

(그림 7)은 SrTiO₃의 함유량이 97mol%인 C-1, C-2, C-3 등 3종류의 시편에 대한 전기전도 특성 측정 결과로 전계 E[KV/m]와 전류밀도 J[A/cm²]로 환산하여 도시한 것이다. (그림 7)에서 알 수 있는 것과 같이 산화물을 확산시키지 않은 반도체화 세라믹의 경우(C-1) 전계의 세기가 0.1[KV/m]에서 전류밀도가 급증하기 시작하여 5[KV/m]에서 1[mA/cm²]의 전류밀도를 나타내고 있다. 또한, 산화물을 1150°C와 1250°C에서 확산시킨 C-2, C-3 시편과 C-1 시편을 비교하여 보면, 10^{-9} [A/cm²]에서 10^{-10} [A/cm²]로 현저히 감소함을 알 수 있다.

산화물을 1150°C와 1250°C에서 확산시킨 C-2, C-3 시편을 비교하여 보면, 전류밀도의 크기 10^{-10} [A/cm²]로 1250°C의 경우가 약간 감소함을 알 수 있다.



(그림 7) 입계절연화 산화물 확산온도에 따른 전기전도 특성(SrTiO₃의 함유량 97mol%)

IV. 결 론

SrTiO₃를 주성분으로 하는 반도체화 세라믹의 조성비 및 결정립계를 절연화하기 위한 입계절연화제 확산공정중 온도에 따른 전기전도 특성을 검토한 결과 다음의 결론을 얻었다.

- ① SrTiO₃계 반도체화 세라믹의 조성비에 따른 전기전도 특성 측정결과 누설전류의 크기가 SrTiO₃의 함유량이 95mol% 이상의 경우 10⁻¹⁰[A/cm²]로 작게 나타내었다.
- ② 또한 입계절연화제를 1150°C와 1250°C에서 확산시킨 경우에도 ①과 동일한 결과를 나타내었다.

- ③ 입계절연화제의 확산온도에 따른 전기전도 특성 분석결과 1150°C보다 1250°C에서 확산시킨 경우가 누설전류가 감소되어 입계절연화제의 확산은 1250°C의 온도에서 충분히 이루어짐을 확인하였다.

참 고 문 헌

- [1] N.Yamaoka, M.Masuyama, and M.Fukui, "SrTiO₃-Based Boundary Layer Capacitor Having Varistor Characteristics," Am. Ceram. Soc. Bull., 62(6), 698-700 (1983).
- [2] M.Fujimoto and W.D.Kingery, "Microstructure of SrTiO₃ Internal Boundary Layer Capacitors During and After Processing and Resultant Electrical Properties," J. Am. Ceram. Soc., 64 (4), 171-173, 1985.
- [3] A. Iga, M.Itoh, "Condenser and Varistor Characteristics on Semiconductive SrTiO₃ Ceramics," CPM, 89 (74), 31-36, 1989.
- [4] R.Wernicke, "Formation of Second-Phase Layers in SrTiO₃ Boundary Layer Capacitors," in Advances in Ceramics, Vol 1. Edited by L.M. Levinson Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1981, 261-267.
- [5] P.E.C.Franken, M.P.A.Viegers, and A.P.G. Gehring, "Microstructure of SrTiO₃ Boundary Layer Capacitor Material," J. Am. Ceram. Soc., 64(12), 687-690, 1981.