

공침법으로 제조한 SrTiO₃ 바리스터의 전기적 특성

이종필 · 신현창 · 최정철 · 최승철

아주대학교 재료공학과

The Electric Properties of SrTiO₃ Varistor Prepared by Co-precipitation Process

Jong Pil Lee, Hyun Chang Shin, J.C. Choi and Seung Chul Choi

Department of Materials Science and Engineering, Ajou University

초 록: 공침법을 이용하여 제조한 SrTiO₃ 분말에 CuO-SiO₂ 첨가물을 혼합하여 저전압구동형 SrTiO₃ 세라믹 바리스터 소자를 제조하였다. CuO-SiO₂ 첨가물을 이용한 SrTiO₃ 세라믹 바리스터제조 공정은 복잡한 공정을 단순화시킬 수 있을 뿐만 아니라, 일반적인 소결온도보다 100~150°C 낮은 온도에서도 소결이 되었다. 이 바리스터의 비직선계수(α) 값은 첨가물 5 wt% 혼합하여 1350°C에서 하소한 시편에서 8.47의 최고값을 나타냈으며, 이때의 구동전압은 7 V 이하로 낮은 구동전압을 가진 바리스터를 제조할 수 있었다.

Abstract : The low-voltage driven SrTiO₃ ceramic varistor device was fabricated from SrTiO₃ powders prepared by co-precipitation method with CuO-SiO₂ additives. Compare with conventional process, this process has advantages such as the reduction of the sintering temperature of SrTiO₃ ceramics by 100-150°C and the simplification of processing procedure. The non-linear coefficient value (α) of the varistor showed 8.47 when it was sintered at 1350°C for 2 h with 5 wt% additives in reducing atmosphere of 5% H₂/N₂ mixed gas. The low-voltage driven SrTiO₃ ceramic varistor was obtained which has a breakdown voltage as low as 7 V.

1. 서 론

SrTiO₃는 주파수 변화에 따른 유전율 및 $\tan\delta$ 값이 안정한 유전재료이다.¹⁾ 이 SrTiO₃에 dopant를 첨가하여 환원분위기에서 소결하면 반도체성이 나타나게 되고,²⁾ 이러한 특성을 이용하여 다양한 세라믹스 전자 부품이 개발, 응용되고 있다.^{3,4)} 이 중에서 SrTiO₃계 BL 캐패시터는 전류(I)-전압(V)의 non-ohmic 특성을 나타냄으로써 써지(Surge)와 같은 이상전류 및 외부에서 유입되는 노이즈로부터 회로를 보호하는 기능을 가진 바리스터로 사용된다.⁵⁾

이러한 바리스터 특성과 높은 정전용량 특성의 복합 기능을 나타내는 SrTiO₃ 세라믹스를 얻기 위해서는 일반적으로 1450°C 이상의 높은 소결온도가 필요할 뿐만 아니라, 특정온도(약 1000°C이상)에서 절연물질을 입계에 확산시켜 입계층을 형성시키기 위한 2차 열처리

공정이 필요하다.^{6,7)} 그러므로, 이러한 문제를 해결하기 위해서는 SrTiO₃를 저온에서 소결할 수 있는 저온 소결 물질의 개발과 함께 공정을 단축시킬 수 있는 연구가 필요하다.⁸⁻¹⁰⁾

본 연구에서는 고성능과 높은 신뢰성을 갖는 전자소자를 제조하기 위해서, 세라믹 분말 제조법 중 분말의 조성이 균일하며, 순도가 높고, 불균일 결정립 성장이 일어나지 않아 소결 특성이 우수한 공침법¹¹⁾을 이용하여 SrTiO₃ 분말을 제조한 후, CuO-SiO₂ 첨가물을 혼합하여 SrTiO₃를 제조함으로써, 저온 소결과 함께 공정을 단축시킬 수 있는 연구를 행하였다.

2. 실험방법

2.1. SrTiO₃ 분말 합성

전기적으로 우수하고 안정한 소자를 제조하기 위해

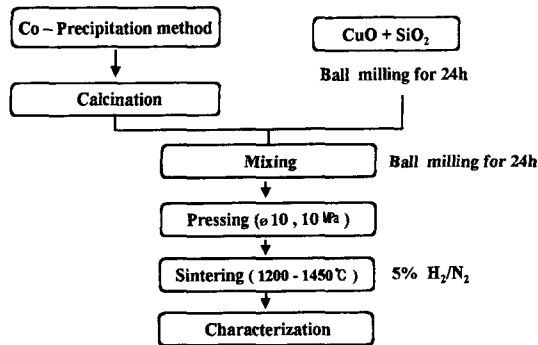


Fig. 1. The experimental flow chart.

공침법을 이용하여 다음과 같은 방법으로 SrTiO_3 분말을 제조하였다. 먼저 0.5 M TiCl_4 수용액을 제조하기 위하여 얼음으로 냉각된 용기 내에서 TiCl_4 용액과 증류수를 혼합하였다. 제조된 0.5 M TiCl_4 수용액 100 ml와 0.5 M $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액 100 ml를 삼구 플라스크에 넣고, 5 M KOH 수용액을 이용하여 pH 13을 맞춘 후, 2시간 동안 교반하였다. 이때, Sr^{2+} 이온이 공기중의 CO_2 와 반응하여 SrCO_3 가 생성되는 것을 방지하기 위하여 N_2 분위기에서 모든 공정을 행하였다. 이렇게 제조한 공침물을 증류수와 아세톤을 이용하여 불순물이 검출되지 않을 때까지 세척을 하였다. 세척 후 100°C의 진공건조기에서 12시간 건조하여 분말을 제조하였다. 이렇게 얻어진 분말을 XRD(McScience, M18SHF-SRA)를 이용하여 그 결정구조를 확인하였다.

2.2. 반도체 세라믹스의 제조

반도체 SrTiO_3 의 제조공정은 Fig. 1과 같은 방법으로 진행하였다. 공침법으로 제조한 분말에 5가 dopant인 Nb_2O_5 를 첨가하여 1100°C에서 2시간 하소하였다. SrTiO_3 분말의 저온 소결을 위해서 CuO-SiO_2 첨가물을 3 wt%와 5 wt% 첨가한 후, ball mill을 이용하여 혼합하였다. 이때 ball로는 3φ zirconia ball을 이용하여 습식으로 24시간 혼합·분쇄를 행한 후, 100°C에서 12시간 이상 충분히 건조를 하였다. 이렇게 제조된 분말을 내경 10 mm인 mold에 넣고, 10 MPa/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 반도체 부어를 위하여 5% H_2/N_2 혼합가스를 이용하여 환원분위기에서 소결하였다. 이때, 소결은 1200°C부터 1450°C까지 50°C간격으로 증가된 온도에서 2시간 동안 유지한 후, 로냉을 하였다. 제조된 시편은 절연물질을 이용하여 입계층을 형성시키기 위한 2차 열처리 공정없이 직접 양쪽면에 silver 전극을 도포하여 650°C에서 30분 동안 열처리를

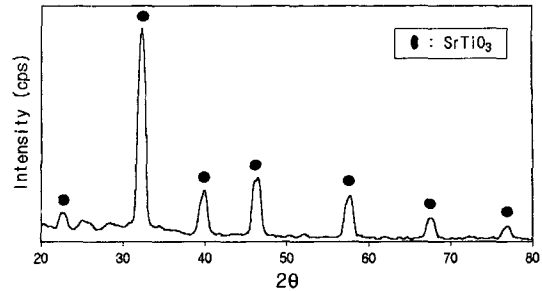


Fig. 2. XRD pattern of SrTiO_3 prepared by co-precipitation method.

행하였다.

이렇게 제조된 시편의 미세구조는 주사전자현미경 (SEM, Hitachi 2040)으로 관찰하였고, 시편의 전류(I)-전압(V) 특성은 CurveTracer(Sony Tetrionix, 370A Programmable)를 이용하여 측정하였다. 또한 정전용량은 LCR 미터(HP 4278A)를 사용하여 1 kHz에서 측정한다.

3. 결과 및 고찰

공침법을 이용하여 제조한 분말의 XRD 결과 저결정성 페로브스카이트 구조의 SrTiO_3 가 합성되었다(Fig. 2). 이 SrTiO_3 분말에 Nb_2O_5 를 혼합하여 하소한 분말에 첨가제로 CuO-SiO_2 를 첨가하여 성형한 후, 1250°C부터 1450°C까지 50°C간격으로 온도를 변화시키면서 소결하였다. 소결 분위기는 반도체성을 부여하기 위하여 5% H_2/N_2 혼합가스의 환원분위기에서 2시간 동안 유지하여 소결체를 제조하였다.

1200°C에서 소결한 시편은 일반적인 SrTiO_3 와 같이 비저항이 높은 부도체의 특성이 나타났지만, Fig. 3에서 볼 수 있듯이 1250°C 이상의 소결온도부터 반도체성이 나타나, I-V 거동이 비직선적인 바리스터 특성이 나타났다. 또한 바리스터로 작용하는 전압, 즉 바리스터 전압은 7 volt 이하로 저전압에서 구동됨이 관찰되었다. 현대사회는 전자제품들의 경박단소(輕薄短小)화가 진행 되어감에 따라 이상전류로부터 전자부품소자를 보호하기 위해 낮은 전압에서 구동할 수 있는 바리스터를 요구하게 된다. 본 연구를 통하여 제조된 바리스터는 이러한 요구를 충분히 만족시킬 수 있는 전자 소자임을 I-V 특성을 통하여 관찰할 수 있었다.

각 환원소결온도에 따른 비직선계수(α) 값을 Fig. 4에 나타내었다. 이 비직선계수는 시편의 I-V 전기적 특성을 평가할 수 있는 기준이 되는 값으로, 식(1)로부터

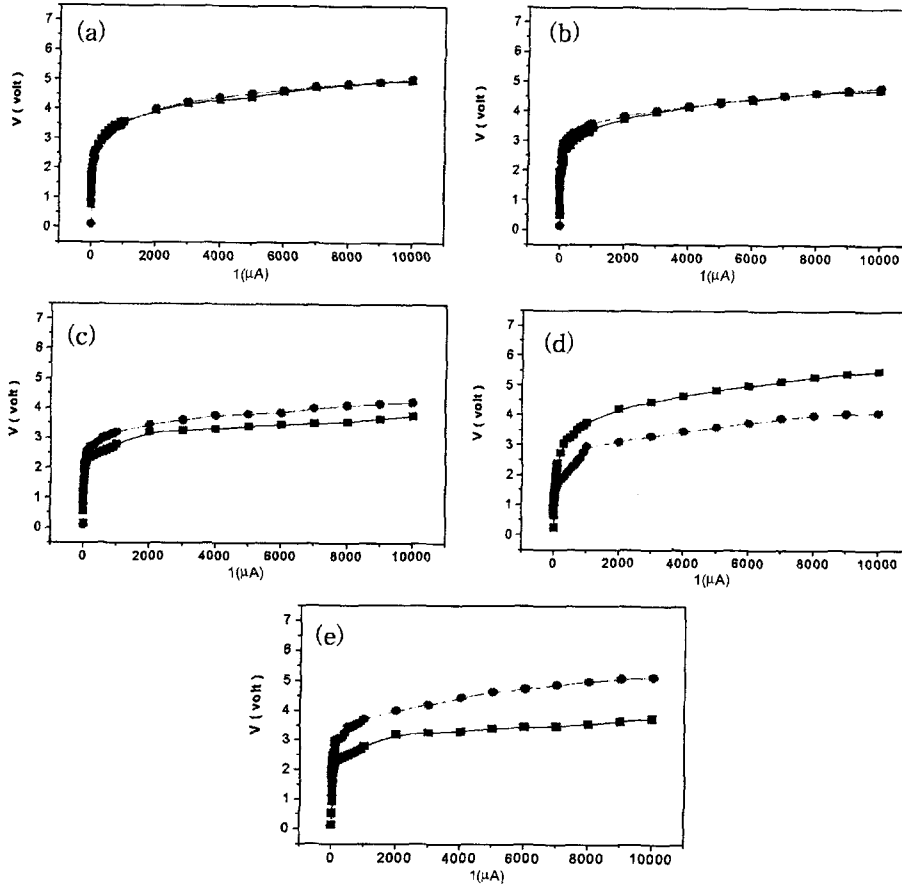


Fig. 3. I-V characteristics of the SrTiO₃ ceramics at sintering temperatures (a) 1250°C, (b) 1300°C, (c) 1350°C, (d) 1400°C and (e) 1450°C with (■) 3 wt%, (●) 5 wt% additive.

구할 수 있다.

$$\alpha = 1/\log(V_{10\text{mA}}/V_{1\text{mA}}) \quad (1)$$

여기서, V_{10 mA}는 인가전류가 10 mA일 때의 전압이고, V_{1 mA}는 인가전류가 1 mA일 때의 전압이다. 제조된 시편은 전기적으로 우수하고 안정한 값이 나타났으며, Fig. 4에서 나타난 것 같이 비직선계수, α 값은 1250°C에서 첨가물 3 wt% 첨가시 $\alpha=7.2$, 5 wt% 첨가시 $\alpha=6.5$ 로 나타났다. 이 α 값은 소결온도가 증가할수록 증가하다가 1350°C에서 첨가물 5 wt% 첨가시 $\alpha=8.47$, 3 wt% 첨가시 $\alpha=7.88$ 로 최고값을 나타내었으며, 이후 온도가 증가함에 따라 감소하였다. SrTiO₃ 소결체는 입계를 barrier layer로 이용하여 구동하게 되는데, 첨가물로 사용한 CuO-SiO₂ 혼합물이 1350°C부근에서 입계에 편석되어 입계층이 형성되기 때문에 비직선계수가 최고값을 나타내는 것으로 사료된다. 그러나

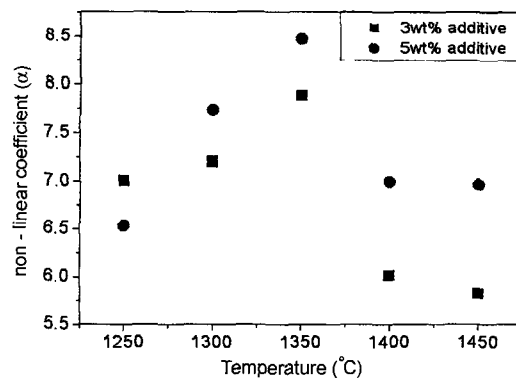


Fig. 4. Variation of non-linear coefficient (α) values with sintering temperatures.

1400°C이상의 소결온도에서는 비직선계수 값이 감소하게 되는데, 이는 입계에 편석층을 형성하였던 CuO-

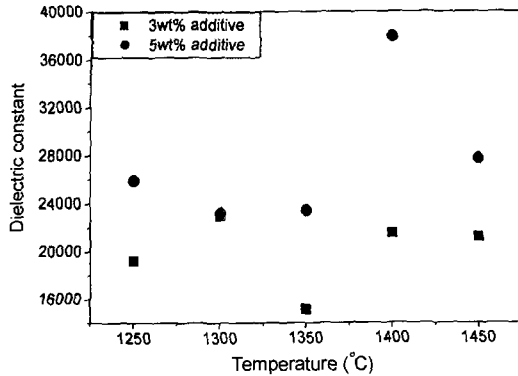


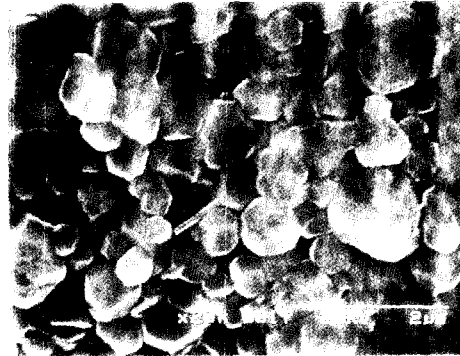
Fig. 5. Variation of dielectric constant with sintering temperature.

SiO₂ 혼합물들이 소결온도가 1400°C 이상이 되면 손실되어 입계효과를 감소시키기 때문인 것으로 사료된다. 이와 유사한 현상은 저온소결을 위해 Li₂CO₃ 또는 LiNO₃, LiF 등을 첨가하여 제조한 SrTiO₃ 세라믹에서도 보고된 바가 있다.⁸⁾

CuO-SiO₂ 첨가물을 혼합하여 환원분위기에서 소결된 시편의 소결온도에 따른 유전상수의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 첨가물을 5 wt% 첨가한 시편의 경우 1350°C까지의 유전상수 값은 거의 일정하였으나, 1400°C에서 약 3.8×10^4 까지 급격히 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과를 Fig. 6의 미세구조 관찰 결과와 비교하면, 5 wt%의 첨가물을 첨가하여 제조한 시편에서는 1350°C까지는 Fig. 6(a)와 같이 균일한 크기를 가진 입자로 성장한 반면, 1400°C에서는 첨가물이 과대 액상으로 바뀜에 따라 이상 성장된 과대 입자가 생성된다. 그리고, 1450°C 이상에서는 다량의 액상으로 석출되면서 유전상수가 급격히 저하된다. 반면 첨가물 3 wt%를 첨가하여 제조한 시편은 소결온도의 증가에도 불구하고 입자의 크기에는 큰 변화가 없어 소결온도가 증가해도 유전상수가 거의 일정하게 유지되는 현상이 나타났다. 이와 같은 결과로써, 결정립의 크기에 비례하여 유전상수가 변한다는 것을 확인할 수 있었다.¹²⁾

4. 결 론

본 연구는 우수한 전기적 특성 및 안정한 전자소자를 제작하기 위해서 공침법을 이용하여 SrTiO₃ 분말을 제조하였다. 이렇게 제조한 분말에 CuO-SiO₂ 첨가물을 첨가함으로써 소결온도를 낮출 수 있었으며, 또한 기존의 SrTiO₃ 세라믹스의 결정립계 효과를 높이기 위해서



(a)



(b)

Fig. 6. SEM image of the specimen sintered at (a) 1350°C and (b) 1400°C with 5 wt% addition.

행하던 2차 열처리 공정을 생략함으로써 제조 공정을 단축시킬 수 있었다.

이렇게 제조된 SrTiO₃ 세라믹스는 1250°C 이상의 소결온도에서 바리스터 특성이 관찰되었다. 첨가물을 5 wt% 혼합하여 1350°C에서 소결한 SrTiO₃ 소결체의 구동전압은 7 V 이하로 낮은 값을 가지고 있었으며, 비직선계수 값은 8.47로 전기적으로 안정한 소자였다. 이 구동전압은 기존의 Bulk type의 ZnO 바리스터와 비교하여 현저하게 낮은 것으로 저전압 구동의 기능을 충분히 감당할 수 있는 바리스터이다.

참고문헌

1. I. Burn and S. Neirman, "Dielectric properties of donor-doped polycrystalline SrTiO₃," J. Mater. Sci., 17, 3510-3524 (1982).
2. I. Burn, S. Neirman and N.E. Cipollini, "Electrical conductivity of reduced polycrystalline SrTiO₃ and CaTiO₃ doped with yttrium oxide," J. Mater. Sci. Lett.

- 4, 1152-1156 (1985).
3. K. Osamu, Japan patent No. 07,342,164 (1995).
4. N. Keiichi, Japan patent No. 07,292,369 (1995).
5. Q. Zou and Z. Meng, "Microstructure and grain boundary structure of Na⁺ diffused (Sr,Ca)TiO₃ capacitor-varistor ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 58-64 (1995).
6. N. Stenton and M.P. Harmer, "Electron microscopy studies of a strontium titanate based boundary layer material," *Advances in Ceramics*, M. F. Yan and A.H. Heuer, Vol. 7, 156-165 (1982).
7. H.D. Park and D.A. Payne, "Characterization of internal boundary layer capacitors," *Advances in ceramics*, L.M. Levinson and D.C. Hill, Vol. 1, 242-253 (1981).
8. L. Zhou and C. Yu, "Sintering and properties of low-firing non-ohmic SrTiO₃ ceramics," *J. Mater. Sci.* 29, 6055-6059 (1994).
9. S. Zhang, C. Zhong, X. Qin and Y. Ye, "Investigation of low-temperature-fired strontium titanate multilayer grain-boundary layer capacitors," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 1391-1392 (1995).
10. S. Zhang, C. Zhong and X. Qin, "Low-temperature sintered SrTiO₃-based grain boundary layer ceramic with stable resistivity against applied electric field," *J. Mater. Sci. Lett.*, 14, 1672-1673 (1995).
11. K. Mazdiyaski, R. Dolloff and J. Smith, "Preparation of high-purity submicron barium titanate powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, 52, 523-526 (1969).
12. R. Wernicke, "Formation of Second Phase Layers in SrTiO₃ Boundary Layer Capacitors," *Advances in Ceramics*, L.M. Levinson and D.C. Hill, Vol. 1, 261 (1981).