

(Sr_{1-x} · Ca_x)_mTiO₃ 입계층 세라믹의 유전특성에 관한 연구

(Study on the Dielectric Properties of (Sr_{1-x} · Ca_x)_mTiO₃ Grain Boundary Layer Ceramics)

김 진 사*, 최 운 쇠*, 신 철 기*, 김 성 렬*, 이 준 웅*
(Jin-Sa Kim, Woon-Shik Choi, Chul-Gi Shin, Sung-Yeol Kim, Joon-Ung Lee)

광운대학교 전기공학과
Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon Univ.

(Sr_{1-x} · Ca_x)_mTiO₃+0.006Nb₂O₅(0.05≤x≤0.2, 0.996<m<1.004)계 입계층 세라믹의 유전특성에 대하여 연구하였다. 시편은 환원분위기(N₂)에서 소결시킨 후 CuO를 시편의 양면에 도포하여 1100°C에서 2시간 동안 열처리함으로써 제작하였다. 결정립의 크기는 Ca의 치환량이 증가함에 따라 축진되었으나, 20[mol%] 이상 치환시 더 이상 고용되지 못하고 입성장을 억제시켰다.

Ca의 치환량이 10~15[mol%], m=1인 시편에 있어서 우수한 유전특성을 나타내었다. 즉, 비유전율, 유전손실(tan δ [%])과 온도변화에 따른 정전용량의 변화율이 각각 >25,000, <0.3[%], <±10[%]을 나타내었다. 본 연구에 사용된 모든 시편은 온도의 함수로서 주파수 증가에 따라 유전완화 현상을 나타내었으며, 분산주파수는 10⁶[Hz] 이상이었다.

Abstract

Dielectric properties of (Sr_{1-x} · Ca_x)_mTiO₃ + 0.006Nb₂O₅(0.05≤x≤0.2, 0.996<m<1.004) ceramic were investigated. The specimens fired in a reducing atmosphere(N₂) were painted on the surface with CuO paste, and then annealed at 1100 °C for 2hr. Grain size increased with increasing substitutional contents of Ca up to 15[mol%], but decreased with further substitution.

In the specimens with 10~15[mol%] of Ca and m=1, excellent dielectric properties were obtained as follows: dielectric constant <25000, dielectric loss(tan δ [%]) <0.3[%] and capacitance change rate with temperature <±10[%], respectively. All the specimens in this study exhibited dielectric relaxation with frequency as a function of the temperature. The dispersive frequency was over 10⁶[Hz].

I. 서 론

오늘날 전기·전자·통신산업의 눈부신 발전으로 각종 전자회로에 들어가는 캐패시터(Capacitor)의 수요가 급증하고 있으며, 이들의 수요 증대에 따라서 각 캐패시터 제조회사들은 시장 요구의 대응책으로서 캐패시터의 소형화, 박막화, 고성능화 및 고신뢰성화의 방향으로 생산체제의 강화를 꾀하고 있다.

한편, 전자회로의 진적화로 인하여 소형·대용량을 갖는 캐패시터에 대한 요구가 증대고 있으며, 이에 부응하여 적층캐패시터(Multi Layer Capacitor, MLC), 입계층(Boundary Layer, BL)캐패시터 등이 개발·실용화되고 있다. 이들 중 입계층 캐패시터는 반도전성 세라믹의 입계(Grain boundary)에 표면으로부터 금속산화물을 열화산시킴으로써 유전층을 형성시킨다. 초기에는 유전상수가 큰 BaTiO₃를 기본으로 한 GBL 캐패시터가 주류를 이루었으나 강유전성이 갖는 단점을 개선하기 위한 계속적인 연구결과 최근에는 대용량·저손실이며, 정전용량의 온도특성이 양호한 상유전 특성을 갖는 SrTiO₃계 GBL 캐패시터에 대한 연구가 활발히 진행^[1~2]되고 있다.

본 연구는 전기적인 특성면에서 신뢰성이 특히 양호한 것으로 알려진 SrTiO₃계 세라믹의 Sr의 일부를 Ca로 치환시킴으로써 유전율의 온도특성을 개선한 (Sr,Ca)TiO₃계 BL 세라믹을 제작한 후 유전율의 온도 및 주파수 특성 등을 고찰하였다.

II. 실험

II-1 시편제작

시편제작에 사용된 주 시료는 CERAC社의 SrCO₃, CaCO₃, TiO₂와 반도체화제로서 미량의 Nb₂O₅를 사용하였으며, 열처리시 열화산 금속 산화물로서 CuO를 사용하였다. 각 시료는 기본 조성식 (Sr_{1-x} · Ca_x)_mTiO₃+0.006Nb₂O₅(0.05≤x≤0.2, 0.996<m<1.004)에 따라 전자천칭을 사용하여 칭량하였으며,

아세톤을 분산매로 하여 알루미나 유발에서 혼합한 후 1100°C에서 2시간 동안 하소(calcining)하였다. 하소된 혼합물을 알루미나 유발에서 분쇄한 후 결합제로서 P.V.A.(polyvinyl alcohol)를 2[wt%] 혼합하여 원통형 금형(Φ:20[mml])에 약 3[g]씩 넣고 1500[kg/cm²]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 그림 1과 같이 전기로에 배치하고 1350°C에서 3시간 동안 N₂ 분위기에서 소결하여 반도체 세라믹을 제작하였다.

소결로부터 얻은 반도체 세라믹을 약 1[mm]의 두께로 염마(polishing)하여 표면에 CuO를 도포한 후 1100°C에서 2시간 동안 열처리함으로써 잎개를 절연화시켰다. 열처리된 시편의 양면에 silver 전극을 중착한 후 전극으로 사용하였다. 그림 2에 시편의 제작 공정을 나타내었다.

II-2 측 정

소결된 반도체 세라믹의 비저항은 시편의 양면에 인듐(In) 전극을 중착한 후 Electrometer를 사용하여 DC 2단자법으로 측정하였다. 열처리 시편의 비저항은 은(silver paste)전극을 부착하여 High Resistance Meter(HP 4329A)로 50[V] 인가 후 측정하였다.

열처리 시편의 비유전율(relative dielectric constant: ϵ_r)은 LCR Meter(HP 4194A)를 이용하여 온도범위 -150°C ~ +210°C에서 1[kHz], 1[V_{ms}]의 교류전계에서 정전용량을 측정한 후 식 (1)에 의하여 계산하였으나.

$$\epsilon_{APP} = \frac{Cd}{\epsilon_0 S} \quad (1)$$

여기서, ϵ_{APP} : 결보기 비유전율, ϵ_0 : 전공중의 유전율[F/m], C : 정전용량[F], S : 전극의 면적 [m²], d : 시편의 두께[m]이다.

또한, 정전용량의 주파수 특성은 100[Hz] ~ 10[MHz]의 범위에서 LCR meter로 정전용량을 측정하여 알아 보았다.

III. 결과 및 고찰

○ 구조적인 특성

사진 1에 CuO를 도포하여 1100°C에서 열처리한 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 표면으로부터 열화산된 CuO는 결정된 사이의 잎개에 얇은 잎개상으로 형성하고 있음을 알 수 있다.

그림 3은 Ca의 치환량에 따른 환위 및 열처리 시편의 비저항을 나타낸 것이며, 반도체 시편의 비저항은 <10³, 열처리한 시편의 비저항값은 10⁹~10¹¹의 값을 나타내었다.

○ 유전율의 온도특성

그림 4에 Ca의 치환량에 따른 소결 후 (Sr,Ca)TiO₃ 세라믹스의 유전상수의 온도특성을 나타낸다. Ca의 치환량이 증가함에 따라 15[mol%] 까지는 큰 변화가 없으나 그 이상 치환되면 유전상수가 급격히 감소하는 것으로 보아 양호한 특성을 얻을 수 있는 Ca의 치환 한계는 15[mol%] 이하라고

생각된다.

본 연구에 사용된 시편이 고유전율을 나타내는 것은 열처리시 시편의 표면으로부터 열화산된 Cu 유리상(glass phase)과 잎개에 존재하는 TiO₂상과의 반응이 활발히 진행되어 잎자 주위에 균일한 액상막이 형성되면서 제 2상에 의한 정전용량의 가여가 증가되어 유전상수가 커지게 되며, Ca의 치환량이 15[mol%]를 넘으면 (Sr,Ca)TiO₃ 산화층의 확산이 급격히 진행되어 유전층의 두께가 증가하면서 유전상수가 감소하게 되는 것으로 생각된다.

또한, Ca/Sr의 비가 증가함에 따라서 tan δ 값이 크게 되는 것은 Ca 고용의 영향으로 2차 열처리시 결정림계의 재산화가 쉽게 진행되고, 결과적으로 잎개층의 두께가 두껍게 되어 유전율이 감소되며, 동시에 잎개에 잎개층이 생기고 그 저항이 tan δ에 영향을 미치는 것^[3]으로 추측된다. 또한 고온층(>100°C)에서 정전용량이 급격히 증가하고 있는데 이는 (Sr·Ca)TiO₃ 확산층의 저항이 온도가 증가함에 따라 감소하고 그 결과 정전용량의 크기에 영향을 미치는 잎개층의 두께가 얇아져서 전체적으로 정전용량이 증가하는 것이라 생각할 수 있다.

○ 유전율의 주파수 특성

그림 5는 정전용량의 주파수 특성을 나타낸 것이다. 10⁵Hz 이상에서 정전용량의 분산(dispersion)이 일어남을 알 수 있으며, 이는 여러물질로 이루어진 다층 유전체에 대한 Maxwell-Wagner 이론에 의하여 설명된다^[4]. 또한, BL구조에서의 주파수 특성의 주 원인은 서로 다른 유전층에서의 유전완화(dielectric relaxation)에 의한 것으로 설명할 수 있으며, n형 반도체와 절연층으로 구성된 잎개층 세라믹에서 완화(relaxation) 주파수(f_m:Hz)는 식 (2)와 같이 반도체부의 비저항(ρ)과 저주파(수십 MHz)에서의 유전상수(ε)의 합으로 나타낼 수 있다^[5].

$$f_m = 1.8 \times \frac{10^{12}}{\epsilon \rho} \text{ [Hz]} \quad (2)$$

즉, 반도체부의 비저항이 증가하면 완화주파수는 감소하게 되며, 본 연구에 사용된 환원시편의 비저항 측정결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

본 연구에 사용된 유전체가 relaxor 즉, 유전율의 피어크가 주파수 증가에 따라 고온쪽으로 이동하는 것인지를 알아보기 위하여 x=0.10 시편에 대하여 1, 10, 20, 100[kHz]의 주파수에서 유전율의 온도특성을 측정한 것을 그림 6에 나타내었다. 그림으로부터 광범위한 상전이점을 갖는 x=0.10 시편은 relaxor임을 확인할 수 있었으며, 이러한 완화 현상은 Johnson^[6] 등이 제시한 바와 같이 Sr²⁺, Ca²⁺ 등의 A-site 공공들의 구조적인 결합이 Nb⁵⁺이온들로 치환된 결과라고 해석할 수 있다.

IV. 결 론

(Sr_{1-x}Ca_x)_nTiO₃+0.006Nb₂O₅(0.05≤x≤0.2, 0.996<m<1.004)에 세라믹을 제작하여 유전특성을 연구한

결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) EDAX 분석결과 열처리시에 도포한 Cu는 길 정입자에 고르게 분포하고 있었다.

2) 표면으로 부터 열화산 시킨 Cu가 형성하는 제 2상에 의해 유전율이 증가하였으며, Ca의 치환량이 20[mol%] 이상에서는 급격히 감소하였다.

3) 분산주파수는 10^9 [Hz] 이상이었으며, 본 연구에 사용된 모든 시편은 온도의 함수로서 주파수 증가에 따라 유전율이 현상을 나타내었다.

참 고 문 헌

- [1] P.E.C. Franken, M.P.A. Jengers et al., "Microstructure of SrTiO₃ Boundary-Layer Capacitor Material", J. Am. Ceram. Soc., Vol.64(12), pp.687~690, 1981.
- [2] Nobotsu Yamaoka, "SrTiO₃-Based Boundary-Layer Capacitors", Ceram. Bull., Vol.65(8), pp.1149~52, 1986.
- [3] ニューケラスシリーズ 編集委員會 編, 半導體セラミクスとその應用, ニューケラス⑦, 學獻社, pp.222~227, 1990.
- [4] A.R. von Hippel, Dielectrics and Waves, John Wiley and Sons Inc., New York, p.228, 1954.
- [5] W. Johnson, L.E. Cross, F.A. Hummel, "Dielectric Relaxation in Strontium Titanates Containing Rare-Earth Lons", J. Appl. Phys., Vol. 41, pp.2828~2833, 1970.
- [6] W. Johnson, L.E. Cross, F.A. Hummel, "Dielectric Relaxation in Strontium Titanates Containing Rare-Earth Lons", J. Appl. Phys., Vol. 41, pp.2828~2833, 1970.

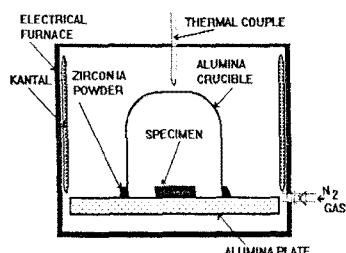


그림 1 소결시 전기로와 도가니의 구조

Fig. 1. Electrical furnace and Crucible structure for the sintering.

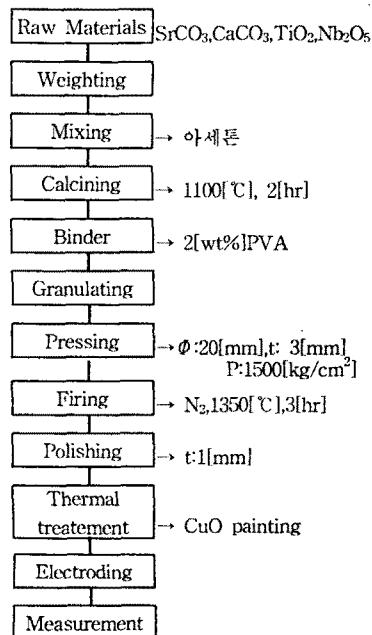


그림 2 시편의 제작공정

Fig. 2. Processing diagram of the specimen.

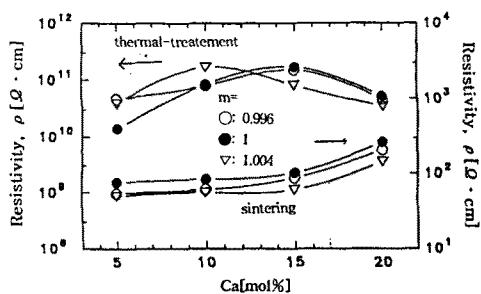
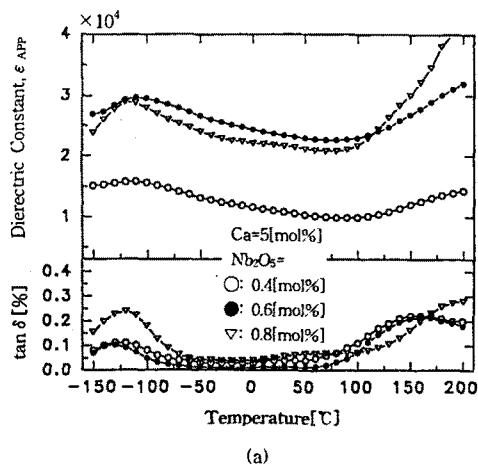
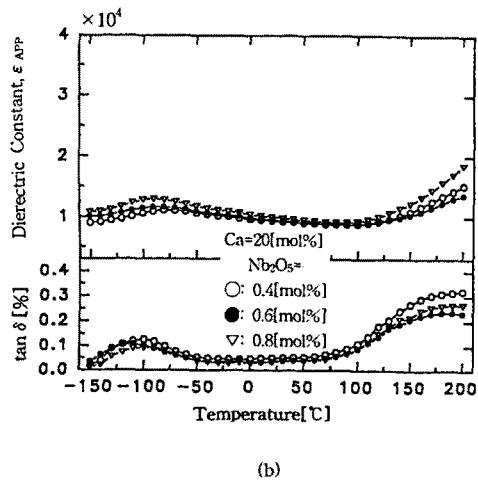


그림 3 Ca의 치환량에 따른 환원 및 열처리 시편의 비저항

Fig. 3. Resistivity of Reduced(a) and 2nd fired specimens with the content of Ca.



(a)



(b)

그림 4 Ca의 변화량에 따른 유전상수 및 유전 손실($\tan \delta$)의 온도의존성

Fig. 4. Temperature Dependence of Dielectric Constants and Dielectric Loss($\tan \delta$ [%]) with contents of Ca.

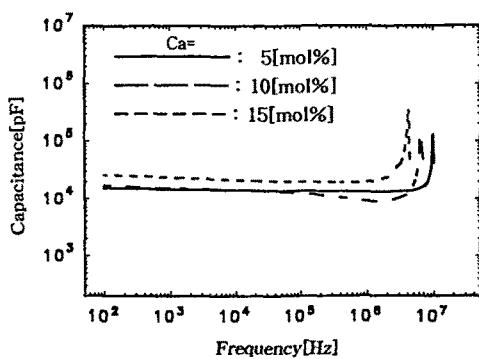


그림 5 정전용량의 주파수 의존성

Fig. 5. Frequency dependance of Capacitance.

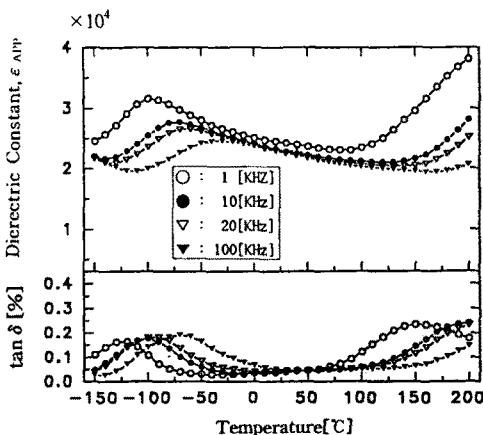


그림 6 온도의 함수로서 유전상수의 주파수 의존성

Fig. 6. Frequency dependence of Dielectric Constant as a function of temperature,