

(Sr_{1-x}·Ca_x)TiO₃ 세라믹의 유전특성에 미치는 Nb₂O₅ 첨가영향
- Effect of Nb₂O₅ Addition on the Dielectric Properties
of (Sr_{1-x}·Ca_x)TiO₃ Ceramic -

김진사⁰, 정일형⁰, 최운식⁰⁰, 김충혁⁰, 이준웅⁰
0 : 광운대학교 전기공학과
00 : 대불대학교 전기전자공학부

Jin-Sa Kim⁰, Il-Hyung Jung⁰, Woon-Shik Choi⁰⁰,
Chung-Hyeok Kim⁰, Joon-Ung Lee⁰
0 : Dept. of Electrical Eng. Kwangwoon Univ.
00 : Electrical Eng. College of Eng. Daebul Univ.

ABSTRACT

(Sr_{1-x}·Ca_x)TiO₃+yNb₂O₅(0.05≤x≤0.2, 0.004<y<0.008) ceramic were fabricated by sintering at 1350[°C] in a reducing atmosphere(N₂ gas). Dielectric properties were investigated with contents of Nb₂O₅. The grain sizes and dielectric constant increase with increase Nb₂O₅, but decrease in Nb₂O₅ exceed(Nb₂O₅=0.6[mol%]). Also, the temperature characteristics of the dielectric loss factor exhibited a stable value within 0.5[%]. The capacitance characteristics appears a stable value in ± 10[%].

형성시키는 입계층(Grain Boundary Layer, GBL) 캐패시터로 구분된다. 초기에는 유전상수가 큰 BaTiO₃를 기본으로 한 BL 캐패시터가 많이 연구되었으나 강유전성이 갖는 단점을 개선하기 위한 계속적인 연구결과, 최근에는 큰 정전용량을 가지면서 유전손실이 작고 정전용량의 온도특성이 양호한 상유전 특성을 갖는 SrTiO₃계 GBL 캐패시터에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,5)} 따라서 본 연구에서는 전기적인 특성면에서 신뢰성이 특히 양호한 것으로 알려진 SrTiO₃계 세라믹의 Sr의 일부를 Ca로 치환시키고, 반도체화제로 사용되는 Nb₂O₅을 첨가함에 따라 (Sr_{1-x}·Ca_x)TiO₃+yNb₂O₅(0.05≤x≤0.2, 0.004<y<0.008) 세라믹의 유전특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

I. 서론

최근 전기·전자산업의 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 집적화로 인하여 소형·대용량을 갖는 캐패시터에 대한 요구가 증대되었으며, 이에 부응하여 적층캐패시터(Multi Layer Capacitor, MLC), 입계층(Boundary Layer, BL)캐패시터가 개발·실용되고 있다.^{2,3,4)}

이들중 BL 캐패시터는 페로브스카이트형 세라믹에 반도체전성을 부여한후 표면에 얇은 유전층(절연층)을 형성시키는 표면 경계층형(Surface Boundary Layer) 캐패시터와 반도체성 세라믹의 입계(Grain boundary)에 유전층을

II. 실험

II-1. 시편제작

시편제작에 사용된 주 시료는 SrCO₃, CaCO₃, TiO₂와 반도체화제로서 Nb₂O₅를 사용하였으며, 열처리시 열확산 금속 산화물로서 CuO를 사용하였다. 각 시료는 기본 조성식(Sr_{1-x}·Ca_x)TiO₃+yNb₂O₅ (0.05≤x≤0.2, 0.004<y<0.008)에 따라 전자천평을 사용하여 평량하였으며, 아세트산을 분산매로 하여 알루미늄 유발에서 혼합한 후 1100[°C]에서 2시간동안 하소(calcining)하였다. 하소된 혼합물을 알루미늄 유발에서 분쇄한후 유기 바인더(P.V.A.: polyvinyl alcohol)를 2[wt%]를 혼합하여 원통형 금형(φ:20mm)에 3[g]씩 넣고 1500[kg/cm²]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 전기로에 넣어 1350[°C]에서 3시간 동안 N₂ 분위기에서 1차 소결하므로써 반도체 세라믹을

제작하였다. 1차 소결로 부터 얻은 반도체 시편을 두께 0.5~1[mm]로 연마(polishing)하여 초음파 세척한 후 표면에 CuO를 도포하여 1100[°C]에서 2시간 동안 2차 열처리 함으로서 입계를 절연화 시켰다. 열처리된 시편의 양면에 silver 전극을 증착한후 전극으로 사용하였다. 표 1에 본 실험에 사용된 시편의 번호를 나타낸다. 그림 1에 시편의 제조공정을 나타내었다.

표 1 시편의 번호
Table 1. Number of specimen.

A : B Sr:Ca	0.996 : 1 (SCT)	1 : 1 (SCTN)	1.004 : 1 (SC)
0.95:0.05	SCT05	SCTN05	SC05
0.90:0.10	SCT10	SCTN10	SC10
0.85:0.15	SCT15	SCTN15	SC15
0.80:0.20	SCT20	SCTN20	SC20

(단, 각 시편의 번호 뒤에 Nb₂O₅의 첨가량에 따라서 -4, -6, -8로 표기한다)

II-2. 측정

열처리시편의 비유전율(relative dielectric constant: ϵ_r)은 LCR Meter(HP 4194A)를 이용하여 온도범위 -150[°C] ~ +210[°C]에서 1[kHz], 1[V_{rms}]의 교류전계하에서 정전용량을 측정후 후 식 (1)에 의하여 계산하였다.

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

여기서, ϵ_r :절보기 비유전율, ϵ_0 :진공중의 유전율[F/m], C:정전용량[F], S:전극의 면적[m²], d:시편의 두께[m]

III. 결과 및 고찰

III-1. 구조적 분석

사진 1은 Nb₂O₅의 첨가량에 따른 SCTN 반도체 시편의 SEM 사진을 나타낸다. Nb₂O₅의 첨가량을 변화시킨 (SrCa)TiO₃의 환원소성 시편의 평균 입자의 크기는 Nb₂O₅의 첨가량이 증가됨에 따라 커지다가 0.6[mol%]를 넘으면 감소된다. 이것은 비화학 당량으로 첨가시킨 Nb₂O₅의 첨가량이 증가함에 따라 Nb의 이온반경이 Ti의 이온반경과 비슷하여 Ti자리에 치환되므로 첨가된 Nb₂O₅ 1mole당 2mole의 과잉 TiO₂가 생성된다⁴⁾. 따라서 생성된 입여 TiO₂상은 1350[°C] 소결시 입계 부근에 액상을 형성시켜 이 액상이 구조의 치밀화와 입자성장을 촉진시키는 것으로 사료되며, Nb₂O₅를 0.6[mol%]이상의 첨가시에는 더이상 고용되지 못하고 Nb₂O₅가 입계부근에 산화물 형태로 존재하여 입자의 성장을 억제시키는 것으로 추측할 수 있다. 또한, Nb₂O₅의 첨가량이 0.6[mol%]인 시편의 경우 다른 조성에 비하여 입계의 형태가 원형을 이루고 있으며, 이러한 것은 결정립간의 결합력을 강화시켜 기계적 강도를 크게하고, 구조적으로 발생하게되는 기공(pore)을 억제시킴으로서 전기적 특성에 영향을 미치게 될 것으로 사료된다⁵⁾.

그림 2는 Nb₂O₅의 첨가량에 따른 각 시편의 격자상수의 변화를 나타낸 것이다. 격자상수는 X선 분석결과로 부

터 얻은 면간거리(d)를 식(2)에 대입하여 계산하였다.

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} [A] \quad (2)$$

여기서, d : 면간 거리[A]
a : 격자상수 [A]
h,k,l : 면지수

이다.

Nb₂O₅의 양이 증가함에 따라 SCTN 시편의 경우 0.6[mol%]까지는 격자상수 값이 비교적 급격히 증가하고, 그 이상에서는 약간 감소를 나타내는데 그것은 Ti⁴⁺보다 원자반경이 큰 Nb⁵⁺의 첨가량이 증가함에 따라 고용되다가 0.8[mol%] 이상에서는 포화를 나타내고 있는 것으로 생각된다³⁾. SCT, SC 시편의 경우 Nb₂O₅의 첨가량에 크게 영향받지 않음을 알 수 있다.

III-2. 유전율의 온도특성

그림 3는 SCTN시편의 Ca의 치환 및 Nb₂O₅ 첨가량에 따른 유전율 및 유전손실의 온도특성을 나타낸다. 동일한 Ca 치환시에 유전상수는 0.6[mol%]Nb₂O₅에서 최대값을 보이며 다시 감소하는데 이는 Nb₂O₅의 첨가량에 따라 평균 결정립의 크기가 변화하고 가장 큰 결정립을 갖는 0.6[mol%]조성에서 다른 조성에 비하여 입계층의 수가 적어짐에 의하여 유전상수가 증가하는 것이라 설명할 수 있다^{7,8)}.

그림 4는 물분율에 따른 미세구조 관측으로 부터 평균 결정립이 가장 큰 것으로 나타난 SCT, SC 시편의 유전율 및 유전손실의 온도특성을 나타낸다. 그림 4(a)에서는 Nb₂O₅의 첨가량이 증가함에 따라 유전율은 감소하여 10000~20000정도의 유전율을 얻고 있으며, 그림 4(b)에서는 Nb₂O₅의 첨가량이 0.6[mol%]까지는 30000 정도의 유전율을 보이고 있다.

각 시편의 유전손실의 온도특성으로 부터 -50[°C] 이하에서 유전손실이 급격히 증가하고 있음을 알 수 있다. 유전손실을 나타내는 원인은 여러가지가 있으나 다결정 구조를 갖는 세라믹에 있어서는 내부변형력과 같은 결정의 불안정성, 불순물, 격자결함 및 석출물등에 민감하다. 본 연구에 사용된 시편에 있어서 저온부의 유전손실이 증가하는 원인으로서는 상전이에 따르는 결정구조의 불안정성이나 조성의 불균일성에 기인한 불순물등에 의한 것으로 생각된다. 또한 약 90[°C] 이상의 온도에서는 측정 온도가 높아짐에 따라 유전상수와 유전손실값이 커짐을 알 수 있는데 이는 열처리시 형성되는 확산층은 (Sr·Ca)TiO₃의 산화층(절연층)으로써 온도가 높아짐에 따라 이 확산층의 저항이 감소하게 되어 손실계수가 증가하며, 아울러 실효 유전층의 두께를 감소시키는 결과를 도출하므로 유전상수가 증가하게 된다고 생각된다^{6,7)}.

한편, 유전율 및 손실의 온도특성을 각 측정온도에 따라 살펴보면 크게 3영역, 즉 큐리온도(Curie temperature)에 해당하는 -100[°C] 이하, 측정온도 증가에 따라 완만히 감소하는 -100~+90[°C] 범위 그리고 온도와 함께 급격히 증가하는 +90[°C] 이상으로 구분하여 해석할 수 있음을 볼 수 있다. 따라서 각 영역에서의 유전 완화현상에 대하여 검토하여 보면 다음과 같다.

① Curie point 부근

재료 특성상 상전이점에 해당되는 곳으로 위에서 기술한바와 같이 시편제작시 첨가되는 불순물이나 주격자점의 공공 및 미치환물에 의한 영향이 지배적일 것이므로 이들 쌍극자 분극에 의한 현상으로 생각 할 수 있다.

② -100~+90[°C]

유전율 및 손실이 온도증가에 따라 서서히 감소하는 영역으로 비교적 온도에 큰 영향을 받지 않는 배향분극에 의한 완화현상으로 해석할 수 있다.

③ +90[°C] 이상

온도증가에 따라 지수함수적으로 급격히 증가하는 영역으로 이 영역에서의 완화는 온도에 민감한 계면분극에 의한 것으로 생각할 수 있다.

IV. 결론

(Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃+yNb₂O₅ (0.05≤x≤0.2, 0.004<y<0.008) 계 세라믹을 제작하여 미세구조 및 유전특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

시편의 평균입자 크기는 Nb₂O₅의 첨가량이 0.6[mol%]에서 가장 크게 나타났으며, 유전율은 Nb₂O₅의 첨가량이 증가함에 따라 크게 증가하였고 Nb₂O₅의 첨가량이 0.6[mol%]를 넘게되면 감소하였다. 또한 유전손실의 온도 특성은 치환 및 첨가량에 관계없이 0.5[%] 이내를 나타내었다. 정전용량의 변화율은 대부분의 시편에서 ±10[%] 내에 포함되는 양호한 특성을 나타내었다.

참고 문헌

[1] 뉴-케라스리리스 編集委員會 編, 半導體 세라믹스とその 應用, ニュケラス⑦, 學獻社, pp.228~231, 1990.
 [2] P.E.C. FRANKEN, M.P.A. JIENGERS et al., "Microstructure of SrTiO₃ Boundary-Layer Capacitor Material", J. Am. Ceram. Soc., Vol.64(12), pp.687~690, 1981.
 [3] Shigeki Shibagaki et al., "SrTiO₃-Bi₂O₃系 콘テナサ의 粒界의 電導特性", J. Ceram. Soc. Jpn., Vol.100(6), pp.780~83, 1992.
 [4] Nobotatsu Yamaoka, "SrTiO₃ Based Boundary-Layer Capacitors", Ceram. Bull., Vol.65(8), pp.1149~52, 1986.
 [5] Yoshitaka Nakano et al., "Investigation of interface states in (Sr,Ca) TiO₃ based Ceramics", J. Appl. Phys., Vol.70(3), pp.1539~1547, 1991.
 [6] Shigeru wake et al., "Classification and Dielectrics of the Boundary Layer Ceramic Dielectrics", Rev. Elect. Commun. Lab., Vol.19, 665~679, 1971.

[7] W. Johnson, L.E. Cross, F.A. Hummel, "Dielectric Relaxation in Strontium Titanates Containing Rare-Earth Ions", J. Appl. Phys., Vol. 41, pp.2828~2833, 1970.
 [8] A.N. Gubkin, A.M. Kashtanova, G.I. Skanavi, "Dielectric Properties of Strontium Bismuth Titanates at Low Temperature", Fiz. Tverd. Teia., Vol.34, pp.1110~1116, 1961.
 [9] Masayuki Fujimoto et al., "Microstructure of SrTiO₃ Internal Boundary Layer Capacitors During and After Processing and Resultant Electrical Properties", J. Am. Ceram. Soc., Vol.68(4), 169~173, 1985.

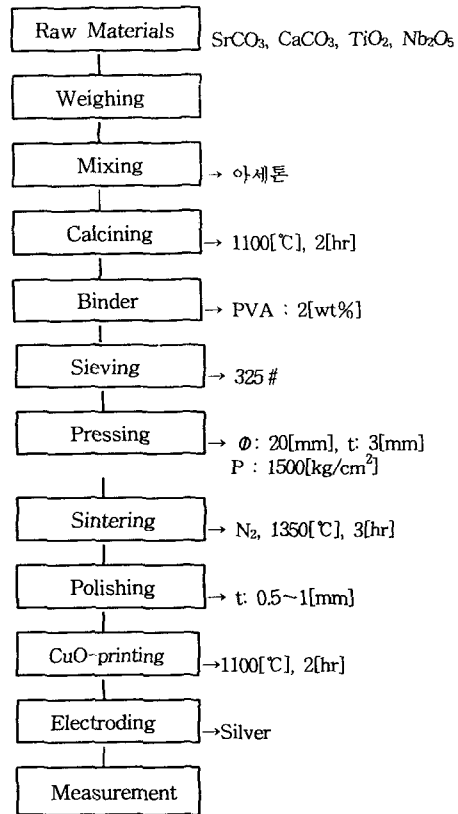


그림 1 시편의 제조과정
 Fig. 1. Manufacturing Process of specimens



(a) Ca=15[mol%], Nb₂O₅=0.4[mol%]



(b) Ca=15[mol%], Nb₂O₅=0.6[mol%]



(c) Ca=15[mol%], Nb₂O₅=0.8[mol%]

사진 1 SCTN 환원시편의 전자현미경 사진
Photo. 1. SEM Photo. of reduced SCTN specimen.

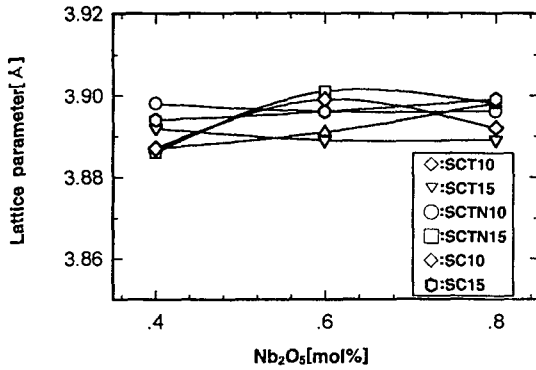


그림 2 Nb₂O₅의 첨가량에 따른 격자상수
Fig. 2. Lattice parameter with content of Nb₂O₅

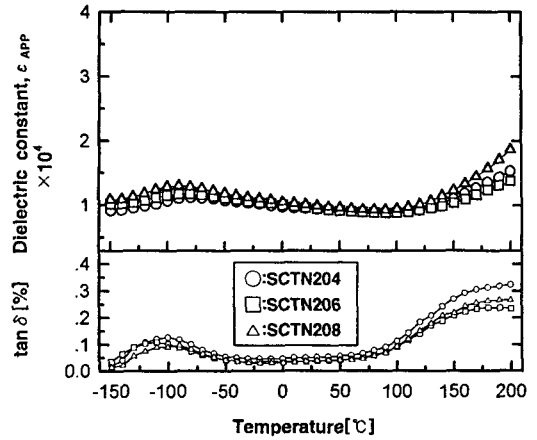
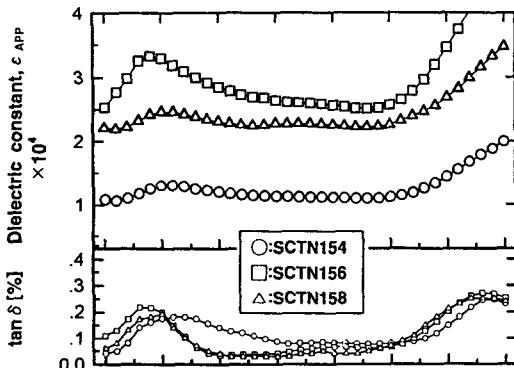


그림 3 SCTN 시편의 Ca와 Nb₂O₅의 변화량에 따른 유전상수의 온도의존성
Fig. 3. Temperature dependence of dielectric contents of Ca and Nb₂O₅ for SCTN specimens.

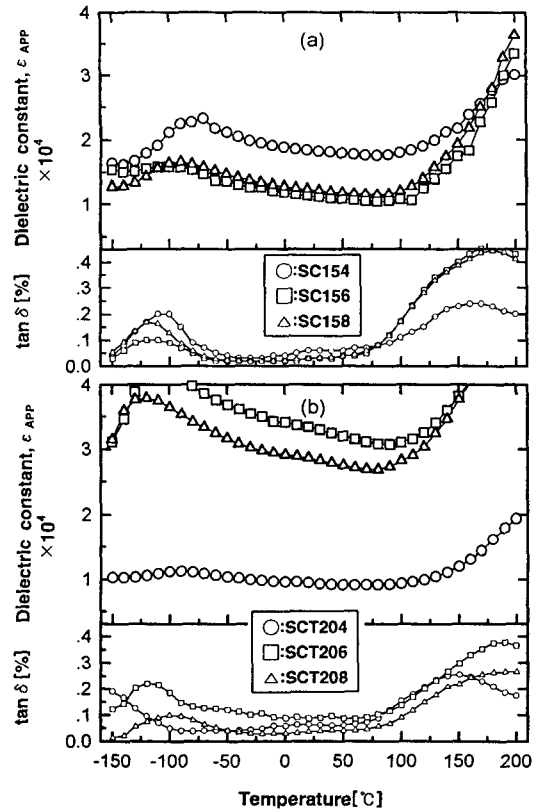


그림 4 SC15(a) 및 SCT20(b) 시편의 Nb₂O₅의 첨가량에 따른 유전상수의 온도의존성
Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constants with contents of Nb₂O₅ for SC15(a) and SCT20(b) specimens.