

## (Sr<sub>1-x</sub> · Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> 세라믹의 Ca변화량에 따른 전기적인 특성

### Electrical Properties with Ca Contents of the (Sr<sub>1-x</sub> · Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> Ceramic

김진시\* 광운대학교 공대 전기공학과

정일형\* 광운대학교 공대 전기공학과

신칠기\* 광운대학교 공대 전기공학과

김충혁\* 광운대학교 공대 전기공학과

최운식\*\* 대불대학교 공대 전기공학과

이준웅\* 광운대학교 공대 전기공학과

Jin-Sa Kim Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon University

Ii-Hyung Jung Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon University

Chul-Ki Shin Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon University

Chung-Hyeok Kim Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon University

Woon-Sik Choi Dept. of Electrical Eng., Daebul University

Joon-Ung Lee Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon University

#### Abstract

The (Sr<sub>1-x</sub> · Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> ( $0.05 \leq x \leq 0.2$ ) ceramics were fabricated to form semiconducting ceramics by sintering at about 1350[°C] in a reducing atmosphere(N<sub>2</sub>gas). After being fired in a reducing atmosphere, metal oxides, CuO, was painted on the both surface of the specimens to diffuse to the grain boundary. They were annealed at 1100[°C] for 2 hours and cooled to room temperature. The grain boundary was composed of the continuous insulating layers. The capacitance changes slowly and almost linearly in the temperature region of -30~+85[°C]. The capacitance characteristics appears a stable value within  $\pm 10\%$ . The conduction mechanism of the specimens observed in the temperature range of 25~125[°C], and is divided into three regions having different mechanism as the current increased: the region I below 230[V/cm] shows the ohmic conduction. The region II can be explained by the Poole-Frenkel emission theory, and the region III is dominated by the tunneling effect.

#### I. 서 론

최근에는 반도체 산업의 급속한 발전에 따라 전기·전자회로의 부품소자로 사용되는 세라믹 캐페시터의 수요가 크게 증가하고 있으며, 이들 캐페시터는 소형화, 박막화, 고성능화 및 고신뢰화의 방향으로 연구개발이 꾸준히 진행되어 왔다. 초기에는 강유전성의 BaTiO<sub>3</sub>계 캐페시터가 주류를 이루었으나, 이런 강유전성 물질은 유전율은 높지만 전압인가에 따른 용량변화가 심하고 유전손실 및 온도계수가 크다는 단점이 있다

강유전성의 이와 같은 단점을 개선하기 위하여 지속적인 연구가 수행되었으며, 그 결과 최근에는 큰 정전용량을 가지면서도 유전손실이 작고 온도특성이 양호한 상유전성 특성의 SrTiO<sub>3</sub>계 BL 캐페시터의 개발이 활발히 진행되고 있다.<sup>1)</sup> 오늘날 전자 세라믹스의 연구방향은 세라믹스의 미세구조를 보다 적극적으로 이용하여 우수한 소자를 개발해야 할 것으로 생각되며, 특히 SrTiO<sub>3</sub>계 입계절연형 반도체 세라믹 캐페시터에

서의 높은 고유전율의 발생 메카니즘등 아직 불명확한 부분이 많으므로 이에 대한 연구가 절실히 요구된다 할 수 있다.

따라서 본 연구는 전자기기의 소형화, 고성능화에서 요구되는 높은 신뢰성을 충족시키기 위하여 유전율은 조금 낮으나 온도특성면에서 우수한 특성을 나타내는  $(Sr_{1-x}Ca_x)TiO_3$ 계 세라믹스를 제작하여 유전특성 및 V-I 특성등 전기적인 특성을 고찰하였다.

## II. 실험

### 1. 시편 제작

사용된 시료는  $SrCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $TiO_2$ 와  $Nb_2O_5$ 를 사용하였으며, 각 시료는 기본 조성식  $(Sr_{1-x}Ca_x)TiO_3$  ( $0.05 \leq x \leq 0.2$ )에 따라 전자천칭을 사용하여 침량하였으며, 아세톤을 분산매로 하여 알루미나 유발에서 혼합·분쇄한 후  $1100[^\circ C]$ 에서 2시간동안 하소(calcining)하였다. 하소된 혼합물을 알루미나 유발에서 재분쇄한후 유기 바인더(P.V.A.: polyvinyl alcohol)를 2[wt%]를 혼합하여 원통형 금형( $\phi:20[mm]$ )에 약 3[g]씩 넣고  $1500[kg/cm^2]$ 의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은  $1350[^\circ C]$ 에서 3시간 동안 질소( $N_2$ )분위기에서 소결하므로서 반도체 세라믹을 제작하였다. 소결로 부터 얻은 반도체 시편은 표면에  $CuO$ 를 도포하여  $1100[^\circ C]$ 에서 2시간 동안 열처리함으로서 입계를 절연화시켰다. 열처리된 시편의 양면에 은전극을 증착하여 전극으로 사용하였다. 이와같이 제작된 각 시편에 대하여 전기적인 특성을 측정하였다. 그림 1은  $(Sr_{1-x}Ca_x)TiO_3$  시편의 제작공정을 나타낸 것이다. 표 1에 측정에 사용된 시편의 번호를 나타낸다.

### 2. 측정

소결된 반도체 시편의 비저항은 시편의 양면에 인듐(In) 전극을 증착한 후 Electrometer를 사용하여 dc 2단자법으로 측정하였다.  $CuO$ 를 도포하여 열처리한 시편의 비저항은 은(silver paste)전극을 증착하여 High Resistance Meter(HP 4329A)로 50[V] 인가후 측정하였다.

열처리 시편의 비유전율(Relative Dielectric Constant:  $\epsilon_{APP}$ )은 LCR Meter(HP 4194A)를 이용하여 온도범위  $-150\sim210[^\circ C]$ 에서  $1[kHz]$ ,  $1[V_{rms}]$ 의 교류전계하에서 정전용량을 측정한 후 식 (1)에 의하여 계산하였다.

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

여기서,  $\epsilon_r$ : 결보기 비유전율

$\epsilon_0$ : 진공중의 유전율[F/m], C: 정전용량[F]

S: 전극의 면적[m<sup>2</sup>], d: 시편의 두께[m]

또한, 정전용량의 주파수 특성은  $1000[Hz]\sim100[KHz]$ 의 주파수 범위에서 측정하였다. 열처리하여 제작된 각 시편의 전압-전류특성을 측정하였고, 이때 측정온도는  $25\sim125[^\circ C]$ 이었으며, 각 온도에서 전압 인가후 6분 경과후의 값을 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 소결밀도 및 비저항

그림 2는 Ca의 치환량에 따른 1차 소결시편의 상대밀도를 나타낸 것이다. 이론밀도는 XRD분석 결과로부터 얻어진 격자정수와 본 연구에 사용된 조성식으로부터 계산되었다. Ca의 치환량이 10[mol%] 이상인 시편에 있어서 이론밀도의 95[%] 이상에 상당하는 것으로 양호한 결과를 나타내고 있다. 그림으로부터 Ca의 치환량이 증가함에 따라 밀도가 증가하며, 20[mol%] 치환시 약간의 감소를 나타내는데 이는 평균 결정립의 크기가 감소하는 20[mol%] Ca치환시 소결밀도도 약간의 감소를 나타내고 있다.

그림 3은 Ca의 치환량에 따른 환원 및 2차 열처리 시편의 비저항을 나타낸 것이다. 반도체 시편의 비저항은  $<10^9[\Omega cm]$ , 2차 열처리한 시편의 비저항값은  $10^9\sim10^{11}[\Omega cm]$ 의 값을 나타내었다. 본 연구에서  $N_2$ 만의 분위기 중에서 소성한 결과 반도체 세라믹의 비저항은  $10^1\sim10^2[\Omega cm]$  정도의 비저항을 얻었으며, 이것은  $N_2$ 만의 분위기에서는  $H_2/N_2$  분위기보다 환원성이 약하다는 것을 의미한다.

### 2. 유전특성

#### (1) 유전율의 온도특성

그림 4에 Ca의 치환량에 따른 2차 소결 후  $(Sr\cdot Ca)TiO_3$  세라믹의 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. 이러한 현상은 2차 열처리시 시편의 표면으로부터 열화산된 Cu 유리상(glass phase)과 입계에 존재하는  $TiO_2$  상과의 반응이 활발히 진행되어 입자 주위에 균일한 액상막이 형성되면서 제 2상에 의한 정전용량의 기여가 증가되어 유전상수가 커지게 되며, Ca의 치환량이 15[mol%]를 넘으면  $(Sr\cdot Ca)TiO_3$  산화층의 확산이 급격히 진행되어 유전층의 두께가 증가하면서 유전상수가

감소하게 되는 것으로 생각된다. 온도에 따른 정정 용량의 변화를 그림 5에 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 본 연구에 사용된 시편의 정전용량의 온도계수는  $-25^{\circ}\text{C} \sim 85^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서  $<\pm 10\%[{\text{ }}]$ 의 값으로 대단히 양호한 값을 보이고 있다. 이것은 제 2상층(양의 온도계수를 갖는 Cu의 액상)과 확산층( $(\text{Sr} \cdot \text{Ca})\text{TiO}_3$  확산층)의 보상효과에 의해서 본 연구에 사용된 시편들이 보다 안정한 온도특성을 나타내게 되는 것으로 생각된다.

### (2) 유전율의 주파수 특성

본 연구에 사용된 유전체가 relaxor 즉, 유전율의 피이크가 주파수 증가에 따라 고온쪽으로 이동하는 것인지를 알아보기 위하여 1, 10, 20, 100[kHz]의 주파수에서 유전율의 온도특성을 측정한 것을 그림 6에 나타내었다. 그림으로 부터 광범위한 상 전이점을 갖는 시편은 relaxor임을 확인할 수 있었으며, 이러한 완화 현상은 Johnson등이 제시한 바와 같이  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 등의 A-site 공공들의 구조적인 결합이  $\text{Nb}^{5+}$ 이온들로 치환된 결과라고 해석할 수 있다.

### 3. 전압-전류 특성

일반적으로 반도체화한 입자가 접촉된 입계에는 이러한 트랩이나 불순물 준위에 의한 에너지 장벽이 형성되고 이들이 전도기구에 기여하고 있는 것으로 생각된다. 본 실험에서는 유전특성의 결과로부터 양호한 것으로 판단되는 SCTN156 시편에 대한 전압-전류특성을 그림 7에 나타낸다. 전압-전류특성은 측정온도가 상승함에 따라 누설전류도 증가하고, 약 230[V/cm] 이하의 전계에서의 전류는 인가전계에 거의 비례하여 증가하며, 그 이상의 전계에서의 전류는 비직선적으로 증가하여 파괴에 이르고 있음을 나타내고 있다. 각 영역의 전도기구를 해석하기 위해서는 공핍층에 인가되는 내부전계  $E_{int}$ 로 환산하여야 하며, 전압-전류특성에 의하여 3 영역으로 구분할 수 있었다.

### (1) 제 I 영역

이 영역에서의 전류는 인가전계에 따라 거의 직선적으로 증가하며, 저전계( $eEa < kT$ )일 때는  $J \propto E$  이므로 이영역의 전류밀도는 전계에 비례하는 오음의 법칙으로 설명할수 있다. 또한 측정온도의 증가에 따라 전류도 크게 증가하고 있는 것으로부터 전계보다는 온도에 크게 영향받고, 있음을 알 수 있다. 이온이 생기는 기원으로는 시료 제작시 첨가되는 각종 불순물이나 부분치환에 의해서 생긴  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  이온등의 격자결합인 것으로 생각된다.

### (2) 제 II 영역

이 영역에서의 전압-전류 특성은 인가전계가 증가함에 따라 전류는 비직선적인 변화를 보이며 증가함을 알 수 있다. 이 영역에서의 전도특성은 온도에 의한 이온 및 불순물들의 활성화에 의한 기여보다는 공핍층에 포획되어 있던 전자들이나 이온들이 인가전계의 상승에 따라 활성화되면서 이들이 전도에 크게 기여하고 있는 것으로 생각된다. 본 실험의 결과로부터 얻은 전압-전류 특성의 제II 영역에서의  $\ln J - 1/T$ 을 도시하면 그림 8와 같이 되며, 그림으로 부터 Poole-Frenkel 조건을 만족하고 있으므로 Poole-Frenkel 방출이론을 적용할 수 있음을 알 수 있다.

### (3) 제 III 영역

이 영역은 인가전계의 증가에 따라 전류가 급증하여 파괴에 이르고 있음을 볼 수 있다. 이 영역에서의 전도는 쇼트키효과를 거쳐 온도에 거의 영향을 받지않는 양자역학적인 터널전도에 이르러 곧 파괴에 이르는 것으로 사료된다. 즉 이영역에서의 파괴에 이르는 현상은 인가전계의 증가에 따라 가전자대에 있던 전자들이 터널효과에 의해서 전도대로 이동하게 되고 결국 전도대의 전자수를 급증시켜 종국에는 파괴에 이르는 것이라 설명할 수 있다.

## IV. 결 론

$(\text{Sr}_{1-x} \cdot \text{Ca}_x)\text{TiO}_3 + 0.006\text{Nb}_2\text{O}_5 (0.05 \leq x \leq 0.2)$ 계 입계층 세라믹을 제작하여 Ca 변화량에 따른 전기적인 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결밀도 및 2차 열처리 시편의 비저항은 Ca의 치환량이 증가함에 따라  $15[\text{mol}\%]$ 까지는 증가하였으나 그이상은 치환시 감소하였다.
2. 정전용량의 변화율은 사용온도( $-30^{\circ}\text{C} \sim 85^{\circ}\text{C}$ )에서  $\pm 10\%[{\text{ }}]$ 이하로 양호한 값을 나타내었다.
3. 시편은 온도의 함수로서 주파수 증가에 따라 유전완화 현상을 나타냈다.
4. 전압-전류특성 곡선을 세 영역으로 구분하여 고찰한 결과, 제 1영역에서의 전도특성은 오음의 법칙을 따랐으며, 제 2영역은 전자들이 인가전계의 상승에 따라 활성화되면서 이들이 전도에 크게 기여하고 있는 것으로부터 폴-프렌켈 방출이론으로 해석하였으며, 제 3영역은 온도에 영향을 거의 받지않고 기울기가 직선적인 관계가 성립하는 것으로부터 터널이론으로 해석할 수 있었다.

### 참 고 문 헌

- 1] C. Walters & R. C. Grace, "Formation of Point Defects in Strontium Titanate", J. Phys. Chem. Solids, Vol.28, p.239, 1967.
- 2] Kazuo Eda, "Capacitance vs. Voltage Characteristics of ZnO Varistors", J. Appl. Phys., Vol.50(6), pp.4475~4476, 1979.
- 3] O. N. Tufte and P. W. Chapman, "Electron Mobility in Semiconducting Strontium Titanate", Physical Review, Vol.155(3), pp.796~802, 1967.
- 4] Fan Chu et al., "Temperature Dependence of ultra-Low-Frequency Dielectric Relaxation of Barium Titanate Ceramic", J Am. Ceram. Soc., Vol.75(11), pp.2939~44, 1992.
- 5] R. Waser, T. Baiatu and K. H. Hardtl, "Degradation of Dielectric Ceramics", Materials Sci. and Eng., Vol.A109, pp.171~182, 1989.

표 1. 시편의 번호

Table 1. Number of specimens.

A : B	1 : 1 (SCTN)
Sr : Ca	
0.95 : 0.05	SCTN05
0.90 : 0.10	SCTN10
0.85 : 0.15	SCTN15
0.80 : 0.20	SCTN20

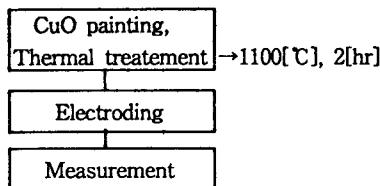
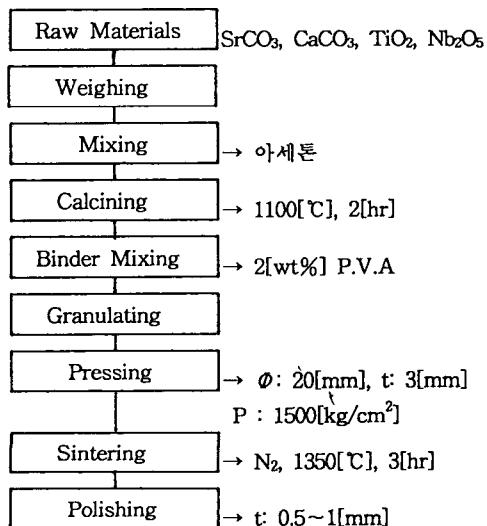


그림 1. ( $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  시편의 제작공정

Fig. 1. Processing diagram of the ( $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  specimens.

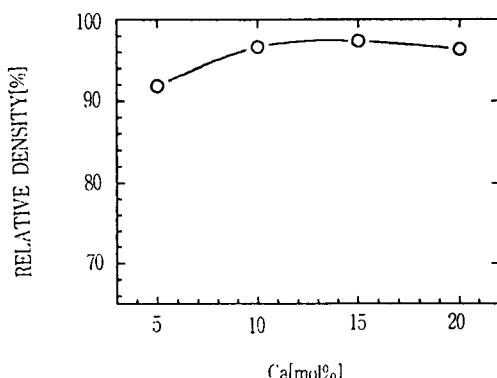


그림 2. Ca 치환량에 따른 상대밀도

Fig. 2. Relative density with displace content of Ca

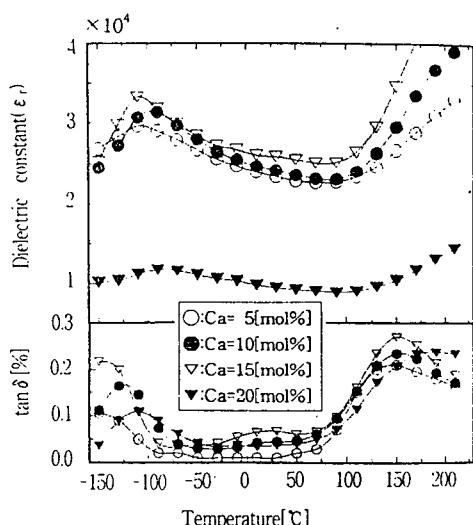


그림 4. Ca의 변화량에 따른 유전상수 및 유전손실의 온도의존성

Fig. 4. Temperature Dependence of Dielectric Constants and Dielectric Loss with contents of Ca

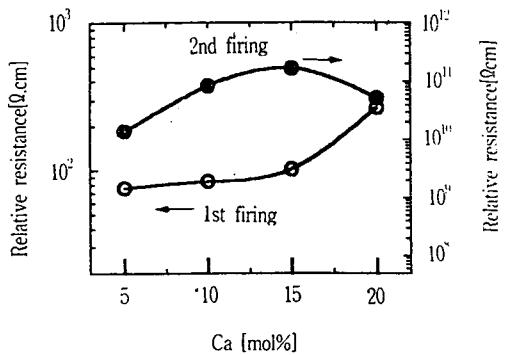


그림 3. Ca의 치환량에 따른 환원 및 2차 열처리 시편의 비저항

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

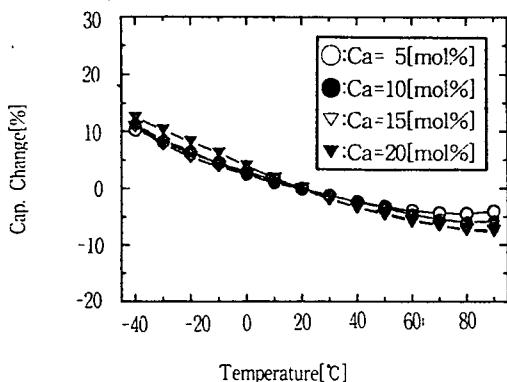


그림 5. 온도변화에 따른 정전용량의 변화

Fig. 5. Capacitance Change with Temperature

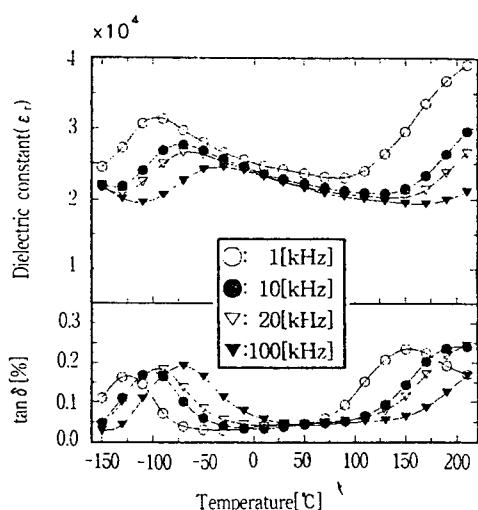


그림 6. 시편의 온도의 함수로서 유전상수의 주파수 의존성

Fig. 6. Frequency dependence of dielectric constant as a function of temperature for specimen.

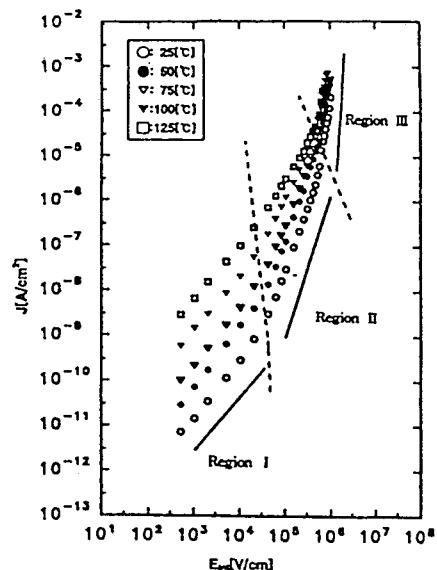


그림 7. SCTN156 시편의  $InJ$ 와  $E_{int}$ 의 관계

Fig. 7. The relation between  $InJ$  and  $E_{int}$  of the SCTN156 specimens.

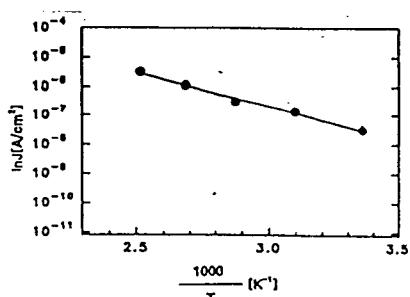


그림 8. 제 II 영역에서의  $InJ-1/T$  특성

Fig. 8.  $InJ-1/T$  characteristics in the II region.