

SrTiO₃ 변화량에 따른 (x)BaTiO₃-(1-x)SrTiO₃ 세라믹스의 구조적, 전기적 특성

Structural and Electrical Properties of (x)BaTiO₃-(1-x)SrTiO₃ Ceramics with Contents SrTiO₃

장동환* 전남대학교 전기공학과
 김충배 전남대학교 전기공학과
 홍경진 전남대학교 전기공학과
 이우기 전남대학교 전기공학과
 정우성 전남대학교 전기공학과
 김태성 전남대학교 전기공학과

Abstract

A BaTiO₃ was annexed to SrTiO₃, (x)BaTiO₃-(1-x)SrTiO₃ (0.7≤X≤1) ceramics with stable dielectric and electrical properties in high voltage were manufactured.

Structural, dielectric and electrical properties were surveyed with the contents of SrTiO₃.

The open porosity and sintering density were excellent in 0.9BaTiO₃-0.1SrTiO₃, the grain size of 0.9BaTiO₃-0.1SrTiO₃ was maximum at 12.40[μ m]. Increasing SrTiO₃ mol ratio, the curie temperature was shifted low temperature and the supreme permittivity was increased.

In line with increasing of supplied voltage, permittivity was decreased slightly.

1. 서론

반도체 및 통신 산업의 급속한 발전에 따라 전기·전자회로의 부품소재로 사용되는 세라믹 캐패시터의 수요가 크게 증가하고 있고, 소형화, 박막화, 고성능화 및 고신뢰화 등의 방향으로 연구가 진행되고 있다. 세라믹 캐패시터 사용초기에는 유전상수가 큰 BaTiO₃계 캐패시터가 주류를 이루었으나 BaTiO₃에 직류 바이어스를 인가할 때 캐패시터의 정전용량이 현저히 감소하고 유전손실이 증가하는 단점이 있었고,¹⁾ 큐리온도가 120[°C] 정도로 높기 때문에 상온에서 사용하면 낮은 유전율로 인하여 많은 문제점이 발생하였다. 그러므로 큐리온도를 상온 부근으로 내리는 쉬프트물질을 개발하여 유전율을 높이는 연구가 필요하게 되었다. 지금까지는 Ba와 Sr을 치환시켜서 미세 구조 변화에 따른 전기적 특성의 향상

에 관한 연구는 진행^{2,3)}되고 있지만 BaTiO₃와 SrTiO₃를 각각 소결하여 2차 소성에 따른 전기적 특성의 연구는 미진한 상태이다.

본 연구에서는 BaTiO₃에 SrTiO₃를 고용하여 고전압에서 전기적 특성이 안정되는 세라믹 캐패시터를 제작하고, 고용 물질인 SrTiO₃ 조성 조건에 따른 미세구조와 전기적 특성을 고찰하였다.

2. 실험 및 방법

2.1 시편제작

본 실험에서 사용한 기본 시료는 BaCO₃, SrCO₃, TiO₂이다. 캐패시터는 조성식 (x)BaTiO₃-(1-x)SrTiO₃에 의하여 몰 비 0.7≤x≤1에 따라 변화시켜가면서 제조하였다. 그림 1은 시편의 제조과정을 나타내었다. BaTiO₃(BT)와 SrTiO₃(ST)의 몰 비에 따른 시편의 분류는 표 1과 같다.

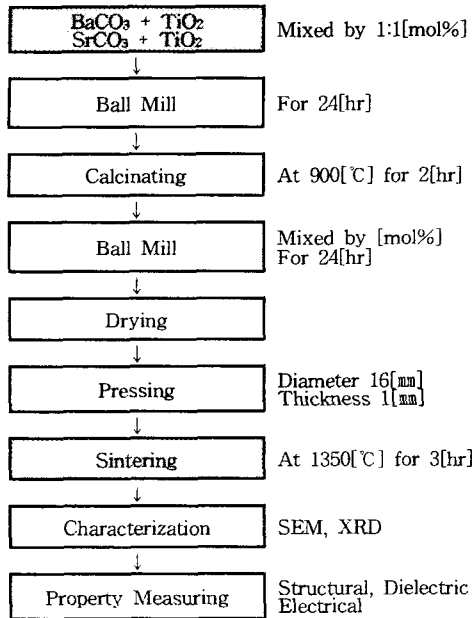


Fig. 1. The Experimental procedure.

Table 1. The specimen number & composition

Specimen	Composition[mol%]	
	BaTiO ₃ (BT)	SrTiO ₃ (ST)
BST0	100	0
BST10	90	10
BST20	80	20
BST30	70	30

2.2 측정

구조적, 전기적 특성 측정을 위하여 표 1의 조성비에 따른 4종류의 자기 커패시터를 만들었다. 시편의 조성 및 소결온도에 따른 시편의 소결성을 조사하기 위하여 기공률과 소결밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 측정하였다.

시편의 결정립의 성장 과정과 미세구조를 관찰하기 위하여 소결된 시편을 에칭을 한 후 SEM(JSM-5400, JEOL, Japan)으로 관찰하였다.

그리고, 시편의 입자크기는 선형교차기법 (Linear Intercept Technique)⁴⁾을 이용하여 식 (1)과 같이 계산하였다.

$$D = 1.56 \times \frac{C}{M \times N} \text{ [mm]} \quad (1)$$

식 (1)에서 D, C, M, N은 각각 평균 입자크기 [mm], 계산된 선의 길이[mm], 광학 현미경의 배율, 선에 의해 관통된 입자수이다.

ST의 물 비 변화에 따른 시료의 결정상을 알아보기 위하여 XRD분석(D/MAX1200, RIGAKU, Japan)을 하였다.

소결된 시편의 전기적 특성을 고찰하기 위하여 정전용량, $\tan \delta$ 는 LCR미터(PM6306, Fluke, Netherlands)로 측정하여 주파수와 온도함수로 식 (2)와 같이 유전율을 계산하였다.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} \text{ [pF]} \quad (2)$$

식 (2)에서 C, ϵ_0 , ϵ_r , S, d는 각각 정전용량 [pF], 8.854×10^{-12} [pF/m], 비유전율, 전극의 면적 [mm²], 시편의 두께[mm]이다.

측정온도 범위는 25~160[°C]까지 측정하였다.

전압인가에 따른 유전율의 변화를 관측하기 위한 C-V특성은 직류전압을 0~40[V]까지 인가하면서 유전율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성

그림 2는 ST 몰 비에 따른 개기공률과 소결밀도이다. 시료는 결정립이 성장하면서 내부에 포함하고 있던 기공을 외부로 방출하지 못한 채 고용체를 형성하는 경우 소결밀도는 낮아진다. BST10은 개기공률이 가장 낮았고, 소결밀도는 가장 높은 우수한 구조적 특성을 보였다.

이는 SEM 결과와 일치하였다.

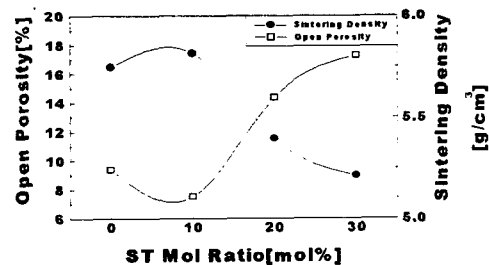


Fig. 2. The open porosity and sintering density with ST mol ratio.

그림 3은 ST 첨가량에 따른 전자현미경 사진이다. 입자의 성장률은 ST를 10[mol%] 첨가시킨 (b) BST10까지는 증가하다가 ST가 20[mol%] 이상인 (c) BST20부터는 성장률이 둔화하면서 입자크기가 작아지고 기공도 많이 발생하였다.

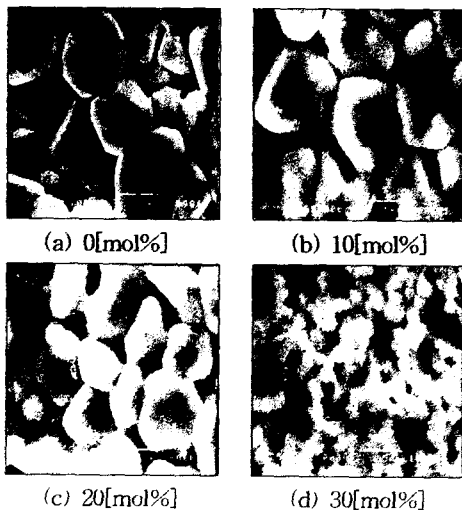


Fig. 3. The SEM photograph with ST mol ratio.

그림 4는 SEM 사진상에서 선형교차기법을 이용하여 측정한 입자의 크기이다. 입자의 크기는 각각 7.66, 12.40, 6.30 그리고 2.23[μm]이었다. ST를 10[mol%] 첨가한 BST10에서 입자크기가 12.40[μm]로 가장 컸다.

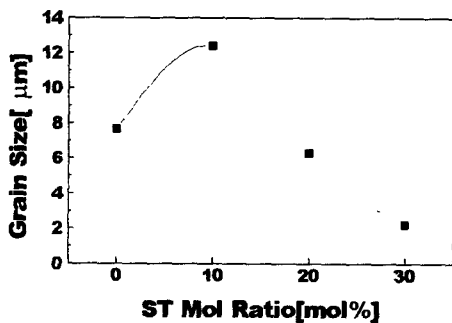


Fig. 4. The grain size with ST mol ratio.

그림 5는 ST 첨가량에 따른 X선 회절패턴이

다. ST 몰 비의 증가에 따라 45, 51, 56 그리고 66[$^{\circ}$]의 피크들이 옆 피크와 단일화되는 경향을 보였다. 그리고, ST의 몰 비에 따라서 pyrochlore 상들이 점차 감소하였다.⁵⁾

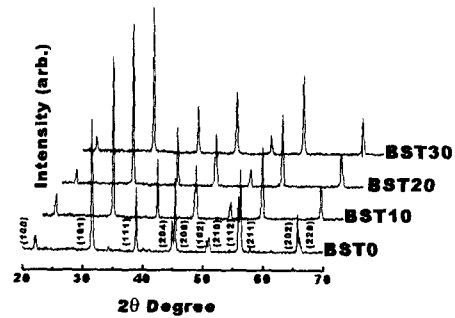


Fig. 5. The XRD pattern with ST mol ratio.

3.2 유전적 특성

그림 6은 주파수 1[kHz]에서 온도변화에 대한 유전율을 특성이다. 슈프터 물질인 ST의 첨가량이 증가할수록 큐리 온도가 상온 부근으로 이동하고 있다. 최대 유전상수 값은 ST 첨가량에 따라 대체로 증가하고 있는데 이것은 X선 회절 패턴에서도 보았듯이 ST가 첨가됨에 따라 유전특성을 저하시키는 pyrochlore상이 제거되었기 때문이다. ST 첨가량이 20[mol%] 이상일 경우에는 큐리온도가 실온부근이 되므로 양호한 유전특성을 얻기 위해서는 ST의 첨가량이 20[mol%] 이하이어야 한다. 본 실험에서는 ST의 첨가량이 10[mol%]인 BST10이 상온~80[$^{\circ}\text{C}$] 부근의 유전율 특성이 가장 좋았다.

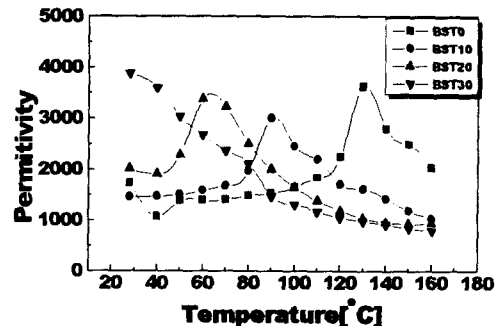


Fig. 6. The properties of temperature vs. permittivity with ST mol ratio.

3.3 전기적 특성

그림 7은 ST 첨가량에 따른 전압과 유전율 특성이다. 전압의 증가에 따른 유전율 감소율이 4[%]정도 되는데 이것은 입계에 연속적으로 분포된 절연층이 존재하기 때문이다. 또한 제 2상의 입계층에는 전자포획중심(electron trap center)으로 작용하는 불순물이나 격자결함이 존재할 것으로 생각되므로 그림 8과 같은 밴드모델을 생각할 수 있다.⁶⁾

그림 8에서 2상의 입계층, (Ba Sr)TiO₃ 절연층, 공핍층의 정전용량을 각각 C_b, C_i, C_d라 하면 입계당 정전용량은

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_b} + \frac{2}{C_i} + \frac{2}{C_d} \quad (3)$$

로 표시된다.⁷⁾ 식 (3)에서 전체 정전용량은 작은 정전용량을 갖는 층들에 의해 구성되고, C-V 특성으로부터 공핍층의 정전용량은 전체 정전용량에 크게 기여하지 못하고 있는데 이것은 공핍층의 두께가 입계의 두 절연층에 비해 매우 얇기 때문이다.

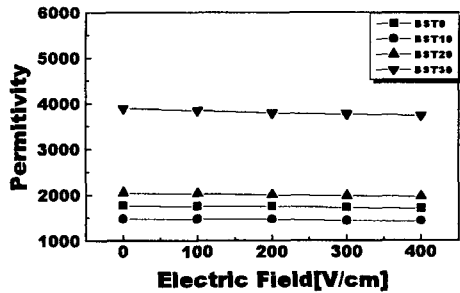


Fig. 7. The properties of voltage vs. permittivity with ST mol ratio.

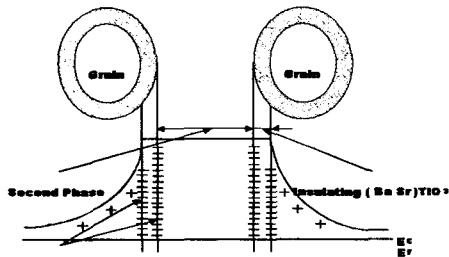


Fig. 8. The band model of (Ba Sr)TiO₃.

4. 결론

(x)BaTiO₃-(1-x)SrTiO₃를 몰 비(0.7≤x≤1)에 따라 제조한 후 구조적, 유전적, 전기적 특성을 측정된 결과 다음과 같았다.

1. 세라믹 유전체의 기공률, 소결밀도 특성은 SrTiO₃가 10[mol%]인 0.9BaTiO₃-0.1SrTiO₃ (BST10)에서 가장 우수하였고 입자크기도 0.9BaTiO₃-0.1SrTiO₃에서 12.40[μm]로 가장 컸다.
2. 최대 유전상수는 ST 몰 비의 증가에 따라 커졌고, 큐리온도도 상온쪽으로 이동하였다. ST 몰 비가 10[mol%] 9BaTiO₃-1SrTiO₃가 25~80[°C] 범위에서 안정된 유전특성을 가졌다.
3. C-V 특성 분석결과 SrTiO₃ 산화층과 제 2상 사이에 공핍층이 존재하고 있으나 전체적인 정전용량에는 크게 기여하지 못했고, 인가전압에 따른 용량의 변화율은 각각 3.4, 3.04, 3.92, 3.98[%]로 전압변화에 대한 안정한 용량 특성을 가졌다.

참고문헌

1. 坂部行雄, "콘덴사용세라믹스", 電子材料, 11, pp.42~47, pp.115, 1982.
2. 山本博孝, 藤原 忍, "세라믹스", 20, pp. 488~495, 1985.
3. 山本博孝, "세라믹스", 18, pp.268~269, 1983.
4. K. Eda, "Conduction Mechanism of Non-ohmic Zinc Oxide Ceramic", J. Appl. Phys., Vol. 49, pp.2964~2972, 1978.
5. E. Ouchi, J. Am. Ceram. soc., 51, pp.169~176, 1968.
6. H. Nemoto and I. Oda, "Direct Examination of Electrical Properties of Single Grain Boundaries in BaTiO₃ PTC Ceramics", Advances in Ceramics, Vol. 63, No. 7~8, pp.398~401, 1980.
7. L. C. Walter & R. C. Grace, "Formation of Point Defects in Strontium Titanate", J. Phys., Chem., Solids, Vol. 28, pp.239, 1967.