

열확산 시간에 따른 (Sr·Ca)TiO₃계 세라믹의 미세구조 및 유전특성

강재훈*, 김충혁**, 송민중***, 최운식*

*대불대학교 전기공학과, **광운대학교 전기공학과, ***광주 보건대 의료정보공학과

Microstructure and Dielectric Properties of (Sr·Ca)TiO₃-based Ceramics on the thermal diffusing time

Jae-Hun Kang*, Chung-hyeok Kim**, Min-Jong Song***, Woon-Shik Choi*

*Daebul Univ., **Kwangwoon Univ., ***Kwanju Health College

Abstract - In this paper, the microstructure and the dielectric properties of the Sr_{1-x}Ca_xTiO₃ (0≤x≤0.2)-based grain boundary layer ceramics were investigated.

The 2nd phase formed by thermal diffusing from the surface lead to a very high apparent dielectric constant, ε_r>50000, and tanδ<0.05, ΔC(±10%.

1. 서 론

최근 전자·통신기기에서 가전제품에 이르기까지 각종 전기·전자기기가 소형·고성능화 되어가고 있으며, 아울러 전자기기에서는 다기능화가 진행되고 있다. 따라서 사용되는 전자부품에도 소형화 및 고 신뢰성은 물론 전자기기의 다양한 기능을 충족시키기 위한 성능이 동시에 요구되고 있다.

이러한 요구에 부응하는 전자부품의 하나로서 입계절연형 반도체 세라믹 캐패시터를 들 수 있으며, 이것은 단위면적당의 정전용량이 크기 때문에 소형·경량화는 물론 유전손실, 온도계수 등의 특성이 우수하여 고기능성 전자부품으로서 각광받고 있다.

이러한, 입계 절연형 반도체 세라믹 캐패시터는 1961년 영국의 R.M.Glaister에 의해서 처음 제조되었으며, 방법은 BaTiO₃ 세라믹을 산소공핍에 의하여 반도체화한 후 결정입계에 선택적으로 산소를 다시 확산시킴으로서 입계에 절연층을 형성시킨 것이다. 이후 1963년 일본의 Waku에 의해 상유전 특성을 갖는 SrTiO₃계 BL Capacitor가 개발되었으며, 다양한 첨가물이 혼합된 SrTiO₃계에 대한 지속적인 연구 결과 비유전율이 100,000 이상까지 향상되었다. 최근에는 전자부품의 다기능성화의 일환으로 고용량성과 바리스타 특성을 갖는 (Sr·Ca)TiO₃계 BL Capacitor가 개발되어 전기적 특성을 향상시키기 위한 연구가 지속되고 있다.

본 연구는 복합기능성 소자로서 고용량성 바리스타를 개발할 목적으로 먼저, (Sr·Ca)TiO₃계 입계 절연형 세라믹 캐패시터를 제작한 후 미세구조의 변화가 유전특성에 미치는 영향과 표면으로부터 금속산화물의 열확산 시간에 따른 유전특성 등에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

출발원료는 순도 99.9% 이상의 SrCO₃, CaCO₃, TiO₂, Nb₂O₅와 액상 소결재로 미량의 SiO₂를 사용하였다. 각 원료를 조성식에 따라 10⁻⁴g까지 칭량한 후 아세톤을 분산매로 하여 알루미나 유발에서 충분히 혼합·분쇄하였으며, 혼합물은 1150℃에서 시간 동안 하소하였다. 하소시킨 분말은 2.5wt%의 유기결합제와 혼합한 후 80메쉬의 체를 통과시켜 조립화하였으며, Ø20mm의 금형을 사용하여 1500kg/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형

한 시료는 반도체 세라믹스를 얻기 위하여 1420~1520℃(N₂ 분위기)에서 4시간동안 소결하였다. 소결한 시편은 양면을 균일하게 연마하여 일부는 반도체 세라믹스의 저항률을 측정하기 위하여 시편의 양면에 In-Ga합금을 부착하였으며, 일부는 BL구조를 얻기 위하여 금속산화물(CuO)을 1150℃(30min, 1, 2, 3hr)에서 열확산하였다. 열확산 시킨 시편의 양면의 양면을 연마한 후 전기적 측정을 위하여 은전극을 650℃에서 20분간 소결 부착하였다.

소결온도 및 x의 변화에 따른 시편의 미세구조 변화는 광학 현미경과 SEM을 이용하여 관찰하였으며, 시편의 구성성분과 양을 알기 위하여 EDX 분석을 하였다. 반도체 세라믹스의 평균 결정립 크기는 intercept법에 의하여 측정되었다. 또한, 소결온도 및 조성 변화에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 고찰하기 위하여 2θ=20~80°에서 X-ray 회절분석을 하였다.

열처리 시편의 정전용량과 손실계수는 HP 4194A를 사용하여 1kHz에서 측정되었으며, 측정된 정전용량을 이용하여 각 시편의 비유전율을 계산하였다. 조성 및 소결온도의 변화에 따른 반도체 시편의 비저항 및 열처리 시편의 비저항은 고저항 미터(K6517)를 사용하여 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1과 2는 소결온도와 x의 변화에 따른 SEM 사진을 나타낸 것이다. 그림 1에서 소결온도가 증가함에 따라 결정립이 성장하고 있으며, 치밀해지고 있음을 알 수 있다. 그림 2에서 x=0.15까지는 평균 결정립의 크기는 감소하나 그 이상 첨가시 결정립이 성장하며 불규칙한 분포를 나타내고 있다.

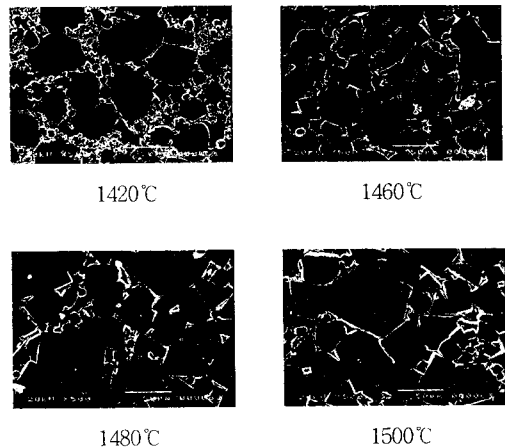


그림 1 소결온도에 따른 SEM 사진(x=0.1)

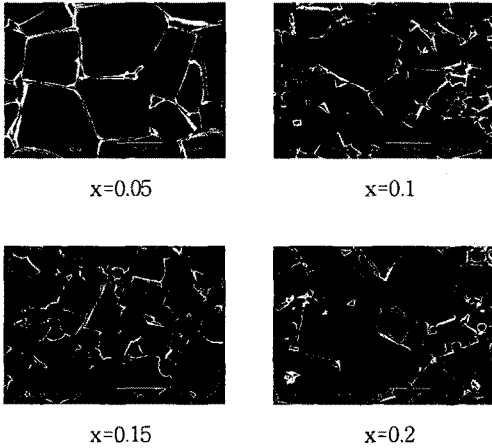


그림 2 Ca 치환량에 따른 SEM 사진(1500°C)

소결된 시편의 합성 정도와 결정상을 알아보기 위하여 X선 회절 분석을 행하였으며, 그림 3은 x의 변화량에 따른 X선 회절 분석 결과이다. 보고에 의하면 $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$)의 결정구조는 x의 증가에 따라 cubic에서 orthorhombic으로 서서히 변화해 간다고 하였으나 본 연구에 사용된 $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$)는 cubic 구조를 형성하고 있음을 알 수 있다. 또한, x가 증가함에 따라 새로운 peak가 나타나지 않는 것으로 보아 Sr과 고용체를 형성하고 있는 것으로 생각된다.

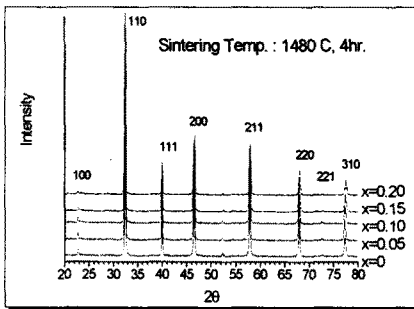


그림 3 x의 변화에 따른 X선 회절

x가 증가함에 따라서 주 피크들이 우측으로 이동하고 있음을 볼 수 있는데 이것은 Sr(1.21Å)보다 이온반경이 작은 Ca(1.03Å)의 치환량이 증가할수록 격자가 수축하기 때문이라 생각된다.

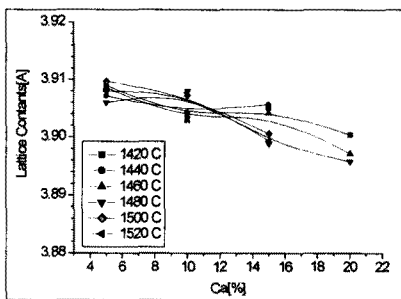
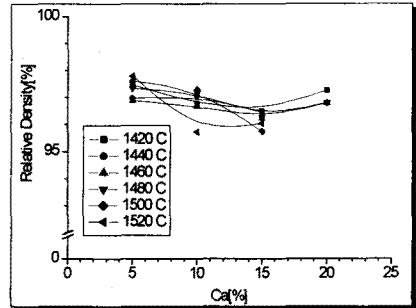


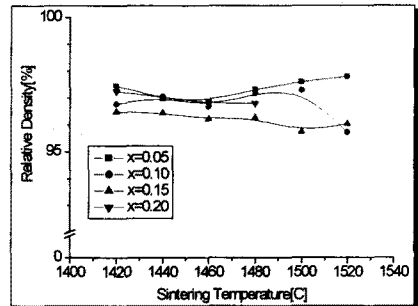
그림 4 소결온도와 Ca 치환량에 따른 격자정수

그림 4는 x의 변화에 따른 격자정수의 변화를 나타낸 것이며, x가 증가함에 따라 격자정수가 서서히 감소하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과들은 x가 증가함에 따라 격자정수와 격자 부피가 직선적으로 감소한다는 연구보고들과 잘 일치하고 있다.

본 연구에 사용된 시편의 소결밀도(bulk density)는 조성 변화에 관계없이 X-ray 분석에 의한 이론밀도의 96~98%범위에 속하는 아주 양호한 값을 나타내고 있으며, 그 결과를 그림 5에 나타낸다.



(a)



(b)

그림 5 소결온도와 Ca 치환량에 따른 상대밀도

소결온도에 따라서는 x=0.05인 경우 1460°C까지는 감소하다 그 이상의 온도에서는 상승하고 있으며, x=0.10 시편은 1500°C까지는 거의 일정하나 1520°C에서는 급격한 감소를 나타내며, x=0.15, 0.20 시편은 소결온도에 따라서 완만한 감소를 나타내고 있다. 이와 같은 소결밀도의 변화는 유전특성 특히 유전손실에 큰 영향을 미치게 된다.

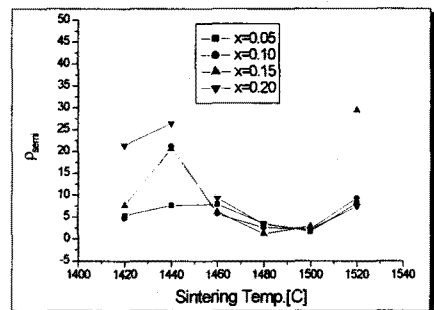


그림 6 소결온도에 따른 반도체 저항률

입계 절연형 세라믹 캐패시터의 유전특성에 가장 큰 영향을 미치는 요소인 반도체 시편의 비저항은 $10^1 \sim 10^2$ (Ωcm) 정도의 비교적 양호한 값을 얻었다. 일반적으로

로 (Sr,Ca)TiO₃계 세라믹을 반도체화제와 함께 환원분위기(H₂/N₂) 중에서 소결할 경우 10⁰~10¹(Ωcm) 정도의 반도체 세라믹을 얻는 것으로 알려져 있으나, 본 연구에서는 N₂만의 분위기로 소결한 결과 H₂/N₂ 분위기보다 환원성이 약하다는 것을 확인할 수 있었다. 입계층 세라믹에서는 반도체 시편의 저항률이 작을수록 유효 유전층으로 작용하는 입계층의 두께가 얇아지므로 같은 조건에서 고용량의 캐패시터용 재료를 얻을 수 있으며, 반도체 시편의 비저항은 최종 입계절연형 세라믹 캐패시터의 전기적 특성에 큰 영향을 미치게 된다는 것을 고려할 때 우수한 반도체 세라믹을 얻기 위한 환원 분위기 조성이 중요하다는 것을 알 수 있다. 그림 6에 소결 온도에 따른 반도체 시편의 저항률을 나타낸다.

반도체 시편의 비저항은 소결온도에 따라 1480℃까지는 급격히 감소하며 1480℃~1500℃에서 안정된 후 1520℃에서 소결시 급상승하고 있다. 이러한 결과로 최적의 비저항을 얻기 위한 소결온도는 1480℃~1500℃일 것으로 사료된다.

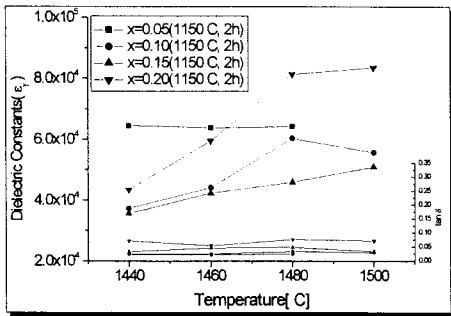


그림 7 소결온도 및 Ca 치환량에 따른 유전특성

그림 7은 1150℃에서 2시간 표면으로부터 CuO를 열확산 시킨 시편의 소결온도 및 Ca 치환량에 따른 유전특성의 결과이다. 소결온도가 증가함에 따라서 x=0.05는 거의 변화가 없으나 x=0.1이상인 경우 유전율이 점차 증가하고 있으며, 이는 SEM 사진으로부터 알 수 있듯이 소결온도가 증가함에 따라서 평균 결정립 크기가 증가하고, 상대적으로 유전층의 두께가 감소하여 유전율이 상승하는 것으로 생각된다. 즉, 동일 조건의 시편에 있어서 평균 결정립이 클수록 유전율이 상승함을 알 수 있다. 또한, x=0.15까지 증가시 유전율은 점점 감소하며, x=0.2로 치환시 유전율이 증가한다. 이것은 각 소결온도에 있어서 Ca첨가량에 따라서 x=0.15까지는 결정립이 감소하다 x=0.2로 치환시 결정립이 다소 증가하는 것과 관련이 있다. 동일 소결온도에서 x=0.2인 시편의 경우 유전율은 크지만 손실이 다른 시편들에 비하여 크게된다. 이것은 산화하기 쉬운 Ca의 치환량의 증대로 2차 열처리시 입내로의 산화층의 증대를 초래하여 결과적으로 입내의 비저항을 증대시켜 손실이 증대하는 것으로 생각된다. 이러한 결과로부터 안정한 유전특성을 얻기 위한 조성의 범위는 x=0.05~0.15, 소결온도는 1480℃ 이상일 것으로 생각된다.

그림 8은 x의 변화량에 따라 1500℃에서 소결한 시편을 열처리 시간에 따른 유전 특성의 변화를 나타낸 것이다. 그림으로부터 x=0.05, 0.10인 시편은 열처리 시간에 따라 유전율이 상승하고, x=0.15, 0.20 시편은 열처리 시간이 2시간을 넘는 경우 유전율이 감소하고 있음을 알 수 있다. 열처리 시간이 길어짐에 따라 유전율이 감소하는 현상은 산화되기 쉬운 Ca의 고용의 영향으로 재산화가 쉽게 진행되므로 동일 조건에서 생각하면 x와 소결온도가 증가할수록 산화층의 두께가 증가할 것이므로 유전율은 감소하게된다.

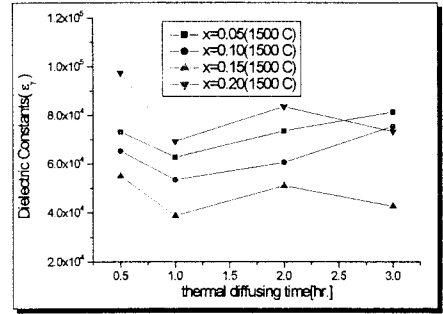


그림 8 열처리 시간에 따른 유전 특성

3. 결 론

(Sr,Ca)TiO₃계 BL Capacitor의 미세구조와 열처리 시간에 따른 유전특성의 변화를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

평균 결정립은 소결 온도에 따라서 증가하였으며, Ca의 치환량에 따라서는 감소하였다. X-ray 분석 결과 모든 시편은 cubic 구조를 나타내었으며, Ca의 치환량에 따라서 주 peak가 우측으로 이동 즉, 단위 셀의 체적이 감소함을 확인하였으며, 이것은 격자정수의 감소와 잘 일치하였다. 반도체 시편의 비저항은 10¹~10²(Ωcm)을 나타내었으며, 이것은 고유전율을 얻는데 적절한 값이었다. Ca 치환량이 0.05~0.15인 시편에서 유전율 >50,000, tanδ < 0.05, ΔC < 10%의 양호한 유전 특성을 나타내었으며, CuO의 적절한 열처리 시간은 1150℃, 2시간 이내였다.

(참 고 문 헌)

- [1] M. Mcquarrie, "Structural Behavior in the system (Ba,Ca,Sr)TiO₃ and Its Relation to Certain Dielectric Characteristics", J. Am. Ceram. Soc., 38, 444, 1955
- [2] M. Ceh, D. Kolar and L. Golc, "The phase Diagram of CaTiO₃-SrTiO₃", J. Solid State Chem., 68, 68, 1987
- [3] T. Hirata, K. Ishioke and M. Kitajima, "Vibrational Spectroscopy and X-ray Diffraction of Perovskite Compounds Sr_{1-x}M_xTiO₃ (M=Ca, Mg; 0 ≤ x ≤ 1)", J. Solid State Chem., 124, 353-359, 1996
- [4] Taba ta H et al., "Dielectric properties of strained (Sr,Ca)TiO₃/(Ba,Sr)TiO₃ artificial lattices", Applied Physics Letters, 70(3) 321~322, 1996
- [5] Takahiro TAKADA et al., "The Effects of Additives for a (Sr,Ca)(Ti,Nb)O₃ Boundary Layer Capacitive-Varistor on the Microstructure and Electronic Properties", J. Am. Ceram. Soc. 103(3) 251~256, 1995
- [6] F. POIGNANT et al., "A TEM study of grain boundaries in internal boundary layer capacitors based on donor-doped (Sr,Ca)TiO₃ ceramics", Journal of materials science Materials Electronics, 8 139 ~ 146 (1997)
- [7] Qing Zou et al., "Microstructure and Grain Boundary Structure of Na⁺-Diffused (Sr,Ca)TiO₃ Capacitor-Varistor Ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 78(1) 58 ~ 64, 1995