

Nb가 첨가된 SrTiO₃ 입계절연 유전체에서의 Bi₂O₃-Na₂CO₃ 침투효과 및 유전특성

Effect of Bi₂O₃-Na₂CO₃ Infiltration and Dielectric Properties of Nb-doped SrTiO₃ GBBLC

김동기*, 김배연**, 김정곤** 명재하**

Tong Gi Kim*, Bae Yeon Kim**, Jeong Gon Kim** and Jae Ha Myung**

ABSTRACT

In this study, we prepared 0.4 ~ 1.6 mol% of Nb₂O₅ doped SrTiO₃ and sintered for at least 8 hours in a 95N₂-5H₂ atmosphere of 1450 °C or higher. In order to form an insulating layer, liquid oxide system (Bi₂O₃-Na₂CO₃) was applied, and performing heat treatment in air. The dielectric constant increases as the amount of Nb₂O₅ added increases. When it was 0.6 to 1.0 mol%, it increased more than 10,000. On the other hand, the dielectric breakdown voltage was similar when the amount of Nb₂O₅ added was 0.4~0.6 mol%. And it decreased 124V to 52V in 0.8 to 1.6 mol%.

Key Words : SrTiO₃, Nb₂O₅, Bi₂O₃-Na₂CO₃, GBBLC (입계절연 유전체), BDV

1. 서론

5세대 (fifth generation: 이하 5G) 이동통신은 2018년부터 채용되어 상용화 된 무선네트워크 기술로서 광대역을 구현하기 위해서 26, 28, 38, 60GHz 등을 사용한다. 10GHz 이상의 광대역 서비스를 제공하려면 밀리미터 파가 사용되는데, 밀리미터 파는 그 직진성 때문에 장애가 있을 때 충돌 및 분산이 발생할 수 있어 밀리미터 파가 중간에 손상되지 않도록 하기 위

한 방법이 필요 하다. 즉 5G 네트워크에 대한 연결이 끊어지지 않도록 약 25,000~30,000m의 근거리 셀을 구성하는 소규모 네트워크를 구축해야 한다. 5G 이동통신의 네트워크는 4G (four generation: 이하 4G) 의 동일 영역을 커버하기 위해서 보다 많은 네트워크 셀이 필요하며 데이터를 송수신 하기 위해서는 기존에 구축되어 있는 유선 인프라보다 더 속도가 빠른 통신 수단이 필요하다. 때문에 중앙 기지국에서 작은 셀까지의 연결을 위한 광통신 비율

* 인천대학교 공학대학원 신소재공학과 (nonsense80@gmail.com)

** 인천대학교 공학대학원 교수

이 증대되고 있다.

밀리미터 파가 적용되는 광통신에 있어서 주목받고 있는 Capacitor가 Single Layer Capacitor (이하 SLC) 이다. 이것은 주로 밀리미터 파 대역의 바이어스 선로 용 Capacitor로 사용되는 것으로서, 용어 그대로 금속판-유전체 판-금속판의 단순 복합층으로 만들어진다. 유전체만으로 Capacitance를 구현하기 때문에 다양한 크기로 제작되고 있으며 가로, 세로 250 μ m 이르는 초소형 SLC도 제작되고 있다. SLC는 광통신의 소형 모듈에 적용해야 하므로 그 사이즈가 초박형이어야 하며 그 구조상 MLCC (Multi-Layer Ceramic Capacitor)와 달리 내부 전극을 사용하지 않고 높은 정전용량을 구현해야 하기 때문에 고유전율의 재료가 필요하다. 현재 BaTiO₃를 기본으로 하는 재료의 최고 유전율은 5000을 상회하고 있으며 이보다 높은 유전율을 구현하기 위한 많은 연구가 이뤄져 왔다.

다결정 세라믹스의 입계를 효과적으로 제어하여 만든 입계 절연형 캐패시터 (Grain Boundary Barrier Layer Capacitor: 이하 GBBLC)는 이러한 요구에 따라 개발되었다.

2. 실험 방법

2.1 재료합성 및 시편제작

본 연구에서는 교리츠 社의 SrTiO₃ (ST-H10 0) 분말을 사용하였다. 이 회사의 분말에 대한 정보에 의하면 순도는 99.6%이고 평균 입도는 1.3 μ m 명시되어 있었다. 반도체 첨가제로 사용되는 Nb₂O₅ (Kojundo Chemical Lab. Co., japan)는 순도 99.99%, 입도 1.0 μ m 인 분말을 사용하였다. 입계 절연을 위해 사용된 산화물인 Bi₂O₃ (Kojundo Chemical Lab. Co., japan)와 Na₂CO₃ (Duksan pure chemicals)의 순도는 각각 99.90%, 99.90%이며 입도는 각각 2.0 μ m, 1.0 μ m 이었다.

소결 시편을 제작하기 위한 분말을 제작하기 위해 polyethylene 1L 병에 직경 5mm ZrO₂ Ball을 넣고 SrTiO₃ 분말과 Nb₂O₅ 분말을 측량 후 ethyl alcohol을 용매로 첨가하여 투입 후 24시간 동안 150 rpm의 속도로 Wet milling 하였다. 혼합된 슬러리를 건조 오븐에 120 $^{\circ}$ C 온도에서 12시간 동안 건조하고 마노 유발을 사용하여 응집체를 분쇄하였다. 몰드 시편 제조를 용이하기 위해 PVA(Polyvinyl Alcohol)를 파우더 대비 약 5wt%를 첨가하여 250 μ m sieve로 체가름을 하였다. 혼합이 끝난 파우더는 약 0.07g을 측량하여 \varnothing 6.66 금속 몰드에 넣고 일축 press 로 1 ton 압력을 주어 성형하였다.

2.2 소결

앞서 제작한 성형체는 수평 관상로를 사용하여 소결하였다. 소결 분위기는 5H2-95N2 비율의 분위기로 1460 $^{\circ}$ C에서 8시간 소결 하였다. 승온 구간에서 3000 ppm의 산소 분압을 가진 N₂ - O₂ 혼합 가스를 100cc/min 유입시켰으며 승온 과정 중에는 PVA 제거와 분순물 제거를 위해 600 $^{\circ}$ C에서 1시간 유지 구간을 포함시켰다. 1460 $^{\circ}$ C에서 8시간 환원 유지가 끝나면 입계 산화막 조성을 위해 1400 $^{\circ}$ C에서 30분간 3000 ppm의 산소 분압을 가진 N₂ - O₂ 혼합 가스를 투입하여 소결 하였다.

2.3 액상 산화물 제작 및 도포 후 열처리

입계 절연층을 형성하기 위한 액상 산화물 조성은 Bi₂O₃ 와 Na₂CO₃으로 조성비를 각각 95:05, 90:10, 70:30 wt % 비율로 혼합한 후 바인더 및 솔벤트를 첨가하여 Paste를 제작하여 도포하였다. 이 도포된 건조 완료된 시료는 1100 $^{\circ}$ C 1시간동안 린드버그 박스로에서 열처리를 진행하였다.

* 인천대학교 공학대학원 신소재공학과 (nonsense80@gmail.com)

** 인천대학교 공학대학원 교수

2.4 전기적 특성 측정 및 미세조직 관찰

시편의 양면에 Ag paste를 도포 및 640℃ 30 분 동안 열처리하였다. LCR 미터기(Agilent E4981A)를 사용하여 1MHz, 1V의 조건하에 Capacitance를 측정하여 유전상수 값을 산출하였다. 절연 파괴 전압 (Break Down Voltage: 이하 BDV)은 양면 전극이 도포된 시료를 전압을 1V 단위로 상승시켜 IL (Leakage Current)가 1μA 이상 발생하는 전압을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Nb 첨가량에 따른 입계 사이즈 변화

SrTiO₃에 반도체성을 부여하기 위해 Nb₂O₅를 0.4~1.6 mol%를 혼합하여 성형한 시편을 1460℃에서 8시간동안 5H₂-95N₂분위기에서 소결하였다.

Fig. 1은 소결한 시편의 입계 조직을 SEM으로 관찰한 사진이며 Nb₂O₅의 함량이 증가할수록 입계 사이즈는 평균적으로 1.0~9.1μm 커지는 것을 알 수 있다. 특히 Nb₂O₅의 첨가량이 0.6mol% 이상일 때 입계의 크기가 약 2 μm 이상 급격히 증가하는 경향성을 확인할 수 있다.

SrTiO₃는 SrO 와 TiO₂의 번갈아 가며 반복적으로 층을 이루는 구조로 되어 있고, Nb₂O₅ 첨가되어 1450℃ 이상에서 소결할 경우 Nb⁵⁺는 이온반경이 비슷한 Ti⁴⁺ 자리에 치환되어 들어간다. 이 때 소결 분위기는 SrTiO₃의 입 성장에 영향을 준다. 산소분압이 높을 경우 Nb 치환에 의한 전하를 보상하기 위해 Sr 공공이 형성되는 데 이때 떨어져 나온 Sr은 산소와 결합하여 SrO 형태로 층을 형성한다. 즉 SrO 와 TiO₂ 반복적인 형태가 아닌 SrO 층이 반복되는 층을 이룬다. 이렇게 형성된 과잉의 SrO 층은 다시 TiO₂와 반응하여 SrTiO₃를 형성하므로 입 성장을 억제하는 역할

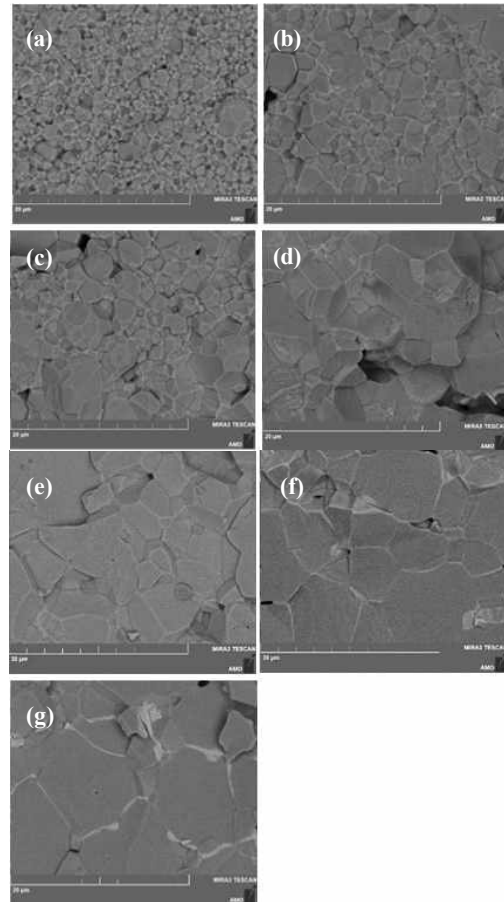
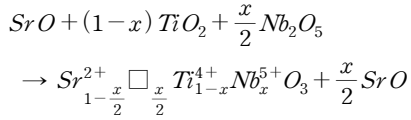


Fig.1 SEM micrographs showing the microstructure of (A) SrTiO₃, (B) SrTiO₃-0.4mol%Nb₂O₅, (C) SrTiO₃-0.6mol%Nb₂O₅, (D) SrTiO₃-0.8mol%Nb₂O₅, (E) SrTiO₃-1.0mol%Nb₂O₅, (F) SrTiO₃-1.2mol%Nb₂O₅, (G) SrTiO₃-1.4mol%Nb₂O₅ Specimen sintered at 1460℃ for 8hr in 5H₂-95N₂.

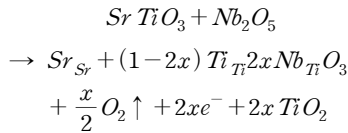
을 한다.²¹⁾

이렇게 형성된 과잉의 SrO 층은 다시 TiO₂와 반응하여 SrTiO₃를 형성하므로 입 성장을 억제하는 역할을 한다.²¹⁾ 이러한 현상을 수식으로 정리하면 다음과 같이 나타낼 수 있다. (□는 Sr 공공을 의미한다.)

* 인천대학교 공학대학원 신소재공학과 (nonsense80@gmail.com)
 ** 인천대학교 공학대학원 교수



그러나 산소분압이 낮은 분위기에 소결하면 산소 부족으로 SrO 층은 분해되어 산소는 표면으로 날아가고 남은 Sr은 Nb⁵⁺와 Ti⁴⁺의 치환이 이뤄지면서 생성된 Sr 공공을 채우게 된다. 이러한 과정에서 과잉의 TiO₂를 형성하는데 이는 Sr과 Ti의 공용온도 (1440℃) 이상에서 액상소결에 기여하게 된다. 이를 수식으로 나타내면 다음과 같이 표현할 수 있다.



Witek²⁴⁾등은 SrTiO₃에 대한 TiO₂의 용해도인 0.5mol% 이하로 이보다 많으면 공용온도 (1440℃) 이상에서 액상으로 존재하며 입성장을 촉진한다고 보고하고 있으며 Fujimoto 와 Kingery²⁵⁾는 공용온도 이상에서 소결될 때 과잉으로 존재하는 TiO₂는 이면각 (dihedral angle)이 0° 인 액상으로 존재하며 액상소결에 의하여 치밀화가 이루어지고 급랭되면 구조가 그대로 유지되어 약 10nm 두께의 비정질 입계상으로 존재한다고 하였다.

Luis Amaral⁹⁾는 Growth factor (m²S⁻¹)를 도입하여 SrO 와 TiO₂의 소결시 Sr/Ti의 몰비가 0.995일때 입성장에 대한 기여도를 3.0~4.0×10⁻¹⁵으로 표현하였다. 반면 몰비가 1.02일때의 값은 0.6×10⁻¹⁵으로 1.00일 때 값인 1.3×10⁻¹⁵의 절반으로 표현하고 있다. 즉 높은 Ti 함량이 입성장에 기여하는 인자라고 보고하고 있다.

Nb₂O₅는 SrTiO₃의 소결 현상에 있어서 과

잉의 TiO₂를 생성시켜 입성장을 촉진하는 역할을 한다. 입계 절연형 유전체에서 입자크기가 클수록 같은 두께의 시편에 대하여 산화층이 적게 되어 유전상수 증가에 기여하게 되므로 입성장을 촉진시키는 Nb₂O₅의 적절한 첨가가 중요하다.

3.2 Nb 첨가량에 따른 유전상수 및 절연 파괴 전압(BDV) 변화

위에서 관찰한 시료를 상, 하부에 전극 도포 후 Capacitance 및 BDV을 측정하였다. Capacitance 측정 조건은 주파수 1MHz에서 전압은 1V이며 BDV의 경우 전압을 1V 단위로 올리면서 Leakage Current 가 1μA 이상 측정되는 전압을 측정하였다.

유전상수는 Table 1에서 볼 수 있듯이 첨가된 Nb₂O₅의 함량이 증가함에 따라 상승하고 있다. Fig. 2 은 유전상수 변화를 그래프화한 것으로 첨가된 Nb₂O₅ 함량이 0.0~0.4mol%로 증가할 때 유전상수가 400~40,000으로 증가하며 0.4mol%이상에서는 4,000~10,000 이상 증가한다. 앞서 소결한 시편의 미세조직을 관찰한 바와 같이 결정립의 크기에 따라 비례적으로 유전상수가 증가함을 알 수 있다. 그러나 BDV의 경우 첨가된 Nb₂O₅의 상관없이 0kV로 변화가 없다.

소결시 방출된 산소에 의해 생성된 전자는 약한 힘으로 Ti⁴⁺와 결합되어 있으며 낮은 전압으로도 이동한다. 즉 BDV가 0kV로 측정되는 것은 1V 전압에서 Leakage Current 1μA 이상임을 의미한다.

SLC (Single Layer Capacitor)로써 상용화하기 위해서는 유전 상수의 확보와 작동전압 (Rated Voltage)에서 절연성을 유지해야 한다. 그러므로 일정 수준의 BDV는 필수적으로 구현되어야 하며 이를 위해서는 입계의 절연층을 형성이 필수적이다.

액상 산화물을 시편의 표면에 도포 및 열

* 인천대학교 공학대학원 신소재공학과 (nonsense80@gmail.com)
 ** 인천대학교 공학대학원 교수

처리하는 과정으로 입계에 침투시켜 절연시키는 방법과 산화물의 종류가 다양하게 연구되고 있다.

Table 1. Dielectric constant and BDV Change according to Nb₂O₅ (mol%)

Nb ₂ O ₅ (mol %)	Cp (pF)	Dielectric constant	BDV (kV)
0.0%	165	400	1.098
0.4%	17,040	40,972	0
0.6%	21,425	53,328	0
0.8%	24,220	62,537	0
1.0%	24,722	65,102	0
1.2%	25,532	71,328	0
1.4%	33,793	80,933	0
1.6%	35,866	86,494	0

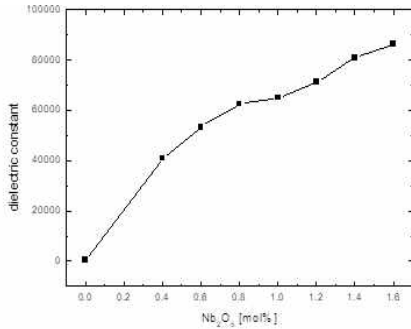


Fig. 2 Change of dielectric constant with Nb₂O₅ Doped.

3.3 침투된 액상 산화물 조성에 따른 변화

1900년대 후반부터 입계 절연형 유전체의 BDV를 향상시키기 위한 액상 산화물의 조성은 지속적으로 연구되어 왔다. 그 중 대표적으로 연구가 된 것은 Bi-Pb-B 조성을 가진 저융점 Glass이다. 이 Glass system 은 Bi₂O₃ : PbO : B₂O₃ = 45 : 50 : 05 wt% 혼합한 조성으로 융점이 600℃ 이며 절연성이 좋은 것을

알려져 있다. 그러나 위 조성의 Pb는 환경 규제 물질로 모든 산업에서 배제되고 있어 CuO 또는 BaCO₃, CaCO₃를 혼합한 조성을 이용한 연구가 이뤄졌다. 본 연구에서는 Bi₂O₃ 와 Na₂CO₃를 혼합한 조성을 적용하여 실험하였다. Fig. 3은 액상 산화물의 침투 전과 후의 미세조직을 나타낸 것으로 침투 부위가 밝은 부분으로 나타나고 있다.

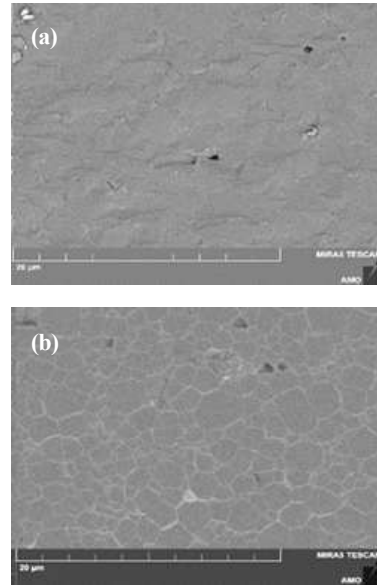


Fig. 3 SEM micrographs showing the microstructure of (a) SrTiO₃-0.6mol% Nb₂O₅ specimen sintered at 1460℃ for 8hr in 5H₂-95N₂ and (b) infiltrated with 95Bi₂O₃-5Na (wt%) at 1100℃ for 1hr in air.

액상 산화물에 대한 조성 변화에 따른 미세조직 및 전기적 특성을 관찰하기 위해 Bi₂O₃ 및 Na₂CO₃의 비율을 각각 90:10,70:30 (wt%)으로 변경하여 동일시편 (SrTiO₃-0.6mol% Nb₂O₅)에 도포 한 후 공기중에서 2차 열처리 (1100℃ 1hr)를 진행하였다. 2차 열처리가 끝난 시편은 전극을 도포하여 Capacitance 및 B

* 인천대학교 공학대학원 신소재공학과 (nonsense80@gmail.com)
 ** 인천대학교 공학대학원 교수

DV를 동일한 방식으로 측정하였다.

측정결과를 Table 2 와 같이 정리하였으
나. 유전 상수는 Na₂CO₃의 함량이 5, 10wt%
일 때 10000~11000으로 유사하다. 그러나 Na₂
CO₃의 함량이 30wt% 일 때 유전상수가 50%
감소하였다. BDV는 Na₂CO₃ 함량이 증가할수
록 100V~490V 증가하였다.

Na₂CO₃ 함량이 증가할수록 BDV가 증가
하는 것은 Na의 입계 확산에 따라 Sr 공공을
채움으로써 보다 높은 potential barrier의 형성
에 따른 결과이다. 그러나 Na₂CO₃ 함량이 증
가할 경우 유전상수가 하락한다. Fig. 4는 ED
X 분석을 통해서 Na₂CO₃ 30wt% 일 때 입계
뿐만 아니라 결정립에서도 Na 이온이 검출되
는것으로 Na₂CO₃ 함량이 증가할 경우 Na 이
온이 입계 뿐만 아니라 결정립의 Sr 공공으
로도 확산됨을 보여 준다. 이는 Ti 이온과 약
한 결합을 하고 있는 전자들의 accept 역할을
함으로써 전자 이동도를 저하시켜 유전상수
의 감소와 BDV의 증가를 일으킨다.

Table 2. Change of dielectric constant and BDV according to Bi₂O₃ : Na₂CO₃ ratio.

Bi ₂ O ₃ : Na ₂ CO ₃ (wt%)	Cp(pF)	Dielectric constant	BDV (kV)
95:05	6,690	11,297	0.101
90:10	6,610	11,658	0.217
70:30	3,477	5,914	0.492

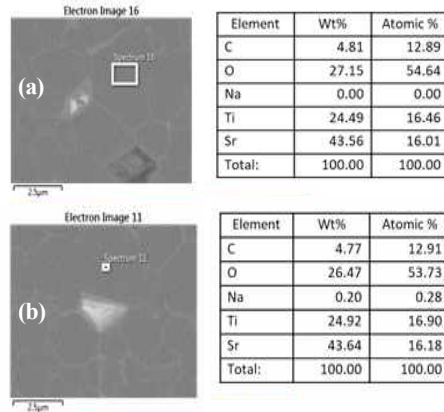


Fig. 4 EDX result of SrTiO₃-0.6mol% Nb₂O₅ specimen sintered at 1460 °C for 8hr in 5H₂-95 N₂ and infiltrated with (a) 90Bi₂O₃-10Na₂CO₃ (wt%), (b) 70Bi₂O₃-30Na₂CO₃ (wt%) at 1100 °C for 1hr in air.

3.4 Nb 첨가량에 따른 액상 산화물 침투 깊이와 전기적 특성 변화

SrTiO₃에 Nb₂O₅를 0.4~1.6mol% 로 첨가한 후 1460 °C에서 8시간동안 5H₂-95N₂ 분위기에서 소결한 시편에 Bi₂O₃ : Na₂CO₃ = 90 : 10 (wt%) paste를 상, 하부에 스크린 프린팅 방식으로 도포 하였다. 그리고 공기중에서 110 0 °C 1시간 동안 열처리를 진행하였다. 전기적 특성을 확인하기 위해 동일한 방법으로 Capacitance와 BDV를 측정하였다.

결과는 Table 3과 같이 첨가된 Nb₂O₅의 함량이 증가할수록 유전상수도 증가하는 경향성을 나타내고 있다. 특히 Nb₂O₅ 0.6 mol%에서 1.0mol% 증가할 때 유전상수는 약 10,000 이상 증가한다.

이는 결정립 크기가 해당 함량 구간에서 증가하는데 따른 변화이다. BDV는 첨가된 Nb₂O₅ 함량이 증가함에 따라 점차 감소하며

* 인천대학교 공학대학원 신소재공학과 (nonsense80@gmail.com)
** 인천대학교 공학대학원 교수

Nb₂O₅ 0.6~1.0mol% 구간에서 약 50% 씩 감소한다.(Fig.5) 액상 산화물의 침투 목적은 입계에 절연성을 부여함으로써 절연저항을 증가시켜 BDV를 증가시키는 것이다. 그러나 본 실험에서 액상산화물이 침투된 시편은 첨가된 Nb₂O₅ 함량이 증가함에 따라 BDV는 감소하고 있다.

Table 3. Change of dielectric constant and BDV according to 90Bi₂O₃-10Na₂CO₃ (wt%) infiltration by Nb₂O₅ content.

Nb ₂ O ₅ (mol %)	Cp(pF)	Dielectric constant	BDV (kV)
0.4%	16,902	16,902	0.230
0.6%	16,406	16,406	0.251
0.8%	26,900	26,900	0.124
1.0%	37,292	37,292	0.061
1.2%	38,197	38,197	0.044
1.4%	41,581	41,581	0.067
1.6%	40,736	40,736	0.052

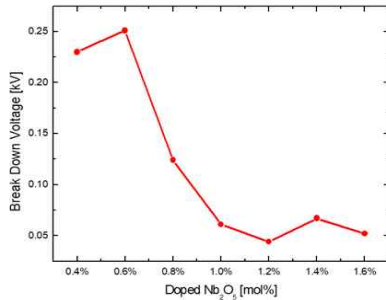


Fig. 5 Change of BDV according to 90Bi₂O₃-10Na₂CO₃ (wt%) infiltration.

이러한 BDV의 변화를 해석하기 위해 해당 시편의 미세구조를 SEM으로 관찰하였다. Fig. 6은 Nb₂O₅ 0.4~1.6mol % 첨가된 시편의 액상 산화물 침투 후 단면 SEM 분석 사진이다. Nb₂O₅ 0.4, 0.6mol % 미세구조는 밝은 부분만 존재하는 반면 Nb₂O₅ 0.8mol % 이상에서는 밝은 부분과 어두운 부분이 구별되어진다.

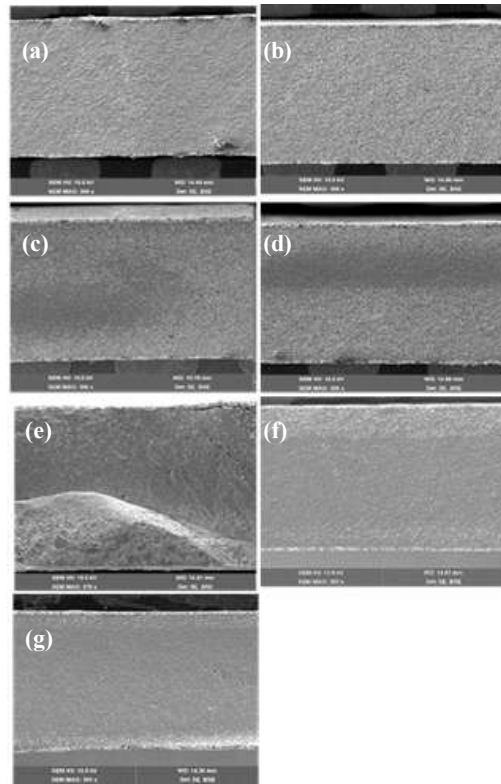


Fig. 6 SEM micrographs of (a) SrTiO₃-0.4mol% Nb₂O₅, (b) SrTiO₃-0.6mol% Nb₂O₅, (c) SrTiO₃-0.8mol% Nb₂O₅, (d) SrTiO₃-1.0mol% Nb₂O₅, (e) SrTiO₃-1.2mol% Nb₂O₅, (f) SrTiO₃-1.4mol% Nb₂O₅, (g) SrTiO₃-1.6mol% Nb₂O₅, specimen sintered at 1460 °C for 8hr in 5H₂-95N₂ and infiltrated with 90Bi₂O₃-10Na₂CO₃ (wt%) at 1100 °C for 1hr in air.

이 부분을 자세히 관찰하기 위해 Nb₂O₅ 0.8mol% 단면을 위치별로 확대하여 Fig. 7과 같이 Mapping 분석을 진행하였다. 어두운 부분에서는 Sr, Ti, O, C 원소가 검출된 반면 밝은 부분에서는 Bi 원소가 추가로 검출되었다. 이를 토대로 밝은 영역이 액상 산화물이 침투한 영역이라는 것을 알 수 있다. 즉 첨가된 Nb₂O₅ 함량에 따라 액상 산화물의 침투 깊이가 다르다는 것을 확인할 수 있다.

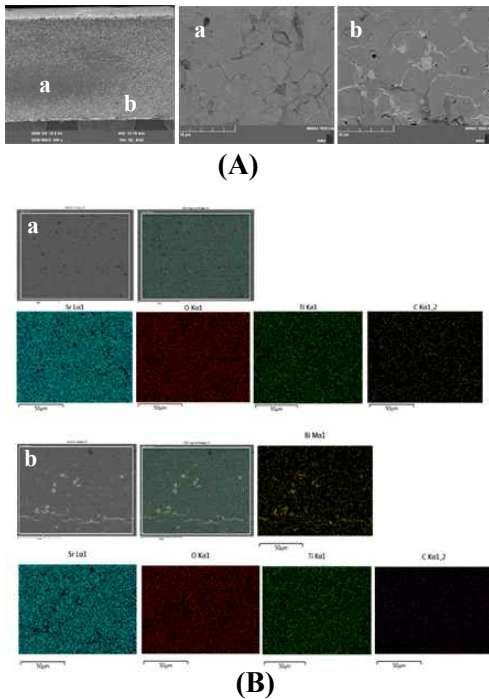


Fig. 7 (A) SEM micrographs showing the microstructure and (B) mapping result of SrTiO₃-0.8 mol% Nb₂O₅ specimen sintered at 1460 °C for 8hr in 5H₂-95N₂ and infiltrated with 90Bi₂O₃-10Na₂CO₃ (wt%) at 1100 °C for 1hr in air.

Nb₂O₅ 1.2mol% 이상에서의 침투 깊이는 SEM 분석으로는 경계가 불분명하여 Fig. 8과 같이 Line spectrum을 통해 Bi 원소의 검출 영역을 측정하여 침투 깊이를 산출해냈다. 첨가된 Nb₂O₅ 함량이 1.2mol% 이상 증가하면 침투 깊이는 약 100 μ m 감소되었고 1.4~1.6 mol% 에서는 약 60 μ m 감소한다.

침투되는 액상 산화물인 Bi₂O₃는 환원 소성 시 과잉 생성된 TiO₂ 와 열처리 온도에서 액상상태를 이루고 시료 표면의 입내를 통한 격자 확산으로 침투하기 보다는 입계를 통해 확산된다. 그러나 첨가된 Nb₂O₅ 함량이 증가할수록 액상 산화물의 침투 깊이가 얇아 지는 것을 확인할 수 있었다.

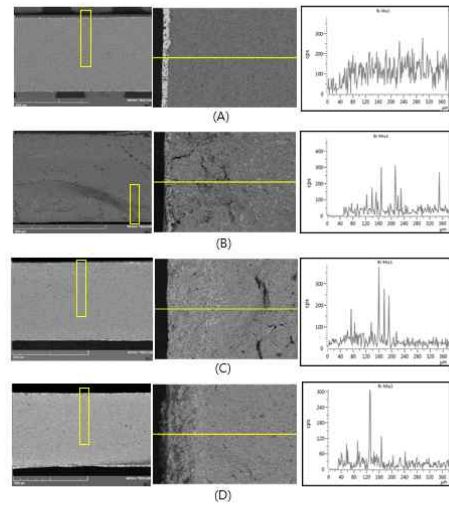


Fig. 8 Bi line spectrum of (A) SrTiO₃-0.6mol% Nb₂O₅, (B) SrTiO₃-1.2mol% Nb₂O₅, (C) SrTiO₃-1.4mol% Nb₂O₅, (D) SrTiO₃-1.6mol% Nb₂O₅ specimen sintered at 1460 °C for 8hr in 5H₂-95 N₂ and infiltrated with 90Bi₂O₃-10Na₂CO₃ (wt%) at 1100 °C for 1hr in air.

액상 산화물의 침투 두께가 달라지는 이유는 두 가지로 요약된다. SrTiO₃에 Nb⁵⁺ 가 Ti⁴⁺ 치환되고 남은 정도의 과잉의 Nb₂O₅를 첨가하여 환원 분위기에서 소성하면 남은 Nb는 입계에 존재하게 되는데 액상 산화물이 입계의 계면을 따라 침투될 때 잔존하는 Nb는 Bi₂O₃의 TiO₂와 연속적으로 결합하여 침투하는 경로를 방해한다.

다른 하나는 Bi₂O₃의 입계 침투 시 생성되는 침전물의 영향이다.

Ping-an Fang⁹⁾의 SrTiO₃에 Bi₂O₃ 도핑 후의 계면 관찰 연구에서 Bi₂O₃가 SrTiO₃ 도핑된 경우 비정질 침전물이 발생하여 입계에 남는다고 보고 하고 있다. 열처리 초기 Bi₂O₃의 TiO₂는 과립간 액상상태로 존재하여 확산되지만 시간이 지남에 따라 입계의 de-wetting 효과와 느린 확산 속도 때문에 비정질 응집체가 형성되고 metastable equilibrium 상태가 된다. 이러한 비정질 응집체는 Sr₂Bi₄Ti₅O₁₈의 형태의 침전물로 형성된다.⁹⁾

이러한 입계에 존재하는 침전물은 유전특성에 영향을 주지 않는 것으로 알려져 있으나 산화물의 확산을 저해한다고 볼 수 있다. Nb 함량이 0.8mol % 보다 적은 시편에서는 전면적으로 액상 산화물이 침투된다는 것을 고려한다면 응집체 형성에 의한 침전물은 입계에 잔존하는 Nb가 Bi의 확산 속도를 지연 시킴으로써 가속화되어 산화물의 침투를 방해한다고 판단된다.

4. 결론

반도성 SrTiO₃에 Nb₂O₅를 0.4~1.6mol% 첨가하여 환원 분위기에서 소결한 후 액상 산화물을 도포 및 열처리하여 침투시켰다. Nb₂O₅ 첨가량에 따른 액상 산화물의 침투 깊이와 침투시킨 액상산화물의 조성에 따른 유전상수, BDV변화를 연구하였다.

첨가된 Nb₂O₅의 함량이 높을수록 결정립의 크기가 평균적으로 1 μ m에서 9 μ m까지 커지는 것을 관찰할 수 있었다. 액상 산화물인 Bi₂O₃:Na₂CO₃ = 90:10 (wt%)를 소결 시편에 침투시킨 결과 유전상수는 첨가된 Nb₂O₅가 증가할수록 비례적으로 증가하는데 특히 0.6~0.8mol%에서 각각 10,000 이상 상승하였다. BDV는 Nb₂O₅ 0.8~1.0mol% 구간에서 약 50% 씩 감소하였다.

액상 산화물의 침투 깊이는 첨가된 Nb₂O₅ 함량이 증가할수록 감소하였다. 특히 0.8mol%, 1.0mol%일 때 시편의 약 90%, 80% 침투율을 보이며 1.2 mol% 일때 100 μ m, 그 이상 일때는 각각 60 μ m씩 침투 깊이가 감소하였다. 첨가된 Nb₂O₅ 함량에 따라 침투 깊이가 변화하는 것은 입계의 TiO₂와 Bi₂O₃가 반응하여 침투될 때 생성되는 침전물 때문이다. 침투가 지연되는 Nb₂O₅ 0.8mol% 이상의 입계에서 Nb 원소가 검출된 것으로 볼 때 첨가된 Nb₂O₅ 함량이 증가하면 치환되고 남은 Nb 이온이 입계에 존재하며 침투 지연을 가속화한다고 판단된다.

추가적으로 Bi₂O₃:Na₂CO₃의 조성비를 각각 95:05, 90:10, 70:30 (wt%)로 달리하여 침투시켰다. Na₂CO₃의 함량이 30wt% 일 때 유전상수가 50% 낮아짐을 확인할 수 있었고 BDV는 Na₂CO₃ 함량이 높아 질수록 0.101~0.492kV로 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

참고문헌

1. J. Gerblinger and H. Meixner, "Fast Oxygen Sensors Based on Sputtered Strontium Titanate." Sens. ActuatorB. 4 1991. pp. 99-102
2. Guo LP, et al. (1995) "Microstructural Study of YBa₂Cu₃O₇/ SrTiO₃/YBa₂Cu₃O₇ Heteroepitaxial Trilayer Films Grown on (100) SrTiO₃

* 인천대학교 공학대학원 신소재공학과 (nonsense80@gmail.com)

** 인천대학교 공학대학원 교수

- Substrates.” *Journal of Superconductivity*.
3. Y-M Chiang, K. BirieIII and W.D.Kingery, “Physical Ceramics.” John Wiley & Sons, Inc., 1997.
 4. S. N.Ruddlesden and P. Popper, “The Compound Sr₃Ti₂O₇ and its structure.” *Acta Cryst.*, 11, 1958. pp. 54-55
 5. E. M. Levin, C. R. Robbins, and H. F. Mc Murdie. (1964) Fig 297 in Phase Diagram for ceramists. Edited by M. K. Reser. *American Ceramic Society, Columbus, Ohio*.
 6. Chae-Il Cheon and Ho-Gi KIM, “Microstructure and Dielectric Properties of a SrTiO₃-based GBL Capacitor.” Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon. 1994.
 7. R. Wernicke, “Formation of second-phase layer in SrTiO₃ Boundary Layer Capacitor.” *Advances in Ceramics*, vol. 1, Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics. 1981.
 8. J. H. Jeon, “Atmosphere Control of Interface Migration and Dielectric Property of SrTiO₃-based Materials.” Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon. 1994.
 9. Luis Amaral, Alexander Tkach and Paula M. Vilarinho, “Sr/Ti Ratio in strontium titanate ceramic: designing the microstructure, envisaging the properties” Centre of Physics and Engineering of Advanced Materials. 2019.
 10. Seong-Ho Kim, Jae-Dong Byun and Won-Park. (1999) “Effect of Na-diffusion on the electrical properties of SrTiO₃” *Journal of Materials Science*.
 11. Ping-an Fanga, et al. (2004) “A novel interfacial microstructure in SrTiO₃ ceramics with Bi₂O₃-doping” *Journal of the European Ceramic Society*.
 12. 윤경진(1991), 소결 및 열처리 분위기에 따른 SrTiO₃의 미세조직 변화. 한국 과학기술원, 1991.
 13. Sang Yoon Koo and Suk-Joong L. Kang, “Effect of BaO-CaO Infiltration on Microstructure and Dielectric Properties of SrTiO₃-based GBBLC” Department of Material Science & Engineering, KAIST. 1997.
 14. Jae-Ho Jeon and Suk-Joong L. Kang, “Effect of Sintering Atmosphere on Interface Migration of Niobium-Doped Strontium Titanate during Infiltration of Oxide Melts” Department of Material Science & Engineering, KAIST. 1994.
 15. Jae-Ho Jeon, Joo Seon Kim, and Suk-Joong L. Kang “Atmosphere Control of Interface Migration and Its Effect on Dielectric property of CuO-Infiltrated Strontium Titanate” Department of Material Science & Engineering, KAIST. 1996.
 16. Myung-Beom Park and Nam-Hee Cho, “Effect of Sintering Atmosphere on the Electrical and Chemical Characteristics of the Grain Boundaries of SrTiO₃ Ceramic Prepared from Semiconducting Powders” Department of Material Science & Engineering, Inha University. 2000.
 17. Ki Hyun Yoon, Il Seok An and Nam Yang Lee, “Effect of the Second Heat Treatment Condition on the Dielectric Properties of SrTiO₃ GBL Capacitor” Department of Ceramic Engineering, Yonsei University. 1989.
 18. N.G. Eror and U. Balachandran.(1981) “Self-Compensation in Lanthanum-Doped Strontium Titanate” *J. of Solid State Chemistry*.
 19. B.F. Flandermeyer, A.K. Agarwal, H. U. Anderson, and M. M. Nasrallah, (1984) “Oxi-

* 인천대학교 공학대학원 신소재공학과 (nonsense80@gmail.com)

** 인천대학교 공학대학원 교수

- dation-Reduction Behavior of La-doped SrTiO₃,” *J. Mater. Sci.*
20. R. J. D. Tilley. (1977) “An Electron Microscope Study of Perovskite-Related Oxide in the Sr-Ti-O System,” *J. of Solid State Chem.* pp 293-301
 21. S. G. Cho, “Microstructure and Electrical Properties of Undoped and Nb-doped SrTiO₃” Ph.D. Thesis. Alfred University, New York. 1989.
 22. Jaqueline Lopez-Martinez, et al. (2014) “Experimental determination of the liquidus line in the high Bi₂O₃ region in the TiO₂-Bi₂O₃ system” *Journal of the European Ceramic Society.*
 23. Christopher D. Ling, et al. “A Review of Bismuth-Rich Binary Oxides in the Systems Bi₂O₃-Nb₂O₅, Bi₂O₃-Ta₂O₅, Bi₂O₃-MoO₃, and Bi₂O₃-WO₃.” Research School of Chemistry, Australian National University. 1997.
 24. S. Witek, D. M. Smyth, and H. Pickup, (1984) “Variability of the Sr/Ti Ratio in SrTiO₃” *J. Am. Ceram. Soc.* pp. 372-375
 25. M.Fujimoto and W. D. Kingery, (1985) “Microstructure of SrTiO₃ Internal Boundary Layer Capacitor During and After Processing and Resultant Electrical Properties,” *J. Am. Ceram. Soc.* pp. 169-173