

(Sr_{0.50}Pb_{0.25}Ba_{0.25})TiO₃ 세라믹의 유전특성에 관한 연구

논문
8-3-3

A Study on the Dielectric Properties of the (Sr_{0.50}Pb_{0.25}Ba_{0.25})TiO₃ Ceramics

김세일*, 정장호*, 이성갑**, 배선기***, 이영희*

(Se-Il Kim, Jang-Ho Chung, Sung-Gap Lee, Seon-Gi Bae, Young-Hie Lee)

Abstract

The electrical properties of (Sr_{0.50}Pb_{0.25}Ba_{0.25})TiO₃ ceramics were studied. Specimens were prepared by the conventional mixed oxide method, and fired between 1300[°C] - 1375[°C], for 2[hr.]. The electrical and structural properties of specimens were investigated with sintering temperature.

Increasing the sintering temperature from 1300[°C] to 1375[°C], average grain size was increased from 2.61[μm] to 4.53[μm]. (Sr_{0.50}Pb_{0.25}Ba_{0.25})TiO₃ specimen sintered at 1350[°C] for two hours showed good dielectric constant(2147) and dielectric loss(1.7[%]) properties at 1[kHz]. Sintered density and breakdown field strength were the highest value of 5.75[g/cm³], 20[kV/cm], respectively. Dielectric properties with applied voltage were independent of the sintering temperature.

Key Words(중요용어) : Dielectric properties(유전특성), Average grain size(평균 결정립 크기), Sintered density(소결밀도), Breakdown field strength(절연파괴 전계 강도).

1. 서 론

최근 전기, 전자 부품의 다변화에 따라 정류회로, 다단 정류회로, 고전압 직류회로 등에서 인가 전압과 온도에 따라 전기적 특성이 안정한 세라믹 캐패시터에 대한 수요가 급증하고 있으며 소형화, 대용량화, 고주파화 및 고전압화가 요구되고 있다.

세라믹 캐패시터에 대한 연구는 1920년초 시작되어 1932년 유전율이 90-110정도로 크고 전기적 품질계수가 높은 TiO₂가 개발되어 실용화 되었다. 1945년 큰 유전율을 가진 BaTiO₃가 개발되었으나 강유전성(ferroelectricity)에 기인하여 직류 바이어스 인가시 정전용량이 현저히 감소하고 유전손실이 증가하여 캐패시터로의 응용상 많은 제약이 따랐다.¹⁾ 이후 BaTiO₃ 세라믹의 온도 및 인가전압에 대한 의존성을 개선하기 위한 연구가 진행되어 온도 및 인가전압에 따른 유전특성의 변화가 적고

상온에서 상유전체(paraelectrics)인 SrTiO₃계²⁾ 및 BaTiO₃와 SrTiO₃ 세라믹의 복합체인(Sr,Ba)TiO₃계³⁾ 세라믹에 대한 연구가 이루어지게 되었다. 또한 가전 및 전력분야, 산업 설비분야에서 응용기술의 확대로 고성능, 고신뢰성을 지닌 캐패시터의 수요가 급증함에 따라 절연 및 유전특성을 향상시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁴⁾

본 연구에서는 상온에서 상유전체이며 전기적, 유전적 특성이 우수한 SrTiO₃ 세라믹에 고유전율을 갖는 BaTiO₃와 소결촉진제인 PbTiO₃를 첨가한 (Sr_{0.50}Pb_{0.25}Ba_{0.25})TiO₃ 세라믹을 소결온도를 달리하여 제작하였으며, 소결온도가 시편의 온도 의존성, 직류전계 의존성 및 DC 절연파괴 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시편의 제작

SrCO₃, PbO, BaCO₃, TiO₂ 시료를 조성식 (Sr_{0.50}Pb_{0.25}Ba_{0.25})TiO₃에 따라 평량한 후, 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄된 시료를 건조한 후, 재분쇄하여 1100[°C]로 2시간 하소하였다. 하소분말을 원통형 금형(φ=12[mm])에 5[gr]씩 넣어 1[ton/cm²]의

* : 광운대학교 전자재료공학과

** : 서남대학교 전자공학과

*** : 인천시립대학교 전기공학과

접수일자 : 1994년 6월 3일

심사완료 : 1995년 2월 7일

압력으로 성형한 후, 1300~1375[°C]에서 2시간 소결하였다. 소결된 시편을 1[mm]의 두께로 연마한 후, 시편의 양면에 실크스크린법으로 은전극을 부착하였다. 이후 직류 바이어스에 의한 방전, 온도 변화에 따른 동결 및 수분의 응집을 제거하고자 전극과 리드선이 부착된 시편의 표면을 에폭시 수지로 봉입하여 제반 특성을 측정하였다.

2.2. 구조적 특성의 측정

시편의 소결온도에 따른 소결성을 조사하기 위하여 시편의 물속에서의 무게와 공기중에서의 무게를 측정한 후, 식 (1)을 이용하여 소결밀도를 계산하였으며, 평균 결정립 크기와 결정입계, 기공 등의 분포를 관찰하기 위하여 시편을 열적 에칭한 후, 전자현미경을 사용하여 표면의 미세구조를 관찰하였다.

$$\text{소결밀도} = \frac{\text{공기중에서의무게}}{(\text{공기중에서의무게}) - (\text{물속에서의무게}) \times \text{물의밀도}} \quad (1)$$

2.3. 전기적 특성의 측정

시편의 소결온도에 따른 유전상수 및 유전손실은 LCR-meter(ANDO, Type AG4311B)를 사용하여 측정하였으며, 유전특성의 온도 및 전압의존성을 관찰하였다.

정전용량의 온도계수(TCC: Temperature Coefficient of Capacitance)는 -30[°C]에서 +85[°C]까지의 온도범위에서 정전용량을 측정한 후 계산하였으며, 직류 인가 전계에 따른 유전특성은 DC 0~80[V/mm]의 전압을 인가하며 관찰하였다. 절연 파괴 전계는 항온조의 온도를 25[°C]로 고정시키고 전극 주위에서 발생하는 부분 방전을 방지하기 위해 에폭시수지로 봉한 시편을 실리콘 오일(Shin-Etsu Co.,Ltd. KF-96) 속에 넣고 직류 고전압 발생장치(Peschel Instrument Co.,Ltd.)로 직류전계를 인가하며 전위계(Electrometer)를 사용하여 전도전류를 관찰하여 측정하였다.

그림 1은 절연파괴 전계강도를 측정하기 위한 회로이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구조적 특성

소결온도에 따른 소결밀도는 소결온도가 증가함에 따라 각각 5.53, 5.68, 5.75, 5.64[g/cm³]를 나타내었으며 1350[°C]에서 소결한 시편의 경우 5.75

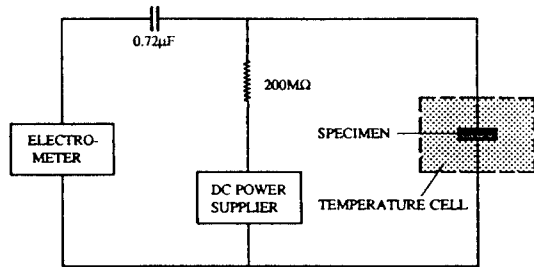


그림 1. 절연파괴 전계강도 측정회로
Fig. 1. Measuring circuit for the breakdown field strength.

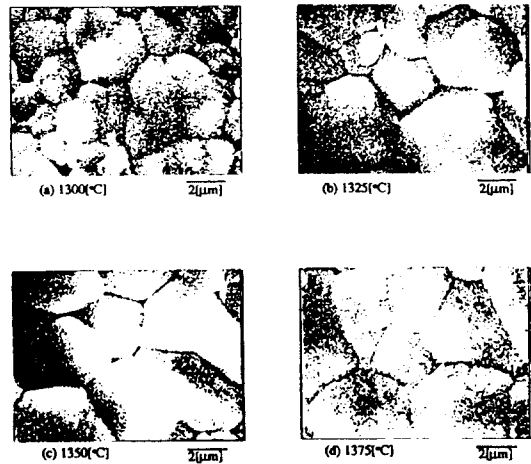


사진 1. (Sr_{0.50}Pb_{0.25}Ba_{0.25})TiO₃ 시편의 소결온도에 따른 미세구조

Photo.1. Microstructure with sintering temperature in the (Sr_{0.50}Pb_{0.25}Ba_{0.25})TiO₃ specimens.

[g/cm³]의 최대값을 나타내었다.

사진 1은 소결온도에 따른 시편의 표면 사진이며, 기공 및 미반응 물질등의 2차상이 존재하지 않는 치밀한 미세구조를 나타내고 있다. 소결온도가 1300[°C]에서 1375[°C]로 증가함에 따라 평균 결정립 크기는 2.61[μm]에서 4.43[μm]로 증가하였다. 이는 소결온도가 증가함에 따라 인접 결정립간의 입계확산 및 체적확산이 활발해짐으로써 결정립의 크기가 증가한 것으로 사료된다.

3.2. 전기적 특성

그림 2는 소결온도를 1300[°C]에서 1375[°C]로 변화시켜 제작한 시편의 온도 변화에 따른 유전상

수 및 유전손실 특성을 나타낸 것이다. 소결온도가 증가함에 따라 유전상수는 증가하는 경향을 나타내었으며, 1350[°C]에서 소결한 시편의 경우 상온에서 2146의 최대값을 나타내었다. 이는 소결온도가 증가함에 따라 고유전율의 결정립 크기가 점차 증가함에 따른 현상으로 사료된다. 그러나 1375[°C]에서 소결한 시편의 경우는 유전상수가 감소하는 특성을 나타내었다. 이는 과잉소결로 인하여 음점이 가장 낮은 PbO의 휘발에 기인하여 산소 공격자점이 형성되었기 때문이다. 유전손실은 전 소결온도에서 2[%] 이하의 양호한 특성을 나타내었으며, 1375[°C]에서 소결시킨 시편의 경우 PbO의 휘발에 기인한 공격자점의 형성으로 다소 높은 유전손실 특성을 나타낸 것으로 사료된다.

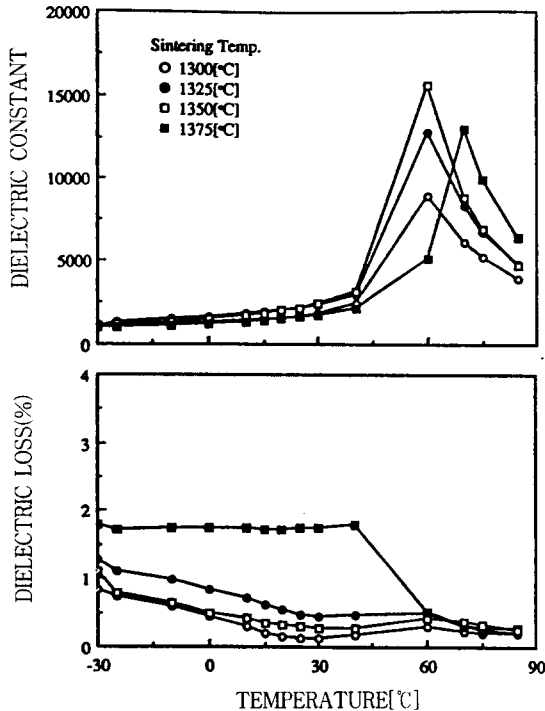


그림 2. $(\text{Sr}_{0.50}\text{Pb}_{0.25}\text{Ba}_{0.25})\text{TiO}_3$ 시편의 온도에 따른 유전상수 및 유전손실

Fig. 2. Dielectric constant and dielectric loss with temperature in the $(\text{Sr}_{0.50}\text{Pb}_{0.25}\text{Ba}_{0.25})\text{TiO}_3$ specimens.

그림 3은 $(\text{Sr}_{0.50}\text{Pb}_{0.25}\text{Ba}_{0.25})\text{TiO}_3$ 시편의 온도변화에 따른 정전용량의 온도계수를 나타낸 것이다. 1350[°C]에서 소결한 시편에서 정전용량의 온도계수는 -46 ~ +627[%]의 큰 변화율을 나타내고 있

다. 이는 최대 유전상수를 나타내는 상전이 온도가 60~70[°C]부근에 존재하기 때문으로 사료된다. 1375[°C]에서 소결시킨 시편의 경우 상전이 온도가 약 70[°C]부근에 존재하였으며, 이는 유전상수 특성에서 고찰한 바와 같이 과잉 소결시 PbO의 휘발에 기인하여 시편 내부에 산소 공격자점이 형성되어 하전된 공격자점과 이웃 이온간의 Clamp현상⁵⁾에 기인하여 상전이 온도가 증가한 것으로 사료된다.

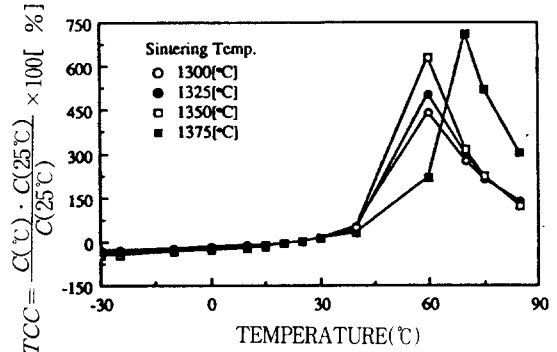


그림 3. 소결온도에 따른 $(\text{Sr}_{0.50}\text{Pb}_{0.25}\text{Ba}_{0.25})\text{TiO}_3$ 시편의 정전용량의 온도계수

Fig. 3. Temperature coefficient of capacitance with sintering temperature in the $(\text{Sr}_{0.50}\text{Pb}_{0.25}\text{Ba}_{0.25})\text{TiO}_3$ specimens.

그림 4는 인가전압에 따른 시편의 유전특성을 나타낸 것이다. 유전상수는 1350[°C]로 소결한 시편에서 2400 이상의 양호한 특성을 나타내었으며, 인가전압에 따른 유전상수는 거의 변화가 없는 안정된 값을 나타내었다. 유전손실은 전 소결온도 조건에서 2.2[%] 이하의 양호한 특성을 나타내었으며, 인가전압의 증가에 따라 캐리어의 이동이 억제됨으로써 다소 감소하는 경향을 보였다.

그림 5는 소결온도에 따른 DC 절연과피 전계강도의 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 세라믹의 절연과피 전압은 전극의 형상, 시편의 결정구조 및 주변 매질에 많은 영향을 받으며 시편 내부에 기공과 같은 구조적 결함이 있을때 낮은 전압에서도 쉽게 파괴된다.⁶⁾

소결온도에 따른 DC 절연과피 전계강도는 1350[°C]에서 소결시킨 시편의 경우 20[kV/cm]의 최대값을 나타내었다. 이는 앞에서 고찰한 바와 같이 소결온도가 1300[°C]에서 1350[°C]로 증가함에 따라 고유전율의 결정립의 크기가 증가하여 치밀한 미세구조를 가지기 때문이며, 1375[°C]에서 소결시

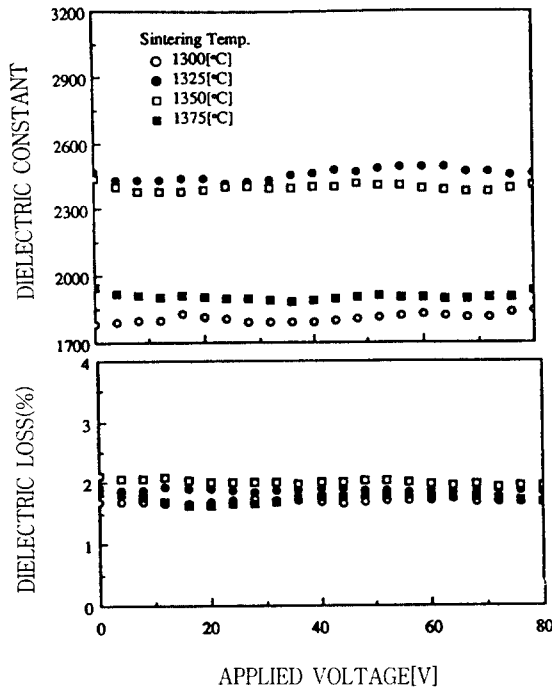


그림 4. $(\text{Sr}_{0.50}\text{Pb}_{0.25}\text{Ba}_{0.25})\text{TiO}_3$ 시편의 인가전압에 따른 유전상수 및 유전손실

Fig. 4. Dielectric constant and dielectric loss with applied voltage in the $(\text{Sr}_{0.50}\text{Pb}_{0.25}\text{Ba}_{0.25})\text{TiO}_3$ specimens.

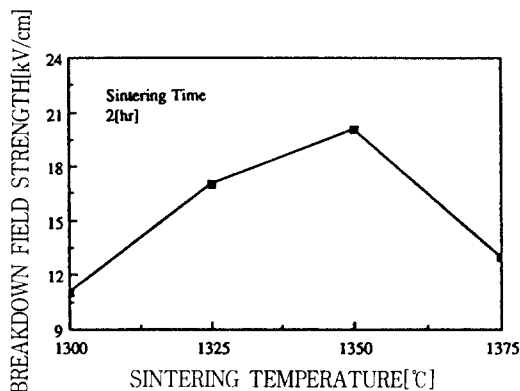


그림 5. $(\text{Sr}_{0.50}\text{Pb}_{0.25}\text{Ba}_{0.25})\text{TiO}_3$ 시편의 소결온도에 따른 절연파괴 전계강도

Fig. 5. Breakdown field strength with sintering temperature in the $(\text{Sr}_{0.50}\text{Pb}_{0.25}\text{Ba}_{0.25})\text{TiO}_3$ specimens.

킨 시편의 경우에는 과잉소결에 의한 PbO의 휘발에 의해 시편내 공격자점의 형성으로 비교적 낮은 절연파괴 전계강도 특성을 나타내고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 $(\text{Sr}_{0.50}\text{Pb}_{0.25}\text{Ba}_{0.25})\text{TiO}_3$ 세라믹을 일반 소성법으로 제작하였으며, 소결온도에 따른 구조적, 전기적 특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 평균 결정립 크기는 소결온도에 따라 증가하여 1375[°C]에서 소결한 시편에서 4.53[μm]의 최대값을 나타내었으며, 소결밀도는 1350[°C]에서 소결한 시편에서 5.75[g/cm³]의 최대값을 나타내었다.
2. 1350[°C]에서 2시간 소결한 시편의 경우 온도에 따른 유전상수 및 유전손실은 상온에서 각각 2146, 1.7[%]의 비교적 양호한 특성을 나타내었으며, 정전용량의 온도계수는 -30[°C] ~ +85[°C]범위에서 -46 ~ +627[%]의 값을 나타내었다.
3. 인가 전압에 따른 시편의 유전상수는 큰 변화가 없는 안정한 특성을 나타내었으며, 유전손실 특성은 다소 감소하는 경향을 나타내었다.
4. 소결온도에 따른 절연파괴 전계강도는 1350[°C]에서 2시간 소결한 시편의 경우 20[kV/cm]의 최대값을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. S. Nishigaki, K. Murano, A. Ohkoshi, "Dielectric Properties of Ceramics to the System $(\text{Sr}_{0.50}\text{Pb}_{0.25}\text{Ba}_{0.25})\text{TiO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ and Their Applications in a High Voltage Capacitor", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 65, pp. 554-560, 1982.
2. P.E.C.Franken, M.P.A.Viegers, and A.P. Gehring, "Microstructure of SrTiO_3 Boundary-Layer Capacitor Material", J. Am. Ceram. Soc., Vol.64, No.12, pp.687-690, 1981.
3. L. Davis, Jr. and L. G. Rubin, "Some Dielectric Properties of Barium-Strontium Ceramics at 3000 Megacycles", J. Appl. Phys. Vol. 24, No. 9, pp. 1194-1197, 1953.
4. S. Shibagaki, K. Ito, C. Akita, H. Haneda, "Conduction Properties of Grain Boundary in $\text{SrTiO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Capacitors", J. J. Ceram. Soc., Vol. 100, No.3, pp. 79-86, 1992.
5. M. Nakahara and T. Murakami, "Electronic States of Mn Ions in $\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{TiO}_3$ Single

Crystals", J. Appl. Phys., Vol. 45, pp. 89-95, 1988.

6. 岡崎 清, "セラミック誘電體工学", 學獻社, pp. 307- 310, 1983.

저자소개

김세일



1968년 12월 4일생. 1988년 3월 광운대학교 전자재료공학과 입학. 1992년 2월 광운대학교 전자재료공학과 졸업. 1994년 2월 광운대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(석사).

배선기



1950년 4월 9일생. 1976년 숭전대 공대 전기공학과 졸업. 1979년 연세대 산업대학원 졸업(석사). 1989년 광운대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(박사). 현재 인천대 공대 전기공학과 교수. 당 학회 학술이사.

정장호



1962년 4월 10일생. 1986년 광운대학교 전자재료공학과 졸업. 1990년 광운대학교 전자재료공학과 석사. 현재 광운대학교 전자재료공학과 박사과정.

이영희



1951년 9월 23일생. 1973년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1975년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1981년 동 대학원 전기공학과(공학박). 1985년-86년 Penn. State MRL 객원연구원. 현재 광운대 공대 전자재료공학과 교수. 당 학회 총부

이성갑



1963년 5월 1일생. 1985년 광운대학교 공대 전자재료공학과 졸업. 1987년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 1991년 동 대학원 전자재료공학과(공학박). 1994년-현재 서남대학교 전자과 전임강사.

이사.