

고유전율 자기 캐패시터용 재료의 전기적 특성에 관한 연구

金範鎭 · 朴泰坤
昌原大學校 大學院 電氣工學科

A Study on the Electrical properties of the Ceramic capacitor's material with High dielectric constant

Beom - Jin kim · Tae - Gone Park
Dept. of Electrical Engineering, Chang-Won National University

Abstract - In this paper, a study on the electrical properties of ternary compound ceramics $[(1-y-x)BaTiO_3-ySrTiO_3-xMgTiO_3]$ fabricated 7 samples with each mol[%] by using the mixed oxide method. In this case, the sintering temperature were at 1,250[°C] for 2[hr].

Also made ceramic capacitors from 7 samples, temperature coefficient of the capacitance and the variation of relative dielectric constants and loss with fixed frequency (1KHZ) were studied.

In some ceramic capacitors, has shown very good properties of the dielectric constants and loss. In case of BSM-11 ceramic capacitor, is sure to the commercial capacitor which shows steady properties.

Key words : BSM-11 (0.8BaTiO₃ - 0.1SrTiO₃ - 0.1MgTiO₃)

1. 서론

티탄산 바륨계(BaTiO₃)는 높은 유전상수를 갖고 있으므로 자기 캐패시터의 유전체 자기 재료로 많이 사용하고 있으며, 유전 성질은 전장의 세기 및 온도에 따라 달라진다. 순수한 BaTiO₃가 항상 우수한 성질을 나타내는 것은 아니다. 그러나 Ba²⁺가 Sr²⁺, Mg²⁺등으로 치환 할 경우 광범위한 고용체를 얻을 수 있으며, 이에 따라 적당한 성질을 얻을 수 있다.^{1,2,3,4}

BaTiO₃의 Curie 온도(T_c:120-130 °C)에서 비유전율(ϵ_r)이 가장 높으며, ϵ_r 의 온도 변화가 너무 크다. 따라서 BaTiO₃에 SrTiO₃의 혼합물을 첨가하여 T_c를 상온 부근으로 내리는 방법(Shifter)과 MgTiO₃의 혼합물을 첨가하여 ϵ_r 의 prak 값을 누르는 방법(Dpressor)을 적용 할 수 있다.^{5,6} 특히 세라믹 캐패시터는 타 유전체에 비하

여 부피가 작으면서도 유전 용량이 크고 유전 손실이 적 으며 세라믹과 전극간의 간격이 좁고 안정성이 우수 할 뿐 아니라 제조 공정상 대량 생산에 적합하고 생산가가 저렴하므로 전자 부품으로 큰 비중을 차지하고 있다.

본 실험에서는

1)순수한 BaTiO₃에 혼합물인 SrTiO₃를 첨가하여 Shifting 되는 것을 확인하고

2)또한 BaTiO₃에 혼합물인 MgTiO₃를 첨가하여 Depressing 되는 것을 확인하여 보고

3)그리고 BaTiO₃에 혼합물로 SrTiO₃와 MgTiO₃를 동시에 첨가하여 결정 구조를 변화시킬 때 나타나는 유전 율에 대한 특성 변화를 비교 검토하여, 보다 양호한 자기 캐패시터용의 고유전체 자기 재료를 발견하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편 제작

본 실험에서는 고유전율 세라믹을 제조하는 일반적인 소성법으로 시편을 만들었으며, 각 시료를 조성식 $(1-y-x)BaTiO_3-ySrTiO_3-xMgTiO_3$ ($0.00 \leq y \leq 0.25$ and $0.00 \leq x \leq 0.20$)에 따라 전자천평(JL-180, chyo)을 사용하여 평량한 후 유발에서 혼합 분쇄하여 다시 아세톤 분산매로 혼합 건조하였다. 혼합된 시료를 전기로에서 700[°C], 3 시간 동안 하소하였다.

하소된 분말을 유발에 넣어 재 분쇄한 후 결합제로 P.V.A(10g에 대해 순수 60g)를 첨가하여 원통형 금형(φ 10mm)에 넣고 1[ton/cm²]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시료는 알루미늄 도가니에 넣어 승온속도와 하강속도를

5[°C/min]으로 하여 1,250[°C]에서 2시간 동안 소결하였다. 소결된 시편을 표면 연마한 후 silver past(D-723s, DOTITE)를 바른후 400[°C]에서 5분간 가열하여 온착시켜 전극면을 만들었으며, 전극면에 송진 납으로 전극을 부착시켰다. 주위의 습기의 영향과 전극면을 일정한 조건으로 유지시키기 위하여 Epoxy 수지로 coating 하여 Ceramic capacitor를 완성하였다.

표 1에는 각 시편의 조성을 나타내고 있다.

표 1 시편번호 및 조성

Table 1 Specimen number and Composition

specimen	composition[mol%] (BaTiO ₃ -SrTiO ₃ -MgTiO ₃)	remarks(company)
BS-25	75 -25 -0	ALDRICH 社
BM-20	80 -0 -20	"
BSM-11	80 -10 -10	"
BSM-12	70 -10 -20	"
BSM-21	70 -20 -10	"
BSM-22	60 -20 -20	"
B-100	100 -0 -0	"

2.2 측정

하소 조건을 결정하기 위하여 XRD를 측정하였으며, 그림 1에 나타난 바와 같이 600[°C]에서는 미반응 물질이 조금 나타난 것에 기인하여 하소 온도를 700[°C]로 하였다.

소결 시편의 미세 구조는 SEM으로 관찰하였다. 사진 1에 나타난 바와 같이 εr의 prak 값을 누르는 혼합물인 MgTiO₃의 고용량이 증가함에 따라 입계가 작게 변화되었는데, 이는 결정립 경계내에 Mg²⁺가 치환되어 들어감으로 인한 것이라 사료된다.

조성에 따라 완성된 Ceramic capacitors의 유전율과 유전손실을 주파수 1[KHZ]에 고정시키고 온도를 -40[°C]에서 150[°C]까지 변화시키면서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 조성에 따른 각 Ceramic capacitor의 유전 특성

실험에서 제작한 Ceramic capacitors의 온도 변화에 따른 유전율과 유전손실(D)은 표 2와 같았다.

온도의 범위는-40~+150[°C]까지 측정하였고, 0~40[°C]까지는 Dry ice를 사용하였고 0~+150[°C]까지는 절연유 속

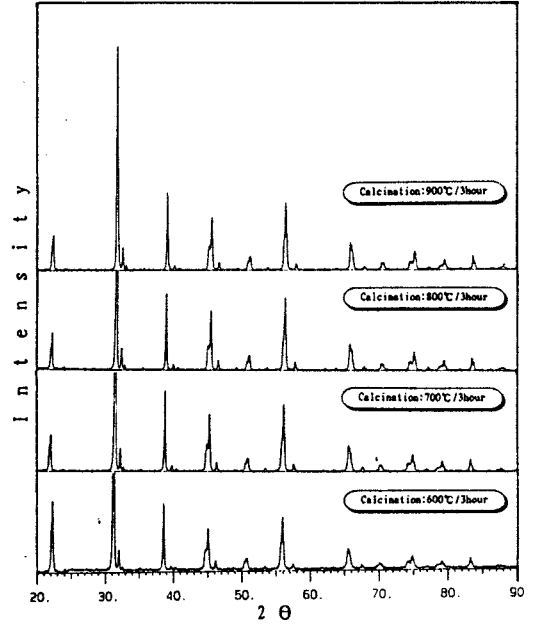


그림 1 하소온도에 따른 X-선 회절 결과

Fig. 1 X-ray diffraction with four temperature

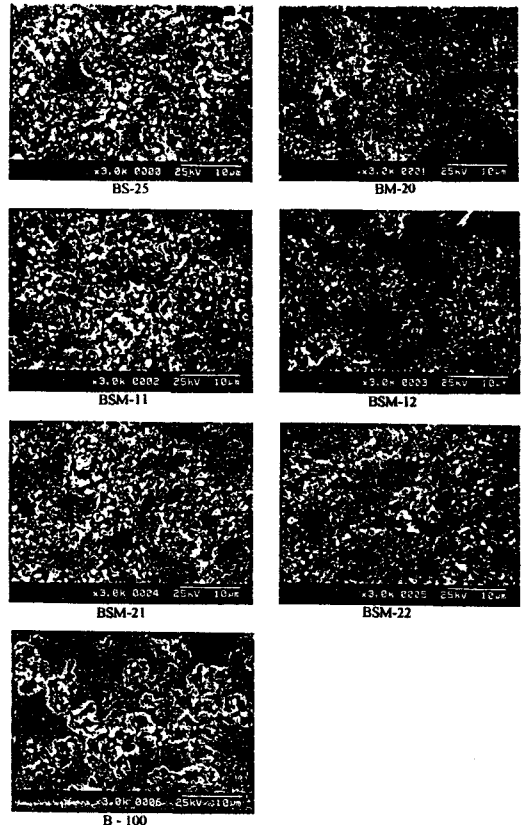


사진 1 (1-y-x)BaTiO₃-ySrTiO₃-xMgTiO₃ 세라믹의 SEM 사진

Fig. 1 SEM photographs of (1-y-x)BaTiO₃-ySrTiO₃-xMgTiO₃

에 담가 냉각 또는 가열하면서 측정하였다.

그리고 유전율은 각 시료의 두께와 은착된 면적을 측정하여 Impedance Analyzer(HEWLETT.PACKARD社,4194A,발전 주파수 1KHZ)를 사용하여 다음과 같은 식에 의해 구하였다.

$$\epsilon r = (11.3d/s).C \quad \text{단, } d:\text{두께[cm]}$$

s:면적[cm²]

c:capacitance[PF]

ϵr :비유전율

표 2에서 B-100의 T_c는 130[°C]에서 나타났으며, ϵr 은 9,333이었다. 이때의 비유전율(ϵr)은 0.034로 나타나고 있으며, 이 값은 T_c에서 가장 낮은 값이었다.

대체로 유전율과 유전 손실이 안정된 값으로는 BSM고 용체가 양호하게 나타났다.

표 2 각시편의 유전율 및 유전손실

Table 2 Dielectric constants and loss of the each sample

Temp [°C]	ϵr						
	BS-25	BM-20	BSM-11	BSM-12	BSM-21	BSM-22	B-100
-40	2800	1231	1131	910	947	820	1600
-30	2800	1236	1131	932	949	836	1685
-20	2831	1311	1286	949	947	852	1901
-10	2878	1284	1305	1001	990	886	1849
0	3056	1311	1310	1002	988	875	2060
10	3173	1372	1333	1012	1061	889	2483
20	3334	1425	1345	1021	1026	857	3240
30	3515	1471	1340	1021	994	830	3821
40	3784	1497	1347	1026	976	811	3979
50	4120	1513	1345	1024	947	784	3979
60	4390	1532	1333	1017	913	750	3909
70	4322	1559	1310	997	878	718	3909
80	3768	1593	1285	980	856	686	3944
90	3220	1630	1275	973	838	670	4032
100	2769	1686	1275	988	836	679	4191
110	2407	1753	1315	1024	858	725	4508
120	2205	1820	1377	1079	907	802	5177
130	2112	1908	1437	1123	947	868	9333
140	2029	1945	1449	1154	994	907	6550
150	1910	1716	1377	1154	1024	936	4455

Temp [°C]	D						
	BS-25	BM-20	BSM-11	BSM-12	BSM-21	BSM-22	B-100
-40	0.01	0.007	0.004	0.01	0.008	0.007	0.033
-30	0.015	0.007	0.004	0.01	0.009	0.007	0.047
-20	0.017	0.008	0.005	0.013	0.008	0.008	0.066
-10	0.014	0.005	0.005	0.011	0.007	0.009	0.076
0	0.017	0.005	0.007	0.013	0.01	0.008	0.1
10	0.025	0.007	0.007	0.016	0.009	0.008	0.164
20	0.031	0.01	0.01	0.018	0.009	0.008	0.211
30	0.038	0.013	0.01	0.02	0.01	0.009	0.162
40	0.043	0.017	0.014	0.023	0.011	0.009	0.095
50	0.042	0.023	0.017	0.026	0.014	0.01	0.063
60	0.038	0.026	0.024	0.03	0.022	0.018	0.048
70	0.035	0.034	0.041	0.054	0.047	0.04	0.045
80	0.038	0.052	0.074	0.087	0.082	0.085	0.044
90	0.06	0.072	0.126	0.132	0.121	0.154	0.045
100	0.104	0.104	0.175	0.202	0.202	0.251	0.045
110	0.114	0.139	0.193	0.302	0.31	0.405	0.046
120	0.212	0.165	0.259	0.381	0.408	0.548	0.046
130	0.339	0.177	0.296	0.421	0.475	0.634	0.034
140	0.411	0.175	0.301	0.449	0.506	0.702	0.032
150	0.457	0.173	0.382	0.493	0.578	0.754	0.046

3.2 Curie 온도의 이동 특성(Shifter)

BaTiO₃에 혼합물인 SrTiO₃의 고용량에 따라 큐리온도

가 낮은 상온쪽으로 이동함을 확인할 수 있었다. 그림 2에 나타난 바와 같이 시편 B-100의 T_c가 130[°C]에서 BS-25는 T_c가 60[°C]가 됨을 분명하게 확인할 수 있었으며, 이 때의 비유전율은 9,333에서 4,390으로 낮게 나타났다.

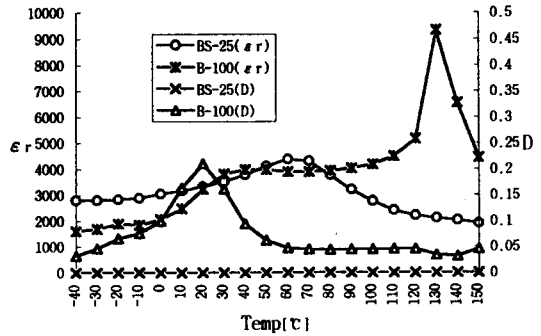


그림 2 B-100와 BS-25의 유전율 및 유전손실 비교

Fig. 2 Comparison with Dielectric constants and loss of B-100 and BS-25

3.3 비유전율의 완화 특성(Depressor)

BaTiO₃에 혼합물인 MgTiO₃을 혼합하면, 비유전율 Peak 값이 완화됨을 알 수 있었다. 그림 3에 나타난 바와

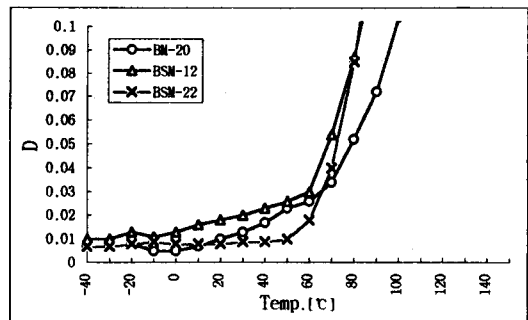
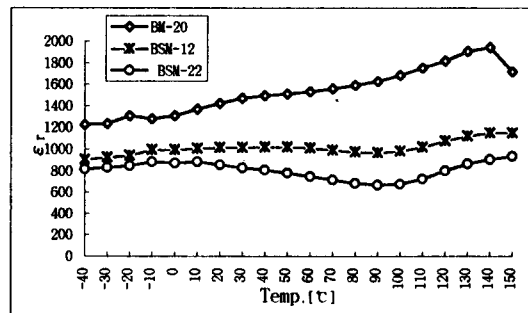


그림 3 BM-20,BSM-12,22의 유전율 및 유전손실 비교

Fig. 3 Comparison with Dielectric constants and loss of BM-20,BSM-12,BSM-22

같이 시편 BM-20, BSM-12, BSM-22 는 그러한 상태가 점점 진전된 형태로써, 상온에서 ϵ_r 이 순수한 BaTiO₃의 3,800's 보다 각각 1,400's, 1,000's, 800's로 점점 낮아짐을 알 수 있었다.

3.4 BSM-11의 유전 특성

그림 4에 나타난 바와 같이 BSM-11은 40[°C]를 기준으로 하여 depressing이 되면서, 매우 안정적인 비유전율 특성을 갖는 것으로, 그 값은 1,300's 이었다.

또한 유전 손실(D)도 실용할 수 있을 정도로 0.005 ~ 0.01를 나타내었다.

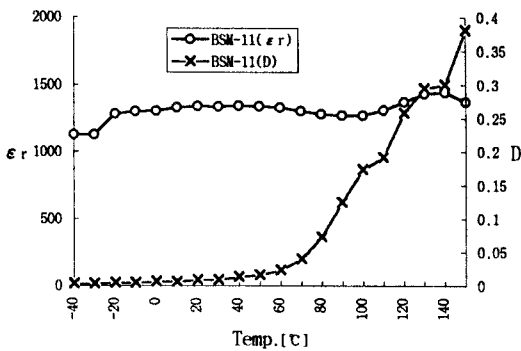


그림 4 BSM-11의 유전율 및 유전손실

Fig. 4 Dielectric constants and loss of BSM-11

4. 결론

본 실험에서는 안정적인 고유전율 세라믹 캐패시터를 발견하기 위한 것으로써, 3 성분계[(1-y-x)BaTiO₃-ySrTiO₃-xMgTiO₃]를 각각 조성시켜서 7개의 Ceramic Capacitors를 만들어서 유전 특성을 비교한 결과 BSM-11은 아주 양호한 결과를 얻을 수 있었다.

1) BaTiO₃에 SrTiO₃를 고용하면 그 양에 따라서 T_c가 낮아짐을 알 수 있었고, 그 때의 ϵ_r 의 값은 크게 낮아졌다.

2) BaTiO₃에 MgTiO₃를 고용하면 그 양에 따라서 ϵ_r 이 완화 됨을 확인 할 수 있었으며, 그 때의 ϵ_r 의 값은 평탄하게 점차 낮아졌다.

3) 순수한 BaTiO₃는 유전 손실이 대체로 크게 나타났으며, 오히려 T_c부근에서 가장 낮은 값을 보였다.

4) BaTiO₃에 SrTiO₃만을 사용하는 것 보다도 MgTiO₃을 동시에 혼합했을 때가 더욱더 안정적인 비유전율(ϵ_r) 및 유전 손실(D)의 특성을 나타내었다.

참고 문헌

- 1) 朴正鉉 外 6 人, “세라믹 工學”, 半島出版社, PP.416-423, 1991
- 2) 한상목, “세라믹스원론”, 半島出版社, PP.137-172, 1994
- 3) 岡崎 清, “セラミック誘電体工学”, 学 献 社, 1982
- 4) 金昌煜 外 1 人, “BaTiO₃계 Ceramic Capacitor 제조용 재료의 개발에 관한 연구”, The J. of KIT, Vol.9, 1980
- 5) 泉 弘志, “不思議な石ころ電子セラミックス”, 誠文堂新光社, 1990
- 6) 澤岡 昭, “新素材のはなし”, 日本實業出版社, 1992