

(Ba,Sr,Mg)TiO₃를 이용한 입계층 캐패시터의 제작 및 유전특성에 관한 연구

The preparation and characteristics of (Ba,Sr,Mg)TiO₃ ceramic for BL capacitor

오계유*, 오의균, 강도원, 김범진, 박태곤

(Jae-You Oh, Eui-Kyun Oh, Do-Won Kang, Beom-Jin Kim, Tae-Gone Park
Department of Electrical Engineering, Changwon National University, Kyungnam 641-773

Abstract

The (0.8BaTiO₃-0.1SrTiO₃-0.1MgTiO₃)+0.006Nb₂O₅ ceramics were fabricated by conventional ceramic process. The dielectric property of specimen was investigated that the specimen was sintering temperature at 1,300°C for 3hours and then annealed at 1,100°C for 3hours in a atmosphere (air) to be painted on the surface with CuO paste.

The results of the temperature and frequency are varied, the dielectric constant and loss tangent are unsuitable for BL capacitor. The dielectric constants were varied to be negative temperature coefficient(2,000~3,000) in the temperature range between -10 and 140°C, the dissipation factors (tan δ) were some high(0.1~0.3). It was not grain insulation, in cause of the some difficult to be annealed temperature with CuO paste and fired atmosphere. But, we have some different annealing temperature and fired atmosphere, it will be suitable BL(Boundary Layer)capacitor.

Key Words(중요용어)- dissipation factor(유전정접), BL(boundary layer:입계면)

1. 서론

1946년 미국의 V.Hippel등은 고유전율을 갖는 티탄 산염 자기의 연구과정에서 우연히 티탄산 바륨을 발견하여 강유전성을 확인하였다.¹⁾

고유전율용 자기 캐패시터는 (Ba,Sr)(Ti,Sn)O₃ 계가 중심이 되고 고주파용으로는 저손실로 완화 주파수가 큰 (Ba,Sr)TiO₃계가 많다. 온도 보상용으로는 온도 계수가 작은 (Mg,Sr,Ca)TiO₃, TiO₂ 등이 있다. 어느 것이든지 고용체의 형성에 의해서 그 성능의 향상이 기대 된다.^{2),3)}

이미 실험을 통하여 알려진 바와 같이 고유전율 자기인 BaTiO₃를 기본 재료로 하여 SrTiO₃, MgTiO₃를 고용한 몇 가지의 자기 캐패시터를 제조하여 온도와 주파수 변화에 따라 유전특성을 측정 한 결과, 1) BaTiO₃에 SrTiO₃를 고용하면 큐리온도(T_c)를 상온으로 끌어내릴 수가 있으며, 비유전율의 peak값도 어느 정도 완화된다. 2) BaTiO₃에 MgTiO₃를 고용하면 비유전율의 peak값을 평탄하게 완화시킬 수 있다. 3) BaTiO₃에 SrTiO₃ 및 MgTiO₃만을 고용하면 비안정적인 유전특성을 보였지만, BaTiO₃에 SrTiO₃ 및 MgTiO₃를 동시에 고용하면 안정적인 유전특성을 보였다. 특히, 같은 조건에서 0.8BaTiO₃-0.1SrTiO₃

-0.1MgTiO₃ (이하 BSM-11로 칭함)의 경우에 비유전율값이 1,300이상이고, 온도와 주파수 변화에 따른 변화율도 3%이하였으며, 유전정접 계수(tan δ)도 0.01~0.03으로 측정되었으므로 BSM-11은 매우 안정적인 유전특성을 나타내었다.⁴⁾

본 실험에서는 유전특성이 안정을 보인 BSM-11의 유전율을 높이기 위한 방법으로 입계 절연층(Boundary Layer) 반도체 세라믹 캐패시터를 제작하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 시편을 제조하였으며, 각 시료를 조성식 0.8BaTiO₃-0.1SrTiO₃-0.1MgTiO₃+0.6[mol%] Nb₂O₅에 따라 전자천평(JL-180,Chyo)을 이용하여 10⁻⁴g까지 평량하였다. 평량이 끝난 시료를 지르코니아 ball를 사용하여 Ball mill에서 아세톤을 분산매로 20시간동안 혼합 분쇄하여 건조시킨 후 mash #60으로 조립하였다.

혼합된 시료를 알루미늄 도가니에 담아 1,100°C에서 3시간 동안 전기로에서 하소시킨후 분말을 유발에 넣어 재분쇄하여 건조시키고, 결합제로 PVA를 첨가하여 원통형 금형(∅10mm)에 넣고 약 1,500kg/cm²의

압력으로 성형하였다. 성형된 시료를 알루미늄 도가니에 담아 승온속도가 하강속도를 5°C/min으로 하였으며, 1차 소결온도는 대기중에서 1,300°C로 하여 3시간 동안 유지시켰다. 소결된 시편을 두께 1mm로 표면 연마하고 CuO를 도포한 후 1,100°C에서 3시간 동안 2차 열처리를 함으로써, 입계를 절연화 시키고자 하였다. 제조된 시편을 초음파로 세척하고 건조시킨 후 스크린 법으로 Silver paste를 바른 후에 500°C에서 10분간 가열하여 은착시켜 전극면을 만들었다.

측정을 위하여 시편의 정전용량 및 유전손실($\tan \delta$)의 측정에는 impedance analyzer (4194A, HP사)를 사용하였다. 측정된 정전용량으로부터 각 시료의 두께(d)와 은착된 면적(s)을 측정하여 식 $c = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d}$ [F]를 이용하여 비유전율 ϵ_r 를 구하였으며, 이때 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ [F/m]로 하였다. 온도 범위는 -10~+140°C까지 측정하였고, -10°C~0°C는 드라이 아이스 (dry ice)를 사용하였으며, 0~+140°C까지는 항온장치에서 측정하였다. 이때 측정 주파수는 1[kHz]로 하였다. 주파수 범위로 $10^0 \sim 10^3$ [kHz]로 하여 측정하였다. 그리고, 시편의 결정립의 성장과정과 미세구조를 관찰하기 위하여 1차, 2차 소결된 시편을 각각 열적 에칭(thermal etching)한 후 SEM(Scanning electron microscope)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 비유전율 및 유전손실의 온도 의존성

BaTiO₃에 SrTiO₃ 및 MgTiO₃를 각각 10mol% 고용한 시편 BSM-11의 경우 아주 안정적인 것으로, 그 측정값은 비유전율이 1,300이상을 나타내었으며,

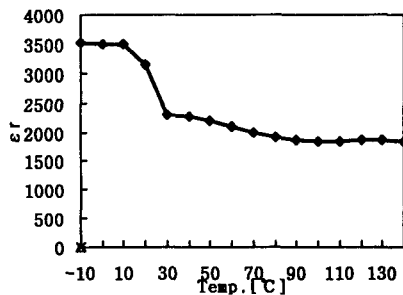


그림1. 비유전율의 온도 의존성
Fig. 1. Temperature dependence of relative dielectric constant

유전손실은 0.03~0.01 정도에 비해 그림 1과 2는 비유전율이 2,000~3,000 이며 유전손실은 0.1~0.3으로서 불안정한 값을 나타내고 있다. 이것의 원인은 2차 소결시 CuO가 입계에 녹아 침투하지 못하여 입계가 절연화되지 못하고 CuO가 표면에 분포한 것으로서, 반도체는 일반적으로 온도가 높아지게 되면 전도율이 커져서 온도계수는 (-)의 값을 가지고 전형적인 NTC(Negative temperature coefficient) 특성을 보이고 있다. BaTiO₃가 PTC(Positive temperature coefficient) 특성을 나타내는 물질임에도 불구하고 Nb⁵⁺의 반도체물질과 Cu 산화물의 혼합 형태도 NTC 특성을 보이고 있다.

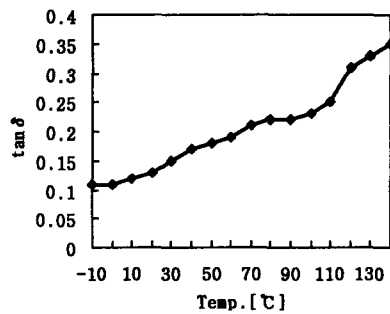


그림2. 유전손실(tan δ)의 온도 의존성
Fig. 2. Temperature dependence of dielectric loss

3.2 비유전율 및 유전손실의 주파수 의존성

유전율의 크기로 분극의 정도를 나타내고 분극이 소멸되는 주파수는 분극의 종류에 따라 달라진다.

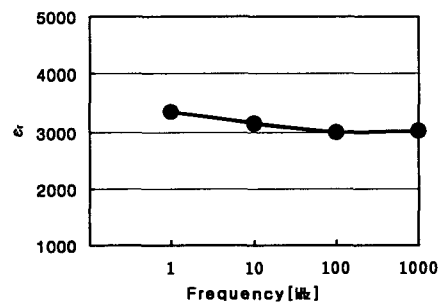


그림3. 비유전율의 주파수 의존성
Fig. 3. Frequency dependence of relative dielectric constant

그림3과 4는 시편의 주파수 $10^0 \sim 10^3$ [kHz] 증가에 따라 비유전율(ϵ_r) 및 유전손실($\tan \delta$)을 나타낸 것이다. 주파수가 증가함에 따라 비유전율은 조금 작게 나타났으나 거의 비슷한 양상을 보이고 있으며, 유전손실은 0.1~0.9로 매우 증가하여 10[kHz] 이상에서는 유전체 재료로 사용하기가 곤란한 상태가 되었다.

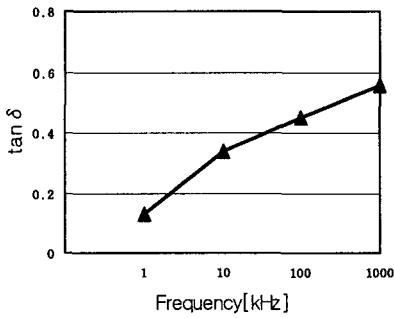


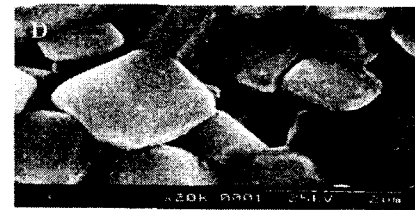
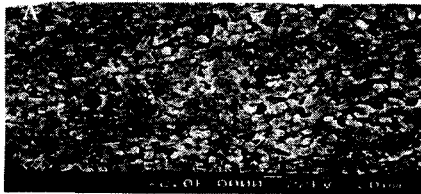
그림4. 유전손실의 주파수 의존성
Fig. 4. Frequency dependence of dielectric loss

3.3 1차, 2차 소결시의 미세구조 관찰

입계 절연을 관찰하기 위하여 사진 1에 전자현미경 사진(SEM)을 측정하여 나타내었다.

사진1의 (A)와 (B)는 1차 소결(CuO 도포전)시의 사진이며, (C)와 (D)는 2차 소결(CuO 도포후)시의 사진이다. 사진 (B)와 (D)에서 알 수 있듯이, 사진 (B)는 1차 소결이 양호한 상태로 대체로 양호한 입계를 보이고 있으며, 사진(D)는 2차 소결시의 CuO가 입계간의 절연물로 녹아 들어가지 못하고 입계 표면에 붙어있음을 확인할 수 있었다. 이것은 2차 소결시의 온도 및 소결 분위기에 조금 문제가 있는 것으로 사료된다. 이로 인하여 반도체는 일반적으로 온도가 높아지게 되면 전도율이 커져 온도계수는 부성의 값을 가지므로 NTC(Negative temperature coefficient) 특성을 나타내는 것으로 생각된다.

사진1. 1차소결(A),(B)와 2차소결(C),(D)의 미세구조
Photo.1 Microstructure of the 1st fired (A),(B) and 2nd fired (C),(D) specimen



4. 결론

시료의 조성식 ($0.8\text{BaTiO}_3-0.1\text{SrTiO}_3-0.1\text{MgTiO}_3$) + $0.6[\text{mol}\%]\text{Nb}_2\text{O}_5$ 로 반도체화한 1차 소결 시료에 입계 절연화를 위하여 CuO를 도포하여 2차 소결 후의 입계 절연형(BL) 캐패시터의 유전특성을 측정 한 결과, 1) 온도에 따라 유전율은 2,000 ~ 3,000사이에서 부성 온도계수 특성을 나타내었으며, 유전손실 ($\tan \delta$)은 0.1~0.3 정도였다. 2) 주파수에 따른 유전율은 3,000정도에서 큰 변화가 없었으며, 유전손실 ($\tan \delta$)은 0.1~0.9로 대체로 큰 값을 나타내었다. 3) 온도와 주파수 변화에 안정되고 비유전율이 클 것으로 예상되는 입계절연(BL) 캐패시터의 실험결과를 얻지 못한 것은 CuO를 도포한 시료의 2차 소결시에 소결 온도 및 소결 분위기 조성에 다소 차질이 있었던 것으로 사료된다. 이러한 조건을 갖추어 2차 소결을 한다면 양호한 입계절연형 캐패시터를 만들 수 있을 것으로 사료됨.

참고문헌

- [1] V.Hippel et al, Ind. Eng. Chem. 38, P.197, 1946
- [2] 岡崎青, セラミック誘電體工學, 學獻社, PP.265-318, 31, 40, 1983
- [3] 柳田博明, セラミックの 化學, 第2版, 原出版社, PP.219-231, 1993
- [4] Beom-Jin Kim, Tae-Gone Park, The Preparation and Dielectric Properties of(Ba,Sr,Mg)TiO₃ Ceramic Capacitors, KIEE, Vol. 10, No. 7, PP.674-681, 1997