

BaTiO₃ 세라믹의 절연파괴거동에 미치는 기공의 크기와 기공율의 영향

10-3-7

Effect of Pore Size and Porosity on Electrical Breakdown Behaviors of BaTiO₃ Ceramics

조경호*, 우동찬**, 남효덕*, 이희영**

(Kyeong-Ho Cho, Dong-Chan Woo, Hyo-Duk Nam, Hee-Young Lee)

Abstract

In this study, pore-containing barium titanate ceramics were prepared with different porosities and pore sizes, in order to better understand how porosity and pore size affect electrical breakdown of barium titanate ceramics. A granulated barium titanate powder was mixed with three grades of commercial polymer microspheres up to 11wt%. The electrical breakdown test was performed at two different temperatures of 30°C (below T_C) and 150°C (above T_C) for samples immersed in a silicon oil bath using a 60kV dc power supply. Electrical breakdown strength of pore-containing barium titanate ceramics with porosity lower than 10% decreased as pore size and porosity increased. However, above the 10% porosity region, electrical breakdown strength decreased as the pore connectivity increased. From the experimental results, an optimum electrical breakdown model is proposed in an attempt to explain the effect of pores.

Key Words(중요용어) : Electrical breakdown(절연파괴), Porosity(기공율), Pore Size(기공의 크기), Connectivity of pore(기공의 연결성)

1. 서 론

고전압 커패시터는 고전압 전원, 고전압 회로 등 중전기에 수동부품으로 사용되고 있으며, 주로 세라믹 또는 폴리머를 유전체로 이용하여 제조되고 있다. 이 중에서 폴리머는 유전상수가 세라믹에 비하면 월등히 작아서 소형화에 부적절하며, 세라믹은 소결에 의하여 제조되므로 대형품으로 제조하기가 쉽지 않다. 이러한 이유로 대용량이면서 소형화하기 위해서는 고전압 커패시터는 세라믹으로 만들어진다. 소형화와 대용량화를 동시에 만족하기 위해서는 가급적 유전상수가 큰 재료를 사용하여야 하는데, 강유전체는 고전압에서 손실이 크고 정전용량도 전압의 증가에 따라서 감소하므로 사용하기에 알맞지 않다. 그러나 유전체에 적당한 불순물을 첨가하여 큐리 피이크를 완화시킴으로서

유전상수가 크면서도 상유전체인 조성을 얻을 수 있다.¹⁻³⁾ 이 분야의 연구는 국내의 일부 정부출연 연구소와 대학에서 행하여진 바 있으나 아직 실용화에는 이르지 못하고 있는 실정이다. 중전기의 경우, 수천 볼트 이상의 직류 또는 교류가 인가되므로, 커패시터가 제대로 동작하지 못할 경우 막대한 재산과 인명피해를 초래할 수도 있기 때문에 유전체의 물성에 대한 충분한 지식이 필요하다.⁴⁻⁶⁾

따라서, 본 연구에서는 세라믹 소결체의 경우 거의 예외없이 존재하는 기공이 절연파괴거동에 어떠한 영향을 미치는지를 조사하였다. 재료로서는 현재 대용량 고전압 세라믹으로 사용중인 BaTiO₃ 계 X5U 또는 Z5U 조성을 택하였으며, 기공의 크기와 기공율을 변화시키면서 절연파괴전압을 중심으로 절연파괴거동을 관찰하여 그 상관관계를 알아보았다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 기공율 및 기공의 크기가 절연파

* : 영남대학교 전기전자공학부

** : 영남대학교 금속공학 및 무기재료공학부

접수일자 : 1996년 11월 12일

심사완료 : 1996년 12월 31일

피강도에 미치는 영향을 고찰해 보기 위하여 결정립의 크기는 같으면서 기공율과 기공의 크기가 다른 시편을 제조하고자 하였다. 우선 출발원료로 수산법에 의해 합성된

Ferro사 BaTiO₃ 분말을 사용하여 조립분말을 만들었으며, 여기에 약 30 μ m, 60 μ m, 90 μ m 정도의 크기를 가지는 3종류의 상용 polymer microsphere를 0~11wt% 첨가하여 polymer의 형상이 깨어지지 않도록 손으로 골고루 섞었다. 혼합한 분말은 1000g/cm²의 압력에 의해 직경 12mm, 두께 2mm 크기로 성형하여 1370 $^{\circ}$ C에서 30분간 소결시켰다. 이렇게 소결하는 과정에서 polymer가 증발하여 원하는 크기의 기공율과 기공을 갖는 소결체를 얻었다. 준비된 소결체의 양 표면에 부분전극을 바르게 되면 전극의 모서리효과에 의해 절연과피강도가 떨어지기 때문에 dc 스퍼터링에 의해 전면전극을 급으로 형성시킨 후 급구단자를 부착시켰다. 그리고 전면전극의 형성에 따른 표면 절연과피를 방지하기 위하여 수지로 외피를 만들었다. 이러한 과정을 거쳐 만들어진 시편을 실리콘 오일안에서 60kV 직류전원(Hi Potronics Ins. 800PL)을 이용하여 500V/sec의 인가속도로 선형적으로 증가시키면서 절연과피강도를 측정하였다. BaTiO₃의 큐리온도는 약 120 $^{\circ}$ C인데, 준비된 소결시편에 대해 강유전성을 나타내는 큐리온도 이하인 30 $^{\circ}$ C에서와 상유전성을 나타내는 큐리온도 이상인 150 $^{\circ}$ C에서 각각 절연과피강도를 측정하여 서로 비교해 보았다. Fig. 1에

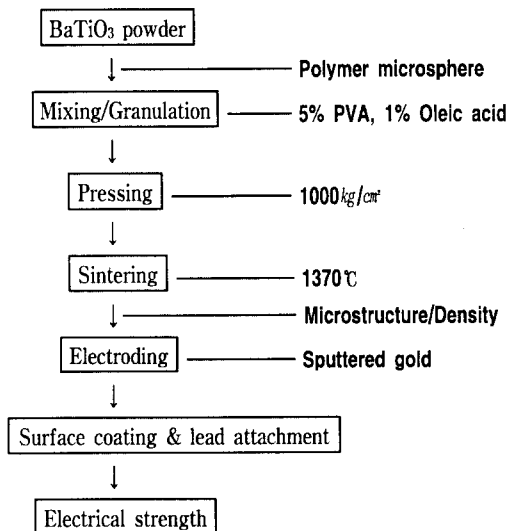


그림 1. 실험순서도
Fig. 1. Flow diagram of experimental procedure.

본 연구에 사용된 실험방법을 간단히 공정흐름도로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조 관찰

Fig. 2는 본 실험에서 사용한 각각 다른 크기를 가지는 polymer microsphere의 주사전자현미경사진인데, polymer 입자가 거의 구형이며 비교적 고른 분포를 보였다. Fig. 3에 이들 microsphere를 이용하여 제조한 시편들의 표면사진을 나타내었다.

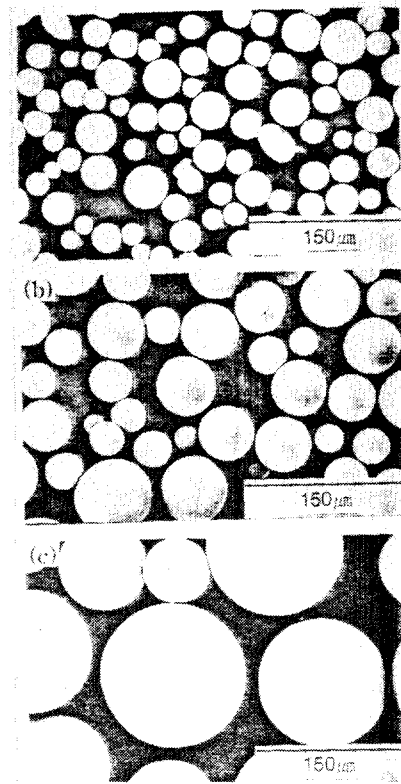


그림 2. 크기가 서로 다른 폴리마의 주사전자현미경사진
(a) 소형의 폴리마 (b) 중형의 폴리마 (c) 대형의 폴리마

Fig. 2. Scanning electron micrographs of polymer microspheres with different sizes.
(a) small polymer (b) medium polymer (c) large polymer

Fig. 3에서 기공의 모양은 구형에 가까우면서 기공의 분포가 비교적 균일할 뿐만 아니라 polymer

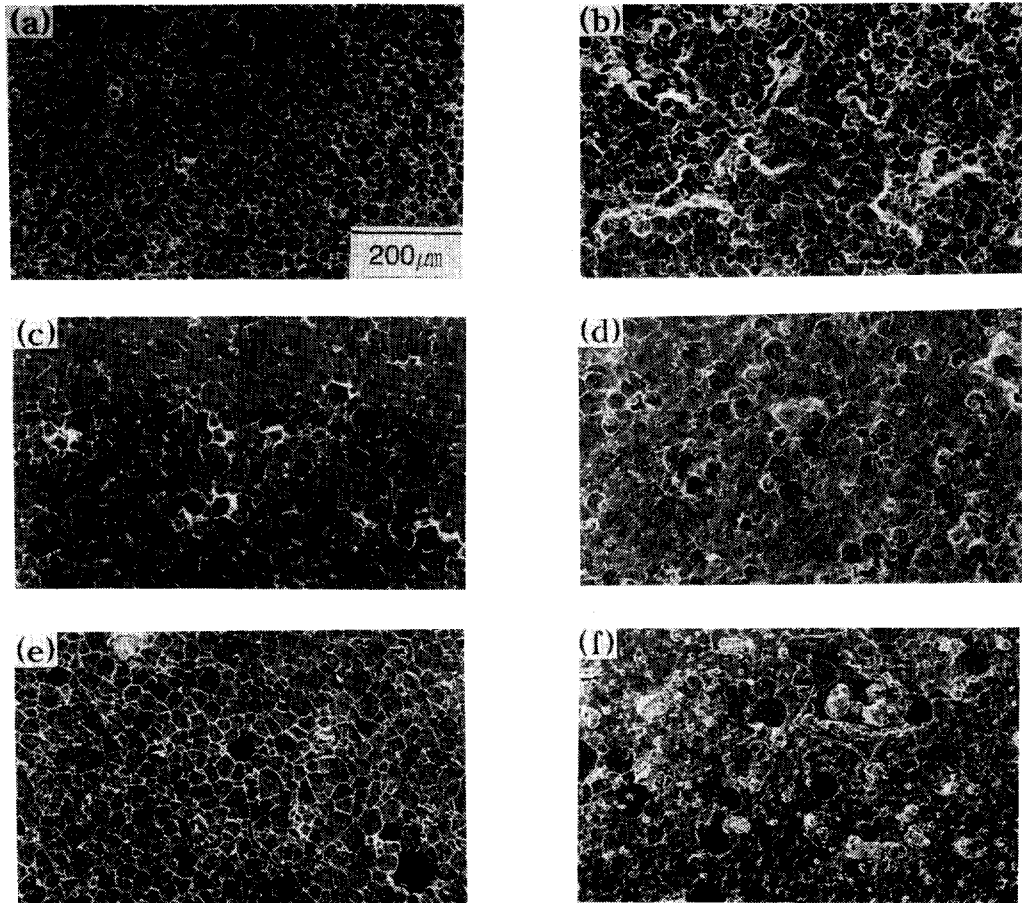


그림 3. 기공율과 기공의 크기가 서로 BaTiO₃ 세라믹스 표면의 주사형전자현미경사진
 (a) 소형 폴리머 1wt% (b) 소형 폴리머 9wt% (c) 중형 폴리머 1wt%
 (d) 중형 폴리머 9wt% (e) 대형 폴리머 1wt% (f) 대형 폴리머 5wt%

Fig. 3. Scanning electron micrographs of sintered surfaces of BaTiO₃ ceramics with different porosities and pore size.
 (a) small polymer 1wt% (b) small polymer 9wt% (c) medium polymer 1wt%
 (d) medium polymer 9wt% (e) large polymer 1wt% (f) large polymer 5wt%

microsphere의 입경을 달리하므로써 기공의 크기를 달리할 수 있음을 확인할 수 있었고, 또 polymer microsphere의 첨가량이 증가할수록 기공의 수가 늘어남을 볼 수 있다.

또한 소결체의 표면을 살펴보면 Fig. 4와 같이 기공이 각각 독립적으로 존재하는 경우와 두 개 이상의 기공이 서로 연결되는 경우 두 가지 형태의 기공을 관측할 수 있다. 본 연구에서는 Fig. 4(a)와 같이 두 개 이상의 기공이 연결된 기공을 open pore 또는 connected pore, Fig. 4(b)와 같이 하나로 독립된 기공을 closed pore 또는 isolated

spherical pore라고 칭하였고 기공의 크기에 따라 각각 소형기공(small pore), 중형기공(medium pore), 대형기공(large pore)으로 분류하였다. 여기서 기공의 연결상태와 기공의 크기 즉, 기공율에 따라 절연파괴강도가 판이하게 달라질 것으로 예상할 수 있는데, 이에 대해서는 3.2절에서 고찰하였다.

3.2 절연파괴강도 특성

Fig. 5는 전압을 인가했을 때 절연파괴가 일어나는 과정을 볼 수 있는 시편의 SEM 사진이다. 즉

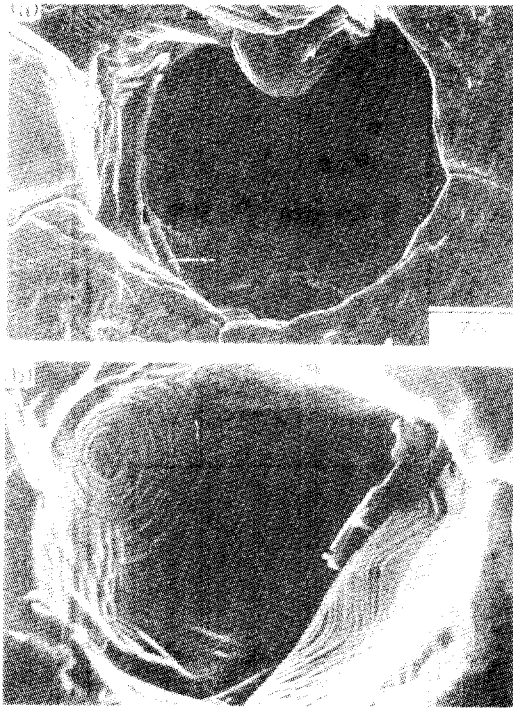


그림 4. 연결된 기공과 고립된 기공의 BaTiO₃ 세라믹스의 주사형전자현미경사진
(a) 연결된 기공 (b) 고립된 기공

Fig. 4. Scanning electron micrographs of connected pore and isolated spherical pore of BaTiO₃ ceramics.
(a) connected pore
(b) isolated spherical pore

Fig. 5(a)는 시편에 전압이 인가된 후 절연파괴가 시작되는 초기 단계로 기공에서 절연파괴가 시작됨을 볼 수 있으며, Fig. 5(b)는 절연파괴의 중간단계로 인가전압이 높아짐에 따라 기공에서의 코로나방전으로 발생하는 높은 열에 의해 시편이 서서히 녹기 시작함을 볼 수 있고, Fig. 5(c)는 마침내 절연파괴가 발생하여 시편내부에 완전히 하나의 채널이 형성된 모습을 볼 수 있다.

Fig. 6은 기공의 크기가 다른 3종류의 시편에 대해 큐리온도 이하인 30°C, 즉 강유전상태에서 측정된 기공율에 따른 절연파괴강도를 보여주고 있다. 그림에서 기공율 약 10%까지는 기공율이 커짐에 따라 절연파괴강도가 급격한 감소를 보인 반면에 약 20% 이상의 기공율에서는 절연파괴강도가 약 2~3kV/mm 정도로 기공율에 따라 큰 차이를 보이지 않았다. 여기서 약 10%까지의 기공율에서는 기공율에 따라 절연파괴강도가 감소하는 것은 기공의

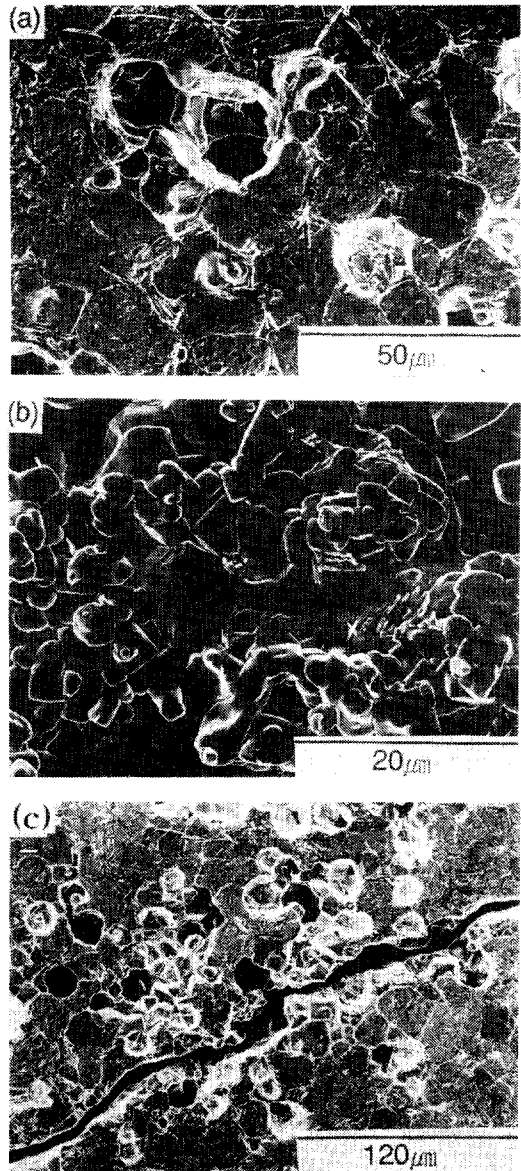


그림 5. BaTiO₃ 세라믹스의 절연파괴 과정을 보여주는 주사형전자현미경사진

Fig. 5. Scanning electron micrographs showing electrical breakdown process of BaTiO₃ ceramics.

양이 증가할수록 절연파괴경로가 짧아지는데 기인한다. 반면에 기공율이 약 20% 정도 이상에서는 기공율이 증가하더라도 절연파괴강도가 2kV/mm 이하로 낮아지지 않는 것은 공기 1기압하에서 방전되는 전압이 2~3kV/mm 정도임을 감안한다면 기공율이 20% 정도 이상이 되면 기공속에 갇힌 공기

의 압력이 대기압에 가깝게 되기 때문이라 해석된다.⁷⁾

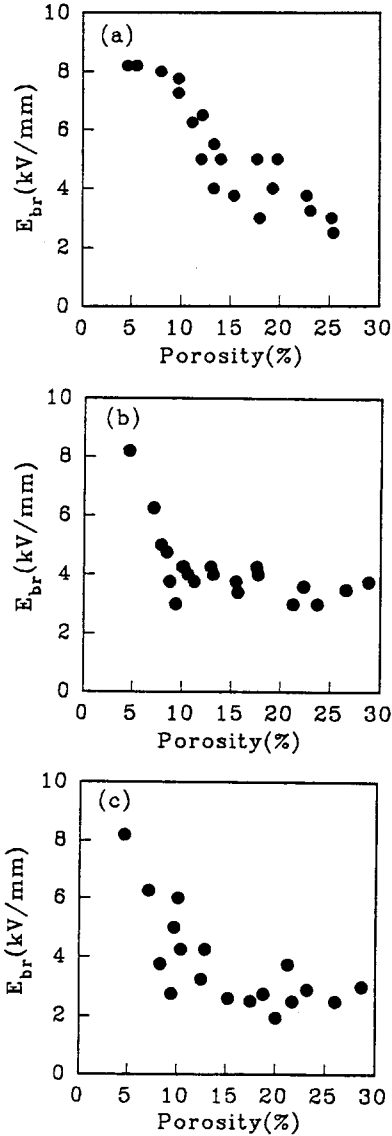


그림 6. BaTiO₃ 세라믹스의 절연파괴강도의 기공율 의존성(상유전체상태인 30°C에서 측정)
 (a) 소형 기공 (b) 중형 기공
 (c) 대형 기공

Fig. 6. Dependence of the electrical breakdown strength of BaTiO₃ ceramics on porosity (measured at 30°C).
 (a) small pore (b) medium pore
 (c) large pore

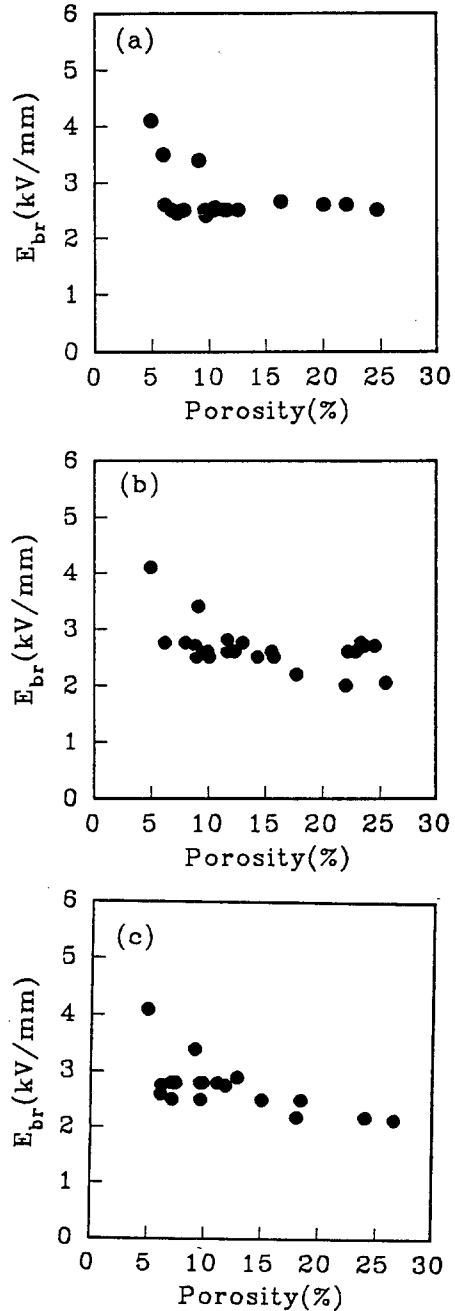


그림 7. BaTiO₃ 세라믹스의 절연파괴강도의 기공율 의존성(상유전체상태인 150°C에서 측정)
 (a) 소형 기공 (b) 중형 기공 (c) 대형 기공

Fig. 7. Dependence of the electrical breakdown strength of BaTiO₃ ceramics on porosity (measured at 150°C).
 (a) small pore (b) medium pore
 (c) large pore

한편 Fig. 6에 의하면 같은 기공율을 나타내는 경우 기공의 크기가 클수록 절연과피강도는 낮아진다는 사실과 기공의 크기에 관계없이 약 10~20%의 기공율 범위에서 기공의 크기에 따른 절연과피강도가 불규칙적임을 나타낸다는 사실을 알 수 있었다. 기공이 클수록 절연과피강도가 낮아지는 것은 기공이 클수록 절연과피경로가 짧아지기 때문이며, 기공율 10~20%의 범위에서 절연과피강도가 일정하지 않는 것은 다음과 같이 해석된다. 즉, 이 영역에서는 Fig. 4에서도 보았듯이 두 가지의 형태의 기공, 다시 말하면 connected pore와 isolated spherical pore가 불균일하게 분포되어 있는데, 이 때 절연과피강도는 기공의 크기에 기인하는 요소보다는 기공의 형태, 즉 기공들끼리 연결되어 있느냐 아니면 독립적으로 존재하느냐에 더 영향을 받기 때문에 기공의 크기와 절연과피강도와의 규칙성을 발견할 수 없다고 해석된다.

Fig. 7은 역시 기공의 크기가 다른 3종류의 시편에 대해 큐리온도 이상, 즉 상유전체 상태를 나타내는 150℃에서 측정된 기공율에 따른 절연과피강도를 나타낸 것이다. 전반적으로 볼 때 30℃에서 측정된 상유전체 상태의 경우보다 절연과피강도가 낮아졌다. 특이한 것은 기공율이 10% 이상이 되면 절연과피강도가 기공율에 크게 의존하지 않고 거의 일정함을 볼 수 있다. 이는 30℃에서 측정된 시료에 비해 150℃에서 측정된 시료는 온도가 상승함에 따라 시편이 상유전체 상태에서 상유전체 상태로 변함과 동시에 시편자체의 절연저항도 감소하여 기공율 10%이면 절연내력의 한계치에 이르기 때문으로 해석된다.⁸⁾

4. 결 론

고순도 BaTiO₃ 세라믹의 절연과피거동에 미치는 기공율과 기공 크기의 영향을 연구한 결과들과 같이 요약할 수 있었다. 시편 내부의 기공의 증가는 기공 내부의 코로나 방전에 의해 절연과피강도를 급격히 낮게 하였으며, 약 10% 이하의 기공율에서는 기공의 크기가 작아질수록 절연과피강도가 높은 값을 나타내었다. 또한 기공의 크기에 관계없이 기공율 약 20%를 전후하여 절연과피강도가 거의 일정해지는 임계기공율이 존재하였다. 그러나 약 10~20% 정도의 기공율에서는 기공의 증가에 따라 각 기공이 isolated spherical pore로 존재하기가 어렵기 때문에 절연과피강도는 기공의

크기보다는 시편 내부에 존재하는 connected pore의 양, 즉 기공의 연결도에 더 큰 영향을 받음을 확인 할 수 있었다.

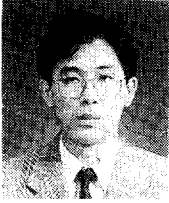
■ 본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의하여 이루어진 것의 일부이며, 졌으며 이에 당국에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) P. C. Osbond et al., "Dielectric and microstructure properties of barium titanate ceramics prepared from citrate precursors", Proc. 6th Int. Symp. Appl. Ferroelectric, pp. 348-351 (1986).
- 2) E. D. Kim et al., "PbZrO₃-doped (Ba,Sr)TiO₃-based dielectric for high voltage capacitor applications", Cer. Bull., Vol. 70, No. 11, pp.1783-1787 (1991).
- 3) D. Hennings, "Barium titanate based ceramic materials for dielectric use", Int. J. High Technology Ceramics, Vol. 3, pp.91-111 (1987).
- 4) H. Y. Lee and L. C. Burton, "Charge carriers and time dependent currents in BaTiO₃ based ceramic", IEEE. Trans. Comp. Hybr. Manuf. Technol., Vol. CHMT-9, pp.469-474 (1986).
- 5) M. A. Seitz, "Study of heterogenous composite materials via lumped parameter/complex plane analysis", Int. J. Hybrid Microelectronics, No. 3, pp.7-13 (1980).
- 6) Y. R. ShROUT and J. P. Dougherty, "Lead based Pb(B₁B₂)O₃ relaxors versus BaTiO₃ dielectrics for multilayer capacitors", Ceramic Transactions, Vol. 8, pp.3-19 (1990).
- 7) DIELECTRIC MATERIALS and APPLICATIONS, Published jointly by THE TECHNOLOGYPRESS OF M.I.T. and JONH WILEY & SONS, INC., NEW YORK. p.148 (1954).
- 8) K. h. Cho and H. Y. Lee, "Electrical resistivity of fine-grained barium titanate ceramics", 한국물리학회지, V. 27, pp.S59-S64 (1994).

저자소개

조경호



1967년 10월 14일생. 1991년 2월 영남대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1993년 2월 영남대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사). 1996년 8월 영남대학교 대학원 전자공학과 졸업. 1996년 11월~현재 국방과학연구소 책임연구원.

우동찬



1972년 8월 5일생. 1995년 2월 영남대학교 무기재료공학과(공학사). 1997년 2월 영남대학교 대학원 무기재료공학과(공학석사).

남효덕



1947년 3월 19일생. 1970년 경북대학교 사범대학 물리교육학과 졸업(이학사). 1972년 경북대학교 대학원 물리학과 졸업(공학석사). 1984년 경북대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학박사). 1984~1985년 일본 방위대학교 방문교수. 1993년~1994년 미국 Virginia Tech. 방문교수. 1979년~현재 영남대학교 전기전자공학부 교수. 본학회 원수위원.

이희영



1958년 2월 10일생. 1980년 2월 서울대학교 요업공학과 졸업(공학사). 1982년 2월 서울대학교 대학원 요업공학과 졸업(공학석사). 1987년 미국 버지니아공대 재료공학과 졸업(공학박사). 1987년~1989년 미국 뉴멕시코 공과대학 조교수. 1989년 2월 ~ 현재 영남대학교 금속 및 무기재료공학과 부교수.