

(Sr·Pb)TiO₃계 세라믹의 전기전도 및 절연파괴 특성에 관한 연구

정일형* 최운식* 김충혁* 이준용**

* 광운대학교 대학원 전기공학과

** 광운대학교 공과대학 전기공학과 교수

A Study on the Electrical Conduction and D.C. Breakdown Properties of (Sr·Pb)TiO₃ Series Ceramic

I.H.Jung* W.S.Choi* C.H.Kim* J.U.Lee**

* Dept. of Elec. Eng. Grad., Kwang Woon Univ.

** Dept. of Elec. Eng. Kwang Woon Univ.

Abstract

In this study, (Sr·Pb)TiO₃ series ceramics which is used in high voltage were fabricated by the mixed oxide method, and the electrical conduction mechanism and D.C. breakdown voltage characteristics of the specimens in accordance with the contents of Bi₂O₃·3TiO₂ were investigated. As a result, the leakage current was increased with the contents of Bi₂O₃·3TiO₂ and the measuring temperature. At room temperature, the leakage current was showed a tendency of saturating when D.C. electrical field of 15~30 [kV/cm] was applied to the specimen. As a result of breakdown voltage characteristics, breakdown strength was decreased when the contents of Bi₂O₃·3TiO₂ were increased. On the other hand, in the temperature region below 60[°C], the electronic breakdown was occurred, and in the temperature region from 60 to 200[°C], the thermal breakdown was occurred by the Joule heat and the dissipation factor.

I. 서론

최근 전자회로에 많이 사용되고 있는 콘덴서로서 세라믹 콘덴서의 수요가 급증하고 있는데 이는 소형·대용량 및 대량생산이 가능하고 가격이 저렴하다는 장점이 있기 때문이다. 많은 연구자들은 고유전율이며 전압의존성과 유전손실이 적은 고전압용 세라믹 콘덴서 개발에 심혈을 기울여 온 결과 최근에 (Sr·Pb)TiO₃계 세라믹이 개발되게 되었다. 이 세라믹 콘덴서의 특징은 실온에서 비유전율이 2,000 이상이며 주파수 및 온도특성이 안정된 상용전체로서 고전압용 세라믹 콘덴서로서 주목을 받고 있다 [1][2].

그러나, 이들 세라믹 콘덴서의 물성은 아직 해결해야 할 점들이 많으며, 특히 (Sr·Pb)TiO₃계의 전기전도 및 절연파괴특성에 대한 물성적 해석에 있어서 그 이론이 확립되어 있지 못하다.

그러므로, 본 연구에서는 (1-X)(Sr_{7/9}Pb_{2/9})_(1-y)(Ca_{1/5}Mg_{4/5})_yTiO₃-X(Bi₂O₃·3TiO₂)(4≤X≤8[mol%], y=0.145의

세라믹을 제작. 비파괴적 절연성 진단과 전기물성의 이론적 정보를 제공하기 위하여 전기전도특성과 실용적인 측면에서 절연파괴기구에 대하여 연구하여 그 결과를 보고한다.

II. 실험

1. 시편의 제작

실험에 사용된 시편은 (1-X)(Sr_{7/9}Pb_{2/9})_(1-y)(Ca_{1/5}Mg_{4/5})_yTiO₃-X(Bi₂O₃·3TiO₂) (4≤X≤8[mol%], y=0.145)으로 조성하여 일반소성법으로 제작하였으며, 그림 1은 제조공정을 나타낸 것이다.

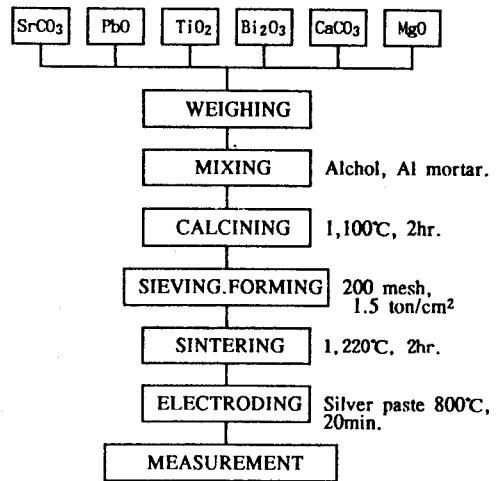


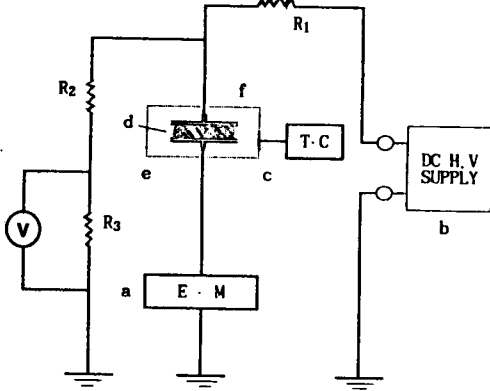
그림 1 시편의 제조공정.

2. 측정

먼저, 표면처리된 시편을 Bi₂O₃·3TiO₂의 첨가량에 따라 미세구조 및 소결밀도를 관측하였다.

D.C. 전압-전류특성 및 절연파괴특성은 Power Supply와 Electrometer를 그림 2와 같이 구성하여 측정하였다. 시료의 온도제어장치로서는 온도조절이 가능하게 설계된 항온조를 사용하였으며, 측정온도범위는 26~200[°C]로 하였다. 절연 파괴 전계는 같은 시료에 대해서 3~4개의 측정값을 평균하

였으며 전극주위의 매질에 의한 연면 부분 방전을 방지하기 위하여 실리콘오일 속에 시료를 넣고, 설정된 각각의 온도에 대하여 전압을 500[V/s]의 일정한 속도로 승압하여 Electrometer를 사용하여 전도전류를 측정하였다.



(a)Electrometer (b)D.C. Power Supply (c)Tem.Controller (d)Specimen (e)Silicon oil (f)Cell

그림 2 실험장치의 블록선도.

III. 실험결과 및 고찰

1. 미세구조 관측

사진 1은 Bi₂O₃·3TiO₂의 첨가량에 따른 각 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. SEM 사진으로 부터, Bi₂O₃·3TiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 구조가 더욱 치밀해지면서 결정이 성장하고 있으며, 입계부가 완만한 곡선을 이루고 있음을 알 수 있다. 이는 용점이 낮은 Bi₂O₃·3TiO₂가 소결과정 중 액상의 상태로 입계부에 존재하며, 유동하면서 입계내에 존재하는 기공들을 3중 결정립(3-grain boundary)부로 이동시켜 구조를 치밀화 시키면서 결정립 성장에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 평균입경을 조사한 결과, Bi₂O₃·3TiO₂가 8[mol%] 첨가된 경우 2.6[μ m]로 가장 컸으며, 4, 6 및 7[mol%] 첨가된 경우 각각 1.7, 1.9 및 2.1[μ m]로 나타났다. 따라서, Bi₂O₃·3TiO₂의 첨가량이 증가됨에 따라 결정립이 성장함을 알 수 있다.

2. 소결밀도

소결밀도는 Bi₂O₃·3TiO₂의 첨가량의 증가에 따라 감소하고, 기공이 증가하였다. 이는 SEM 사진에서 알 수 있는 바와 같이 결정립이 성장하면서 내부에 포함하고 있던 기공을 외부로 방출하지 못하고 고용체를 형성했기 때문이라고 생각된다. 소결밀도는 Bi₂O₃·3TiO₂의 첨가량이 4[mol%]인 시편에서 5.24[g/cm³]으로 가장 높게 나타났다.

3. 전압-전류 특성

그림 3 (a),(b)는 Bi₂O₃·3TiO₂의 첨가량이 각각 4, 8[mol%]인 시편의 전압-전류특성의 온도의존성을 나타낸 것이다. 그림에서 Bi₂O₃·3TiO₂의 첨가량이 같은 시료에 대해서 측정온도가 상승함에 따라 누설전류도 증가하였으며, 고전

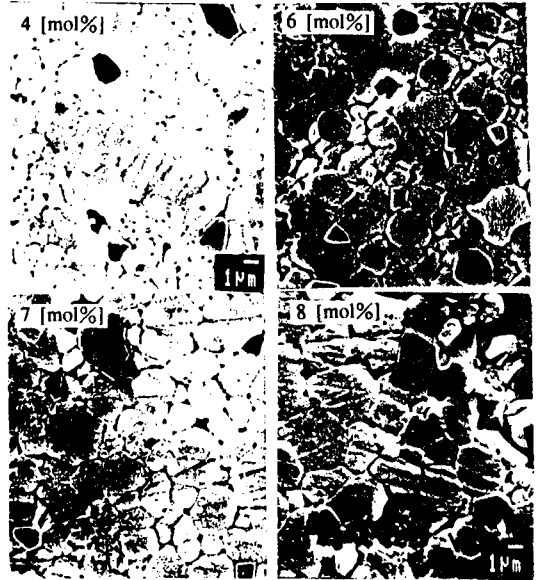


사진 1 Bi₂O₃·3TiO₂의 첨가량에 따른 SEM 사진.

계 영역에 있어서 누설전류는 증가율이 급격히 비직선적으로 증가하여 절연파괴에 이르고 있음을 알 수 있다. 또한, Bi₂O₃·3TiO₂의 첨가함량이 증가함에 따라 점진적으로 누설전류는 증가하였다. 그러나, 26[°C]의 온도 영역에서는 전계가 증가함에 따라 전류는 저전계 부근에서 거의 직선적으로 증가하고 있지만 전계가 약 15~30[kV/cm]의 범위에서는 누설전류는 포화하는 경향이 나타나고 있다.

Bi₂O₃·3TiO₂를 4~8[mol%] 첨가한 시편의 온도범위 26[°C]에서 관측한 전압-전류특성을 그림 4에 나타냈다. 온도범위 26[°C]에서 관측한 전압-전류특성의 경우 15[kV/cm] 이하의 제 I 영역과 15~30[kV/cm] 사이의 제 II영역 및 30[kV/cm] 이상의 제 III영역의 전류가 흐른 후, 100[kV/cm]의 전계 부분에서 절연파괴가 일어남을 알 수 있는데, 이들 각 영역의 전도기구에 대하여 관측하여 고찰하여 보면 다음과 같이 생각할 수 있다.

① 제 I 영역

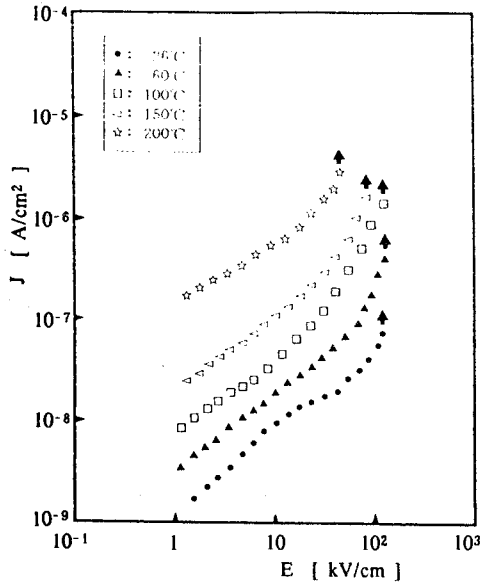
15[kV/cm] 이하의 저전계를 시료양단에 인가한 경우에는 거의 상유전체로 형성된 결정립 내의 이온들이 활성화되어 인가전계와 반대방향으로 이동하여 전도에 기여하는 것으로 생각된다. 이 영역에서 측정된 전류는 전계에 비례하는 전도전류가 흘렀다. 전하의 밀도를 n이라 할 때, 전류 J는

$$J = 2ena \nu \cdot \exp(-U/kT) \sinh \frac{eEa}{2kT} \quad (2)$$

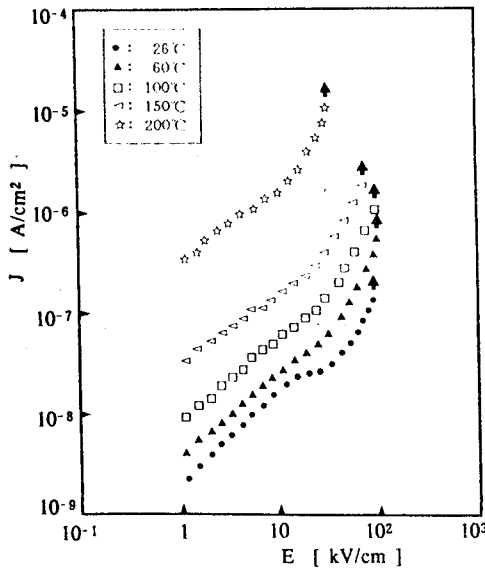
가 된다. 이 전류는 인가전계의 sinh에 비례하게 되므로 저전계와 고전계에서는 각각 다음과 같이 나타낼 수 있다.

1) 저전계 : $eEa \ll kT$ 인 경우, $\sinh(eEa/2kT) \approx (eEa/2kT)$ 이므로

$$J \approx ena \nu \frac{eEa}{kT} \exp(-U/kT) \quad (3)$$



(a)



(b)

그림 3 Bi₂O₃·3TiO₂의 첨가량에 따른 전압-전류특성의 온도의존성 (a) 4[mol%] (b) 8[mol%]

2) 고전계 : $eEa \gg kT$ 인 경우, $\sinh(eEa/2kT) \approx 1/2 \exp(eEa/2kT)$ 이므로

$$J \approx ena \nu \exp\left(\frac{eEa}{2kT}\right) \exp(-U/kT) \quad (4)$$

위의 식으로부터 저전계($eEa \ll kT$)일 때는 $J_{cc}E$, 고전계($eEa \gg kT$)일 때는 $J_{cc}E^2$ 이 되므로, 제 I 영역에서는 전류밀도는 전계에 비례하는 오옴의 법칙으로 설명할 수 있다. 그런데, 이온이 생기는 기원으로는 시료 제작시 첨가되는 각종 불순물이나 Bi^{3+} 이온이 Sr^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} 및 Ca^{2+} 이온과의 부분치환에 의한 격자결함인 것으로 생각된다.

표 1은 각 시편의 활성화에너지를 나타낸다. 150[°C] 이상의 온도범위에서 활성화에너지가 증가하는 것은 열충격

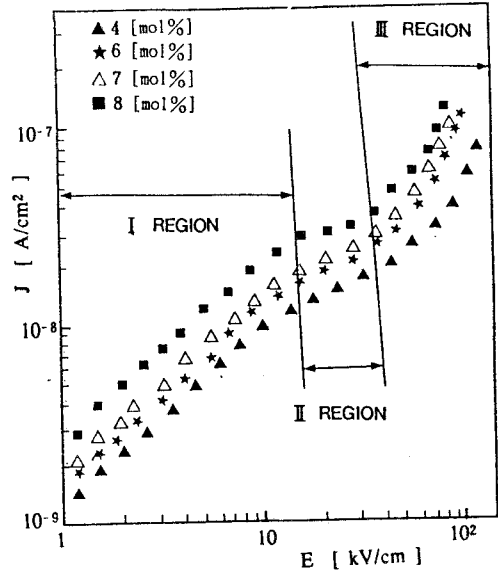


그림 4 26[°C]에서 각 시편의 전압-전류곡선.

에 의한 불순물의 해리가 전도기구에 기여하는 것으로 생각된다.

표 1 제 I 영역에서의 활성화에너지.

온도 영역	Bi ₂ O ₃ ·3TiO ₂ 의 첨가량			
	4[mol%]	6[mol%]	7[mol%]	8[mol%]
26[°C]~150[°C]	0.21[eV]	0.22[eV]	0.21[eV]	0.2[eV]
150[°C]~200[°C]	0.54[eV]	0.62[eV]	0.66[eV]	0.8[eV]

② 제 2영역

이 영역에서의 전도전류는 전계의 증가에 따라 증가비율이 둔화하여 포화함을 관측하였다. 이러한 현상은 모든 시편에서 나타났는데 이것은 큐리점(T_c) 이하에서 나타나는 강유전체의 전압-전류특성에서 흔히 볼 수 있는 현상이다. 본 실험에 사용된 시편과 같은 (Sr, Pb)TiO₃계 세라믹스에 있어서 Bi₂O₃가 첨가되었을 때의 나타나는 현상으로서, J.M. Herbert는 D.C. 전계가 가해질 때 전계에 의한 강유전성이 나타난다고 보고하였으며 [3], S.Nishigaki 등도 D.C. 바이어스 인가시에 T_c 의 상승으로 실온 이상의 영역에서 강유전체로 변이됨을 보고하고 있다 [4]. 따라서, 본 시료에 있어서 전압-전류 특성의 포화현상은 실온에서 전계를 15[kV/cm] 이상 인가한 경우 T_c 가 측정온도 이상으로 이동하여 자발분극의 배열에 따른 분극에 의하여 생기는 반전계 때문이라 생각된다. 그러나, 60[°C] 이상의 경우에 이러한 전류포화 현상이 나타나지 않는데, 이것은 전계에 의한 T_c 의 증가가 60[°C] 이상으로는 되지 않기 때문으로 생각된다.

③ 제 3 영역

30[kV/cm] 이상의 고전계를 인가하여 흐르는 전도전류는 전계의 2승에 비례하는데, 이와 같은 고전계에서는 Cathod

로 부터 주입된 전자들이 공간전하를 형성하여 Anode로 점진 이동하여 흐르게 되며 전계가 점차 상승하면 이 공간전하에 의한 전도전류는 급증하게 되어 결국 파괴에 도달하는 것으로 사료된다.

4. 절연파괴 특성

각 조성의 시편에 대한 D.C. 절연파괴전압을 온도에 따라 관측하여 그림 5에 나타냈다. 그림에서와 같이, 상온에서 60[°C] 까지의 절연파괴전계는 거의 일정했으며, 150[°C] 이상에서는 급격한 감소를 나타내었다. 모든 시료에 대해서 같은 현상이 나타났으며, 특히 Bi₂O₃·3TiO₂의 첨가함량을 증가시킨 시료의 절연파괴는 감소되는 경향을 관찰하였다.

① A 영역

$\partial E_{BD}/\partial T > 0$ 인 영역으로 전자적인 효과에 의하여 절연파괴가 일어나는 것으로 생각되는데, 이는 전도전자의 단위 시간당 전계로부터 얻는 에너지이득이 극부적으로 격자원자와의 충돌에 의한 에너지 손실에 도달하였을 때 파괴가 일어난다. 이때 내부전자는 충돌에 의하여 더욱 많은 수의 전자를 방출하고 전계에 의하여 가속된다. 이과정은 가속도적으로 진행되며 결국은 절연파괴 및 시료의 파괴를 유발시키는 전자의 급격한 흐름을 일으킨다. 또한 실온이하의 온도에서는 결정질의 고유절연내력은 온도상승에 따라 격자진동의 증가와 그에 의한 전자의 격자산란의 증가 때문에 점점 커지는 것으로 생각된다.

② B 영역

$\partial E_{BD}/\partial T < 0$ 인 영역에서는 전도전류에 의한 주열효과 유전손실에 의한 열적파괴가 주 기여하는 것으로 생각된다. 이는 전기적에너지 손실이 온도를 상승시키고 높은 주위온도로 인하여 전도도가 증가되고 나아가서는 전류의 통로를 만들어 절연파괴전계는 온도가 증가함에 따라 감소하는 것으로 생각된다.

또한, Bi₂O₃·3TiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 절연파괴전계는 전반적으로 감소함을 나타내고 있다. 일반적으로 입계의 절연저항은 결정립내의 절연저항 보다 크기 때문에 전계를 가하면 대부분의 전압은 입계에 걸리게 된다 [5]. 사진 1로 부터 알 수 있듯이, Bi₂O₃·3TiO₂ 첨가량의 증가에 따라 결정립이 성장하고, 따라서 인가된 전계의 방향과 수직인 입계내의 극부전계가 증가하여 절연파괴강도가 떨어지는 것으로 생각된다. 또한 Bi₂O₃·3TiO₂ 첨가량의 증가에 따라 소결밀도가 낮아지고 기공을 많이 함유하기 때문에 전계가 증가함에 따라 기공의 압력이 높아지고 최종적으로 기공방전을 일으켜 절연파괴강도가 낮아지는 것으로도 생각된다.

V. 결 론

본 연구에서 (1-X)(Sr_{7/9}Pb_{2/9})_(1-y)(Ca_{1/5}Mg_{4/5})_yTiO₃·X(Bi₂O₃·3TiO₂)(4≤X≤8[mol%], y=0.145)세라믹의 전기전도 및 절연파괴 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

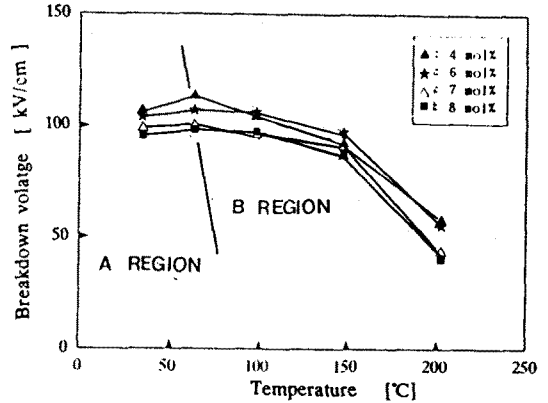


그림 5 각 시편의 절연파괴특성의 온도의존성.

- 1) 모든 온도영역에서, 전계가 20[kV/cm] 이하의 영역에서는 전계에 비례하는 오옴형 이온전도전류가 흘렀다.
 - 2) 온도 26[°C], 전계 15~30[kV/cm] 영역에서 전계에 의한 강유전상 분극에 기인하여 전류의 포화현상이 나타났다.
 - 3) 전계가 30[kV/cm] 이상의 영역에서는 전극으로부터 주입된 공간전하에 기인하여 전도전류가 급증하였다.
 - 4) Bi₂O₃·3TiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 전도전류는 점진적으로 증가하였다.
 - 5) 60[°C] 이하의 온도범위에서, 절연파괴 전계는 온도의 증가에 따라 증가하는 전자적인 파괴가 나타났다.
 - 6) 60[°C]~200[°C]의 온도범위에서, 절연파괴 전계는 온도의 증가에 따라 감소하는 열적파괴가 나타났다.
 - 7) Bi₂O₃·3TiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 절연파괴 전계가 감소하였다.
- 이상의 결론으로부터, 본 연구에 사용된 시료에 대한 절연파괴 이전의 전기전도기구 및 절연파괴에 대하여 물성 측정정보를 제공하였으며, 실온영역에서 100[kV/cm] 이상의 절연파괴강도를 얻어 고전압용 세라믹 캐패시터로서의 응용 가능성이 기대된다.

참 고 문 헌

- [1] 山本博孝, 小笠原 正 外, "高誘電率 (Sr, Pb) TiO₃系誘電體セラミックス材料の開発", 日本セラミックス協會學術論文誌, 97[6], pp.619-22 (1989)
- [2] 山本博孝, 小笠原 正 外, "高誘電率 (Sr, Ca, Pb) TiO₃系誘電體セラミックス材料の開発", 日本セラミックス協會學術論文誌, 97[7], pp.706-09 (1989)
- [3] J. M. Herbert, "Ceramic Dielectrics and Capacitors", Gordon and Breach Science Publishers, Inc., p.165 (1985)
- [4] S. Nishigaki, K. Murano and A. Ohkoshi, "Dielectric properties of ceramics to the system (Sr_{0.50}Pb_{0.25}Ca_{0.25})TiO₃-Bi₂O₃·3TiO₂ and their applications in a high voltage capacitor", J. Amer. Ceram. Soc., 65, pp.554-60 (1982)
- [5] M. S. Dakhiya, V. A. Zakreuskii and A. I. Slutsker, "Temperature Dependence of the Electric Strength of Ferroelectric Ceramics", Sov. Phys. Tech., 29, 3, pp.372-374 (1984)