

## BST계 세라믹 콘덴서의 전기적 특성 분석

### Analysis on Electrical Properties of BST Based Ceramic Condenser

장동환 전남대학교 전기공학과  
 기현철 전남대학교 전기공학과  
 오수홍 전남대학교 전기공학과  
 홍경진 전남대학교 전기공학과  
 김태성 전남대학교 전기공학과

#### Abstract

This paper was presented to BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>(BST) ceramic capacitor in using high voltage. Structural and electrical properties of BST ceramic capacitor were researched in accordance with SrTiO<sub>3</sub> contents. As the result of investigation, the BST1 ceramic capacitor was showed to stable dielectric properties between 25 and 85[°C].

According as frequency was increased, relative permittivity was decreased because inner spontaneous polarizations were decreased. As supplied voltage was increased, relative permittivity of specimen was varied in 3.04~3.98[%].

#### 1. 서론

정보·통신 산업의 급속한 발전에 따라 전기와 전자분야 등에서 부품소재로 사용되는 온도와 주파수 및 인가 전압에 따라 전기적 특성이 안정된 세라믹 콘덴서가 필요하게 되었다.

세라믹 콘덴서가 사용되었던 초기에는 유전상수가 큰 BaTiO<sub>3</sub>계 콘덴서가 주류를 이루었으나 BaTiO<sub>3</sub>는 페로브스카이트 구조를 갖는 강유전체이기 때문에 직류의 고전압하에서는 콘덴서의 정전용량이 현저히 감소하고, 교류의 고전압하에서는 정전용량의 증가와 동시에 유전손실이 크게 나타나므로 고전압용 콘덴서 재료로는 적합하지 않는 단점을 가지고 있다.<sup>1)</sup> 또한 최대의 비유전율을 나타내는 curie 온도(T<sub>c</sub>)가 120[°C] 정도로 높기 때문에 상온에서 사용하면 낮은 유전율로 인하여 콘덴서의 응용에 많은 문제점이 발생하였다.<sup>2)</sup> 그러므로 curie 온도를 상온 부근으로 내리는 shifter 물질을 개발하여 유전율을 높이는 연구, 고유전율, 저전압 의존성, 교류에서의 손실경

감, 소형화 등에 따라 SrTiO<sub>3</sub> 재료가 개발되었고, 개발된 SrTiO<sub>3</sub>가 BaTiO<sub>3</sub>에 비하여 유전율은 낮은 단점이 있으나 온도 특성이 양호하고, 유전손실이 적기 때문에 SrTiO<sub>3</sub> 재료의 연구가 활발히 이루어져 전기적, 유전적 특성이 우수한 (Ba Sr)TiO<sub>3</sub> 세라믹 콘덴서가 개발되었다.

지금까지는 Ba와 Sr을 치환시켜 미세구조 변화에 따른 전기적 특성의 향상에 관한 연구<sup>3)</sup>는 진행되고 있지만 BaTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>를 각각 소결하여 2차 소성에 따른 전기적 특성의 연구는 미진한 상태이다.

본 연구에서는 BaTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>를 각각 1차 소결하여 고용한 후, 고전압에서 정전용량 특성이 안정되는 세라믹 콘덴서를 제작하고, 고용 물질인 SrTiO<sub>3</sub>의 양에 따른 세라믹 콘덴서의 전기적 특성을 고찰하였다.

#### 2. 실험 및 방법

##### 2.1. 시료제작

실험에 사용한 기본 시료는 BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>이다.

각 시료는 조성식  $(x)\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{SrTiO}_3$ 에 의하여 몰비( $0.7 \leq x \leq 1$ )에 따라 변화시켜가면서 제조하였다.  $\text{BaTiO}_3$ 와  $\text{SrTiO}_3$ 의 조성비에 따른 시료의 분류는 Table 1과 같다.

Table 1. The specimen type with composition

Specimen	Composition[mol%]	
	BaTiO <sub>3</sub>	SrTiO <sub>3</sub>
BST0	100	0
BST1	90	10
BST2	80	20
BST3	70	30

$\text{BaCO}_3$ 와  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrCO}_3$ 와  $\text{TiO}_2$ 를 1 : 1로 혼합 평량하였다. 평량이 끝난 시료  $\text{BaTiO}_3$ 와  $\text{SrTiO}_3$ 를 알콜을 분산매로 하여 각각 24시간 동안 불밀로 습식분쇄한 후 오븐에서 120[°C]로 24시간 동안 건조과정을 거친 후 900[°C]에서 2시간 동안 하소를 하였다. 하소된 분말을 분쇄하여 다시 오븐에서 120[°C]로 24시간 동안 건조한 후  $\text{BaTiO}_3$ 에  $\text{SrTiO}_3$ 를 Table 1과 같은 몰비로 섞고 결합제로 PVA를 5[wt%] 첨가하여 금형 몰드에서 1.5[ton/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 원반형으로 시료를 성형하였다. 소결은 승온 및 하강속도를 6[°C/min]로 하여 600[°C]에서 2시간 유지하고 1350[°C]에서 3시간 유지하였다. 소결된 시료는 두께 1[mm]정도로 다이아몬드 페이퍼로 양면을 연마하고 초음파 세척을 한 후 양면에 전극으로 은 페이스트(D-500, 藤倉化成株式会社)를 바르고 400[°C]에서 30분간 열처리하여 전극을 부착하였다.

## 2.2. 구조적 특성 측정

시료의 조성 및 소결온도에 따른 시료의 소결성을 조사하기 위하여 소결전후의 지름 비교를 통해 수축률을 고찰하였다.

시료의 결정립의 성장 과정과 미세구조를 관찰하기 위하여 소결된 시료를 다이아몬드 페이퍼로 연마한 후 화학적 에칭을 하였다. 그 후 전자주사현미경(JSM-5400, JEOL)으로 미세조직을 관찰하였다. 시료의 입자크기는 선형교차기법(Linear Intercept Technique)을 이용하여 식 (1)와 같이

계산하였다.<sup>4)</sup>

$$D = 1.56 \times \frac{C}{M \times N} \text{ [mm]} \quad (1)$$

식 (1)에서 D, C, M, N은 각각 평균 입자크기 [mm], 계산된 선의 길이[mm], 광학 현미경의 배율, 선에 의해 관통된 입자수이다.

## 2.3. 전기적 특성 측정

주파수의 변화에 의해 분극이 변화하기 때문에 유전율이 달라지므로 25~160[°C]까지 온도를 가변시키면서 LCR미터(PM6306, Fluke)로 정전용량,  $\tan \delta$ 를 측정하여 유전율을 계산하였다.

온도 변화에 따른 비유전율의 안정성을 알아보기 위하여 25~85[°C]의 범위에서 유전율을 구하여 정전용량의 온도계수(Temperature Coefficient of Capacitance : TCC)를 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 구조적 특성

소결된 시료의 수축률을 Fig. 1에 나타내었다.  $\text{SrTiO}_3$  양이 증가함에 따라 수축률은 증가하다 감소하였고,  $\text{SrTiO}_3$ 가 10[mol%] 포함된 BST1에서 수축률이 24[%]로 소결에 따른 유전 특성이 우수하게 나타났다.

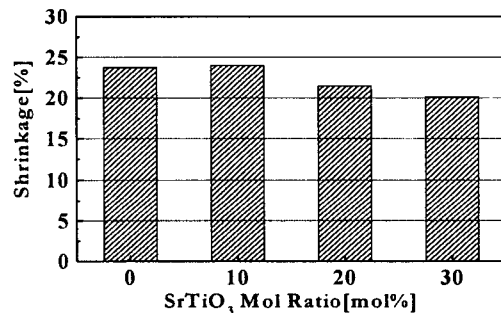


Fig. 1. The shrinkage according to  $\text{SrTiO}_3$  contents.

각 시료의 SEM 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 입자의 성장률은 기공률이 작은  $\text{SrTiO}_3$ 를 10[mol%] 첨가시킨 (b)까지는 증가하다가 기공률이 큰  $\text{SrTiO}_3$ 가 20[mol%]인 (c)부터는 성장률이 둔화하면서 입자크기가 작아졌다.

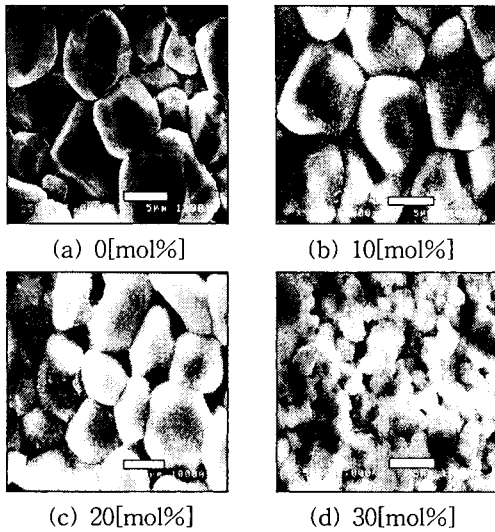


Fig. 2. The SEM photograph of specimen.

Fig. 3는 전자현미경사진상에서 선형교차기법을 이용하여 측정된 입자의 크기이다.

입자의 크기는 각각 7.66, 12.40, 6.30 그리고 2.23[ $\mu\text{m}$ ]이었다. 전자현미경사진에서 나타났던 것처럼 SrTiO<sub>3</sub>를 10[mol%] 첨가한 BST1에서 입자크기가 12.40[ $\mu\text{m}$ ]로 다른 시료에 비해서 입자성장이 잘 된 우수한 소결성을 나타내고 있었다.

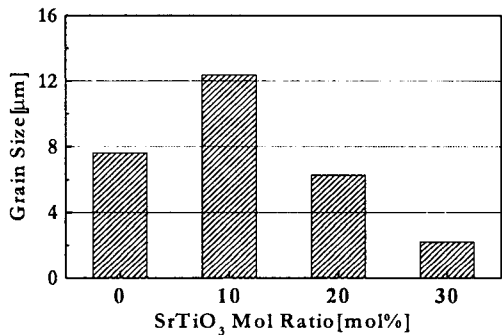


Fig. 3. The grain size with SrTiO<sub>3</sub> contents.

### 3.2. 전기적 특성

Fig. 4는 1[kHz]에서 SrTiO<sub>3</sub> 양에 따른 비유전율의 온도의존성이다.

SrTiO<sub>3</sub>의 첨가에 따라 큐리온도가 120[ $^{\circ}\text{C}$ ]에서 저온쪽으로 이동하였고, 큐리온도에서 나타나는 최대 비유전율값도 SrTiO<sub>3</sub>의 양에 따라 대체로 증가하였다. SrTiO<sub>3</sub> 첨가량이 20[mol%] 이상이

되면 큐리온도가 저온쪽으로 이동을 하여서 실온 부근이 되었다. 따라서, BST2, BST3은 콘덴서의 사용온도범위인 25~85[ $^{\circ}\text{C}$ ]에서 비유전율이 크지만, 불안정한 특성을 보였다. 이에 반해 BST1은 큐리온도가 92[ $^{\circ}\text{C}$ ]로서 사용온도범위에서는 안정된 유전 특성을 보였다.

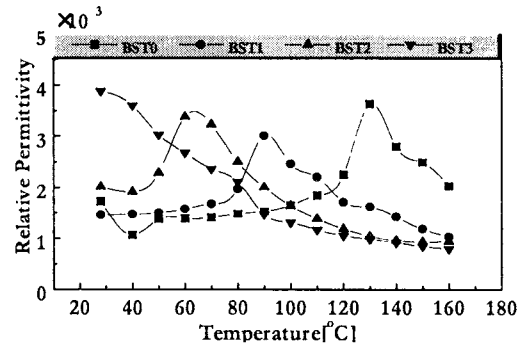


Fig. 4. The temperature dependence of relative permittivity with SrTiO<sub>3</sub> contents.

Fig. 5는 정전용량의 온도계수이다.

정전용량의 온도계수는 주위온도 85[ $^{\circ}\text{C}$ ]에서 비유전율이 큰 경우 작게 나타난다. 이런 온도계수는 큐리온도가 고온측에 존재하면 비유전율의 대소와 관련이 있기 때문에 온도변화와 비유전율은 밀접한 관련이 있다.<sup>5)</sup> 고유전율 콘덴서의 사용에 적합한 온도계수는 -70~30[%]이내인데<sup>6)</sup>, SrTiO<sub>3</sub> 첨가량이 10[mol%]인 BST1의 경우에 가장 작은 온도계수를 나타내다가 20[mol%] 이상이 되자 다시 온도계수가 증가하였다. 온도계수가 큰 것은 SEM사진에서 보는 바와 같이 시료에 많은 기공을 포함하고 있고, 비유전율의 온도특성이 저온부의 curie점 부근에서 급격한 변화를 나타내기 때문이다.

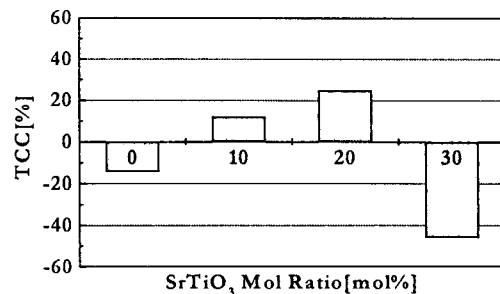


Fig. 5. The temperature coefficient of capacitance with SrTiO<sub>3</sub> contents.

주파수에 따른  $\tan \delta$  특성을 Fig. 6에 나타내었다.

$\tan \delta$ 는  $10^5$ [Hz]이하에서는 큰 변화가 없이 안정한 특성을 보이다가 주파수가  $10^5$ [Hz]이상에서 급격히 증가하였다.

$10^5$ [Hz]이상에서  $\tan \delta$ 가 급격히 증가하는 것은 시료 내부의 이온이나 공결자점 또는 미반응 물질 등의 충돌마찰에 의한 열적변동에 따른 것이라고 생각된다.<sup>7)</sup>

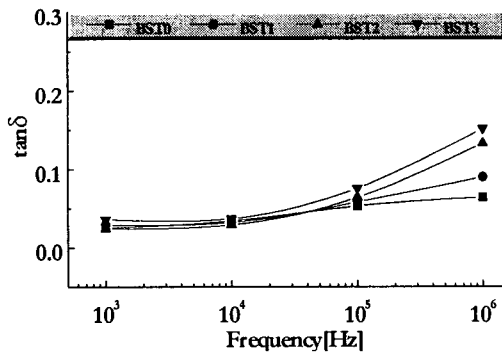


Fig. 6. The  $\tan \delta$  characteristics according to frequency at 25[°C].

Fig. 7은 주파수 1[kHz]에서 직류 전압을 40[V]까지 인가한 경우 비유전율의 전압 의존성이다.

전압의 증가에 따라 비유전율의 감소율이 3.04~3.98[%]로 되었다.

이것은 입계에 연속적으로 분포된 절연층이 존재하기 때문이고, 제 2상의 입계층에는 전자포획 중심으로 작용하는 불순물이나 격자결함이 존재할 것으로 생각된다.

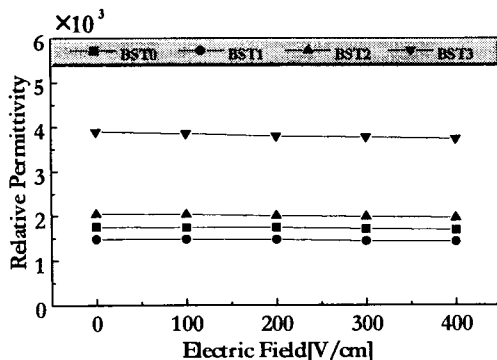


Fig. 7. The applied voltage dependance of relative permittivity at 25[°C].

#### 4. 결 론

강유전물질인 BaTiO<sub>3</sub>에 SrTiO<sub>3</sub>를 몰 비  $0.7 \leq x \leq 1$ 에 따라 첨가하여 (x)BaTiO<sub>3</sub>-(1-x)SrTiO<sub>3</sub> 세라믹 콘덴서를 제조한 후 구조적, 전기적 특성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. BST 세라믹 콘덴서의 수축률은 SrTiO<sub>3</sub>가 10[mol%]인 BST1에서 가장 우수하였고, 입자 크기도 BST1에서 12.40[μm]로 나타났다.
2. SrTiO<sub>3</sub> 양에 따라 최대 유전상수는 커졌고, SrTiO<sub>3</sub> 양이 10[mol%]인 BST1이 콘덴서 사용 온도 범위인 25~85[°C]에서 유전 특성이 가장 안정되었다.  $\tan \delta$ 는 각 시료마다 결정립 내의 공공과 큐리온도에 근접함에 따라서 결정구조가 불균일해지기 때문에 큐리온도 이상에서 다소 증가하였다.
3. BST 세라믹 콘덴서는 SrTiO<sub>3</sub> 양에 따라서 인가전압에 따른 비유전율의 변화율이 3.04~3.98[%]로 전압변화에 대해 안정된 비유전율 특성을 얻었다.

#### 참 고 문 헌

1. 小笠原 正, "チタン酸ストロンチウムベースの高誘電率セラミックコンデンサ", エレクトロニクスセラミクス, pp.9~15, 1987.
2. 坂部行雄, "コンデンサ用セラミクス", 電子材料, 11, pp.42~47, p.115, 1982.
3. 山本博孝, 藤原 忍, "セラミクス", 20, pp.488~495, 1985.
4. J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Linear Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two Phase Polycrystalline Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 2, p.109, 1972.
5. Xiukai Cai, "The Structure and Dielectric Properties of New Oxyfluorides", ISAF94, pp.604~606, 1994.
6. 岡崎清, "세라믹 誘電體 工學", 大光出版社, pp.364~365, 1994.
7. R. B. Atkin and R. M. Fulrath, J. Am. Ceram. Soc., 54, pp.265~270, 1971.