

BaTiO₃ 세라믹 커패시터의 시효현상

論 文
28-5-1

The Aging Phenomenon of the BaTiO₃ Ceramic Capacitor

이 문 호* 주 응 길**
(Moon Ho Lee, Woong Kil Choo)

Abstract

The aging of permittivity of a barium titanate dielectrics doped with La₂O₃ under zero and low DC field has been studied. The aging rate was decreased as the amount of La₂O₃ addition is increased to 3 mole%. The zero field aging rate of barium titanate doped with La₂O₃·3TiO₂ was similar to that doped with La₂O₃. 5V/mil DC field aging rate of La₂O₃·3TiO₂ doped sample, however, was lowered to that of La₂O₃ doped sample.

When the phase transformation is occurred from the paraelectric state to the ferroelectric state, 90° domains are nucleated in order that the system becomes thermodynamically more stable. It is concluded that the aging phenomenon is occurred as the dielectric constant is decreasing by the nucleation and growth of 90° domains.

1. 서 론

세라믹 유전체는 커패시터, 압전소자, 반도체, 광소자, 절연체, PTCR, 등으로 사용되어 오늘날 매우 중요한 전자재료로 등장하게 되었다.

1940년까지는 세라믹 커패시터의 유전체로 TiO₂를 사용해 왔는데 TiO₂는 온도, 전압, 시간등에 따른 특성은 좋으나 K값*이 작아서(약 100정도임) 주로 온도 보상용 회로나 고주파용으로 사용되어 왔다. 1940년대 이후로 개발된 BaTiO₃는 유전상수가 아주 커(K~10,000) 1955년 이후에 약 100층의 유전체로 만든 multilayer capacitor는 2.5μF의 capacitance를 얻게 되었다.¹⁻³⁾

세라믹 커패시터는 유전체, 내부전극, 터미널, 외피 등의 4가지 요소로 구성되어 있는데 앞에서와 같이 K값이 증가하였다고 좋은 것이 아니라 Table 1에서 보는 바와 같이 각 구성요소가 커패시터의 특성에 미치

Table 1. Capacitor의 각물성에 미치는 요인

Properties	Dielectrics	Electrodes	Terminations	Enclosure
Capacitancy Density	**	**		*
Dissipation Factor	*	**	*	
Insulation Resistance	**			*
Temperature Coefficient	**			
Time Stability	**	*		
Humidity Resistance	*		*	*
Life Time	**	**	**	*
Mechanical Properties				**
Cost		**	*	

**High Influence

*Moderate Influence

는 영향은 각기 다르다. Table 1에서 보는 바와 같이 유전체는 커패시터의 물성에 가장 큰 영향을 미치는데 K값과 resistivity의 성질에 따라서 온도에 따른 특성,

* 正 會 員 : 韓 國 科 學 院 材 料 工 學 科

** 正 會 員 : " " 副 教 授

接受日字: 1977年 2月 26日

** 상대 유전상수(Relative dielectric constant)

시간에 따른 특성(Aging), 전압에 따른 특성, 사용주파수 변화에 따른 특성 및 이들을 혼합한 특성등으로 나뉘어 진다.⁴⁾

높은 유전상수를 갖는 강유전체는 유전상수가 시간에 따라 감소하게 되는데 이를 시효현상이라 한다.⁵⁾ 시효현상에 관한 mechanism은 아직 확실히 규명되어 있지는 않지만 대체로 다음의 6가지로 발표되어 있다.

- ① domain wall vibration
- ② 180° domain splitting
- ③ 90° wall polarization
- ④ dislocation, diffusion or 90° domain nucleation
- ⑤ 90° domain splitting
- ⑥ 90° domain nucleation

본 연구에서는 BaTiO₃에 불순물로 La₂O₃를 미량(~3mole%) 첨가하여 유전상수의 온도에 따른 변화를 조사하고 전장을 가하지 않거나 작은 DC전장(5V/mil)을 가하여 시효시켰을 때 유전상수의 변화를 조사하여 불순물이 시효현상에 미치는 영향을 조사함과 아울러 시효현상을 일으키는 mechanism들 중에 어느 것이 중요한 역할을 하는가를 규명하고자 하였다.

II. 실험방법

1. 시편제조

BaCO₃, TiO₂, La₂O₃ 분말들을 100~150°C에서 12시간 동안 건조시키고, 건조된 분말을 적당하게 평량하여 습식방법으로 혼합시켰다. 혼합된 분말을 다시 건조시킨뒤에 1000±5°C에서 2시간 동안 하소시켰다. 하소한 분말을 재분쇄한 후 -100mesh인 분말만을 취하여 PVA binder와 스테아린산을 사용하여 조립하였다. 혼합된 분쇄는 알루미늄이나 ball mill을 사용하여 wet ball milling 방법으로 60rpm, 24시간 동안 행하였으며 이때 증류수나 아세톤을 분산매로 사용하였다. PVA의 첨가량은 무게비로 1%로 하였으며 PVA 수용액을 사용하였다. 재분쇄한 분말의 평균입도는 0.87μm이었다.

조립분말은 10,000psi의 압력으로 압축시켜 직경 1.5mm, 두께 2.0mm인 disc로 성형시켰다. 성형한 시편을 백금판 위에 올려놓아 시편과 알루미늄 tray의 반응을 방지시키도록 하였으며 1200, 1300, 1400°C에서 1시간 동안 소결하였다. 이때 600°C에서 1시간 동안 두어 결합제를 날려보냈으며, 가열 및 냉각속도는 1400°C/4hrs로 하였다. 소결한 시편은 깨끗하게 연마한후는 paste를 사용하여 500°C에서 1시간동안 firing하여 전극을 부착시켰다.

2. 특성조사

가) 소결밀도 측정

소결한 시편의 소결밀도(bulk density)는 기하학적인 방법으로 측정하였다. 이때 사용한 저울은 Mettler사의 화학용 천평이었고 ±0.1mg의 정확도로 측정하였다.

나) 유전율 측정

Capacitance bridge(General Radio Co. Model 716-C)를 사용하여 유전율과 유전손실을 측정하였다. 측정시에 유전율은 온도, 습도 등의 영향을 받기 때문에 silicone oil bath에 시편을 넣어 유전율을 측정하였다.

다) 시효 현상

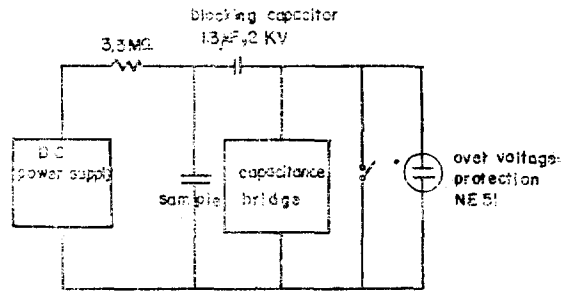


Fig. 1. Aging effect measuring.

강유전체나 압전체는 극성처리를 하거나 다른 외부조건이 변하게 되면 유전율이나 유전손실이 시간이 경과함에 따라 그들 값이 점차 변하게 되는데 이러한 시효현상은 Fig. 1과 같은 실험장치를 사용하여 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 소결 밀도

La₂O₃·3TiO₂의 BaTiO₃에 대한 용해도는 1200°C에

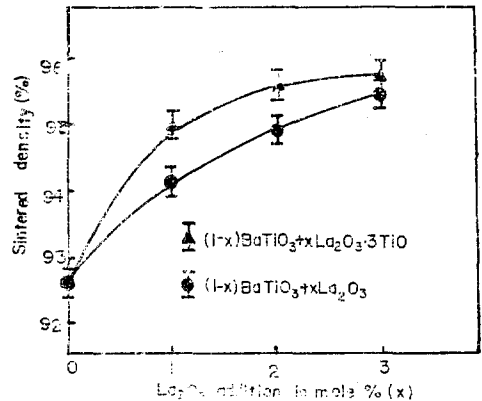


Fig. 2. Sintered density versus composition specimens sintered for 2 hours at 1400°C

서 1.5mole%, 1350°C에서 3mole%로 발표되어 있다.^{6,7)} 본연구에서는 1400°C에서 완전히 고용체를 이룰수 있도록 La₂O₃·3TiO₂를 3mole%까지 첨가하였다. La₂O₃·3TiO₂의 첨가량에 따른 소결밀도의 변화는 Fig. 2에 나타나 있는데, 첨가량에 따른 소결밀도의 증가는 Ba²⁺이온 Vacancy의 증가에 기인된다고 보고될바 있다.⁶⁾ 또한 La₂O₃를 첨가하였을 때 소결밀도가 증가하였는데 이는 grain의 경계면에 La₂O₃나 Ba₂TiO₅와 같은 제 2의 상이 석출되어 이들이 grain 성장을 방해하였기 때문에 grain의 크기가 감소하면서 소결밀도가 증가된 것으로 판단된다.

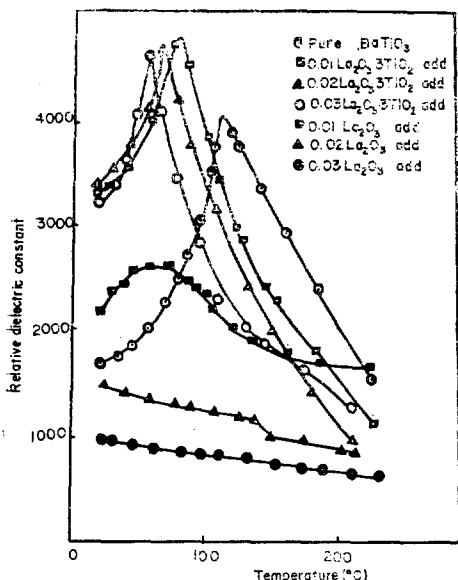


Fig. 3. Temperature dependence of dielectric constant for compositions along the join BaTiO₃-La₂O₃·3TiO₂ specimens sintered at 1400°C for 2 hours

2. 온도에 따른 유전상수의 변화

Fig. 3은 온도에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. 온도의 미소변화에 따른 유전상수의 변화는 아주 크게 나타나므로 측정시에 시편 전체의 온도가 균일하도록 하였다. Fig 3에서 보는 바와 같이 La₂O₃·3TiO₂를 첨가시켜 고용체를 만든 것은 상변화를 일으키는 Curie온도가 낮은 온도로 이동하였는데, La₂O₃·3TiO₂의 첨가량이 증가할수록 Curie온도는 더욱 낮아지는 경향을 보였다. 그리고 이 경우에는 Curie peak가 예리하게 나타나는 관계로 온도에 따른 유전상수의 변화가 아주 심한 것으로 생각된다.

BaTiO₃에 La₂O₃만 첨가한 것은 Fig. 3으로서는 Curie 온도에 영향을 준 것인지 판별하기 곤란하다. 그리고

상온에서의 유전상수의 값이 BaTiO₃에 La₂O₃·3TiO₂를 첨가하여 만든 시편들 보다 대체로 낮은 값을 가지는 것으로 생각되고 Curie peak가 예리하게 나타나지 않는 관계로 온도에 따른 유전상수의 변화도 심하지 않은 것으로 판단된다. La₂O₃의 첨가량을 1mole%와 2 mole% 사이의 어떤 양으로 하게되면 온도에 따른 특성이 가장 좋은 capacitor로 만들수 있을 것으로 판단된다. 또한 유전손실이 0.005~0.02 사이의 범위에 있으므로 bypass coupling capacitor로 사용하는 데는 별문제가 없을 것으로 판단된다.

3. 시효 현상

모든 종류의 시편을 상변화가 일어나는 Curie 온도 보다 약 30°C 높은 150°C에서 40분 동안 열처리(de-aging)를 하고난 뒤, 30°C로 급냉을 하게되면 잔류분극들로 인하여 시간이 경과함에 따라 유전상수가 변하는 시효현상을 나타내게 된다. 시효현상은 일반적으로 $k=k_0-m\log t$ 로 나타낸다.^{8,9)} 여기서 양변을 k_0 로 나누면 $k/k_0=1-\left(\frac{m}{k_0}\right)\log t$ 가 되는데, $(m/k_0)\times 100$ 을 시효율(aging rate)로 하여 시효의 정도를 비교하고 있다.¹⁰⁾ 그런데 J.M. Herbert¹⁰⁾는 1000일 이상 시효시켰을 경우에 m 의 값이 시간에 따라 증가하였다고 보고하였는데 본연구에서는 시효시간이 3시간 미만이므로 이런 현상에 의한 영향은 고려하지 않아도 큰 오차가 없으리라고 생각된다.

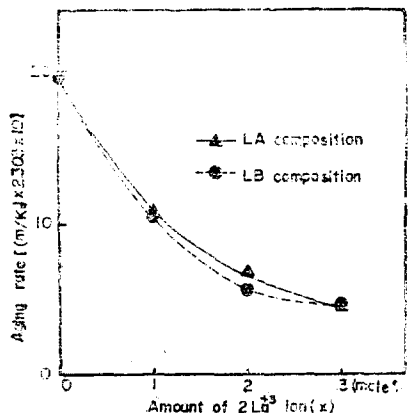


Fig. 4. Aging rate versus composition, zero field aging at 30°C

LA composition: $(1-x) \text{BaTiO}_3 + x \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$

LB composition: $(1-x) \text{BaTiO}_3 + x \text{La}_2\text{O}_3$

aging effect: $K=K_0-m\log t$, t: aging rate: m/K_0

외부 전장을 가하지 않고 시효시킨 시편에 대하여 최소자승법(least square method)으로 부터 구한 시효율의 La³⁺ 이온 함량에 따른 변화를 나타낸 것이 Fig. 4이다. 이로부터 La³⁺ 이온의 함량이 증가함에 따라 시

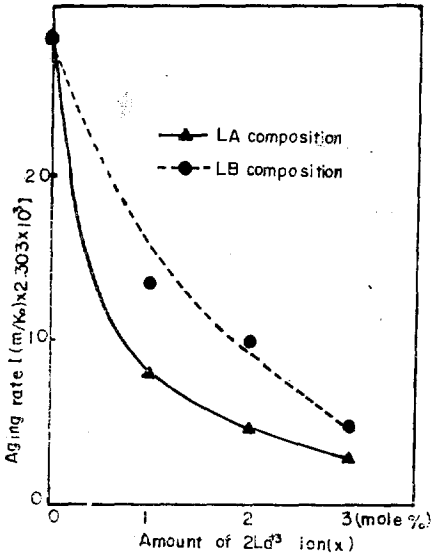


Fig. 5. Aging rate versus composition 5V/mil D.C. field aging, LA composition: $(1-x) \text{BaTiO}_3 + x\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ LB composition: $(1-x) \text{BaTiO}_3 + x\text{La}_2\text{O}_3$ aging effect: $K = K_0 - m \cdot \log t$, aging rate: m/K .

효율이 감소하는 것을 알 수 있다. 또 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 를 첨가하였을 때와 La_2O_3 를 첨가하였을 때의 차이는 거의 없는 것으로 생각된다. Fig. 5는 5V/mil의 직류전장을 가하였을 때의 시효율의 변화를 나타낸 것이다. K.W. Plessner¹¹⁾는 높은 에너지 상태에서 낮은 에너지 상태로 domain의 경계면이 이동하기 때문에 시효 현상이 일어나며 두 상태의 potential의 높이에 의해서 relaxation time과 활성화 에너지가 결정된다고 하였으나 이것으로는 Fig. 5를 설명하기 어려운 것으로 판단된다. 그리고 Stankowski et al.^{12,13)}의 180°의 domain 분열 모델, Gruver et al.¹⁴⁾의 전위(dislocation) 모델, Cooke¹⁵⁾의 90° domain bowing 모델, Ikegami¹⁶⁾의 90° domain 분열 모델, Bradt¹⁷⁾의 잔류 응력 모델, G.H. Jonker¹⁸⁾의 최소 자유에너지 모델 등도 Fig. 5의 현상을 설명하기 어려운 것으로 판단된다. Buessem et al.^{19,20)}는 내부 응력 모델로써 90° domain의 생성을 설명하였다. 즉 상변화가 일어날 때 발생하는 내부의 잔류응력을 제거하기 위해서 90° domain들이 발생한다고 하였다. 이들의 모델에 의하면 90° domain들이 발생하면 내부의 자유에너지가 감소하여 더 안정된 상태의 domain 구조가 되며 전체 자유에너지가 감소하게 된다. 그러므로 시효현상은 90° domain과 관계가 있는 것으로 생각된다.

순수한 BaTiO_3 는 5V/mil의 직류 전장을 가하게 되

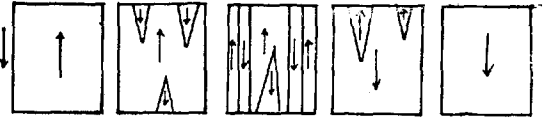


Fig. 6. Domain dynamics in BaTiO_3 crystals. E parallel to polar axis. 180° domains act to change P by 180°.

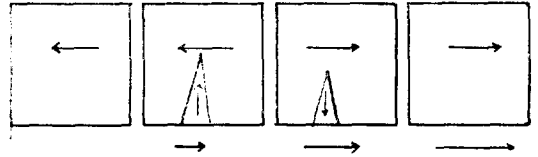


Fig. 7. Configuration of the domains in different phase of the field in the case of a crystal with a wedge originating twice within the cycle.

면 Fig. 6과 같이 180° wall들이 재배열하여 유전상수가 증가하고, 또 grain의 크기가 비교적 커서 Fig. 7에서와 같이 90° domain이 쉽게 발생할 수 있다. 그리고 90° domain들은 현존하는 90° domain의 경계면에서 쉽게 생성 및 성장될 수 있다.¹¹⁾ Brezina²¹⁾는 grain의 내부에 90° domain이 발생하면 90°와 180° domain들의 상호작용으로 인하여 hysteresis의 모양이 변하고 유전상수가 감소한다고 하였다. 그러므로 순수한 BaTiO_3 의 경우에 직류전장을 가해주면 90° domain들이 쉽게 발생하여 시효율이 증가하게 된다고 생각된다.

BaTiO_3 에 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 를 첨가한 것은 고용체를 이루면서 Ba^{2+} 이온 vacancy를 형성하고 grain의 크기가 점차 감소하게 된다는 것은 앞에서 밝힌 바 있다. grain의 크기가 작으면 grain 내부에 90° domain들이 발생하기 어렵기 때문에^{10,19,20)} 시효율이 순수한 BaTiO_3 에 비해서 점차 감소한 것으로 판단된다. 그러나 직류전장을 가하게 되면 Ba^{2+} 이온 vacancy들이 domain wall이나 grain의 경계면으로 이동하게 된다. domain wall로 이동한 vacancy들은 wall의 움직임을 방해하기 때문에 90° domain의 생성이 더욱 어렵게 된다. 그러므로 5V/mil의 직류 전장을 가하였을 때 1~3mole% $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 를 첨가한 시편의 시효율은 더욱 감소하게 된다.

La_2O_3 를 첨가하게 되면 제 2의 상(La_2O_3 나 Ba_2TiO_4)이 grain의 경계면에 석출되면서 grain의 성장을 방해하여 grain의 크기가 작아진다. 이러한 작은 grain의 내부에서는 90° domain이 발생하기 어렵기 때문에 La_2O_3 의 첨가량에 따라 시효율은 점차 작아진다. 5V/mil의 직류 전장을 가하게 되면 Fig. 7에서 보는 바와 같이 grain내부에 vacancy나 다른 결함들이 적은 관계로 90° domain의 생성이 약간 쉽게 되어 시효율이 증

가하게 되는 것으로 판단된다.

그래서 결과적으로 직류 전장을 가하지 않았을 경우에는 La₂O₃를 첨가한 것과 La₂O₃·3TiO₂를 첨가한 것의 시효율은 거의 비슷하게 나타나지만, 5V/mil의 직류 전장을 가하게 되면 La₂O₃를 첨가한 것보다 시효율이 커지게 된다.

IV. 결 론

1. 시효현상은 상유전체에서 강유전체로, 상변화가 일어날 때 발생하는 잔류력을 제거하여 보다 안정한 domain 구조를 갖기위해서 90° domain이 발생하면 유전상수가 감소하기 때문에 일어난다고 판단된다.

2. BaTiO₃에 첨가한 La₂O₃의 첨가량이 증가할수록 시효율이 감소한다.

3. 온도에 따른 특성과 시효현상을 고려할 때 실제 사용할 커패시터에 가장 적합한 성분은 BaTiO₃에 1~2mole% La₂O₃를 첨가하여 만든 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. E.C. Subbarao, *Ferroelectrics*, **5**, 267~80(1973)
2. E.P. Hyatt and H.R. Laird, *Ceram. Bull.*, **45** (5), 541~4 (1966).
3. H. Thurnauer, *Ceram. Bull.*, **56**(2), 219~24(1977).
4. W.R. Buessem and T.I. Procopowicz, *Ferroelectrics*, **10**, 225~30(1976).
5. A.R. von Hippel, *Progress in Dielectrics*, MIT Press 3rd ed. (1960).
6. M.N. Swilam and A.M. Gadalla, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **74** (5) 165~9(1975).
7. J.B. Mac Chesney et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**(5), 197~202(1963).
8. A.R. von Hippel, *Dielectric Materials and Applications*, MIT Press, 4th printing.(1966).
9. B.M. Darinskii et al., *Soviet Physics-Solid State*, **13** (1) 17~20(1971).
10. J.M. Herbert, *Proc. Brit Ceram. Soc.*, **10**, 205~23(1968).
11. K.W. Plessner, *Proc. Phys. Soc.(London)*, **69** (444B), 1261~8(1956).
12. J. Stankowski et al., *Proc. Phys. Soc.(London)*, **75**, 455~6(1960).
13. J. Stankowski, *Bull. Soc. Amis. Sci. Lettres Pozman Ser. B.*, **16**, 27~59(1962).
14. R.M. Gruver et al., *Tech. Rept. AFML-TR-66-164*, 223pp. 1966.
15. F.W. Cooke et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(12), 648~51(1966).
16. S. Ikegami et al., *J. Phys. Soc. Japan*, **22**(3) 725~34(1967).
17. R.C. Bradt et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(4) 192~9(1969).
18. G.H. Jonker, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (1), 57~8(1972).
19. W.R. Buessem et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(1), 33~6(1966).
20. W.R. Buessem et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **49** (1) 36~9(1966).
21. B. Brezina et al., *Soviet Physics—Solid State*, **4** (6) 1030~7(1962).