

BaTiO₃ 세라믹스의 교류전계하에서의 퇴화현상

배 강 * · 김 호 기
한국과학기술원 재료공학과
*한국동력자원연구소
(1987년 2월 5일 접수)

AC Degradation of BaTiO₃ Ceramics

Bai Kang* and Ho-Gi Kim

Dept. of Materials Science & Engineering
Korea Advanced Institute of Science & Technology

*Korea Institute of Energy & Resources
(Received February 5, 1987)

요 약

본 연구에서는 대표적 유전체인 다결정 BaTiO₃의 교류퇴화현상에서 결정립크기가 퇴화시간(life time)에 미치는 영향 및 퇴화기간 중 전기적 특성변화를 살펴 보았다.

소결시간을 달리하여 결정립 크기를 변화시킨 4 종류의 시편을 150°C에서 교류전압을 인가하여 퇴화시간을 측정한 결과, 평균 결정립직경이 2.44 - 8.23 μm의 범위에서 결정립 크기가 감소함에 따라 퇴화시간은 현저히 증가하였다.

퇴화기간 중 누설전류는 일정한 값을 유지하다가 갑자기 증가하기 시작하여 짧은 시간에 유전파괴(dielectric breakdown)가 일어났으며 전기용량은 서서히 감소하였고 유전손실계수는 서서히 증가하는 경향을 보였다.

이로서 교류퇴화현상은 입계의 특성 변화와 밀접한 관련이 있는 것으로 관찰된다.

ABSTRACT

The degradation of barium titanate ceramics was studied under the high AC electric field. At 150°C, life time was measured as a function of grain size, controlled by varying sintering time at 1375°C and electrical properties, such as AC conductivity, capacitance and dissipation factor, were measured during degradation process.

The life time decreased as grain size increased in the range of 2.44-8.23μm. The AC conductivity was remained constant and increased suddenly at the last stage of degradation process. The capacitance was slowly decreased and the dissipation factor was slowly increased as the degradation progressed.

I. 서 론

최근 전자공업의 발달에 따라 모든 전자 제품이 소

형화 하는 추세에 있어 그에 필요한 전자부품 역시 점점 작아지고 있다. 콘덴서의 경우에도 아주 작고 용량이 큰 새로운 제품들이 많이 개발되고 있다. 즉 보다

유전상수가 높은 유전체의 개발 뿐만 아니라, 형태면에서도 단순한 원판형(disk type) 혹은 튜브형(tube type)에서 Barrier 층을 이용한 BLC(Barrier Layer Capacitor)를 거쳐 최근에는 유전체와 전극을 다층으로 만든 MLC(Multi-Layer Capacitor)까지 개발되어 전극간의 간격이 더욱 좁아지고 있어 [1] 사용전압의 한계뿐만 아니라 사용에 따른 특성변화가 제품의 신뢰도를 크게 좌우하는 요인이 되고 있다.

인가전압에 의한 유전체의 시간적 특성 변화 즉, 퇴화(degradation) 현상은 주로 절연저항(insulating resistance)의 증가와 관련이 있으며 [2], 인가하는 전압의 종류에 따라 퇴화현상을 크게 직류 퇴화와 교류 퇴화로 구분할 수 있다. 직류전압에 의한 유전체의 퇴화현상은 주로 공간전하(space charge)에 의한 이온이동(ion migration)의 가속현상에 의한 것으로 알려져 있으며 [3] 교류전압에 의한 퇴화현상은 electrostrictive force에 의한 음이온 공극자(anion vacancy)의 이동에 의한 것으로 보고 되나 있다 [4].

본 연구에서는 대표적 유전체인 다결정(polycrystalline) BaTiO₃의 교류퇴화현상 중 결정립크기(grain size)가 퇴화시간(life time)에 미치는 영향 및 퇴화기간 중 전기적 특성변화를 살펴 보았다. 즉 소결시간을 달리하여 결정립 크기를 변화시킨 4종류의 시편을 상유전체 영역(paraelectric state)인 150°C에서 60 Hz의 교류전압을 인가하여 퇴화시간을 측정했으며 퇴화기간 중 누설전류(leakage current), 전기용량(capacitance) 및 유전손실계수(dissipation factor)의 변화를 살펴 보았다.

II. 실험방법

II-1 시편제조

시편의 원료로는 입径의 중앙값이 1.8 μm이고 순도가 98.6%인 BaTiO₃ 분말(KYORIX, BT-S)을 사용하였으며 결합제인 PVA와 함께 12시간 혼합한 후, 건조하였으며 이들 분말을 직경 10mm인 원통형의 금형에 넣고 약 890 kg/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 800°C에서 3시간 유지한 후 300°C/hr의 속도로 승온시켜 1375°C에서 소결하였으며 이때 소결시간을 0.5, 1, 5, 10 시간으로 변화시켜 시편의 결정립 크기를 조절 하였으며 소결 후에 로냉시켰다.

한편 소결된 시편은 고르게 연마하여 두께를 0.5mm로 만든 후, 은(Ag)이 함유된 고온용 Paste(Du Pont 4050)를 silk screening 하여 760°C에서 10분간 소성하여 전극을 부착하였다. 한편 측정시 고압을 사

용하는 관계로 방전(arc)을 방지하고 표면전류(surface current)의 영향을 적게 하기위해 직경 8.6mm인 시편의 중심에 직경 5mm의 전극을 부착하여 시편의 가장자리에는 전극이 부착되지 않도록 하였다.

II-2 퇴화시간시험(life time test)

퇴화시간시험은 고압을 사용하기에 방전을 방지하고 측정온도를 쉽게 조정하기 위해 전기절연도와 비등점이 높은 실리콘 오일(silicon oil)속에서 행하였다. 즉 보온이 잘된 원형 스테인레스 탱크(직경 18cm, 높이 13cm)에 실리콘 오일을 채우고 원형으로 제작된 시편고정기(sample holder)와 환(ring) 모양의 파이프 전기가열기(pipe heater: 100 V, 300 W)를 넣고 이를 백금(Pt) RTD(Resistance Temperature Detector)가 연결된 온도조절기(temperature controller: proportional type)에 연결하였다. 또한 속도를 조절할 수 있는 교반기(stirrer)를 설치하여 온도의 균일화를 꾀하였다. 한편 Microcurrent meter(AR 2955)를 사용하여 초기의 전류를 측정후, 전함의 단락시험기에 시편을 병렬로 연결하여 60 Hz 교류전압을 가하였다. 또한 2개의 타이머와 여러개의 릴레이로 특별히 만든 전원 전환장치를 사용하여 일정한 간격으로 각 시편의 누설 전류를 측정하여 초기치의 5배가 되는 시간 혹은 단락될 때까지의 시간을 시편 종류별로 10개씩 측정하여 그 중앙값을 퇴화시간(life time)이라 정하였으며 이들 측정시스템의 개략도를 Fig. 1에 보였다. 이들의 장치를 사용하여 1375°C에서 소결시간을 달리한 4종류의 시편을 150°C에서 일정한 전압을 가하여 평균 결정립 직경에 따른 퇴화시간의 변화를 측정하였다.

II-3 특성변화시험

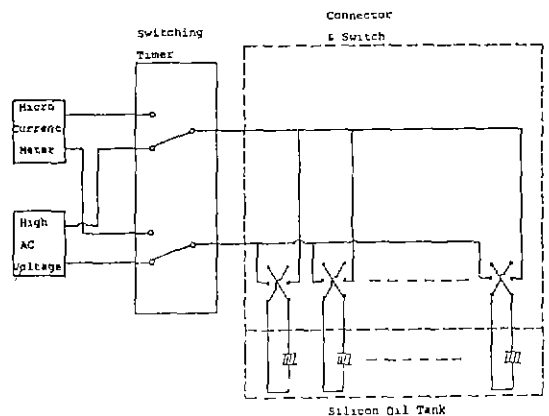


Fig. 1. Schematic diagram of life time measurement system.

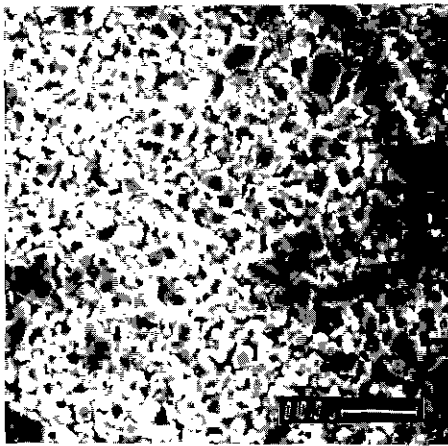
퇴화기간중 시편의 전기적 특성변화를 보기위한 시험으로 인가전압에 의한 시간적 영향을 살펴보고자 하였다. 퇴화시험에서 사용한 온도조절장치와 단락시험기에 Strip Chart Recorder를 사용하여 150°C의 온도를 유지하면서 연속적으로 누설전류를 측정하였다.

또한 퇴화시험에서 사용한 온도조절장치와 단락시험기로 시편에 일정한 전압을 인가한 후, 주기적으로 전압을 끊고 LCR-meter (Ando, AG-4303)를 사용하여 1 kHz 하에서 전기용량(capacitance)과 유전손실계수(dissipation factor : $\tan \delta$)를 측정하였다.

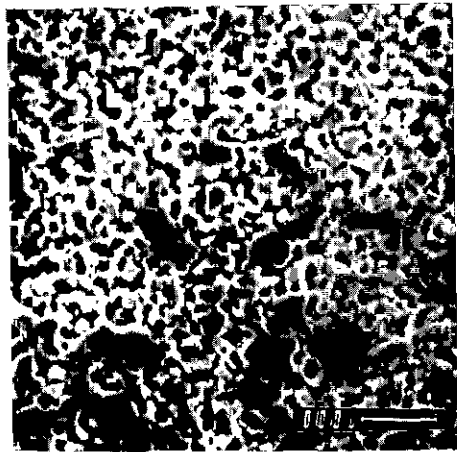
III. 결과 및 고찰

III-1 결정립크기

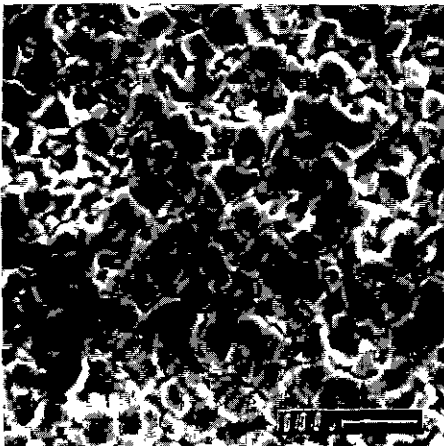
소결시간의 증가에 따른 결정립크기의 변화를 결정하기 위한 주사현미경의 사진을 Fig.2에 수록하였으며 이를 기초로 line intercept method [5]를 이용하여 평균 결정립 직경을 결정하였으며 소결시간에 따른 평균 결정립 직경을 Fig.3에 도식화 했다. Fig.3에서 나타난 바와 같이 소결시간의 증가에 따라 평균 결정립 직경은 현저히 증가된 것을 알 수 있다.



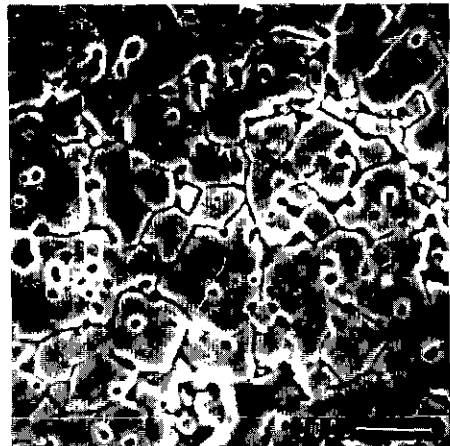
a) 0.5hr



b) 1hr



c) 5hr



d) 10hr

Fig. 2. Microstructures of sintered samples changing sintering time at 1375°C.

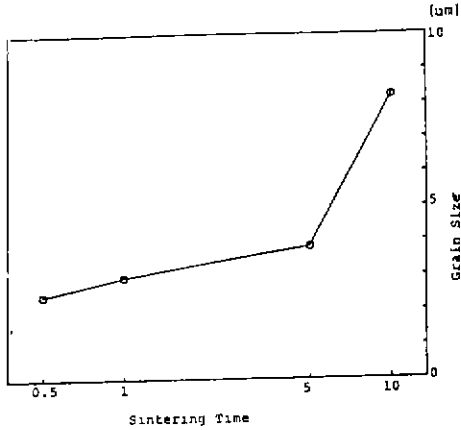


Fig. 3. Grain size versus sintering time at 1375°C.

III-2 퇴화시간시험

퇴화시간에 미치는 평균 결정립직경의 영향에 대한 시험결과를 Fig. 4에 수록하였으며 결정립의 크기가 증가할수록 퇴화시간은 현저히 줄어 드는 것을 알 수 있다. 이들 결과를 다음과 같이 설명할 수 있다.

유전상수가 높은 강유전체의 경우, 상전이 온도 이상에서는 electrostritive force가 상당히 우세하게 작용하고 [6] 이 경우 물질의 변형은 전계 (electric field)의 제곱에 비례한다 [7]. 실제 요업체에서는 이웃한 결정립 때문에 변형이 억제되며 따라서 전계방향으로 존재하는 입계에는 압축응력이 걸리게 된다. (Fig. 5) 한편 공적자 (vacancy)는 압축응력이 작용하는 곳으로 이동하므로 BaTiO₃의 경우, 이동이 수월한 산소공적자가 먼저 이동하게 된다. [8]. BaTiO₃ 세라믹스에서의 입계 구조는 아직 명확하게 알려져 있지 않으나 공기중에서 소결한 경우, 전기적으로는 n-type (BaTiO_{3-x})

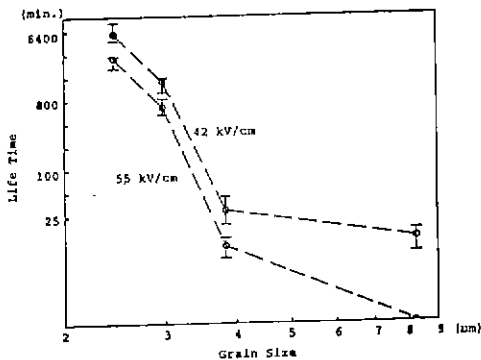


Fig. 4. Change of life time with grain size at 150°C.

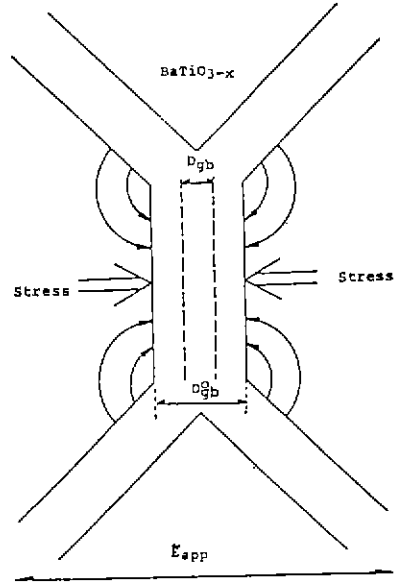


Fig. 5. Schematic diagram of vacancy migration near grain boundary.

으로 알려진 [9] 결정립 내부보다는 더욱 산화되었다고 볼 수 있다 [4] Fig. 5에서 보듯이 시편에 전계가 가해지는 동안 산소 공적자가 모이게 되는 입계쪽은 점점 BaTiO_{3-x}의 특성을 가질 것으로 보이며 본래의 산화된 입계영역의 두께 (D_{gb})는 인가된 전계 (\bar{E}_{app})에 의하여 시간이 증가함에 따라 점점 감소하게 된다.

또한 전계는 물질에 인가된 전압을 그 두께로 나누어준 값이므로 입계에 인가되는 전계 (\bar{E}_{gb})는

$$\frac{V_{gb}(\bar{E}_{app}, G, S.)}{D_{gb}(\text{time}, \dots)} = \bar{E}_{gb} \leq \bar{E}_{gb}^c \dots \quad \langle \text{식 1} \rangle$$

와 같이 나타낼 수 있다. 여기서 V_{gb}는 입계에 걸리는 전압으로 인가전계, 결정립 크기 등의 함수이고 D_{gb}는 입계영역의 두께로서 전압을 인가하는 시간등의 함수이다.

〈식 1〉에서 전압을 인가하는 시간이 증가하면 산소 공적자의 이동으로 입계영역의 두께가 감소하고 그에 따라 입계에 인가되는 전계가 증가한다. 이 값이 임계전계치 (critical electric field: \bar{E}_{gb}^c)에 도달하면 유전 파괴현상이 일어나게 되어 결국 시편은 파괴된다고 볼 수 있다.

한편 입계의 절연저항은 결정립내의 저항보다 크기 때문에 [10] 시편에 교류전계를 가하면 대부분의 전압은 입계에 걸리게 된다. 시편에 일정한 전계 (42, 55

kV/cm)를 가할 때 결정립 크기가 큰 경우, 같은 부피내의 입계의 수가 감소하여 각각의 입계에 가해지는 전압(Vgb)은 커진다. 따라서 <식 1>에서 보는 바와 같이 입계에 높은 전압이 걸리면 입계영역의 두께(Dgb)가 비교적 적게 감소 하더라도 입계전계치(\vec{E}_{gb})에 도달할 수 있다. 즉 입계전계치에 필요한 입계영역의 두께가 크므로 짧은 시간에 입계전계치에 도달할 수 있어 퇴화시간은 짧아진다.

III-3 특성변화시험

퇴화기간 중 누설전류의 변화를 Fig. 6에 수록하였으며 이는 퇴화기간중 일정한 값을 유지하다가 단락 직전에 갑자기 증가하는 것으로 나타났다. 이는 퇴화기간 중 초기에는 입계층두께의 감소속도가 늦으나 일정시간이 경과한 후, 갑자기 속도가 빨라지는 것을

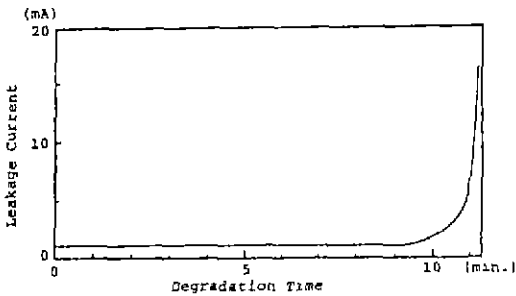


Fig. 6. Change of leakage current with degradation time at 42kV/cm, 150°C (Sample : sintered at 1375°C for 10 hr).

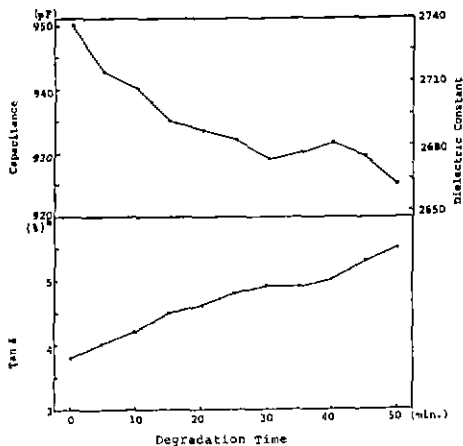


Fig. 7. Change of dielectric properties with degradation time at 24 kV/cm, 1 kHz, 150°C. (Sample : sintered at 1375°C for 10hr)

뜻하므로 <식 1>의 입계영역의 두께와 입계에 걸리는 전계의 관계가 분수함수로 나타난 것과 같은 경향을 띤다고 볼 수 있으며 퇴화시간시험의 기준으로 잡은 초기전류의 5배가 될 때와 단락간의 시간차는 매우 적은 것으로 나타났다.

퇴화기간 중 전기용량(capacitance)과 유전손실계수(dissipation factor : tan δ)의 변화를 Fig. 7에 수록하였으며, 전자는 퇴화기간 중 천천히 감소하는 경향을 보였으며 후자는 전체적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 퇴화기간 중에 일어나는 누설전류의 증가현상에 의한 영향으로 간주되며 또한 전기용량의 감소와 유전손실의 증가로 보아 dielectric에 의한 손실보다는 ohmic 효과에 기인하고 있음을 보여준다.

IV. 결 론

다결정 BaTiO₃ 유전체의 교류퇴화(AC degradation) 현상에서 결정립의 크기에 따른 퇴화시간의 변화와 퇴화기간중의 전기적 특성변화를 알아보기 위한 일련의 실험결과는 다음과 같다.

- 1) 평균결정립직경이 2.44 - 8.23 μm의 범위에서 결정립 크기가 감소함에 따라 퇴화시간(life time)은 현저히 증가하였다.
 - 2) 퇴화기간 중 누설전류는 일정한 값을 유지하다가 갑자기 증가하기 시작하여 짧은 시간에 유전파괴(dielectric breakdown)가 일어났다.
 - 3) 퇴화기간 중 전기용량(capacitance)은 서서히 감소하였고 유전손실계수(dissipation factor)는 전체적으로 증가하는 경향을 보였다.
- 위의 결과를 종합하면 교류퇴화현상은 입계의 특성 변화와 밀접한 관련이 있는 것으로 고찰된다.

References

1. L.E. Cross, "Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Components", *Ceramic Bulletin*, 63(4), p586, 1984.
2. W.J. Minford, "Accelerated Life Testing and Reliability of High K MLC", *IEEE Trans. CHMT-5*(3), p297, 1982.
3. R.M. Gruver, W.R. Buessem, et al, "State-of-the Art Review on Ferroelectric Ceramic Materials", Technical Report, AFML-TR-66-164, May, 1966.
4. W.A. Schulze, L.E. Cross, and W.R. Bues-

- sem, "Degradation of BaTiO₃ Ceramic under High ac Electric Field", *J. Amer. Cer. Soc.* **163** (1-2), p83, 1980.
5. M.I. Mendelson, "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics", *J. Amer. Cer. Soc.*, **52**(8), p443, 1969.
 6. B. Jaffe, W.R. Cook, and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, p15, 1971.
 7. M. Lovell, A. Averg, and M. Vernon, "Physical Properties of Materials", Van Nostrand Reinhold, p166, 1980.
 8. R.C. Buchanan, "Ceramic Materials for Electronics", Marcel Dekker. Inc, p124, 1986.
 9. M.K. Paria, H.S. Maiti, "Electrical Conduction in Barium Titanate", *J. Mat. Sci. Let*, **3**, p578, 1984.
 10. M.S. Dakhiya, V.A. Zakrevskii, and A.J. Slutsker, "Temperature Dependence of the Electric Strength of of Ferroelectric Ceramics" *Sov. Phys. Tech. Phys.* **29**(3), p372, 1984.