

BaTiO₃ 세라믹스의 절연파괴거동에 미치는 결정립 크기와 시편두께의 영향

조경호 · 남효덕 · 박철우* · 이희영*

영남대학교 전자공학과

*무기재료공학과

(1996년 8월 16일 접수)

Grain Size and Thickness Effects on Electrical Breakdown Behavior of BaTiO₃ Ceramics

Kyeong Ho Cho, Hyo-Duk Nam, Cheol Woo Park* and Hee Young Lee*

Dept. of Electronic Eng.

*Mater. Sci. and Eng., Yeungnam Univ.

(Received August 16, 1996)

요 약

수열합성법 및 수산법으로 합성된 고순도 BaTiO₃ 분말을 이용하여 고밀도의 BaTiO₃ 세라믹을 제조하였고 1280~1400°C의 범위에서 열처리 온도를 조절하여 결정립 크기를 제어하였다. 얻어진 시편을 실리콘 오일에 넣고 60 kV의 직류전원을 이용하여 30°C(큐리온도 이하)와 150°C(큐리온도 이상)에서 각각 절연파괴강도를 측정하였다. 이들 실험결과로부터, 큐리온도 이하와 이상에서 BaTiO₃ 세라믹의 절연파괴강도에 미치는 결정립 크기와 두께의 영향을 조사함과 동시에 절연파괴거동에 대한 모델을 제시하였다.

ABSTRACT

Undoped barium titanate ceramic samples with high density were produced by using both high purity hydrothermally synthesized and oxalate-derived powders. Sintering temperature was varied in the temperature range 1280°C~1400°C to control the average grain sizes of the samples. Electrical breakdown test was performed at two different temperatures with 30°C (below T_c) and 150°C (above T_c), for samples immersed in silicon oil bath using 60 kV dc power supply. From the experimental results, at below and above Curie temperature, the grain size and thickness dependence of electrical breakdown strength for BaTiO₃ ceramics was presented, and breakdown behavior was also studied.

Key words: Electrical breakdown, Grain size, Intergranular breakdown, Transgranular breakdown

1. 서 론

일반적으로 가전제품 및 컴퓨터 등 저전압용도의 세라믹 커패시터는 단층형, 튜브형 또는 적층형으로 제조되고 있으나, 최근에는 전자부품의 경박단소화 추세에 따라 부피효율이 월등히 큰 적층형 커패시터의 비중이 점차 커지고 있다. 그러나 수십 kV 이상에서 사용되는 고전압 세라믹 커패시터는 아직도 적층형으로는 만들기 힘들고, 미국 일본 등지의 일부 제조회사에서 튜브형 또는 디스크형으로 제조되고 있다.

고전압 커패시터의 대용량화를 실현하려면, 사용전압이 같을 경우 유전상수가 크고 유전층의 두께를 최소

화하기 위해 절연파괴강도가 큰 소재를 사용하는 것이 바람직하다. 현재, 이 용도로 사용이 가능한 소재는 BaTiO₃를 주성분으로 한 것과 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃을 위시한 relaxor의 두 종류가 주종을 이루고 있으며, 주어진 소재에 대하여, 첨가제와 미세구조의 제어를 통한 절연파괴강도를 비롯한 유전물성의 최적화에 연구개발의 초점을 맞추고 있다¹⁻⁴⁾.

따라서, 본 연구에서는 유전물성의 중요한 인자중의 하나인 결정립 크기가 다른 시편을 제조하여 큐리온도 이하와 이상에서 절연파괴시험을 행함으로써 BaTiO₃가 상유전체 및 강유전체 상태에 있을 때 미세구조, 즉 결정립 크기가 절연파괴에 미치는 영향을 고찰함과 동시에

진성절연파괴모델을 제시하고자 하였다.

2. 절연파괴강도 및 절연파괴기구

절연파괴강도는 고전압용의 커패시터를 선정함에 있어서 우선적으로 고려하여야 할 변수이며, 유전체의 화학적 조성, 원자결합, 고체의 구조 및 결합 등에 의하여 크게 좌우된다. 절연파괴 또는 유전파괴현상은 유전체가 가하는 전계를 증가시키에 따라 유전체료가 전기의 부도체상태로부터 도체상태로 바뀌게 되는 현상을 의미하며, 이 때의 전계를 일반적으로 절연파괴강도라고 한다. 이 경우, 절연파괴강도는 같은 재료라 하여도 시험조건에 따라서 다르게 나타나므로, 직류전압의 증가속도, 펄스전압의 상승시간, 또는 교류전압의 주파수 및 파형 등과 같은 시험조건을 반드시 명기하여야 한다. 지금까지 알려져 있는 절연파괴가 일어나는 기구를 종류별로 열거해 보면 다음과 같다.

진성파괴(Intrinsic breakdown)는 유전체료의 고유한 물리화학적 특성에 의하여 일어나는 파괴로서 재료의 이론적 파괴강도와 일치한다. 고순도의 균질한 재료에서 일어날 수 있으며, 다른 기구에 의한 절연파괴강도보다 그 값이 크며, 세라믹 유전체의 경우 100 kV/mm 정도의 값을 나타내는 것이 보통이다. 세라믹 유전체의 진성파괴는 avalanche breakdown 또는 Impact ionization으로 알려진 기구에 의하여 일어나는데, 극소수의 전자가 높은 전계에 의하여 가속되면서 격자이온과 충돌하여 전자-전공쌍의 생성이 가속되어 파괴가 발생한다.

열적파괴(Thermal breakdown)는 유전체에 미량의 누설전류가 흐르기 때문에 일어나는 절연파괴이다. 전류가 흐르면 주열열이 발생하고 이로 인해 온도가 증가하게 되면, 유전체의 전기저항이 지속적으로 감소하여, 훨씬 더 많은 누설전류가 흐르게 된다. 결국 어느 시점에 다 다르면, 누설전류가 매우 커서 유전체가 전기의 도체로 바뀌게 되어 절연파괴가 일어나게 된다.

방전파괴(Discharge breakdown)는 세라믹 유전체 내부에 존재하는 기공속에 갇힌 기체의 방전으로 인한 파괴를 말한다.

3. 실험방법

본 연구에서는 평균입경이 10 μm 이하이면서도 높은 소결밀도를 가지는 소결체를 얻기 위하여 수열합성법에 의해 제조된 평균입경이 0.1 μm 정도인 일본 Sakai사의 고순도 BaTiO₃ 분말을 사용하였고 또 30 μm 이상의 큰

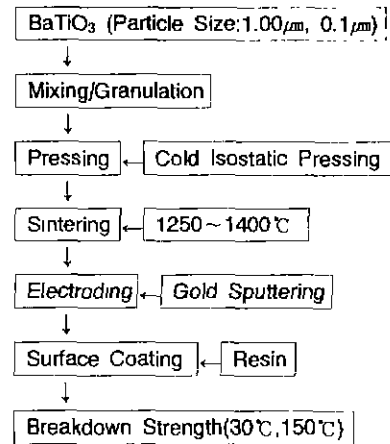


Fig. 1. Flow sheet of experimental procedure.

결정립을 가지는 소결체를 제조하기 위하여 평균입경이 1.2 μm인 Ferro사의 고순도 BaTiO₃(Number #.219-6)도 사용하였다. 그리고 위의 분말을 사용하여 열처리온도를 1280~1400°C까지 변화시켜 각 소결체의 미세구조를 제어함으로써 평균입경이 다른 시편을 제조하였다.

준비된 소결체의 양 표면에 부분전극을 바르게 되면 전극의 모서리효과에 의해 절연파괴강도가 떨어지기 때문에 dc 스퍼터링에 의해 금을 사용하여 전면전극을 형성시킨 후 금구단자를 부착시켰다. 그리고 전면전극의 형성에 따른 표면 절연파괴를 방지하기 위하여 수지로써 외피를 만들었다. 이러한 과정을 거쳐 만들어진 시편을 실리콘 오일안에서 60 kV용 직류전원을 이용하여 500 V/sec의 인가속도로 선형적으로 증가시키면서 절연파괴강도를 측정하였다. 준비된 시편은 강유전성을 나타내는 큐리온도(약120°C) 이하에서와 상유전성을 나타내는 큐리온도이상에서 각각 절연파괴특성을 측정하여 서로 비교해 보았다.

Fig. 1에 본 연구에 사용된 실험방법을 공정흐름도로 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 미세구조 관찰

본 실험에서 소결온도와 소결시간을 달리하면서 제조된 시편의 소결밀도와 선분교차법으로 계산한 결정립의 평균 크기를 Table 1에 나타내었다.

Table 1로부터 열처리 온도가 높아질수록 입성장이 많이 일어나 1~40 μm까지 다양한 평균 결정립 크기를 가지는 소결체를 얻었음을 알 수 있다. 그러나 전체적

Table 1. Average Grain Size and Bulk Density of Undoped Barium Titanate Ceramic Samples.

Sintering Temp. (°C)	Sintering Time (h)	Average grain Size (μm)	% Bulk Density
1280	0.5	1.3	95.0
1330	0.5	6.5	95.2
1400	2	41	95.3

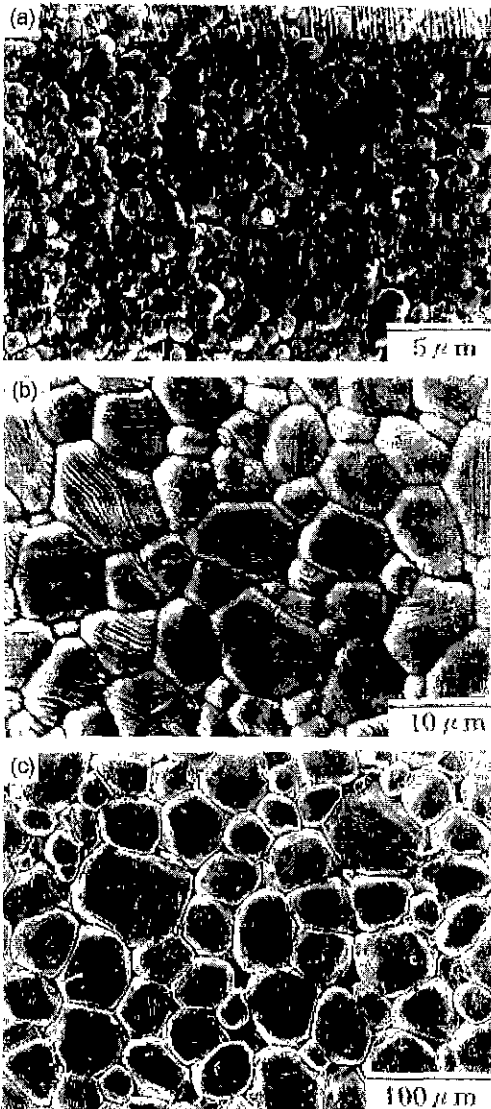


Fig. 2. Scanning electron micrographs of sintered surfaces of undoped BaTiO₃ ceramics with different average grain sizes.

(a) 1.3 μm (b) 6.5 μm (c) 41 μm

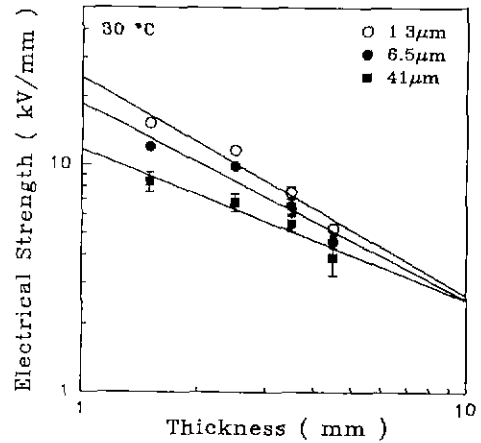


Fig. 3. Grain size and thickness dependence of electrical breakdown strength of undoped BaTiO₃ ceramics at 30°C.

으로 소결밀도가 약 95% 정도의 고밀도를 나타내었지만 수산법으로 제조된 분말을 가지고 1350°C에서 30분간 열처리한 시편의 경우, 소결밀도가 92% 정도로 낮게 나타났기 때문에 측정시 결정립의 크기에 의한 영향보다는 기공에 의한 영향이 크게 나타날 수 있으므로 이 시편은 측정대상에서 제외시켰다.

Fig. 2는 열처리 온도와 시간 및 입도가 다른 분말을 사용함으로써 제조한 다양한 결정립 크기를 가지는 소결체의 표면을 주사전자현미경으로 찍은 사진이다. 사진에서 이상입성장 없이 균일하게 성장이 일어났음을 확인할 수 있다.

4.2. 큐리온도 이하(30°C)에서 BaTiO₃ 세라믹의 절연파괴거동

본 연구에서는 강유전상태인 경우와 상유전상태인 경우 그 절연파괴거동이 어떻게 다른가를 알아보기 위해 큐리온도 이하에서는 30°C에서 큐리온도 이상에서는 150°C에서 절연파괴강도를 측정하였다.

Fig. 3은 평균 결정립 크기가 다른 시편들에 대해 두께에 따른 절연파괴강도를 30°C에서 측정 결과이다. 시편의 두께가 1.5 mm일 때, 평균 결정립 크기가 1.3 μm인 경우는 약 17 kV/mm, 6.5 μm인 경우는 약 14 kV/mm, 41 μm인 경우는 약 9 kV/mm 정도의 절연파괴강도를 나타내었다. 그림에서 큐리온도 이하 즉, 강유전상태에서의 BaTiO₃ 세라믹의 절연파괴강도는 고밀도를 나타내는 경우, 결정립 크기가 작을수록 절연파괴강도는 증가하였다. 이러한 결과는 시편에 일정한 전압을 인가하

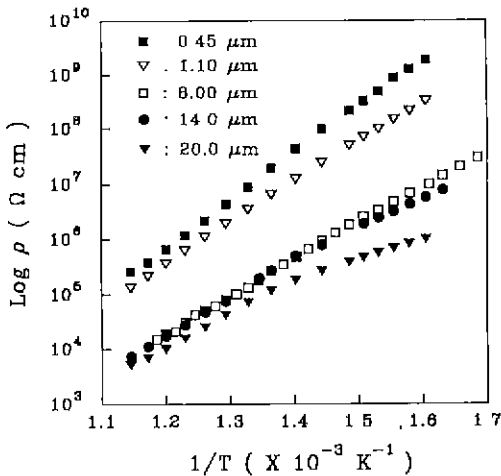


Fig. 4. Arrhenius plot of dc resistivity for undoped BaTiO₃ ceramics with different grain diameters.

더라도 결정립 크기가 작을수록 같은 부피내의 입계의 수가 증가하여 각 입계에 인가되는 전압이 감소하기 때문이며 또한 Fig. 4에 나타난 평균 결정립 크기가 다른 시편에 대한 4점 전기비저항의 측정 결과에서도 나타나 있듯이 평균 결정립 크기가 작을수록 절연저항이 증가하기 때문이다.

Fig. 3에서 절연파괴강도는 시편의 두께가 두꺼울수록 감소함을 볼 수 있다. 이는 두께가 두꺼울수록 주어진 조건에서 절연파괴를 유발하는 critical pore의 수가 증가하기 때문에 방전파괴가 일어나기 쉽기 때문이다. 이러한 결과는 문헌에 보고된 연구결과와도 잘 일치하였다⁷⁾.

4.3. 큐리온도 이상에서 BaTiO₃ 세라믹의 절연파괴 거동

Fig. 5은 평균 결정립 크기가 다른 시편들의 두께에 따른 절연파괴강도를 150°C에서 측정한 결과를 나타낸 것이다. 시편의 두께가 1.5 mm일 때 평균 결정립 크기가 1.3 μm인 경우는 약 9 kV/mm, 6.5 μm인 경우는 약 7 kV/mm, 41 μm인 경우는 약 5.5 kV/mm 정도의 절연파괴강도를 나타내었다. 큐리온도 이상 즉, 상유전상태의 BaTiO₃ 세라믹의 절연파괴강도는 고밀도를 나타내는 경우, 결정립 크기가 작을수록 높은 절연파괴강도를 나타내며 결정립의 크기에 크게 의존함을 확인할 수 있다. 그러나 전반적으로 그 절연파괴강도는 큐리온도 이하에서의 결과와 비교하여 낮아졌으며, 이러한 결과는 위의 Fig. 4에서도 볼 수 있는 바와 같이 온도가 상승함에 따라

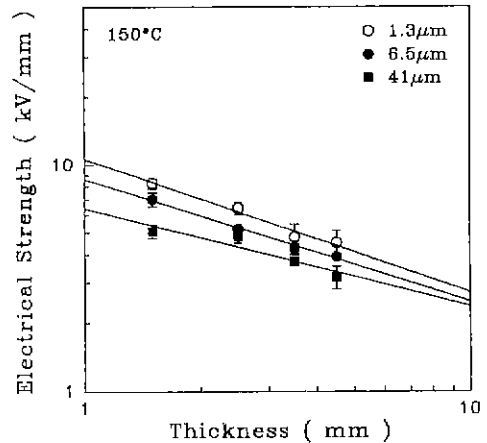


Fig. 5. Grain size and thickness dependence of electrical breakdown strength of undoped BaTiO₃ ceramics at 150°C.

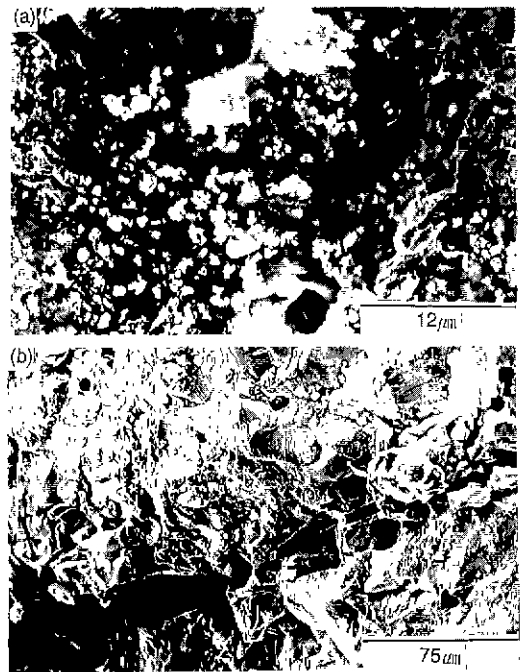


Fig. 6. Scanning electron micrographs of undoped BaTiO₃ ceramics after electrical breakdown at 30°C. (a) electrode surface (b) fractured surface

시편자체의 비저항의 감소 때문인 것으로 보인다.

4.4. 절연파괴경로 관찰

Fig. 6의 (a)와 (b)는 30°C에서 절연파괴 후, 전극면과

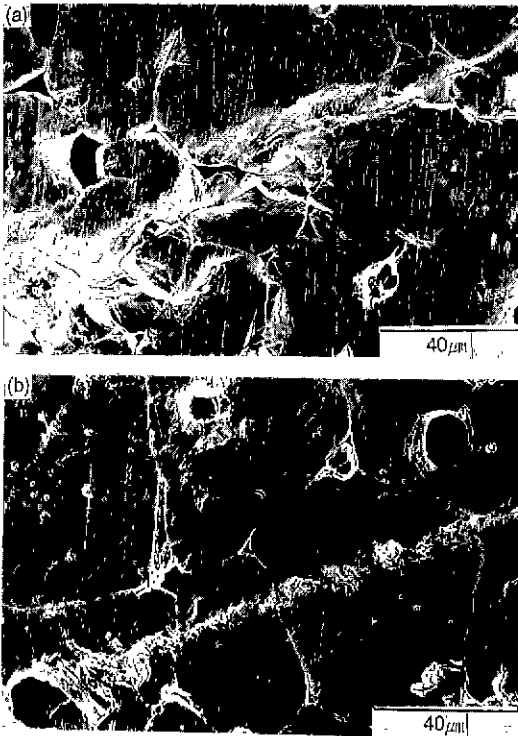


Fig. 7. Scanning electron micrographs for samples of 41 μm grain size after electrical breakdown. (a) ferroelectric BaTiO₃ (b) paraelectric BaTiO₃

파단면을 찍은 주사전자현미경사진으로 전극표면에 생긴 하나의 채널과 시편내부에 형성된 파괴경로를 볼 수 있으며 또한, 절연파괴경로 주변에는 약간의 녹은 흔적도 발견할 수 있었다.

Fig. 7의 (a)와 (b)는 각각 30°C와 150°C에서 절연파괴시킨 후, 그 표면을 연마하여 1200°C에서 열에칭한 주사전자현미경 사진이다. 여기서 강유전상태인 30°C와 상유전상태인 150°C에서 절연파괴시킨 BaTiO₃ 세라믹의 절연파괴경로가 전혀 다른 모습을 나타내고 있음을 알 수 있다. 즉, 30°C에서 절연파괴된 BaTiO₃ 세라믹의 경우는 절연파괴경로가 입계를 따라 진행되는 반면에 150°C에서 절연파괴시킨 경우는 파괴경로가 입계를 따라 간 것이 아니라 결정립을 가로질러 직선적으로 형성되었다. 이로 미루어 보아, 강유전성 BaTiO₃ 세라믹과 상유전성 BaTiO₃ 세라믹의 절연파괴기구는 서로 다르며, 강유전성인 경우는 절연파괴가 입계를 따라 발생하는 intergranular breakdown이 발생하고 상유전성인 경우는 결정립을 따라 발생하는 transgranular breakdown이 발생함을 알 수 있었다. 30°C 즉, 강유전상태인 경우는 결정립은 강유전체이고 입계는 상유전체로 볼 수 있다. 이때 전

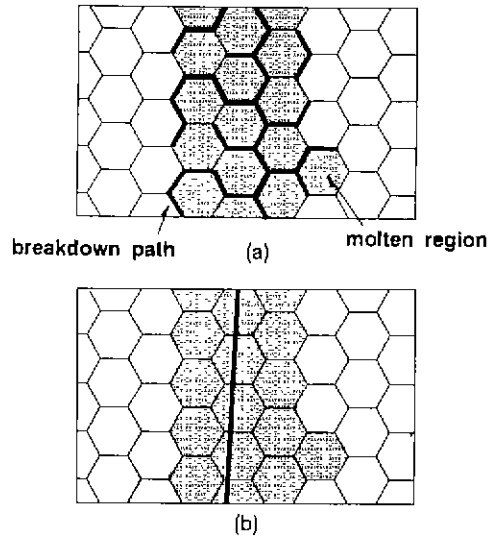


Fig. 8. A qualitative model explaining. (a) intergranular breakdown path (b) transgranular breakdown path

제를 인가하면 전체의 대부분이 강유전체 상태인 결정립보다는 상유전상체 상태로 존재하는 입계에 대부분이 인가되기 때문에 intergranular breakdown이 발생한다. 상유전성 BaTiO₃의 경우는 입계나 결정립이나 모두 상유전체 상태로 존재하기 때문에 전극양단에 걸어준 전계가 거의 같은 크기로 결정립과 입계에 인가되기 때문에 transgranular breakdown이 발생하는 것으로 해석된다. 이와 같은 해석을 토대로 하여 강유전성 및 상유전성 BaTiO₃ 세라믹의 진성절연파괴모델을 Fig. 8에 간략하게 나타낼 수 있었다.

5. 결 론

95% 이상의 고밀도를 가지는 BaTiO₃ 세라믹의 절연파괴거동에 미치는 결정립의 크기 및 시편두께의 영향을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 절연파괴강도는 결정립이 클수록 감소하였는데, 이러한 결과는 결정립 크기가 클수록 같은 부피내의 입계의 수가 감소하여 각각의 입계에 가해지는 전압이 증가한다는 원인과 결정립이 클수록 벌크 절연저항이 감소한다는 본 실험의 결과에 기인된다고 여겨진다.
2. 절연파괴강도는 시편의 두께가 두꺼워질수록 낮아졌는데 이는 주어진 조건에서 두께가 두꺼워질수록 breakdown을 유발하는 기공의 수가 증가되기 때문이라 해석된다.

3. 절연파괴거동은 큐리온도 전후 즉 강유전체 상태와 상유전체 상태에서 전혀 다른 메카니즘으로 일어났다. 즉, 큐리온도 이하에서는 결정립은 강유전체인 반면 입체는 상유전체이므로 인가된 대부분의 전압이 입체에 걸리게 되어 intergranular breakdown이 발생하며 큐리온도 이상에서는 결정립이나 입체 모두 상유전체 상태이므로 transgranular breakdown이 발생한다는 사실을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. M.A. Seitz, "Study of heterogeneous composite materials via lumped parameter/complex plane analysis," *Int. J. Hybrid Microelectronics*, **3**, 7-13 (1980).
2. P.C. Osbond et al., "Dielectric and microstructural properties of barium strontium titanate ceramics prepared from citrate precursors," *Proc. 6th Int. Symp. Appl. Ferroelectrics*, 348-351 (1986).
3. E.D. Kim et al., "PbZrO₃-doped (Ba,Sr)TiO₃-based dielectrics for high voltage capacitor applications," *Cer. Bull.*, **70**(11), 1783-1787 (1991).
4. H.Y. Lee and L.C. Burton, "Charge carriers and time dependent currents in BaTiO₃ based ceramic," *IEEE Trans. Comp. Hybr. Manuf. Technol.*, **CHMT-9**, 469-474 (1986).
5. D. Hennings, "Barium titanate based ceramic materials for dielectric use," *Int. J. High Technology Ceramics*, **3**, 91-111 (1987).
6. Y.R. Shrout and J.P. Dougherty, "Lead based Pb(B₁B₂)O₃ relaxors versus BaTiO₃ dielectrics for multilayer capacitors," *Ceramic Transactions*, **8**, 3-19 (1990).
7. K. Okazaki, "Ceramic Engineering for Dielectrics," 3rd ed (in Japanese), 200-202 (1983).