

고전압용 세라믹 커패시터의 전기적 특성

(The Electrical Characteristics of Ceramic Capacitor for High Voltage)

홍경진* · 김태성**

(Kyung-Jin Hong · Tae-Sung Kim)

요 약

(Ba_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃+ZnO 세라믹 커패시터는 ZnO를 0.1~0.4몰로 변화시켜 시편을 제조하였다. 본 연구에서는 고전압용 세라믹 커패시터의 구조적 및 전기적 특성에 관하여 연구하였다. 세라믹 커패시터의 상대밀도는 모든 시료에서 높았다. 입자의 크기는 1.0~1.22[μ m] 정도의 작은 크기이었으며 ZnO의 첨가량이 0.3몰 일 때 가장 크게 성장하였다.

입자의 크기가 클 때 시정수는 증가하였다. 세라믹 커패시터의 온도계수는 0.12~10[kHz]에서 100[ppm]이하로 온도변화에 대해 유전율이 안정하였다. 유전 완화시간은 110[$^{\circ}$ C]이상에서 계면분극의 영향으로 감소하였으며 110[$^{\circ}$ C]이하에서는 상유전층의 공간전하 분극에 의해서 유전 완화시간이 증가하였다. 유전특성에 영향을 주는 절연층의 두께가 ZnO에 의해서 증가하였으며 유전율의 변화는 0.1[%]로 전압의 변동에 대해 유전율이 안정하였다.

Abstract

The ceramic capacitor was fabricated by (Ba_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃ + ZnO(from 0.1 to 0.4 mol ratio). The electrical and structural properties of ceramic capacitor for high voltage application was studied in this study. The relative density of ceramics capacitor has shown high in all specimen. The grain was a small size from 1.0 [μ m] to 1.22[μ m] and it was increased with ZnO at 0.3 mol ratio. It was stabilized that the temperature coefficient of ceramic capacitor to change temperature had below 100[ppm] at 0.12~10[kHz]. The dielectric relaxation time was decreased by interface polarization over 110[$^{\circ}$ C] and it was increased by space polarization of paraelectric layer below 110[$^{\circ}$ C]. The insulating layer was increased with ZnO and dielectric constant to voltage was stabilized by 0.1[%].

1. 서 론

BaTiO₃ 강유전체는 고유전율을 갖는 특성이 있으며 화학적 및 기계적으로 안정하여 전기·전자재료

로 이용되고 있다. 특히 자발분극의 형성으로 압전성과 유전특성을 나타내기 때문에 CRT 직류회로용 커패시터, 초음파 발생 검출기 및 압전 점화기 등 여러 가지 방면에 실용화가 되고 있다[1~5].

BaTiO₃계 세라믹 커패시터는 Pb(Zn Ti)O₃계 커패시터에 비해서 유전율이 높다는 장점이 있으나 온도 및 전압의 변동에 따른 정전용량의 변화율이 크다는 단점이 있다. 현재 온도와 전압의 변동에 따른 유전

*정회원 : 전남대학교 공업기술연구소 특별연구원

**정회원 : 전남대학교 전기공학과 교수

접수일자 : 1998. 2. 5

울의 안정성을 향상시키기 위해서 BaTiO₃에 Sr, Pb 등 다른 물질을 첨가하여 연구하고 있으나 첨가제에 의해서 큐리점 온도의 이동과 입자의 크기만 제어하였을 뿐 온도 및 전압의 변화에 대한 유전율의 안정성에 관한 연구 결과는 미진한 상태이다[6~7].

본 연구에서는 ZnO가 유전 완화시간이 짧아 전압의 변화에 따른 유전율을 안정시키는 특성이 있으므로 (Ba_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃에 ZnO를 첨가하여 BZ 세라믹 커패시터를 제작하였다. 그리고 세라믹 커패시터의 온도 및 전압의 변화에 따른 유전특성을 고찰하기 위하여 구조적 특성과 유전분극 현상 등 전기적 특성을 연구하였다.

2. 실험 및 방법

BaCO₃와 CaCO₃의 원료 분말을 0.85, 0.15의 몰로 혼합 조성한 후 (Ba_{0.85}Ca_{0.15})CO₃와 TiO₂는 1:1의 몰로 혼합 평량하였다. 첨가제로는 ZnO를 각각 0.1~0.4의 몰로 변화시켜 시료를 제작하였다. 그림 1은 고전압용 세라믹 커패시터의 제조공정이다. 혼합 평량된 분말은 24시간 불밀하여 자연 건조시키고 1150 [°C]에서 하소하였다. 하소된 분말은 다시 24시간 불밀하여 200[mesh]의 분체를 이용하여 입자의 크기를 제어하였다. 시편의 소결조건은 6.6[°C/min]의 조건으로 600[°C]에서 1시간 유지시키고 1200[°C]에서 3시간 소결하였다. 소결된 재료는 기공율의 존재를 고찰하기 위하여 소성밀도를 측정하고 수축률을 계산하였다. 소결된 시료는 양극에 은 페이스트하여 300[°C]에서 1시간 건조시켜 수분의 영향을 제거하고 전기적 특성 실험을 하였다. 온도를 변화시킬 경우 세라믹 커패시터는 자발분극이 발생되거나 소거되어 유전율 및 유전손실을 나타내기 때문에 큐리온도를 초과하는 범위까지 온도를 가변시켜서 유전율의 변화를 측정하였다. 콘덴서의 분극 및 전계의 특성은 소야-타워 회로를 제작하여 주파수 및 온도, 전계에 의한 분극의 상태를 고찰하였다. 삼입저항 100[MΩ]을 사용하여 직류전압을 가하면서 온도에 따른 충·방전특성을 측정하고 시정수를 계산하여 커패시터의 전기적 변화를 고찰하였다.

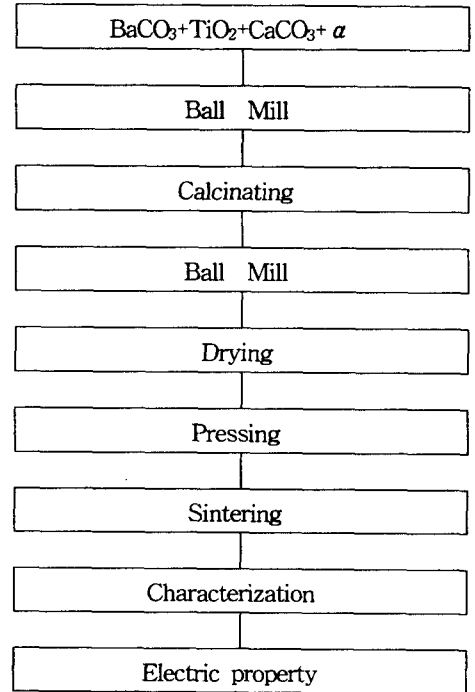


그림 1. 세라믹 커패시터의 제조 공정
Fig. 1. The diagram of ceramic capacitor process

3. 결과 및 고찰

(1) 구조적 특성

그림 2는 세라믹 커패시터의 수축율과 상대밀도이다. ZnO의 몰을 증가시킬 경우, 0.1몰의 ZnO를 첨가한 BZ1에서는 수축율이 작았으나 0.2몰 이상을 혼합한 경우 수축률이 크게 증가하였다. 상대밀도는 0.4몰의 ZnO를 혼합하였을 때 95%로서 가장 우수하였다. Zn²⁺는 육방결정으로 같은 결정인 Ti⁴⁺와 고 용에 한계가 있기 때문에 Ti의 부족으로 입자의 크기가 커지고, ZnO를 증가시켜 혼합하면 2개 이상의 상이 존재하여 입자의 크기가 성장되면서 수축률과 상대밀도가 증가하였다. 이러한 특성은 Peigney의 보고와 일치하였다[8].

그림3은 세라믹 커패시터의 격자정수 및 입자크기이다. 그림에서 격자정수 및 입자의 크기는 각각

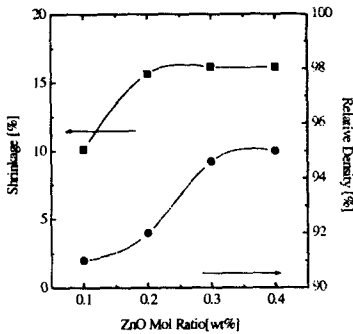


그림 2. 상대밀도와 수축률
Fig. 2. The relative density and shrinkage of specimen.

XRD 및 SEM을 이용하여 계산된 값이다. BZ 세라믹 커패시터는 실온에서 정방정계 구조로서 격자상수 a 값은 BZ를 기준으로 감소하고 c 값은 증가하였으며 $BaTiO_3$ 의 격자상수비 $c/a=1.01$ 과 비교하였을 때 격자상수비는 거의 비슷하였다. 입자의 크기가 $0.4 \sim 1.0[\mu m]$ 정도인 $BaTiO_3$ 계의 세라믹 커패시터는 유전율이 크게 되고 입자의 크기가 $1[\mu m]$ 의 이상과 $0.4[\mu m]$ 이하로 되면 유전율이 저하된다고 보고되고 있다[8]. 본 실험에서 BZ 세라믹 커패시터의 입자의 크기는 $1.0 \sim 1.22[\mu m]$ 이었다. 그림에서 ZnO가 0.4 몰 일 때 입자의 크기가 감소하였는데 이는 XRD의 결과에서 ZnO의 피크가 검출되어 TiO_2 와 미반응 되었기 때문에 입자의 크기는 감소하였다.

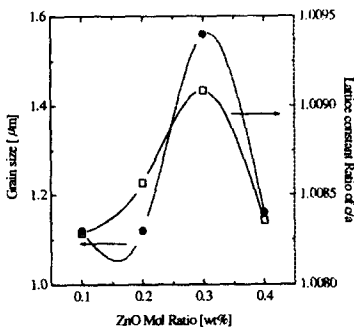


그림 3. 세라믹 커패시터의 입자크기 및 격자상수
Fig. 3. The grain size and lattice constant of c/a in BZ ceramic capacitor

(2) 전기적 특성

그림4는 세라믹 커패시터의 내부 구조와 등가회로이다. 그림에서 기공, 입계, 불순물, 결함 및 불균질 등 미세 구조는 세라믹의 유전특성에 중요한 요소이다.

BZ 세라믹 커패시터의 내부 등가회로는 병렬로 저항과 커패시터가 연결되고 각각 입계층과 입계가 직렬로 연결된 상태에서 입내의 저항이 직렬로 결합하여 전기적 특성을 나타낸다. 입계에서는 기계적 강도가 크고 내전압 특성이 우수하여 절연특성 및 유전특성이 크기 때문에 입계의 특성을 이용한 BL(Boundary layer) 커패시터도 연구되고 있다[9]. BZ 세라믹 커패시터는 입자의 경계면에 액상의 형태로 입계를 형성하고 입계 사이를 입계층으로 구성되어 BL 커패시터와 같은 구조를 하고 있다.

그림5는 BZ세라믹 커패시터의 미세구조사진이다. ZnO의 첨가량이 0.1몰일 때 입자의 형상은 구형에 가까웠으며 ZnO의 첨가량이 증가할수록 입자의 형상은 사각형으로 진전하였다. 입자의 형상이 사각형으로 될 때 수축율은 증가하고 단위격자를 많이 포함하는 입자로 되었다. ZnO가 0.2몰 및 0.3몰 첨가된 시편은 제2상에 의한 입계층의 존재가 얇게 형성되었으나 0.4몰 첨가된 시편에서는 제2상의 입계층이 확실히 존재하였다. 이것은 Peigney의 결과와 일치하였다[8].

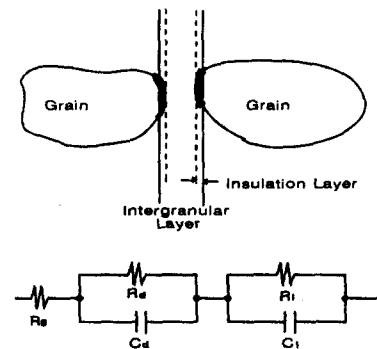


그림 4. 세라믹 커패시터의 미세구조 및 등가회로
Fig. 4. The microstructure and equivalent circuit of ceramic capacitor

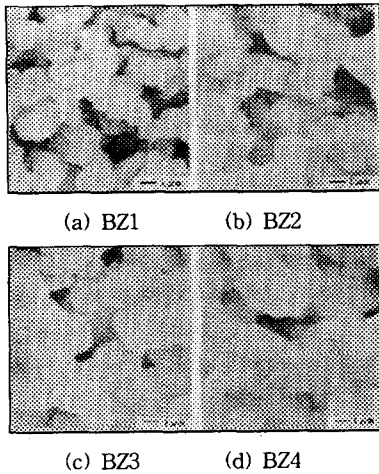


그림 5. 세라믹 커패시터의 미세구조
Fig. 5. The microstructure of ceramic capacitor

그림6은 세라믹 커패시터의 X선 회절이다. ZnO가 0.2몰 첨가된 시편에서는 0.1몰 첨가한 시편보다도 전반적으로 (110) 피크가 성장하였다. ZnO가 0.3몰 첨가된 시편에서는 CaTiO_3 피크의 성장과 (110) 피크가 감소하였다. 그러나 0.4몰 첨가된 시편에서는 ZnO의 피크가 관찰되어 TiO_2 와 미반응이 되었다.

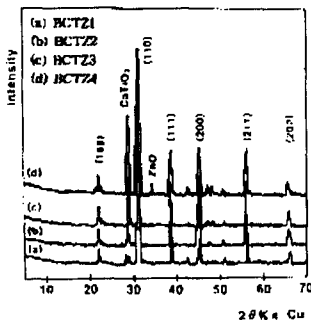


그림 6. 세라믹 커패시터의 X선 회절
Fig. 6. The X-ray diffraction patterns of ceramic capacitor

그림7은 세라믹 커패시터 내부의 입계에서의 절연층과 공핍층의 두께이다. 공핍층의 두께는 1[kHz]에서 1Vrms를 가한 경우 용량의 변화가 있는 경우의 유전율(ϵ_{APP})과 시료전체의 유전율(ϵ_r)을 계산하여 구한 값이다. 그리고 절연층의 두께는 시료전체

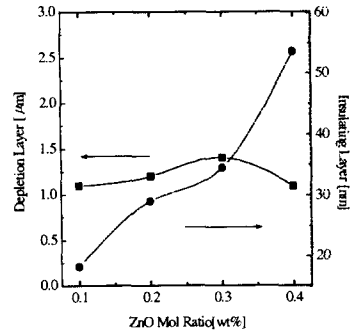


그림 7. 절연층과 공핍층의 두께
Fig. 7. The thickness of depletion and insulating layer

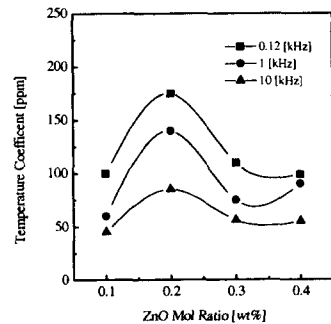


그림 8. 세라믹 커패시터의 온도계수
Fig. 8. The temperature coefficient of ceramic capacitor

의 두께에서 공핍층의 두께를 제외한 값으로 계산하였다. ZnO의 첨가량이 적은 BZ1 세라믹 커패시터의 입계 절연층 피복 두께가 10~20[nm]의 범위에 포함되었는데 BaTiO_3 의 입계 절연층의 피복된 두께는 10nm로 보고되고 있다[10].

첨가량의 증가에 의해서 입계의 절연층 피복이 두꺼워지는 것은 첨가제가 입계의 계면에 존재하기 때문이라 생각한다. ZnO에 의해서 형성된 입계층은 두께가 얇고 저유전율을 갖는다.

그림8은 세라믹 커패시터의 온도계수이다. 온도계수는 25[°C]에서 85[°C]까지의 온도변화에 대해서 다음과 같은 식으로 유전특성으로 규정하고 있다.

$$ppm = \frac{\epsilon_{85} - \epsilon_{25}}{\epsilon_{25}} \times 60$$

ppm은 온도계수, ϵ_{25} 및 ϵ_{85} 는 각각 25[°C]와 85[°C]에서의 유전율이다. 그림에서 유전율의 온도계수는 주위온도 85[°C]에서 유전율이 큰 경우 작았다. 이러한 온도계수는 큐리온도가 고온측에 존재하면 유전율의 대소와 관련이 있기 때문에 온도변화와 유전율은 직접적인 관계가 있다. BZ4의 세라믹 커패시터는 0.12~10[kHz]의 범위에서 온도계수가 100[ppm]이하로 온도변화에 안정한 특성을 보였다.

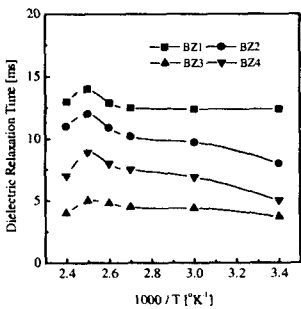


그림 9. 세라믹 커패시터의 유전완화 시간
Fig. 9. Dielectric relaxation time of ceramic capacitor

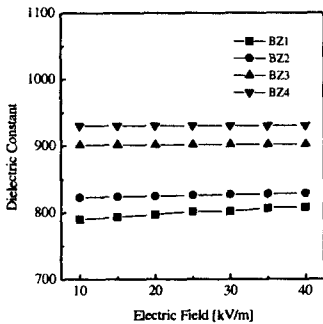


그림 10. 세라믹 커패시터의 전압-유전 특성
Fig. 10. The voltage - dielectric constant properties of ceramic capacitor

그림9는 세라믹 커패시터의 완화시간이다. 완화 시간(τ)은 전하에 의한 유전손실(ϵ'')과 입계층에 의한 유전율(ϵ') 및 주파수(f)의 비로 구하였다. BZ 세라믹 커패시터에서는 127[°C] 이상의 온도에서 유

전완화 시간이 감소하였다.

유전완화 시간의 감소는 온도의 영향에 민감한 110[°C]이상에서 입자와 입자 사이의 계면에 의한 쌍극자의 배향으로 분극이 형성되었음을 의미한다.⁵⁾ 그러나 실온부터 110[°C]이하의 범위에서는 온도의 영향이 작기 때문에 입자의 계면을 고려하지 않은 공간전하분극에 의해서 유전완화 시간이 증가하였다.

그림10은 세라믹 커패시터의 전압의 변화에 따른 유전특성이다. 전압의 변화에 따른 유전특성은 시편에 직류전압을 가하면서 유전율의 변화를 구하였다. BZ 세라믹 커패시터는 ZnO의 첨가량의 증가에 의해서 전압에 대한 유전율의 특성이 0.1[%]로 안정되었다. 그러나 BZ1은 전압의 변화에 의해서 유전율의 변화가 컸다. BaTiO₃계 커패시터는 전압의 변동에 따라 유전율의 변화가 발생하여 유전손실이 나타난다. 이것은 구성 입자의 입계와 입계층에서의 불순물이나 입자의 크기 및 형상에 따라 유전율이 변화된다.

그림11은 ZnO의 첨가량에 따른 세라믹 커패시터의 시정수이다. 시편의 시정수는 저항과 커패시터의 직렬연결을 이용하여 상시전류가 e^{-1} 까지 감소하는데 걸리는 시간으로 계산하였다. 세라믹 커패시터는 큐리 온도이하에서 몇 개의 분역을 가지고 있으며 각각의 분역내에서는 자발분극이 일정한 방향을 향하고 있다. 유전체내에서 이온분극과 전자분극은 변위형 분극이지만 쌍극자에 의한 분극은 전계의 방향으로 배향을 하게 된다. 그림에서 BZ 세라믹 커패시터는 Ti⁴⁺ 이온이 대칭중심으로부터 변위함으로써 자발분극을 갖다가 큐리온도에서는 Ti의 변위에 의한 자발분극이 소멸하여 이온이나 공격자 점의 이동에 의한 공간전하분극에 의해서 흡수전류 영역으로 이르게 되는데 시간이 길어진다. 즉 온도의 증가에 의해서 공간 전하에 의한 분극현상이 나타나고 강유전성을 나타내는 분극의 현상은 감소한다.

그림12는 소야-타워 회로에 의한 항전계와 잔류분극이다. 외부에서 전계를 가하면 분극에너지는 P·E가 되기 때문에 분극이 전계의 방향으로 배열되며 초기에는 분극의 위치에너지가 급격히 증가한다. 그러나 전계의 방향이 반대로 되면 분극이 0인 상태가 나타나고 분극이 반대방향으로 향한다.

BZ 세라믹 커패시터는 ZnO의 첨가량의 증가에 의해서 잔류분극은 증가하고 항전계는 감소하였다.

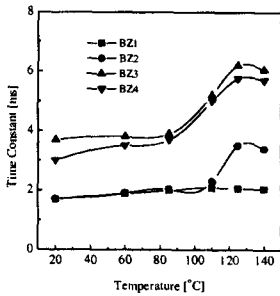


그림 11. ZnO 몰에 따른 시정수
Fig. 11. The time constant property with ZnO mol

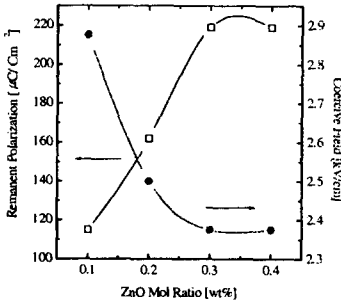


그림 12. 소아-타워 회로에 의한 분극과 항전계 특성
Fig. 12. The polarization and coercive field using Sawyer-Tower circuit

잔류분극과 항전계는 온도의 증가에 의해서 감소하였는데 이것은 온도의 증가에 의해서 열산란이 발생하여 분극이 불규칙적으로 되면서 자발분극이 감소하였음을 의미한다. 그러나 전계를 제거하면 온도에 의해서 영구쌍극자의 방향이 무질서하게 되어 배향 분극은 소멸된다.

그림13은 세라믹 커패시터의 저항 특성이다. 커패시터의 절연 저항특성은 기공, 불순물, 격자결합등의 일반적인 요인과 입자의 크기 및 입자의 형상과 입계의 절연층등 미세구조에 의해서 결정된다.

전류-시간특성에서 시정수가 짧은 경우 BZ 세라믹 커패시터의 저항도 감소하였다. 시정수는 일반적인 강유전체에서 수축률이 크고 이온밀도가 높은 경우 크게 되는데 이것은 기공이 적고 격자결합이 작다는 것을 의미한다.

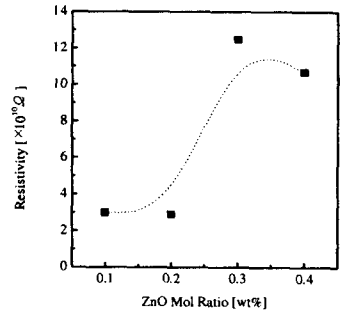


그림 13. 세라믹 커패시터의 저항
Fig. 13. The resistivity of ceramic capacitor

4. 결론

BZ 세라믹 커패시터는 ZnO의 증가에 의해서 상대밀도가 증가하였으며, BZ4의 세라믹 커패시터가 95[%]로 가장 치밀하게 소결되었다.

BZ 세라믹 커패시터는 ZnO의 증가에 의해서 입자의 크기가 증가하였으며 평균 입자의 크기는 1.0 [μm]~1.22 [μm]이었다. 온도변화에 따른 유전율의 변화는 100[$^{\circ}\text{C}$]이상에서 유전율의 변화가 크게 되었고 BZ3, BZ4의 온도계수는 0.12~10[kHz]에서 100[ppm]이하로 온도변화에 대해 유전율이 안정하였다. 유전 완화시간은 110[$^{\circ}\text{C}$]이상에서 계면분극의 영향으로 감소하였으며 110[$^{\circ}\text{C}$]이하에서는 상유전층의 공간전하 분극에 의해서 유전 완화시간이 증가하였다. 입계의 절연층 두께는 ZnO 첨가에 의해서 증가하였으며, BZ4 세라믹 커패시터는 유전율의 변화가 0.1[%]로 전압의 변동에 대해 유전율이 안정하였다. 전류-시간 특성에서 시정수의 값은 증가하였는데 결국 시정수는 수축율과 상대밀도에 의존하였다.

참고 문헌

- [1] T.Chartier, "Dispersion Properties of BaTiO₃ Tape-casting Slurries", Journal of the European Ceramic Society 11, pp.387-393, 1993
- [2] Xing Liu, "X-Ray Powder Diffraction Study of CaTiO₃ Perovskite at High Temperatures", Phys Chem Minerals 20, pp.171-175, 1993,
- [3] P. S.Maiya, "Microstructural characterization, mechanical properties, and corrosion resistance of the CaO-TiO₂ system", J. Mater. Res., Vol. 8, No. 6, pp.1378-1393,

- 1993,
- [4] F. Guyot, "High-Temperature Heat Capacity and Phase Transition of CaTiO_3 Perovskite", *Phy Chem Minerals* 20, pp.141-146, 1993,
 - [5] George J. Fischer, "Elasticity of CaTiO_3 , SrTiO_3 and BaTiO_3 Perovskite up to 3.0 Gpa: the Effect of Crystallographic Structure", *Phys Chem Minerals* 20, pp.97-103, 1993
 - [6] Doh-Yeon Kim, "Effect of External Compressive Stress on the Domain Configuration of Barium Titanate Ceramics", *Journal of the European Ceramic Society* 12, pp.147-151, 1993
 - [7] F. Battlo, "Fine Grain Barium Titanate: Ferroelectric Domain and X-Ray Diffraction Diagram", *ISAF94*, pp.87-90, 1994
 - [8] A. Peigney, "Phase Evolution during Sintering of Bi-Ti-Doped Zinc Oxide", *Journal of the European Ceramic Society* 11, pp.533-543, 1993
 - [9] Q. X. Jia, "BaTiO₃ thin film capacitors deposited by r.f. magnetron sputtering", *The Solide Films*, 209, pp.230-239, 1992
 - [10] C.Le Calve-Proust, "Sintering Ability of BaTiO₃ Powders Elaborated by citric Process", *Journal of the European Ceramic Society* 12, pp.153-157, 1993

◇ 저자소개 ◇

홍 경 진 (洪京鎭)

1967년 1월 15일생. 1989년 전남대 전기공학과 졸업. 1991년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1994년~1995년 전남대학교 전기공학과 조교. 1992년~1993년 일본 AKIDA대학교 전기전자공학부 연구생. 1996년 전남대학교 대학원 전기공학과 졸업(박사). 1997년~1998년 일본 국립과학 기술청 무기재료 연구소 외래 연구원(Post Doc.) 1996년~현재 전남대학교 공업기술 연구소 특별연구원.

김 태 성 (金泰成)

1935년 11월 29일생. 1959년 전남대 전기공학과 졸업. 1981년 조선대학교 대학원 전기공학과 졸업(박사). 1983년 일본 청산대학원 대학 전기공학과 연구교수. 1989년 일본 동경공업대학 전기공학과 연구교수. 1998년 현재 전남대학교 전기공학과 교수.