

온도보상용 세라믹 커패시터의 전기적 특성에 관한 연구

논문
8-5-15

A Study on Electrical Characteristics of Ceramics Capacitor for Temperature Compensation

홍경진*, 정우성*, 김태성*, 이은학**, 이준웅***

(Kyung-Jin Hong, Woo-Sung Jung, Tae-Sung Kim, Yeun-Hak Lee, Joon-Ung Lee)

Abstract

In this study, the BaTiO₃ capacitor add to MnO₂ like depressor and shifter were investigated for temperature or voltage compensation by structural and electrical analysis. The relative density of BCTM, generating poly crystall and formation of lattice defect, has a 90[%] over as the CaTiO₃ come out to controll grain size. The current density of BCTM2 increased non-ohmic in high-electric field but that BCTM3 and BCTM4 had a few changing. The BCTM3 and BCTM4 unformatted grain boundary shown temperature compensation properties, so that the dielectric constant was low value. The curie point was near 140[°C] in BCTM1 and BCTM4, but BCTM3 and BCTM4 not shown the curie point. It is found that the charging energy of BCTM4 was changed 6[%] according to rising temperature from room temperature to 417[K]. The formation of BaMnO₃ was low dielectric constant to change frequency and temperature.

Key Words(중요용어) : Grain boundary(입계), Lattice defect(격자결함), Relative density(상대밀도), Curie point(큐리온도)

1. 서 론

페로브스카이트형 강유전체는 화학적으로 안정 되고 두개의 금속 이온을 다른 이온으로 치환하는 고용체 형성의 가능성이 있기 때문에 화학적 양론에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다. 상전이 온도는 물질에 의해 1000°C부터 저온까지 분포하고 있으며 유전율 ϵ 는 Tc에서 피이크를 나타내지만 큐리점 전후에서도 일반적인 재료보다도 높은 값을 갖는다. 이러한 강유전체는 저온 영역에서 자발 분극이 발생하고 압전성을 나타내는 공통의 특징이 있기 때문에 고체 콘덴서, 초전형 적외선 센서, 초음파 발생 검출기, 압전 접합기 등 여러 가지 방면에 실용화가 되고 있다.^{1,4)}

1957년 Bailey는 CaTiO₃의 상전이에 대해서 연

구를 하였으며 1969년 Wyckoff는 페로브스카이트 산화물의 격자 변위와 큐리온도에 대해서 고찰하였다. 1993년 Liebermann은 CaTiO₃의 온도특성에 대해서 전기적 특성의 고찰 보다도 TEM 및 SEM을 이용하여 구조적 특성만을 연구하였다.^{5,6)}

BaTiO₃ 커패시터의 전기적 특성에 관한 연구는 Ba 및 Ti 부분을 치환하여 입자의 크기를 변화시키거나 첨가제를 고용시킴으로서 고유전율의 유전체 및 온도보상용등 목적에 맞도록 크게 두가지로 나눌 수 있다.⁵⁾ 고유전율의 특성을 갖는 커패시터는 가유전 분역과 입계에 의해서 유전율이 높은 전기적인 특성이 나타나지만 전압 및 온도에 따른 유전율의 변화가 심하게 된다.^{7,8)}

온도보상용의 커패시터는 온도에 따른 용량의 변화가 일정하다는 장점이 있지만 유전율 및 내전압이 낮기 때문에 본 연구에서는 첨가제 및 치환제로서 MnO₂를 (Ba_{0.855}Ca_{0.155})_xTiO₃에 혼합한 경우 온도보상용 세라믹 커패시터를 구조적 특성 분석은 SEM, XRD, 수축률 및 상대밀도를 고찰하였다. 전기적 특성은 내전압 특성과 유전율을 향상시키

* : 전남대학교 전기공학과

** : 한라공업전문대학 전기공학과

*** : 광운대학교 전기공학과

접수일자 : 1995년 6월 18일

심사완료 : 1995년 9월 14일

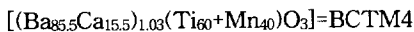
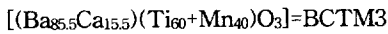
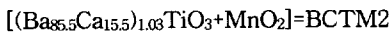
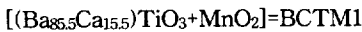
기 위해 전류밀도-전압, 전류밀도-온도를 측정하여 내전압 특성을 분석하였으며, 온도 변화에 따른 활성화 에너지를 분석하여 온도특성을 고찰하였다. 또한 주파수 변화에 따른 유전율 측정과 소야타워(Sawyer-Tower) 회로에 의해서 충·방전 에너지를 측정하여 커패시터의 용량특성을 조사하였다.

2. 실험 및 방법

2-1. 시료의 제작

BaCO₃와 TiO₂, CaCO₃를 몰비로 혼합 평량하여 (Ba,Ca)TiO₃를 만들고 CaCO₃는 치환제로 사용하였다. (BaCa)CO₃와 TiO₂는 1:1과 1:1.03의 몰비로 혼합하였으며 또한 TiO₂의 부분에 MnO₂를 첨가제 및 치환제로 혼합하여 세라믹 커패시터를 제작하였다.

본 실험에서 제작된 커패시터는 다음과 같이 BCTM이라 명명하였다.



혼합 평량한 BCTM 분말 재료는 에탄올을 용매로 하여 지르코니아 불을 사용해서 습식으로 24시간 불밀하고 불밀공정이 끝난 후 자연건조 시키고 1150°C에서 하소시켰다. 하소시킨 BCTM은 24시간 다시 불밀하고 탈건조시켰다. 이것에 결합제(PVA)를 혼합하여 지름 16[mm], 두께 1[mm]의 원반형으로 프레스 한 후 1350°C에서 각각 2시간 소결시켰다. 그림 1은 온도보상용 세라믹 커패시터 제작을 위한 제조 공정도이다.

2-2. 구조적 및 전기적특성 실험

소결된 BCTM 분말 기공율의 존재를 고찰하기 위하여 소성밀도를 측정하고 수축률을 계산하였다. 계산된 소성밀도의 특성과 입계의 관계를 고찰하기 위하여 XRD 및 SEM 사진을 분석하였다. 전기적인 특성은 전압과 온도를 변화시키면서 직류 누설전류(Keithley Pico Ammeter)를 측정하였다. BCTM 커패시터의 충·방전특성을 고찰하기 위하여 RC 등가 회로를 만들어 회로에 전압이 인가되는 경우 상시 충전전류와 흡수전류를 오실로스코프(Lecroy OSC)로 고찰하였다. 강유전체인 BCTM은 큐리점의 전후에서 온도 변화에 의해서 자발분극이 소멸되어 유전율 및 유전손실을 나타내기 때문에 큐리온도를 초과하는 범위까지 온도를 가변시켜서 유전율의 변화를 측정하였으며, 또

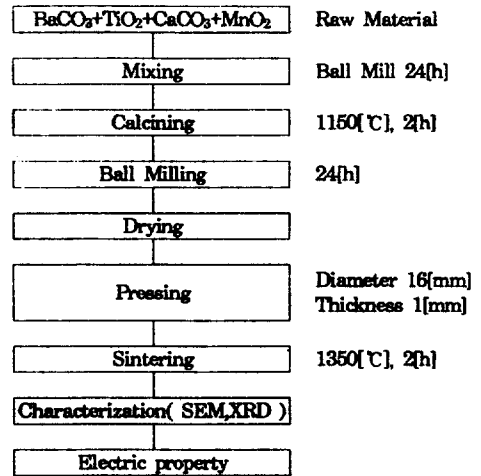
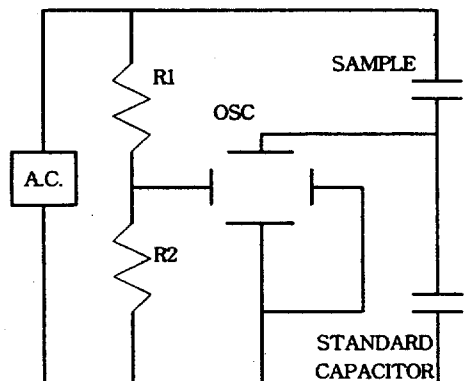


그림 1. 온도보상용 세라믹 커패시터 제작을 위한 제조 공정도

Fig. 1. The fabrication process of ceramic capacitor for temperature compensation.

한 주파수에 의해서도 분극의 변화가 생겨 유전율이 변하기 때문에 주파수 변화에 대한 유전율(H.P-L.C.R. Meter)을 측정하였다. BCTM 커패시터의 분극 및 전계의 특성은 소야타워(Sawyer-Tower) 회로를 제작하여 주파수 및 온도, 전계에 의한 분극의 상태를 고찰하였다. 그림 2는 분극의 발생과 방전 에너지를 고찰하기 위한 소야타워 회로이다.



A.C. : 교류전원, OSC : 오실로스코프,
R1, R2 : 충·방전을 위한 저항

그림 2. 분극과 방전 에너지 측정회로
Fig. 2. The measurement circuit for polarization and discharge energy.

3. 실험 결과 및 검토

CaCO₃는 칼사이트(calsite) 구조에서 일정한 압력을 받으면 아라고나이트(aragonite)의 성분으로 변하게 된다. 이는 결정격자가 안정하려면 칼사이트(calsite) 구조에서 아라고나이트(aragonite)의 구조로 변해야 한다.⁹⁾ 이러한 전이는 분쇄 및 프레스의 압력에 의해서 결정되는데 본 실험에서는 압력 뿐만 아니라 불밀로서 분쇄가 되었으므로 아라고나이트(aragonite)의 구조를 갖는 안정화 상태로 되었다고 생각된다.

그림 3은 온도보상용 커패시터에 존재하는 다결정 유전체의 생성을 조사하기 위한 BCTM의 XRD 결과이다. 커패시터의 내부에는 BaTiO₃, CaTiO₃, BaMnO₃, BaMnO_{3-x} 등이 생성되어 있음을 알 수 있었다. 또한 산소의 결핍으로 인한 다결정의 격자 결함이 발생하였다.

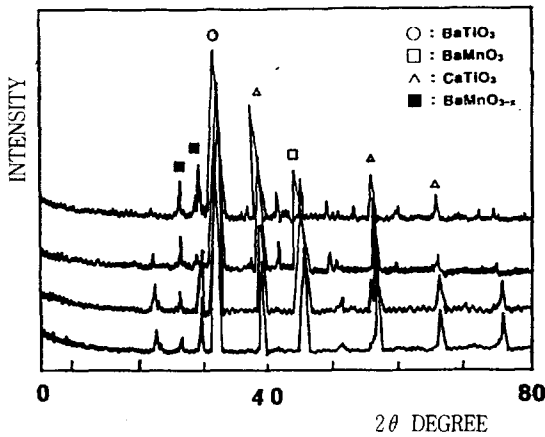


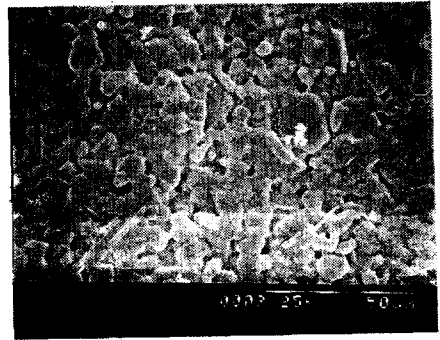
그림 3. BCTM의 XRD결과

Fig. 3. The X-ray diffraction pattern of BCTM
(a) BCTM1 (b) BCTM2
(c) BCTM3 (d) BCTM4

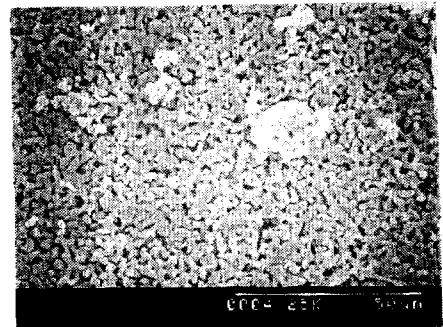
그림 4는 BCTM의 입자와 입계의 상태를 고찰하기 위한 전자현미경 사진이다. BCTM1에서는 입자의 크기가 큰 BaTiO₃과 입자의 크기가 작은 CaTiO₃이 생성되어 있고 입자의 전기 절연상태를 나타내는 BaMnO₃가 형성되어 있다. BCTM2는 [(Ba_{85.5}Ca_{15.5})_{1.03}TiO₂+MnO₂]의 구조로서 (Ba_{85.5}Ca_{15.5})와 TiO₂의 비가 1.03으로서 입자의 크기가 BCTM1 보다도 크게 나타났다. BCTM3, BCTM4는 Mn이 치환된 경우로서 입자의 크기도 작고 균일하게 얻어졌다. Mn은 입계층과 입계의 절연층에서 절연저항을 나타내고 Ba²⁺와 Ca²⁺의 부분은 각



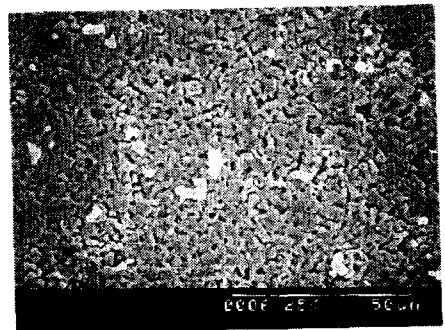
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 4. BCTM의 전자현미경 사진

Fig. 4. SEM of BCTM

(a) BCTM1 (b) BCTM2
(c) BCTM3 (d) BCTM4

각 유전체에서 강유전 특성을 나타내며 Ca^{2+} 는 온도변화에 대한 유전율의 안정을 나타내는 입자이다.

표 1은 BCTM의 상대밀도를 $BaTiO_3(6.012[g/cm^2])$ 과 비교한 것으로 BCTM1과 BCTM2의 경우 수축률은 BCTM3, BCTM4 보다 크게 나타났는데 본 실험에서도 $1150^\circ C$ 의 온도에서 하소를 하였기 때문에 제2상에 의한 많은 수축은 일어나지 않았다.

표 1. BCTM의 상대밀도 및 수축률

Table 1. Relativity density and shrinkage of BCTM.

Sample	BCTM1	BCTM2	BCTM3	BCTM4
Character				
Relativity density	92	91	90	90
Shrinkage[%]	16.66	16.23	15.75	16.45

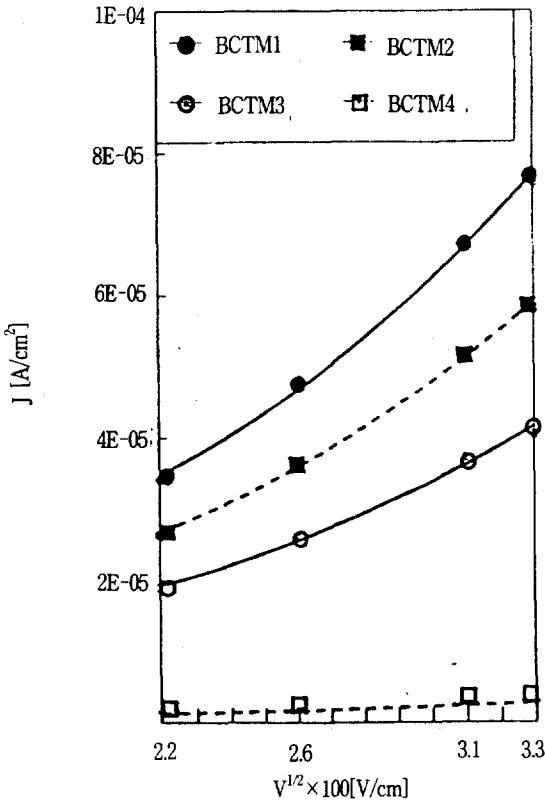


그림 5. 400[K]에서 직류를 가할 경우 전류밀도
Fig. 5. The current density according to supply voltage at 400K.

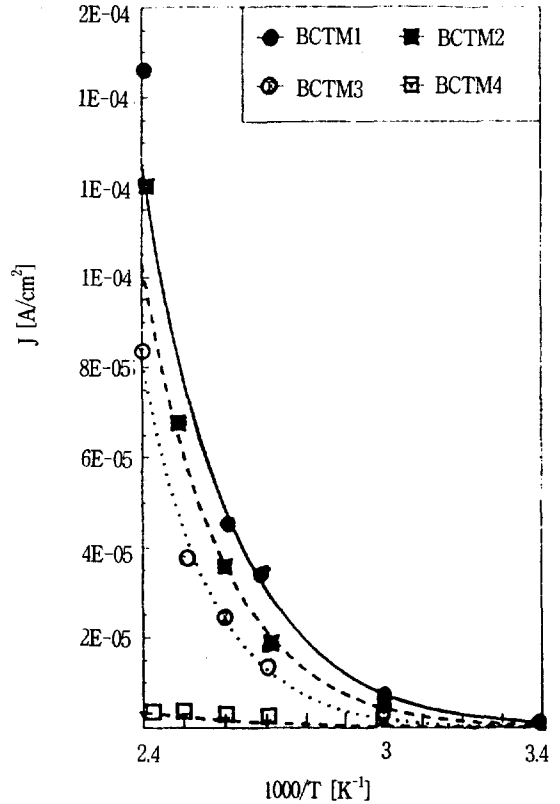


그림 6. 1000[V/cm]에서 온도 변화에 따른 전류밀도

Fig. 6. The current density according to temperature at 1[kv/cm].

그림 5는 400[K]에서 BCTM 커패시터에 직류를 가한 경우 커패시터의 미세 구조인 입계의 절연층에 전계가 인가되기 때문에 입자의 도전율을 알아보기 위한 전류밀도와 전압의 관계이다. 저전계영역에서는 Ohm법칙이 성립하고 전압이 증가함에 따라서 전류-전압의 특성은 비직선적으로 증가하고 있다. 그러나 BCTM4는 저전계의 특성을 나타내고 있지만 전계가 더욱 크게 되면 전압-전류의 특성은 비직선적으로 이루어질 것으로 사료된다. MnO_2 의 첨가와 치환은 XRD의 결과에서 알 수 있듯이 산소의 결핍으로 인하여 결자의 결합이 생기기 때문에 이온에 의한 전도라고 생각한다.

그림 6은 1000[V/cm]의 전압을 커패시터에 가한 경우 온도 변화에 따른 전류밀도를 측정된 그림이다. 실온에서 전류밀도는 전압에 비례하여 증가하였고 온도가 높아짐에 의해서 Ohm법칙이 성립하지 않고 지수 함수적으로 증가하였다. 이는 전극에서 시료의 내부로 전자가 주입되어 온도상승에 따

라 주입된 전자의 활성화에 의해서 전류밀도가 증가하는 것으로 생각된다. 이것은 치환에 의해서 MnO₂가 시료의 내부에서 작은 입자로 균일하게 구성되어 입계의 절연층이 얇게 형성되었기 때문이라 생각한다. 또한 ABO₃의 구조에서 A와 B의 비가 1:1.03인 BCTM2, BCTM4가 1:1인 BCTM1, BCTM3 보다 전류밀도가 작았다. MnO₂의 첨가는 입계층이 형성되고, 불규칙한 입자로 성장하여 전류밀도의 급속한 변화를 나타내었지만, MnO₂의 치환은 입계 절연층이 얇게 형성되어 절연상태가 양호함을 의미한다.

전류의 온도특성은 $I = I_0 e^{-H/KT}$ 에 따르기 때문에 $\ln I - 1/T$ 의 관계에서 활성화 에너지를 구할 수 있다. 그림 6의 전류밀도-온도의 관계에서 활성화 에너지를 구하여 표 2에 나타내었다. 전압의 증가에 따라 활성화 에너지는 감소하였는데, 이는 재료의 결정이 전계 및 온도에 의해서 금지대중의 전자가 가전자대 상부 또는 전도대 아래에서 국부준위가 형성되는 것을 의미한다. 이때 전자는 전도대에 올라가지 않고 국부준위 사이를 hopping에 의해서 이동하며 hopping전도에서는 준위간의 전위장벽을 전자가 열적 점프하여 터널기구로 이동하므로 활성화 에너지가 감소한 것으로 추측된다.

표 2. 전압에 따른 활성화에너지[eV]
Table 2. Activity energy according to voltage.

[V/cm]	100	500	700	1000	1100
Sample					
BCTM1	0.38	0.36	0.34	0.34	0.34
BCTM2	0.41	0.38	0.37	0.36	0.35
BCTM3	0.43	0.41	0.38	0.37	0.36
BCTM4	0.23	0.22	0.20	0.19	0.18

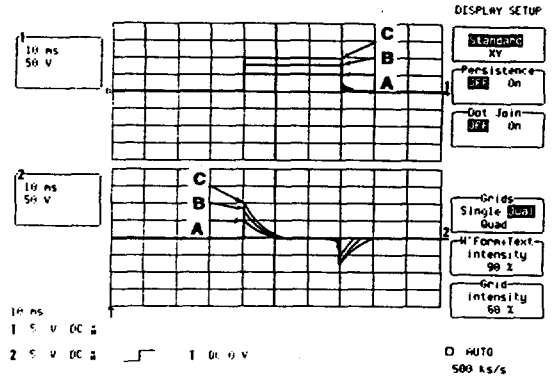


그림 7. 직류전압 인가에 따른 BCTM2의 충전전류

Fig. 7. The charging current characteristics of BCTM2 according to supply voltage.

그림 7은 직류전압 인가에 따른 충전전류를 측정 한 결과이다. A는 500[V/cm], B는 800[V/cm] 일 때의 충전전류이다. 전압의 증가에 의해서 충전 전류가 크게 나타났으며 10[mS] 정도에서 흡수전류의 영역으로 부터 누설전류의 영역으로 변화하였다.

그림 8은 10[kHz]에서 온도변화에 의해서 전계와 분극의 현상을. 측정 한 충전에너지의 결과이다. 전계-분극의 면적은 충전에너지를 의미하며, 온도의 증가에 따라 충전에너지는 증가하였다. 실온에서 충전에너지 면적을 기준으로 하여 각각을 환산한 결과 BCTM 커패시터는 온도의 변화에 의해서 분극 변화는 6[%]이내로 됨을 알 수 있었다. 이는 온도 변화에 따라 유전율이 일정하는 것을 의미하고 온도보상용 커패시터의 특징을 나타냄을 알 수 있었다.

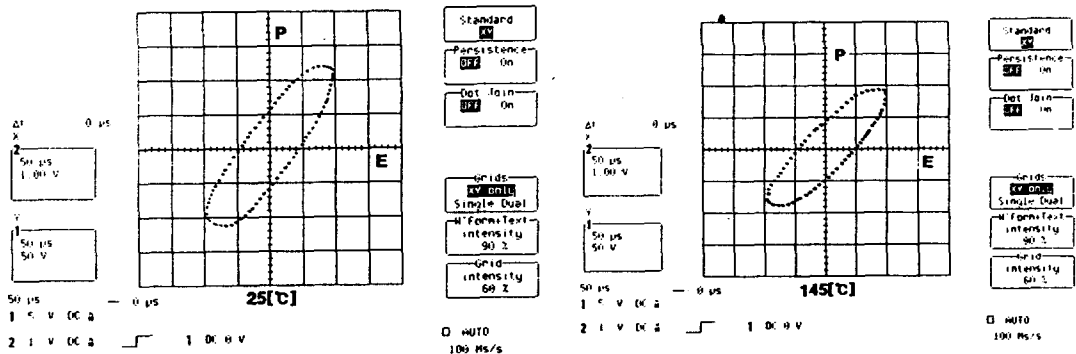


그림 8. BCTM4의 온도변화에 의한 전계와 분극의 특성

Fig. 8. The characteristics of electric field-polarization by changing temperature on BCTM4.

그림 9는 주파수 10[kHz]에서 온도변화에 따른 유전특성이다. 유전율은 전계-분극의 특성에 기인하여 발생되므로 온도의 변화에 대해서 Ca와 Mn의 전기전도가 쌍극자를 발생시킨다. 고온에서 산소의 결핍은 자유캐리어의 전도에 의해서 유전손실 계수를 급속히 증가시키며 자유캐리어의 농도는 첨가물과 주위 온도에 의존한다고 보고되고 있다. BCTM1, BCTM2는 140°C 부근에서 유전율이 최대가 되었으나 BCTM3, BCTM4는 온도의 증가에 따라 유전율의 변화가 일정함을 알 수 있었다. 온도보상용 커패시터의 경우 유전율은 낮지만 온도의 변화에 유전율이 일정하게 되는 특성을 갖는데 본 실험에서는 BCTM3, BCTM4의 커패시터가 온도보상을 할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

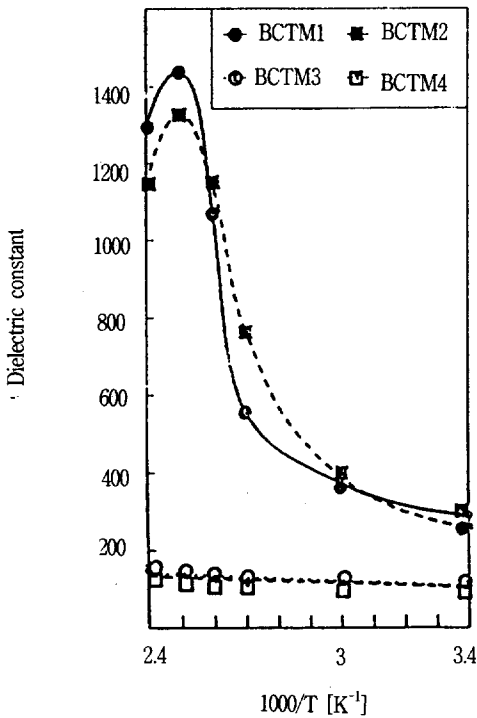


그림 9. 10[kHz]에서 온도변화에 따른 유전율
Fig. 9. The dielectric constant characteristics according to temperature at 10[kHz].

그림 10은 실온에서 주파수 변화에 따른 BCTM 커패시터의 유전특성을 측정된 결과이다. 소량의 MnO₂ 첨가는 MnO₂가 O²⁻에 의해서 포위되어 Mn²⁺는 3d⁵ 전자위치에서 3d궤도로 동 방향으로 5개의 전자를 갖고 자기모멘트를 갖기 때문에 유전율에 큰 영향을 주게되며 폴리타입에서 산소와 전도전자의 확산을 제한하는 BaMnO₃가 형성되어

유전손실이 감소된다고 보고되고 있는데 본 실험에서도 MnO₂를 치환한 BCTM 커패시터는 유전손실이 감소하고 유전율이 작게 나타났다.

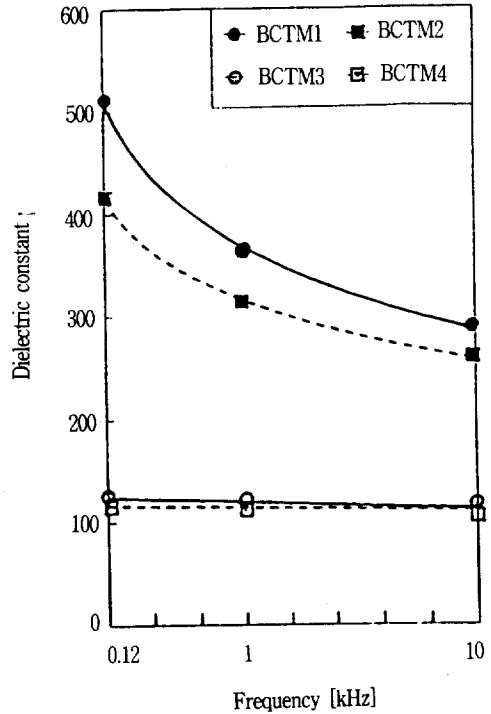


그림 10. 실온에서 주파수 변화에 따른 유전특성
Fig. 10. The dielectric constant characteristics according to frequency at 21[°C].

4. 결 론

본 연구에서는 BaTiO₃계 세라믹 유전체 재료를 사용하여 온도보상용 커패시터의 제작을 위하여 구조적 분석과 전기적 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. MnO₂를 치환 및 첨가하여 조절된 BCTM 세라믹 유전체는 다결정의 생성과 격자결함이 발생하여 상대밀도가 90[%] 이상이었으며 (Ba,Ca)와 (Ti)의 비가 1.03일때 입자의 크기가 균일하고 작음을 알 수 있었다. 또한 이온 반경이 작은 CaTiO₃가 생성되어 화학적, 물리적 수축은 작게하고 입자의 크기를 제어하였다.
2. BCTM1, BCTM2는 입계층을 형성하고 산소의 결핍으로 격자의 결함이 생겨 이온성 전도를 나타냈으며 저전계 영역에서는 전계의 증가에

따라 전류는 직선적으로 증가하고 전계가 높아짐에 의해서 전류는 비직선적으로 증가하였다. 그러나 BCTM3, BCTM4는 전계의 변화에 대해서 전류의 변화는 미소하였다.

3. 입계층의 형성이 전류밀도를 크게하여 낮은 결합에너지를 나타내었으며 입계층의 형성으로 유전율은 높았으나 온도 변화에 의해서 유전율의 변화가 크게 되었고 입계 절연층이 얇은 BCTM3, BCTM4는 온도변화에 일정한 유전율을 나타내어 온도보상의 특성을 보였다.
4. BCTM1, BCTM2의 큐리점온도는 140[°C]정도 이었고 BCTM3, BCTM4는 BaTiO₃의 큐리온도 부근에서 분극의 큰 변화를 발생시키지 않았으며 BCTM4의 충전에너지의 변화는 실온에서 417[K]의 온도 변화에 대해서 6[%]이하 이었으며 BaMnO₃의 형성으로 주파수 및 온도의 증가에 따라 유전율은 작았다.

이상의 결과에서 BCTM 세라믹 유전체의 전기적 특성을 규명하였으나 온도변화에 따라 유전율이 크고 내전압 특성이 더욱 우수한 커패시터에 관하여 지속적인 연구가 있어야 할 것으로 생각된다.

※ 본 연구는 한국전력공사 지원에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

1. 景山 惠介, “페로브스카이트型セラミックスの波誘電特性”, DEI-92-33, (1992) pp.17-25
2. Hiromu Yamaguchi 外 3人, “Structural and Electrical Characterization of SrTiO₃ Thin Films Prepared by Metal Organic Chemical Vapor Deposition”, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32 (1993) pp.4069-4073.
3. Koji GODA 外 1人, “Complex Impedance Analysis of Unusal Dielectric Properties in (Pb,La)TiO₃ Ceramics”, 日本 Ceramics協會學術論文誌, 99 [2], (1991) pp.163-167.
4. Kenji OHSHIMA 外 3人, “Grain size Dependence of high Temperature Dielectric Properties of (Pb,La)TiO₃ Ceramics”, Journal of the Ceramics Society of Japan, 100 [9] (1992) pp.1172-1174.
5. 藤本 正乙, “誘電體セラミックス粒界の解析”, エレクトロニクセラミックス4月 (1991) pp.12-16.
6. M. Catti 外 3人, “Quantum-Mechanical Hartree-Fock Study of Calcite (CaTiO₃) at Variable Pressure, and Comparison with Magnesite(MgCO₃)”, Phy Chem Minerals, 20(1993), pp.104-110.
7. George J. Fischer 外 1人, “Elasticity of CaTiO₃, SrTiO₃ and BaTiO₃ Perovskite up to 3.0 Gpa : the Effect of Crystallographic Structure”, Phy Chem Minerals, 20(1993), pp.97-103.
8. F. Guyot 外 3人, “High-Temperature Heat Capacity and Phase Transitions of CaTiO₃ Perovskite”, Phy Chem Minerals, 20(1993), pp.141-146.
9. 荒井康夫, セラミックスの材料化學, 大日本圖書, (1989) pp.63-65.