

$Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3 - Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 세라믹의 유전특성
Dielectric Properties of the $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3 - Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$
Ceramics

박인길*, 류기원*, 이성갑*, 이영희*
(In-Gil Park, Ki-Won Ryu, Sung-Gap Lee, Young-Hie Lee)

요 약

본 연구에서는 $0.45Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3 - (0.55-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - xPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ($x=0.20, 0.25, 0.30$) 세라믹을 $950 \sim 990(^{\circ}C)$ 에서 2시간 유지시켜 일반소성법으로 제작하였다. 제작된 시편에 대해 적층 세라믹 캐패시터로의 응용가능성을 고찰하기 위해 조성비와 소결온도에 따른 구조적, 유전적 특성을 조사하였다. PMN의 첨가량이 증가할수록 결정립 크기는 감소하였으며, 상전이 온도는 증가하였다. 소결밀도는 $970(^{\circ}C)$ 에서 소결된 $0.45PFN - 0.30PFW - 0.25PMN$ 시편에서 $7.86(g/cm^3)$ 의 최대값을 나타내었다. 유전상수는 $990(^{\circ}C)$ 에서 소결된 $0.45PFN - 0.25PFW - 0.30PMN$ 시편에서 20, 751의 최대값을 나타내었으며, 유전손실은 모든 조성에서 5% 이상을 나타내었다.

Abstract

In this study, $0.45Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3 - (0.55 - x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - xPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ($x=0.20, 0.25, 0.30$) ceramics were fabricated by the mixed oxide method. The sintering temperature and time were $950 \sim 990(^{\circ}C)$, 2(hr), respectively. The dielectric and structural properties with the composition and sintering temperature were investigated for the application as multilayer ceramic capacitors. With increasing the amount of PMN, grain size was decreased and transition temperature was increased. Sintered density of the $0.45PFN - 0.30PFW - 0.25PMN$ specimen ($970(^{\circ}C)$) had the highest value of $7.86(g/cm^3)$. Dielectric constant of the $0.45PFN - 0.25PFW - 0.30PMN$ specimen ($990(^{\circ}C)$) had the highest value of 20, 751. Dielectric loss were higher than 5% in all compositions.

1. 서 론

적층 세라믹 캐패시터 (MLCC, Multilayer Ceramic Capacitor)는 단위 체적당 높은 정전용량, 전기적 안정성, 고신뢰성의 특성 및 표면 실장화 (surface mounting technology)가

가능한 부품으로서 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

초기 적층 세라믹 캐패시터는 $BaTiO_3, SrTiO_3$ 등이 주류를 이루어 왔으나 소결온도가 $1300 \sim 1400(^{\circ}C)$ 로 높기 때문에, 내부전극으로 고가, 고용점의 Pt, Pd등을 사용해야 하는 문제점이 있었다. 따라서 제조단가를 감소시키기 위해 내부전극으로 저가격의 금속 (Base Metal)을 사

* : 광운대학교 전자재료공학과
接受日字: 1992年 6月 12日

용하는 방법¹⁾ 또는 시편 소결 후 내부전극을 침투시키는 방법 (Impregnation)²⁾ 등이 연구되고 있으며, 최근에는 용점이 낮고, 저가격의 Ag, Ag - Pd 합금을 사용하기 위해 저온소결이 가능한 세라믹 물질 개발에 관심이 집중되고 있다.

1978년 Yonezawa³⁾ 등은 1000[°C] 이하의 온도에서 소결이 가능하고 높은 유전상수를 갖는 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ (PFN-PFW) 계 세라믹을 연구하였으며, 1981년 Takamizawa⁴⁾ 등은 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ 계 세라믹을 이용, 적층 세라믹 캐패시터를 제작하여 유전특성을 조사하였다. 1983년 Schulze⁵⁾ 등은 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ 세라믹에 용점이 750[°C]인 Pb₅Ge₃O₁₁를 고용시켜 Pb₅Ge₃O₁₁ 고용량에 따른 소결온도의 변화를 연구하였으며, 1988년 G. F. Chen⁶⁾ 등은 2회 하소방법으로 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃-PbTiO₃ 세라믹의 유전특성을 개선시켜 적층 세라믹 캐패시터로의 응용가능성을 제시하였다. 1991년 H. C. Ling⁷⁾ 등은 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ 세라믹의 경시효과에 대해 연구하였으며, 신 재료의 개발 및 제작조건의 개선으로 PFN-PFW계 세라믹에 대한 적층 세라믹 캐패시터로의 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 저온소결이 가능한 PFN-PFW 세라믹에, 상전이 온도에서 높은 유전상수를 갖는 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃를 고용시킨 후, 조성 및 소결조건 변화에 따른 구조적, 유전적 특성을 조사하여 적층 세라믹 캐패시터로의 응용 가능성을 고찰하였다.

2. 실험

2-1 시편의 제작

본 연구에서는 0.45Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃-(0.55-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃-xPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (x=0, 20, 0.25, 0.30) 조성을 선택하여 일반소성법으로 시편을 제작하였다. 각 시료를 조성식에 따라 평량한 후 아세톤을 분산매로 하여 불밀로 24(hr) 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄된 시료를 850[°C]에서 2시간 동안 하소시킨 후 5[%]PVA 수용액을 2[wt%] 첨가하여 원통형 금형에 5[gr]씩 넣고 0.8[ton/cm²]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시료를 소결시간은 2시간으로 고정한 후, 소결온도를 950~990[°C]로 변화시켜 소결하였다. 소결된 시편을 다이어몬드 컷터 (ISOMET 11-1180)를 이용하여 1.2[mm] 두께로 절단한 후 실크 스크린법으로 은전극을 부착하여 유전특성을 조사하였다.

2-2 측정

시편의 조성 및 소결온도 변화에 따른 소결성 및 2차상의 존재를 관찰하기 위해 X-선 회절 분석을 하였다. X-선 회절기는 Rigaku사의 D/MAX-IIIC X-ray generator였으며, CuK α 를 이용하여 회절각(2 θ) 20 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$ 사이에서 조사하였다. 평균 결정립 크기, 결정입계, 기공 및 2차상등의 분포를 관찰하기 위해 열적 에칭 후 전자 현미경 (JEOL, JSM35CF, JAPAN)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

비저항은 고저항 측정기 (HIGH RESISTANCE METER, HP4329A)를 사용하여 저항을 측정된 후 시편의 크기로 부터 계산하였다. 유전상수와 유전손실은 IRE규정⁸⁾에 따라 LCR-meter (ANDO, AG-4311B)를 사용하여 정전용량 C와 시편의 크기로 부터 계산하였으며, 상전이 온도는 온도 변화에 따른 유전상수를 관찰하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 구조적특성

표3-1은 시편의 조성 및 소결온도에 따른 구조적 특성을 나타낸 것이다.

표 3-1 0.45PFN-(0.55-x)PFW-xPMN 세라믹의 구조적 특성
Table 3-1 Structural properties of the 0.45 PFN-(0.55-x)PFW-xPMN ceramics.

PMN [mol]	Sintering Temp.[°C]	Lattice constant [Å]	Grain Size [μm]	Density [g/cm ³]	Resistivity [Ω cm]
0.20	950	4.0064	3.89	7.72	3.11 x 10 ⁸
	970	4.0064	4.83	7.78	1.06 x 10 ⁷
	990	4.0064	7.14	7.75	1.00 x 10 ⁷
0.25	950	4.0128	2.59	7.71	2.05 x 10 ⁸
	970	4.0092	3.76	7.86	1.69 x 10 ⁸
	990	4.0073	6.69	7.82	0.96 x 10 ⁷
0.30	950	4.0110	2.45	7.68	1.24 x 10 ⁹
	970	4.0173	3.40	7.76	4.47 x 10 ⁸
	990	4.0115	3.79	7.80	1.23 x 10 ⁷

소결밀도는 7.68[g/cm³]~7.86[g/cm³] 범위의 값을 나타내었으며, 소결온도의 증가에 따른 소결밀도의 감소는 시편 소결시 Pb의 휘발에 의한 것으로 사료된다. 소결온도가 증가함에 따라 비저항은 감소하였으며, 소결온도가 증가함에 따라 Pb휘발의 증가로 인하여 전기적 증성을 유지하기 위한 정공 농도가 증가하였기 때문에 사료된다.⁹⁾ 또한 PMN의 고용량이 증가함에 따라 비저항은 증가하였으며, 그림 3-3

에 나타낸 바와 같이 결정립 크기가 감소함에 따라 격자 결함 밀도가 높은 결정입계층의 체적이 증가하였기 때문이다.

그림 3-1, 3-2는 시편의 조성비 및 소결온도에 따른 각 입자간 고상반응과 pyrochlore상의 존재 여부를 관찰하기 위한 X-선 회절모양을 나타낸 것이다.

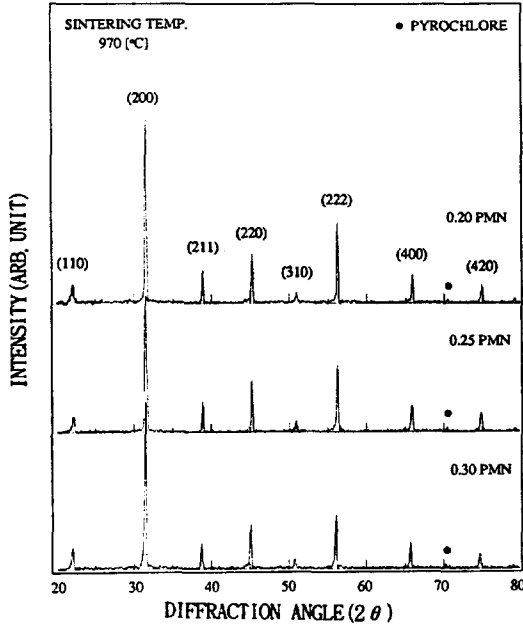


그림 3-1. 0.45PFN-(0.55-x)PFW-xPMN 시편의 X선 회절모양
Fig. 3-1. X-ray diffraction patterns of the 0.45PFN-(0.55-x)PFW-xPMN specimens.

회절각의 폭이 좁고, 미반응 물질에 대한 피크가 관찰되지 않은 것으로 보아 양호한 고상반응이 이루어졌음을 알 수 있으며¹⁰⁾, 회절모양은 조성비 및 소결온도에 크게 의존하지 않았다. 그러나 회절각 2θ 가 71° 부근에서 미량의 $Pb_3Nb_4O_{13}$ 의 Cubic형 Pyrochlore Phase 피크가 관찰되었다.

그림 3-3은 시편의 조성 및 소결온도에 따른 미세구조를 나타낸 것이다.

PMN의 고용량이 증가함에 따라 평균 결정립 크기는 감소하였으며, 시편의 소결온도가 $950(^\circ\text{C})$ 에서 $990(^\circ\text{C})$ 로 증가함에 따라 각 이온들의 활성화 에너지 및 인접 결정립간의 확산이 활발해짐으로써 평균 결정립 크기는 증가하는 경향을 나타내었다.

3-2 유전적 특성

그림 3-4는 시편의 조성 및 온도에 따른 유전상수를 나타낸 것이다.

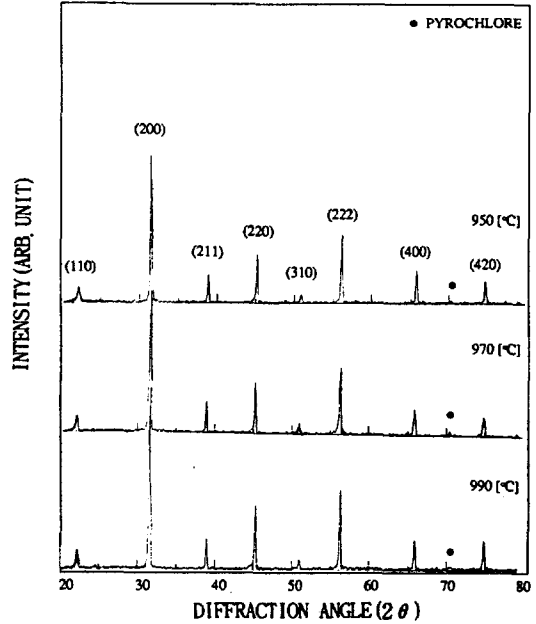


그림 3-2. 0.45PFN-0.30PFW-0.25PMN 시편의 소결온도에 따른 X-선 회절모양
Fig. 3-2. X-ray diffraction patterns with sintering temperature in the 0.45PFN-0.30PFW-0.25PMN specimens.

0.45PFN-(0.55-x)PFW-xPMN ($0.20 \leq x \leq 0.30$) 시편은 $2 \sim 12(^\circ\text{C})$ 사이의 상전이 온도를 갖고 있으며, 이 온도 부근에서 15, 896~23, 057의 최대 유전상수를 나타내었다. 또한 각 시편은 상전이 온도 부근의 넓은 온도 범위에 걸쳐 유전상수가 완만하게 변화하는 특성을 나타내었으며, 이는 ABO_3 perovskite 결정구조에서 B-자리에 $Fe^{3+}, Nb^{5+}, W^{6+}, Mg^{2+}$ 이온들의 치환이 불규칙하게 발생하여 조성의 불균일성에 기인하는 것으로 사료된다.¹¹⁾

그림 3-5는 PMN의 고용량에 따른 상전이 온도를 나타낸 것이다.

PMN의 고용량이 0.20, 0.25, 0.30(mol)로 증가함에 따라 상전이 온도는 2, 6, $12(^\circ\text{C})$ 로 증가하였으며, 이는 $-8(^\circ\text{C})$ 의 상전이 온도를 갖는 PMN의 조성이 증가할수록 $-95(^\circ\text{C})$ 의 상전이 온도를 갖는 PFW의 조성이 상대적으로 감소하기 때문이다.

그림 3-6은 온도와 주파수 변화에 따른 0.45PFN-0.30PFW-0.25PMN 시편의 유전상수 및 유전손실을 나타낸 것이다.

주파수가 증가할수록 유전상수는 감소하였으며 최대 유전상수를 나타내는 큐리온도가 고온측으로 이동하는 유전이완(dielectric relaxation) 특성을 나타내었다. 주파수가 증가할수록

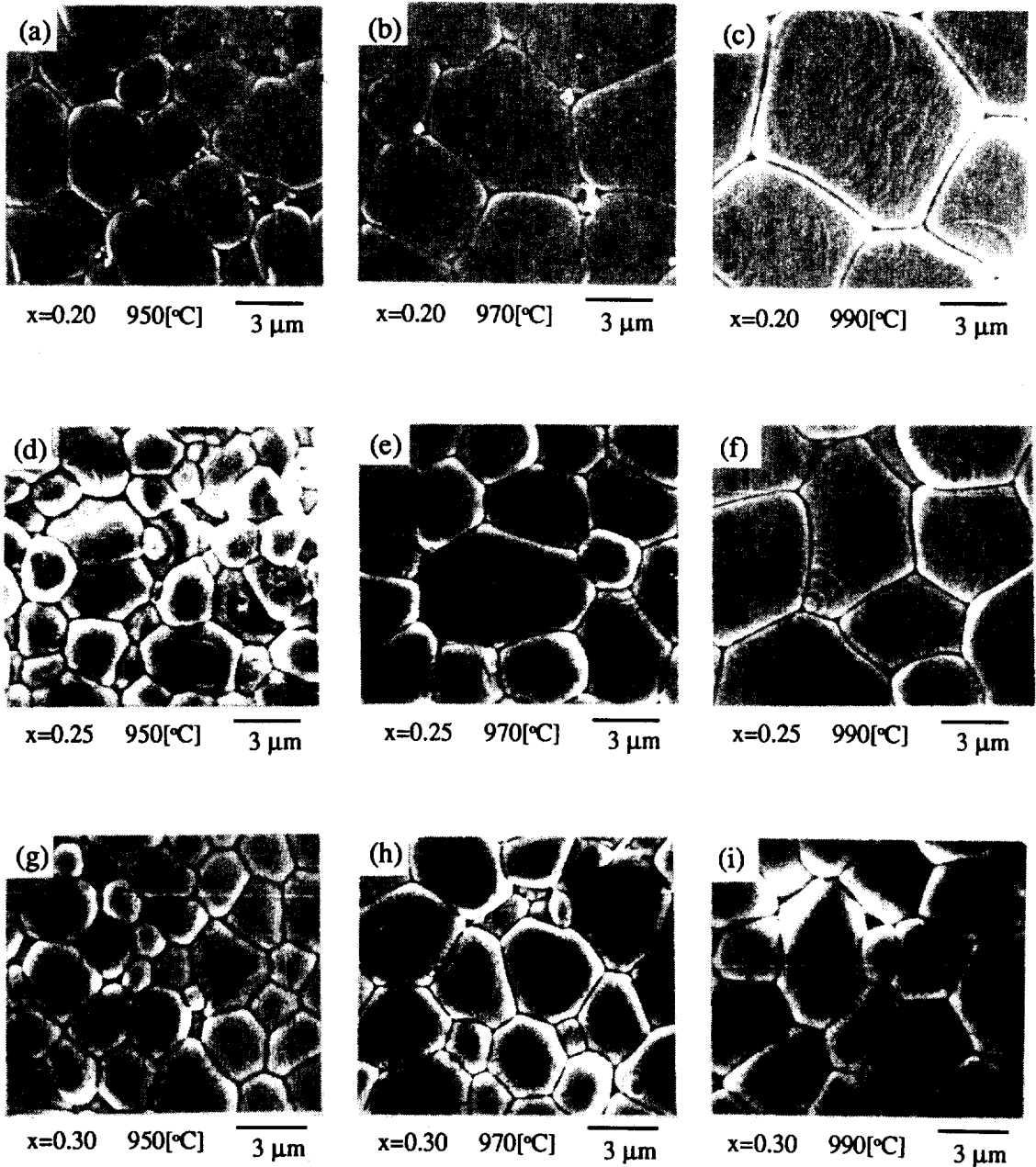


그림 3-3. 0.45PFN-(0.55-x)PFW-xPMN 시편의 미세구조
 Fig. 3-3. Microstructure of the 0.45PFN-(0.55-x)PFW-xPMN specimens.

유전상수의 감소는 시편내의 공간 전하 분극의 감소에 기인한 것으로 사료되며, 시편 내부의 쌍극자 회전시 마찰력이 증가하여 도메인의 회전을 억제시키는 속박효과(clamping effect)에 의해 상전이 온도인 큐리온도는 점차 고온으로 이동하게 된다.¹²⁾

그림 3-7은 0.45PFN-(0.55-x)PFW-xPMN 시편의 정전용량의 온도계수를 나타낸 것이다. 정전용량의 온도계수는 0.596(%/°C)~0.748(%/°C) 범위의 값을 나타내었으며, 소결온도 및 PMN의 고용량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타낸 것이다.

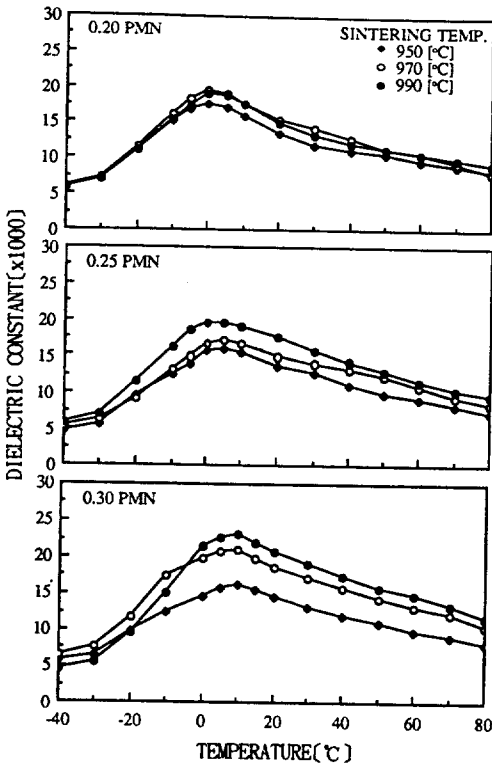


그림 3-4 0.45PFN-(0.55-x)PFW-xPMN시편의 온도에 따른 유전상수
 Fig. 3-4 Dielectric constant with temperature in the 0.45PFN-(0.55-x)PFW-xPMN specimens.

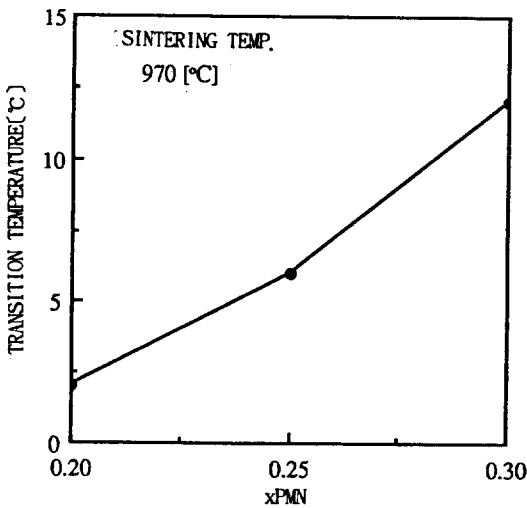


그림 3-5 0.45PFN-(0.55-x)PFW-xPMN시편의 상전이 온도
 Fig. 3-5 Transition temperature in the 0.45PFN-(0.55-x)PFW-xPMN specimens.

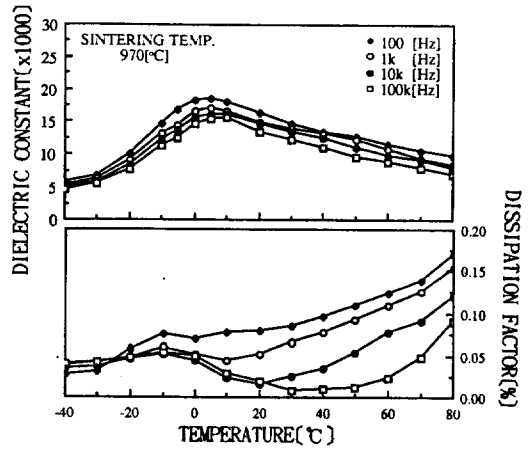


그림 3-6 0.45PFN-0.30PFW-0.25PMN시편의 온도 주파수에 따른 유전상수 및 유전손실
 Fig. 3-6 Dielectric constant and dielectric loss with temperature and frequency of the 0.45PFN-0.30PFW-0.25PMN specimens.

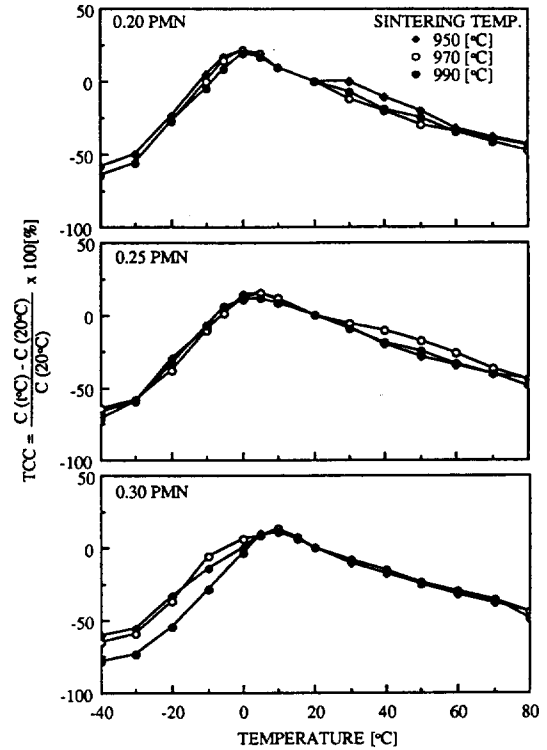


그림 3-7 0.45PFN-(0.55-x)PFW-xPMN시편의 정전용량의 온도계수 (1kHz)
 Fig. 3-7 Temperature coefficient of capacitance in the 0.45PFN-(0.55-x)PFW-xPMN specimens (1kHz)

표 3-2 0.45PFN-(0.55-x)PFW-xPMN세라믹의 유전 특성

Table 3-2 Dielectric properties of the 0.45 PFN-(0.55-x)PFW-xPMN ceramics.

PMN [mol]	Sintering Temp. [°C]	K [20°C]	tan δ [%]	TCC [%]		
				-40[°C]	0[°C]	+80[°C]
0.20	950	14,417	6.80	-58.5	+21.4	-43.4
	970	15,979	7.30	-64.4	+21.9	-47.8
	990	15,989	14.9	-64.2	+18.9	-43.6
0.25	950	13,772	5.20	-66.9	+14.0	-48.3
	970	14,850	4.90	-63.9	+12.1	-43.9
	990	17,423	13.6	-71.7	+11.2	-44.4
0.30	950	14,508	5.50	-60.7	+4.0	-43.5
	970	18,663	7.10	-65.4	+5.4	-43.7
	990	20,751	17.8	-78.9	+3.1	-49.4

상의 비교적 높은 유전상수를 나타내었으며, 유전손실은 5(%) 이상을 나타내었다. 따라서 MnO₂의 첨가에 의해 유전손실 특성을 개선시킨다면 적층세라믹 캐패시터로의 응용이 기대된다.

4. 결론

본 연구에서는 0.45Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃-(0.55-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃-xPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (x=0, 20, 0.25, 0.30) 세라믹을 일반소성법으로 제작한 후 조성 및 소결온도 변화에 따른 구조적, 유전적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결밀도는 970(°C)에서 소결된 0.45PFN-0.30PFW-0.25PMN 시편에서 7.86(g/cm³)의 가장 높은 값을 나타내었다.
2. x-선 회절 실험결과 미량의 pyrochlore상이 관찰되었다.
3. PMN의 조성이 증가할 수록 상전이 온도는 선형적으로 증가하였다.
4. 유전상수는 상온에서 13,000이상의 높은 값을 나타내었으며, 유전손실은 5(%) 이상을 나타내었다.
5. 정전용량의 온도계수는 소결온도 및 PMN의 고용량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 0.832[%/°C] ~1.066[%/°C] 범위의 값을 나타내었다.

본 연구는 1990년도 교육부 신소재분야 학술연구 조성비 지원에 의한 결과이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 니베-클라스시리즈編輯委員會 篇, “積層セラミック コンデンサ”, 1987.
2. T. G. Rult and J. A. Stynes, IEEE Trans. Parts Hybrids, Package, PHD-9, p. 144, 1973.
3. M. Yonezawa et al., “Properties of Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ Ceramics”, 1st Meeting Ferroelect. Mat. Appl., F-7, pp. 297-302, 1978.
4. Takamizawa et al., IEEE Trans. Parts, Hybrids, Vol. CHMT-4, No. 4, 1982.
5. W. A. Schulze et al., “Low-Fireing Capacitor Dielectrics in the System Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃-Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb₅Ge₃O₁₁”, Am Ceram. Soc. Bull., Vol. 62, pp. 216-218, 1983.
6. G. F. Chen et al., “Fabrication of perovskite Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})_xPb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_{0.9-x}Ti_{0.1}O₃ by double calcining process”, J Mat. Sci., Vol. 23, pp. 3258-3262, 1988.
7. H. C. Ling et al., “Aging Behavior of xPb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ - (1-x) Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ Ceramic”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 74, No. 2, pp. 287-89, 1991.
8. M. Marutake, “IRE Standards on Piezoelectrics Crystals”, Proc. IRE, Vol. 50, p. 214 1958.
9. B. Jaffe et al, “Piezoelectric Ceramics”, Academic Press, 1971.
10. W. R. Buessen et al., “Effects of Grain Growth on the Distributions of Nb in BaTiO₃”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 54, pp. 458-461, 1971.
11. N. Setter and L. E. Cross, “The role of B-site cation disorder in diffuse phase transition behavior of perovskite ferroelectrics”, J. Appl. Phys., Vol. 51, No. 8, 1980.
12. A. R. Hippel, “Dielectric and Wave”, Jone Wiley, 1954.