MLCC용 PFN - PFW - PMN 세라믹의 유전 특성

박인길, 류기원*, 배선기**, 이영희*
* 광운대학교 전자재료공학과, ** 인천대학교 전기공학과

Dielectric Properties of the PFN - PFW - PMN Ceramics for the MLCC.

In-Gil Park Ki-Won Ryu* Seon-Gi Bae** Young-Hie Lee*
* Dept. Electronic Materials Eng. Kwangwoon Univ, ** Dept. Electric Eng. Incheon Univ

ABSTRACT

In this study, $0.45Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - (0.55 - x)$Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ - x$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (x=0.20, 0.25, 0.30) ceramics were fabricated by the mixed oxide method. The sintering temperature and time were 950 ~990[℃], 2[hr], respectively. The dielectric and structural properties with the composition and sintering temperature were investigated for the application as multi-layer ceramic capacitors. To improve the dielectric loss, specimens doped with MnO_2(0~2.0[mol%]) were fabricated and their dielectric properties were studied. With increasing the amount of MnO_2, dielectric constant was decreased and transition temperature was increased. Dielectric constant and dielectric loss of the 0.45PFN-0.30PFW-0.25PMN+MnO_2(1.0[mol.%]) specimen (970[℃]) had a good properties of 11,227 , 1.3[%].

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.

1978년 Yonezawa 등[1]은 1000[℃] 이하의 온도에서 소결이 가능하고 높은 유전상수를 갖는 $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ (PFN - PFW)계 세라믹을 연구하였으며, 1981년 Takamizawa 등[2]은 Pb$(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ -Pb$(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$계 세라믹을 이용, 적층 세라믹 캐패시터를 제작하여 유전특성을 조사하였다. 1988년 G. F. Chen 등[3]은 2회 하소방법으로 $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ -$Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ - $PbTiO_3$ 세라믹의 유전특성을 개선시켜 적층세라믹 캐패시터로의 응용가능성을 제시하였으며, 1989년 H. Takahara[4]는 MnO_2가 PFN - PFW 세라믹의 유전특성에 미치는 영향을 연구하였다.

본 연구에서는 PFN - PFW 세라믹에 상전이 온도에서 높은 유전상수를 갖는 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 를 고용시켰으며, 유전손실 특성을 개선시키기 위해 MnO_2를 0 ~ 2.0 [mol%] 첨가하였으며, 이에 따른 유전 특성을 조사하였다.

2. 실 험

2 - 1 시편의 제작

본 연구에서는 0.45 $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - (0.55 - x) $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ - x $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (x=0.20, 0.25, 0.30) 조성을 선택하였으며, MnO_2 를 0 ~ 2.0 [mol%] 첨가하여 일반소성법으로 시편을 제작하였다. 각 시료를 조성식에 따라 평량한 후 아세톤을 분산매로 하여 볼밀로 24[hr] 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄된 시료를 850[℃] 에서 2 시간 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 2[hr]로 고정한 후, 소결온도를 950 ~ 990[℃] 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 측 정

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 generator 였으며, $CuK\alpha_1$ line을 이용하여 회절각(2θ) 20° ~ 80° 사이에서 조사하였다. 평균 결정립 크기, 결정입계, 기공 및 2차상등의 분포를 관찰하기 위해 열적 에칭 후 전자현미경 (JEOL, JSM 35CF, JAPAN) 을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

비저항은 고저항 측정기(HIGH RESISTANCE METER, HP 4329A) 를 사용하여 저항을 측정한 후, 시편의 크기로 부터 계산하였다. 유전상수와 유전손실은 IRE 규정[5]에 따라 LCR - meter (ANDO, AG - 4311B)를 사용하여 정전용량 C 와 시편의 크기로 부터 계산하였으며, 상전이 온도는 온도 변화에 따른 유전상수를 관찰하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

표 1은 0.45PFN - 0.30PFW - 0.25PMN 시편의 MnO_2 첨가량에 따른 구조적 특성 을 나타낸 것이다.

표 1. 0.45PFN - 0.30PFW - 0.25PMN 시편의 MnO_2 첨가량에 따른 구조적 특성

MnO_2	Lattice Constant [A]	Grain Size [μm]	Density [g/cm³]	Resistivity [Ω.cm]
0	4.0092	3.76	7.86	1.69×10^{8}
0.5	3.9843	3.05	7.82	7.21×10^{9}
1.0	4.0096	2.51	7.93	1.35×10^{10}
1.5	4.0133	3.07	7.80	1.14×10^{10}
2.0	4.0099	2.98	7.69	1.09×10^{10}

격자상수는 MnO_2의 첨가량이 0.5 [mol.%] 인 시편에서 최소값을 나타낸 후 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 Mn 이온이 ABO_3 단위 격자의 B -자리에 치환된 효과에 기인한 것으로 사료된다.

소결밀도는 MnO_2 첨가량에 따라 증가하여 1.0 [mol.%] 첨가된 시편에서 7.93[g/cm³] 의 최대값을 나타낸 후 감소하였다.

비저항은 MnO_2 첨가량에 따라 증가하여 1.0 [mol%] 첨가된 경우 1.35×10^{10}[Ω.cm] 의 최대값을 나타낸 후 감소하는 경향을 나타내었으며, 첨가된 Mn^{+4} 이온은 시편내 자유전자와 결합하여 Mn^{+3} 및 Mn^{+2} 이온으로 이온화 함에 따른 것으로 사료된다.

그림 1 은 *0.45PFN - 0.30PFW - 0.25PMN* 시편의 MnO_2 첨가량에 따른 미세구조를 나타낸 것이다.

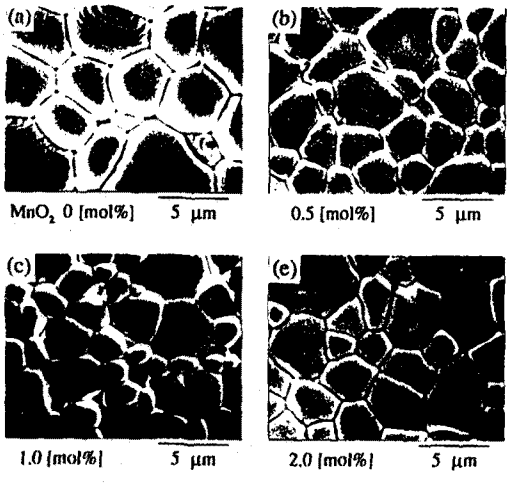

그림 1. 0.45PFN - 0.30PFW - 0.25PMN 시편의 MnO_2 첨가량에 따른 미세구조

MnO_2가 첨가되지 않은 시편의 경우 3.76[μm]의 결정립 크기를 나타내었으나, MnO_2의 첨가량이 증가함에 따라 감소하여 1.0 [mol%] 첨가된 경우 2.51[μm]의 크기를 나타내었다. 평균 결정립 크기는 MnO_2 첨가량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 첨가된 MnO_2의 일부는 단위 격자의 B-자리에 치환됨으로서 결정의 치밀화를 촉진시키며, 일부는 결정입계층에 분포함으로서 결정립의 성장을 억제시키기 때문이다.

그림 2는 MnO_2가 첨가된 0.45PFN - 0.30PFW - 0.25PMN 시편의 온도에 따른 유전상수를 나타낸 것이다.

MnO_2 첨가량이 증가함에 따라 유전상수는 감소하였으며, 상전이 온도는 약간 고온부로 이동하였다. 또한 상전이 온도에서의 곡선의 기울기는 MnO_2 첨가량이 증가함에 따라 완만해 지는 특성을 나타내었다. 이는 MnO_2 첨가량이 증가함에 따라 결정립 크기가 감소하고 결정입계층의 폭이 증가하여 시편 내부의 공간전하효과 (space charge effects) 및 내부 변형력 (internal stress) 이 증가하기 때문인 것으로 사료된다.[6]

유전손실은 MnO_2가 첨가되지 않은 시편의 경우 5 [%] 이상의 높은 값을 나타내었으나, MnO_2가 1.0 [mol%] 첨가된 경우 1.3 [%] 로 가장 낮았다.

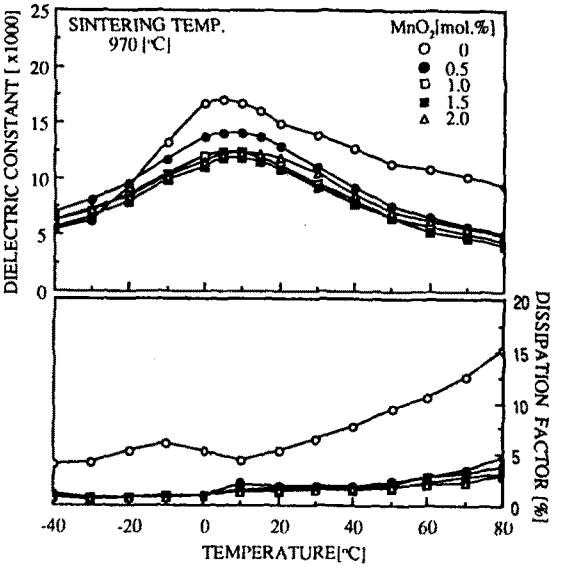

그림 2. MnO_2가 첨가된 0.45PFN-0.30PFW-0.25PMN 시편의 온도에 따른 유전상수 및 유전손실

그림 3은 MnO_2가 첨가된 0.45 PFN- 0.30 PFW - 0.25 PMN 시편의 온도, 주파수 변화에 따른 유전상수 및 유전손실을 나타낸 것이다.

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

그림 4는 MnO_2가 첨가된 0.45PFN - 0.30PFW - 0.25PMN 시편의 온도에 따른 정전용량의 온도계수를 나타낸 것이다.

MnO_2의 첨가량이 0 [mol%] 에서 1.0[mol%] 로 증가함에 따라 정전용량의 온도계수는 0.658[%/°C] 에서 0.586[%/°C] 로 온도에 대한 안정성이 향상되었다. 이는 MnO_2의 첨가량이 증가함에 따라 상전이 온도 부근에서의 유전상수가 감소하였으며, 결정립 크기의 감소에 따라 내부 변형력이 증가하여 저온에서의 비유전율이 증가하였기 때문이다.

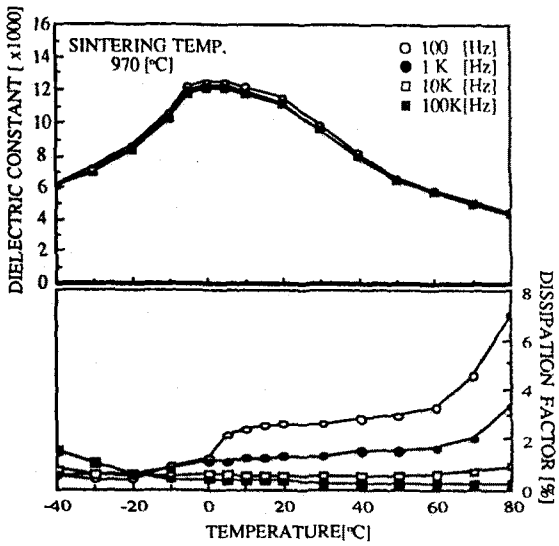

그림 3. 0.45 PFN- 0.30 PFW - 0.25 PMN + MnO_2 (1.0[mol%]) 시편의 온도, 주파수 변화에 따른 유전상수 및 유전손실

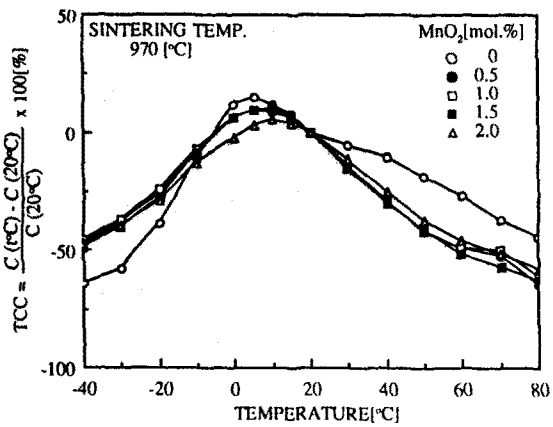

그림 4. MnO_2가 첨가된 0.45PFN-0.30PFW-0.25PMN 시편의 온도에 따른 정전용량의 온도계수

4. 결 론

1. 결정립 크기는 MnO_2 첨가량에 따라 감소하였으며, 1.5 [mol%] 이상에서는 다시 증가하였다.
2. X - 선 회절실험 결과 MnO_2 첨가량이 1.5[mol%] 이상에서는Mn -rich pyrochlore phase 피크가 관찰되었다.
3. 970[℃] 에서 소결시킨 0.45PFN - 0.30PFW - 0.25PMN + MnO_2 [1.0mol%] 시편의 경우 상온에서의 유전상수는 11,227 의 높은 값을 나타내었으며, 유전손실은 1.3 [%] 이었다.
4. 정전용량의 온도계수는 MnO_2의 첨가량이 증가함에 따라 감소하였으며, 1.5 [mol%] 이상에서는 다시 증가하였다.

참고문헌

1. M. Yonezawa et al., 1st Meeting Ferroelect. Mat. Appl., F - 7, pp. 297 - 302, 1978.
2. Takamizawa et al., IEEE Trans. Parts, Hybrids, Vol. CHMT- 4, No.4 1982.
3. G. F. Chen et al., J. Mat. Sci., Vol. 23, pp. 3258 - 3262, 1988.
4. H. Takahara, J. Am. Ceram. Soc., Vol.72, No. 8, pp.1532-35, 1989.
5. M. Marutake, Proc., IRE., Vol.50, p. 214, 1958.
6. J. M. Herbert, " Ferroelectric Transducer and Sensors ", Gordon and Breach Science Publishers, 1982.