

Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃-Ba(Cu_{1/2}W_{1/2})O₃ 세라믹의 유전특성에 관한 연구

(A Study on the Dielectric Properties of the Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃-Ba(Cu_{1/2}W_{1/2})O₃ Ceramics)

정장호*, 류기원*, 이성갑*, 이영희*
(Jang-Ho Chung, Ki-Won Ryu, Sung-Gap Lee, Young-Hie Lee)

요약

본 연구에서는 0.80Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃-(0.20-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃_xBa(Cu_{1/2}W_{1/2})O₃ (x=0.01, 0.02, 0.03) 세라믹을, 소결온도 및 시간을 각각 860~960[°C], 2시간으로 하여 일반 소성법으로 제작하였다.

시편의 조성비와 소결온도에 따른 구조적, 유전적 특성을 조사하였으며, 유전손실 특성의 개선을 위해 조성 0.80Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.18Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃-0.02Ba(Cu_{1/2}W_{1/2})O₃ 시편에 MnO₂를 0~1.25[wt %]로 첨가한 후 유전특성의 변화를 관찰하였다.

MnO₂의 첨가량이 증가함에 따라 결정립의 크기와 유전상수는 점차 감소하였다. 소결밀도는 900[°C]에서 소결시킨 시편의 경우 최대값을 나타내었다. Ba(Cu_{1/2}W_{1/2})O₃의 양이 0.01에서 0.03[mol]로 증가함에 따라 상전이온도는 38[°C]에서 2[°C]로 감소하였다. 조성 0.80Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.18Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃-0.02Ba(Cu_{1/2}W_{1/2})O₃에 MnO₂가 0.25[wt %] 첨가된 시편의 20[°C]에서의 유전상수는 16,700으로 최대값을, 유전손실은 1.28[%]로 최소값을 나타내었다. 또한 모든 시편은 온도 및 주파수에 따라 유전상수가 완만하게 변화하는 유전이완 특성을 나타내었다.

ABSTRACT

In this study, 0.80Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃-(0.20-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃_xBa(Cu_{1/2}W_{1/2})O₃ (x=0.01, 0.02, 0.03) ceramics were fabricated by the mixed oxide method. The sintering temperature and time were 860~960[°C], 2[hr], respectively.

The dielectric and structural properties with variation of the composition and sintering temperature were investigated. For the improvement of the dielectric loss property, MnO₂(0~1.25[wt %]) were added to the 0.80Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.18Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃-0.02Ba(Cu_{1/2}W_{1/2})O₃ specimens and their dielectric properties were studied.

Grain size and dielectric constant were decreased with increasing the MnO₂ contents. The sintered densities with sintering temperature showed the highest values at 900[°C]. The transition temperature were decreased from 38 to 2[°C] with increasing the Ba(Cu_{1/2}W_{1/2})O₃ contents from 0.01 to 0.03[mol].

0.80Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.18Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃-0.02Ba(Cu_{1/2}W_{1/2})O₃ specimen added 0.25[wt %] MnO₂ showed the highest dielectric constant(16,700) and smallest dielectric loss(1.28[%]) at 20[°C]. And all specimens showed the relaxation property which is characterized by a broad peak in dielectric constant with temperature and frequency.

* 광운대학교 전자재료공학과

1. 서 론

최근 전자부품을 집적화하려는 연구가 활발해짐에 따라 소형화, 대용량화된 캐패시터의 필요성이 절실히 요구되고 있다. 그러나 종래의 알루미늄, 탄탈륨 전해 캐패시터는 고유전율이나 크기가 크고 수명이 짧으며 집적화가 어려운 단점을 가지고 있다. 이에 비하여 적층 세라믹 캐패시터(multilayer ceramic capacitor)는 소형화, 대용량화, 고신뢰성등의 장점을 가지며 기판등에 직접 부착시킬 수 있는 표면설장기술(SMT : surface mounting technology)부품으로서 그 수요가 증가하고 있다.

1978년 Yonezawa 등¹⁾은 1000[°C]이하에서 저온소결이 가능하며 높은 유전상수를 갖는 Pb(Fe_xNb_y)O₃-Pb(Fe_xW_y)O₃계 세라믹을 연구하였으며, 1982년 Takamizawa 등²⁾은 Pb(Fe_xNb_y)O₃-Pb(Fe_xW_y)O₃를 이용하여 적층 세라믹 캐패시터를 제작 유전특성을 조사하였다.

1985년 Newnham 등³⁾은 Pb(Fe_xNb_y)O₃-Pb(Fe_xW_y)O₃-Pb(Zn_xNb_y)O₃ 세라믹에 MnO₂를 첨가하여 유전순설의 감소에 관한 연구를 하였다. 또한 Kawasaki 등¹⁾은 Pb(Fe_xNb_y)O₃-Pb(Fe_xW_y)O₃-Ca(Cu_xW_y)O₃ 세라믹의 유전특성을 연구, 발표하는 등 저온소결이 가능하며 높은 유전상수와 낮은 유전순설 및 유전상수의 온도 의존성이 양호한 세라믹 재료에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{5, 6)}

본 논문에서는 Kawasaki 등⁴⁾이 제시한 조성식중 Ca(Cu_xW_y)O₃에 대해 Ca이온보다 구조적, 전기적 특성이 안정한 Ba이온⁷⁾으로 치환시킨 Pb(Fe_xNb_y)O₃-Pb(Fe_xW_y)O₃-Ba(Cu_xW_y)O₃ 세라믹을 실온부근의 상전이 온도를 갖는 세가지

조성을 선택하여 시편을 제작하였으며, 소결온도 및 조성비에 따른 유전특성 및 주파수와 온도에 따른 안정성을 조사하였다. 또한 18[°C] 부근의 상전이온도를 갖는 조성을 선택한 후, MnO₂가 유전순설 특성을 개선시킨다는 Biger 등⁸⁾의 보고를 근거로 0~1.25[wt%]첨가하였으며, 이에 따른 유전특성을 조사하여 적층 세라믹 캐패시터로의 응용 가능성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 시편의 제작

본 실험에서는 0.80Pb(Fe_xNb_y)O₃-(0.20-x)Pb(Fe_xW_y)O₃-xBa(Cu_xW_y)O₃ (x=0.01, 0.02, 0.03) 세라믹을 상전이온도가 실온 부근인 조성을 선택하여 일반 소성법으로 제작하였다. 사용된 시료의 순도 및 제조회사는 표1과 같다.

표 1. 시료의 순도 및 제조회사

Table 1. Material purity and supplier.

Sample	Purity(%)	Maker
PbO	99.9	Fluka Chemical Co., Ltd.
Nb ₂ O ₅	99.9	Wako Chemical Co., Ltd.
WO ₃	99.0	Merck Co., Ltd.
Fe ₂ O ₃	99.9	Hayashi Chemical Co, Ltd.
BaCO ₃	99.0	Hayashi Chemical Co., Ltd.
CuO	95.0	Sinyo Chemical Co., Ltd.
MnO ₂	99.0	Junsei Chemical Co., Ltd.

각 시료를 시편의 조성식에 따라 평랑한 후, 아세톤을 분산매로 하여 볼밀로 24시간 혼합, 분쇄하였다. 혼합, 분쇄된 시료를 건조시킨 후

알루미나 도가니에 넣어 전기로(LINDBERG 830984)에서 750[°C]로 2시간 동안 하소시켰다. 하소된 분말을 알루미나 유발에서 재분쇄하고 시브(#200)를 통하여 입도를 균일하게 한 후 원통형 금형($\phi 12\text{mm}$)에 1.5[gr]씩 넣고 0.8[ton/cm²]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시료는 소결시 시편 내부의 PbO휘발을 억제하기 위하여 $\text{PbZrO}_3 + \text{PbO}_2$ (5wt%)의 분위기 분말을 사용하여 860~960[°C]로 소결온도를 변화시켜 2시간 동안 소결하였으며, 소결된 시편을 0.5[mm] 두께로 연마한 후 실버 페이스트(SR 2150 Hокurita Tokyo Co. Ltd.)를 사용하여 전극을 형성시킨 뒤 유전특성을 조사하였다.

2-2. 측정

2-2-1. 구조적 특성

시편의 조성 및 소결온도에 따른 소결성을 조사하기 위하여 소결밀도를 측정하였으며 표면 연마된 시편을 열적 에칭한 후 SEM을 사용하여 미세구조의 변화를 관찰하였다. 또한 MnO_2 의 첨가량에 따른 시편의 반응성을 관찰하기 위해 X-선 회절 실험을 하였다.

2-2-2. 유전 특성

제작된 시편은 LCR-meter(ANDO, AG 4301 B)를 사용하여 상온에서의 정전용량 C와 유전 손실 D를 측정하였으며, IRE규정⁹⁾에 따라 외부 변형력 T=0일때의 유전율 ϵ'_{33} 로 부터 유전상수 K를 계산하였다.

$$K = \frac{\epsilon'_{33}}{\epsilon_0} = \frac{1}{\epsilon_0} \cdot \frac{t \cdot C}{S} \quad \dots \dots \dots \quad (2-1)$$

여기서 ϵ_0 는 진공중에서의 유전율[F/m]이며, t는 시편의 두께[m], S는 전극 면적[m²]이다.

시편의 상전이온도는 온도변화에 따른 유전상수의 변화로부터 관찰하였다.

온도 변화에 따른 소자의 안정성을 나타내는 정전용량의 온도계수(TCC)는 -40[°C]부터 80[°C]까지 온도에 따른 정전용량의 변화를 측정하여 식(2-2)로부터 계산하였다.

$$TCC = \frac{C(t^\circ\text{C}) - C(20^\circ\text{C})}{C(20^\circ\text{C})} \times 100[\%] \quad (2-2)$$

여기서 TCC는 정전용량의 온도계수[%]이며, C(20°C), C(t°C)는 각각 20[°C]와 t[°C]에서의 정전용량이다.

또한 100[Hz]에서 100[kHz]까지 주파수 변화에 따른 유전상수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 시편의 소결밀도

그림 1은 시편의 조성 및 소결온도에 따른 소결밀도를 나타낸 것이다. 소결밀도는 세 가지 조성 모두 900[°C]로 소결시킨 시편에서 최대 값을 나타내었으며, 이 온도부근이 최적의 소결온도임을 알 수 있었다. 900[°C]이하에서는 입자간의 반응이 불완전함에 기인하여, 이상에서는 소결온도에 따른 PbO의 휘발이 증가하여 소결밀도는 감소한 것으로 사료된다.¹⁰⁾

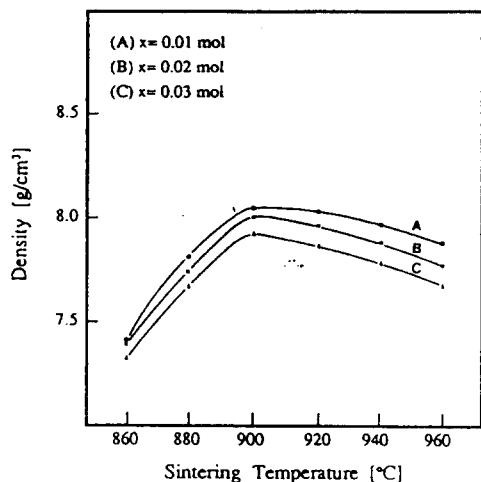


그림 1. 0.80PFN-(0.20-x)PFW-xBCW시편의 소결온도에 따른 소결밀도

Fig. 1. Sintered density with sintering temperature in the 0.80PFN-(0.20-x)PFW-xBCW specimens.

3-2. 유전적 특성

그림 2는 시편의 조성 및 온도에 따른 유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. 각 조성의

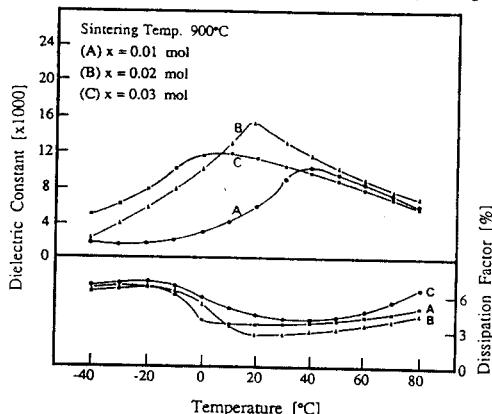


그림 2. 0.80PFN-(0.20-x)PFW-xBCW시편의 소결온도에 따른 유전상수 및 유전손실(1[kHz])

Fig. 2. Dielectric constant and dissipation factor with temperature in the 0.80PFN-(0.20-x)PFW-xBCW specimens (1[kHz]).

시편은 약 2~38[°C]사이의 실온 부근에서 상전이온도를 갖고 있으며, 이 온도부근에서 10,000이상의 높은 유전상수와 3[%]이상의 높은 유전손실을 나타내었다. 또한 시편은 넓은 온도범위에 걸쳐 상전이가 발생하는 확산형 상전이 특성을 나타내었으며, 이는 복합 페로브스카이트 결정구조에서 B-자리에 Fe, Nb, W, Cu 이온들의 치환이 불규칙적으로 발생하여 조성의 불균일성에 기인한 것으로 사료되어진다.¹¹⁾

그림 3은 Ba(Cu_{1/2}W_{1/2})O₃의 고용량에 따른 상전이온도를 나타낸 것이다. 고용량이 0.01, 0.02, 0.03[mol]로 증가함에 따라 상전이온도는 38, 18, 2[°C]로 감소하였으며 Ba(Cu_{1/2}W_{1/2})O₃의 상전이온도가 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃(114°C), Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃(-95°C)보다 낮기 때문에 사료된다.

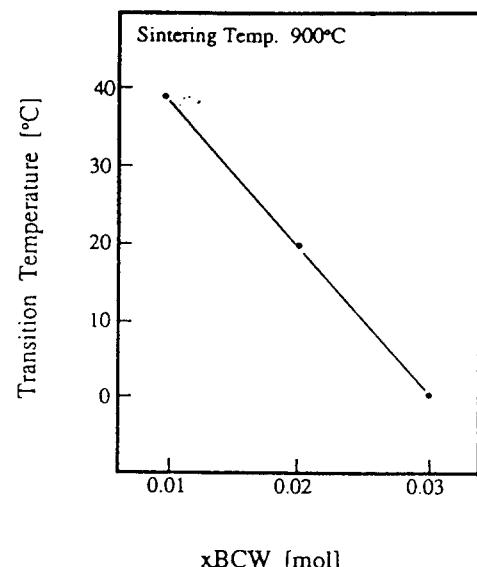


그림 3. 0.80PFN-(0.20-x)PFW-xBCW시편의 BCW 고용량에 따른 상전이온도

Fig. 3. Transition temperature with mol of BCW in the 0.80PFN-(0.20-x)PFW-xBCW specimens.

그림 4는 소결온도 및 시편의 온도에 따른 유전상수를 나타낸 것으로 각 조성 모두 900[°C]에서 소결한 시편이 가장 높은 유전상수를 나타내었다.

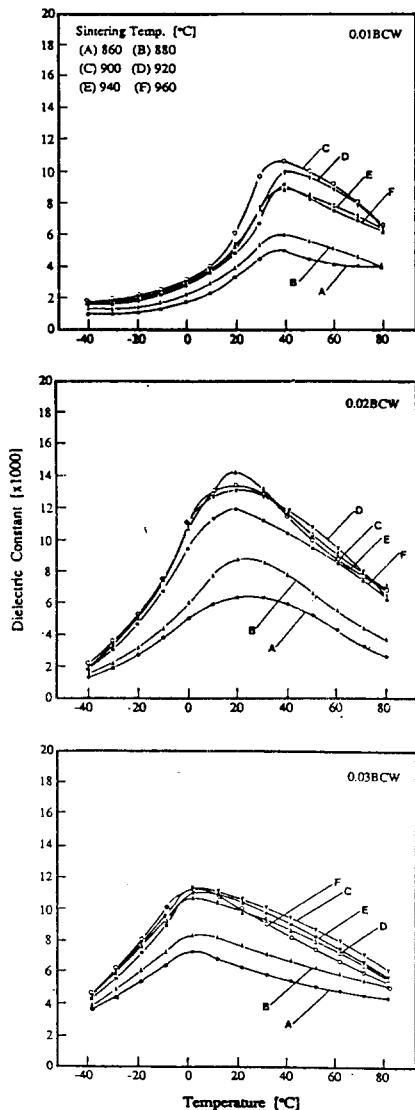


그림 4. 0.80PFN-(0.20-x)PFW-xBCW시편의 온도에 따른 유전상수(1[kHz])

Fig. 4. Dielectric constant with temperature in the 0.80PFN-(0.20-x)PFW-xBCW specimens. (1[kHz])

이상의 유전특성에서 나타난 바와 같이 0.80Pb(Fe_xNb_y)O₃-(0.20-x)Pb(Fe_xW_y)O₃-xBa(Cu_xW_y)O₃ ($x=0.01, 0.02, 0.03$) 세라믹은 상전이온도가 실온부근이며, 소결온도가 900[°C]로 저온소결이 가능하고, 10,000이상의 유전상수를 갖는 양호한 특성을 나타내었으나 유전손실은 3[%] 이상의 비교적 높은 값을 나타내었다. 본 실험에서는 유전손실 특성을 개선하기 위해 18[°C]부근에서 상전이 온도를 갖는 조성 0.80Pb(Fe_xNb_y)O₃-(0.18Pb(Fe_xW_y)O₃-0.02Ba(Cu_xW_y)O₃ 시편을 선택하여 MnO₂를 0~1.25 [wt%]로 첨가한 후 이에 따른 유전특성을 조사하였다. 이때 소결온도 및 유지시간은 각각 900[°C], 2시간으로 하였다.

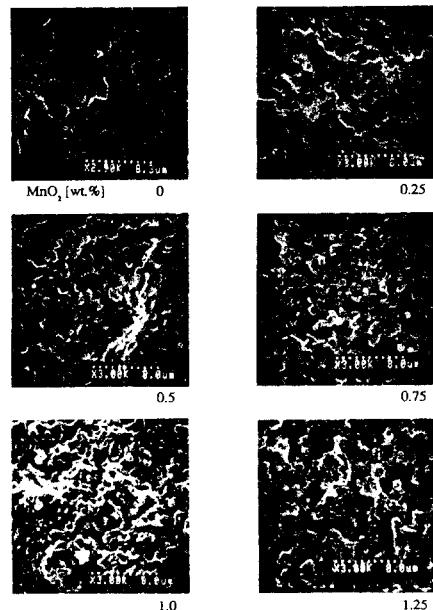


사진 1. 0.80PFN-(0.18-x)PFW-0.02BCW시편의 MnO₂첨가량에 따른 미세구조 (0~1.25[wt%] MnO₂)

Photo.1. Microstructure as a function of MnO₂ in the 0.80PFN-(0.18)PFW-0.02 BCW specimens. (0~1.25[wt%] MnO₂).

3-3. MnO₂가 첨가된 시편의 구조적 특성

사진 1은 MnO₂첨가량(0~1.25[wt%])에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. MnO₂가 첨가되지 않은 시편의 경우 평균 결정립의 크기는 2.5[μm]를 나타내었으나 첨가량이 증가함에 따라 감소하여 1.25[wt%] 첨가된 경우 약 0.6[μm]의 크기를 나타내었다. 이는 첨가된 MnO₂의 일부가 입계층에 존재하여 결정립의 성장을 억제시키기 때문인 것으로 생각된다.¹²⁾

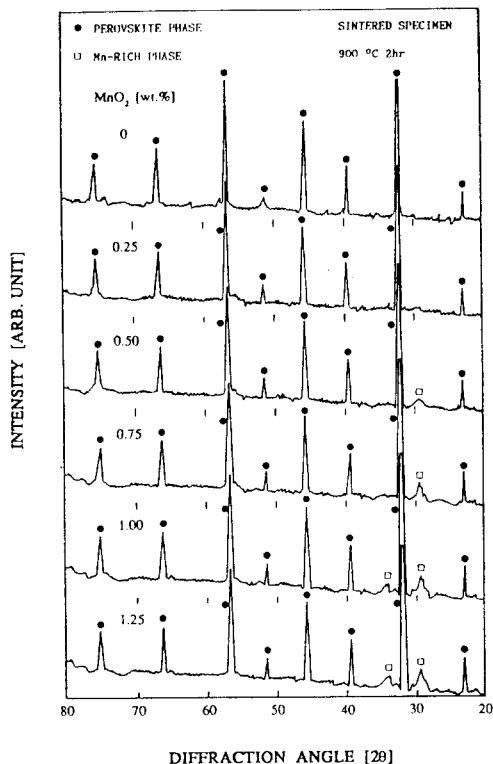


그림 5. 0.80PFN-(0.18-x)PFW-0.02BCW시편의 MnO₂첨가량에 따른 X-선희절모양 (0~1.25[wt%])

Fig. 5. X-ray diffraction patterns as a function of MnO₂ in the 0.80PFN-0.18PFW-0.02BCW specimens. (0~1.25[wt%]).

그림 5는 MnO₂가 첨가된 시편의 소결후 첨가량에 따른 X-선희절 모양을 나타낸 것이다. MnO₂가 0, 0.25[wt%] 첨가된 경우 Mn-rich (□표시)와 같은 미반응 물질 및 pyrochlore상 등의 2차상이 가장 적게 존재하였다. 그러나 MnO₂가 0.5[wt%] 이상 첨가된 시편의 경우 이러한 2차상은 겹지 되었으며, 결정립 내부와 입계층에 존재하던 MnO₂가 첨가함에 따라 입계층에 편석되어 2차상을 형성시킨 것으로 사료된다.¹²⁾

3-4. MnO₂가 첨가된 시편의 유전 특성

그림 6은 MnO₂첨가량 및 시편의 온도에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. MnO₂가 0.25[wt%] 첨가된 경우 유전상수는 16,700의 최대값을 나타냈으며, 첨가량이 증가할수록 유전상수는 감소하였다. 이는 0.25[wt%]첨가된 경우 MnO₂

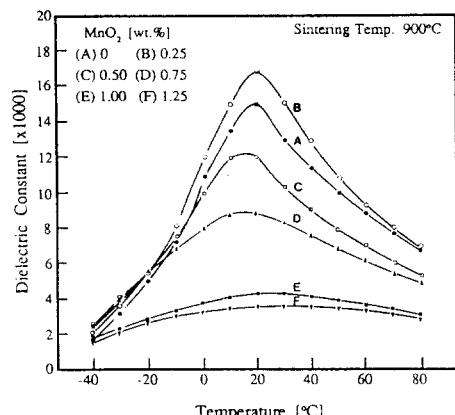


그림 6. 0.80PFN-0.18PFW-0.02BCW시편의 MnO₂첨가량 및 온도에 따른 유전상수 (1[kHz])

Fig. 6. Dielectric constant of the 0.80PFN-0.18PFW-0.02BCW specimen with MnO₂ contents and temperature (1[kHz]).

가 결정입계에 존재하여 성분원소들의 이온화에 의한 전하불균형을 보상¹³⁾함으로 유전상수는 증가하나 첨가량이 증가할수록 결정립 크기가 감소하고 Mn⁺⁴이온이 +3가와 +2가등으로의 이온화에 의해 공간전하효과 및 내부응력을 증가시켜 유전상수를 감소시키는 것으로 사료되어진다.^{14, 15)} 또한 MnO₂첨가량이 증가함에 따라 상전이 온도가 약간 저온부로 이동되며, 곡선의 기울기가 완만해지는 경향을 나타내었다.

그림 7은 MnO₂첨가량 및 온도에 따른 유전손실의 변화를 나타낸 것이다. MnO₂가 0.25 [wt %]첨가된 경우 20[°C]에서 1.28[%]로 가장 낮은 값을 나타내었으며, 첨가량이 증가할수록 미반응 물질 및 pyrochlore상 등의 2차상에 의한 조성의 불균일성에 의해 유전손실은 증가하였다.

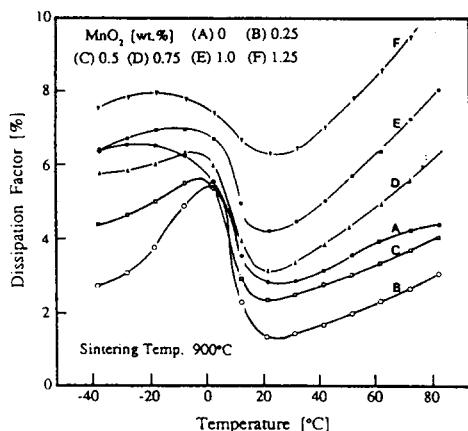


그림 7. 0.80PFN-0.18PFW-0.02BCW 시편의 MnO₂ 첨가량 및 온도에 따른 유전손실(1[kHz])

Fig. 7. Dissipation factor of the 0.80PFN-0.18PFW-0.02BCW specimen with MnO₂ contents and temperature (1[kHz]).

그림 8은 MnO₂첨가량 및 온도에 따른 정전용량의 온도계수를 나타낸 것으로, 첨가량이 증가할수록 온도에 대한 안정성이 향상되었다. 이는 MnO₂첨가량이 증가할수록 상전이 온도 부근에서의 유전상수가 감소하고 곡선의 기울기가 완만해 졌기 때문으로 사료된다.

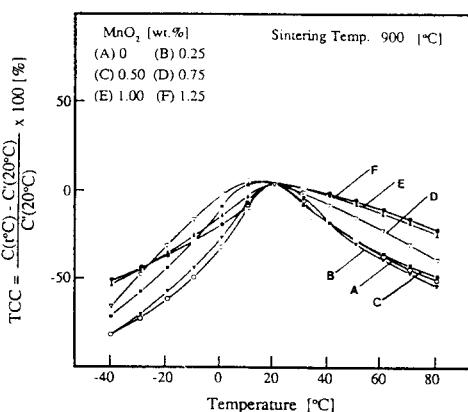


그림 8. 0.80PFN-0.18PFW-0.02BCW 시편의 MnO₂ 첨가량 및 온도에 따른 정전용량의 온도계수(1[kHz])

Fig. 8. Temperature coefficient of capacitance in the 0.80PFN-0.18PFW-0.02BCW specimen with MnO₂ contents and temperature(1[kHz]).

그림 9와 10은 MnO₂가 첨가된 시편의 온도, 주파수에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. MnO₂ 첨가량과는 관계없이 주파수가 100[Hz]에서 100[kHz]로 증가함에 따라 유전상수는 감소하였으며, 상전이온도는 고온측으로 이동하는 유전이온특성을 나타내었다.

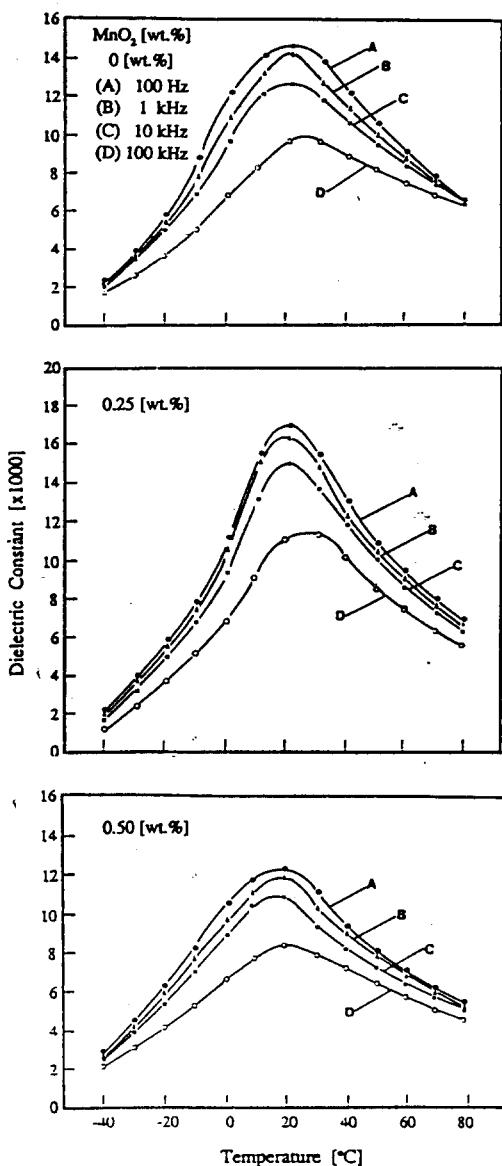


그림 9. MnO₂가 첨가된 0.80PFN-0.18PFW-0.02BCW시편의 온도, 주파수에 따른 유전상수(0~0.50[wt%] MnO₂)

Fig. 9. Dielectric constant of the 0.80PFN-0.18PFW-0.02BCW specimen with MnO₂ as a function of temperature and frequency(0~0.50[wt%] MnO₂).

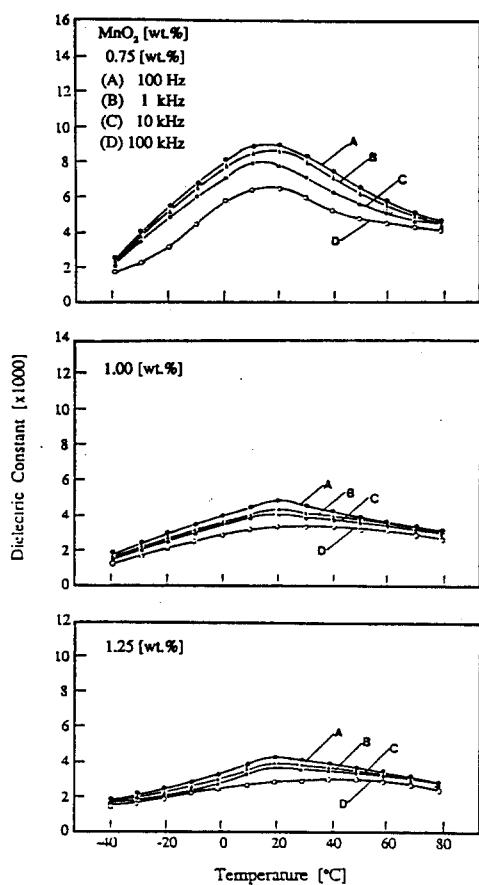


그림 10. MnO₂가 첨가된 0.80PFN-0.18PFW-0.02BCW시편의 온도, 주파수에 따른 유전상수(0.75~1.25[wt%] MnO₂)

Fig. 10. Dielectric constant of the 0.80PFN-0.18PFW-0.02BCW specimen with MnO₂ as a function of temperature and frequency(0.75~1.25[wt%] MnO₂).

4. 결 론

본 연구에서는 0.80Pb(Fe_xNb_y)O₃-(0.20-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃-xBa(Cu_{1/2}W_{1/2})O₃ (x=0.01, 0.02, 0.

03) 세라믹을 제작한 후 구조적, 유전적 특성을 조사였으며, 특히 유전손실특성을 향상시키기 위해 MnO_2 를 첨가한 후 이에 따른 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 소결밀도는 900[°C]에서 소결시킨 경우 각 조성의 시편에서 최대값을 나타내었다.
- 2) 소결온도가 900[°C]인 경우 $Ba(Cu_xW_y)_O_3$ 가 0.01, 0.02, 0.03[mol]로 증가함에 따라 상전 이온도는 38, 18, 2[°C]로 감소하였다.
- 3) 평균 결정립 크기는 MnO_2 첨가량이 0~1.25 [wt %]로 증가함에 따라 2.5~0.6[μm]로 감소하였다.
- 4) MnO_2 가 0.25[wt %]첨가된 시편의 경우 유전상수는 16,700으로 가장 높았으며, 유전손실은 1.28[%]로 가장 낮았다.
- 5) MnO_2 의 첨가량이 증가할수록 유전상수는 감소하였으며, 상전이온도는 약간 저온부로 이동하였다.

이상의 결론으로부터 본 실험에서 선택한 조성은 소결온도가 약 900[°C]로 저온소결이 가능하며, 특히 조성 0.80Pb($Fe_{x_2}Nb_{y_2}$) O_3 -0.18Pb($Fe_{x_2}W_{y_2}$) O_3 -0.02Ba(Cu_xW_y) O_3 에 MnO_2 가 0.25 [wt %] 첨가된 시편의 경우 유전상수가 16,700이며 유전손실이 1.28[%]의 양호한 특성을 나타내어 적층 세라믹 캐패시터 재료로의 응용 가능성이 기대된다.

- rid, CHMT-4,(4), 345~349(1982)
- 3) R.E. Newnham et al. : Am.Ceram.Soc.Bull., 64, 1245~48(1985)
- 4) D. Kawasaki et al. : U.S.Pat. 4, 544, 644(1985)
- 5) J.P. Guha et al. : J.Am.Ceram.Soc., 70, C39~C40(1987)
- 6) S. Kawashima et al. : Jap.J.Appl.Phys., 24 [suppl.24-3], 93~95(1985)
- 7) O. Furukawa et al. : Jap.J.Appl.Phys., 24, 96~99(1985)
- 8) J.V. Bigger et al. : Am.Ceram.Soc.Bull., 64, 11 08~1111(1985)
- 9) IRE Standard on Piezoelectric Crystals, Proc. IRE., 46 764~778(1958)
- 10) 배선기 : 박사학위논문, 광운대학교, (1989)
- 11) N. Sutter and L.E. Cross : J.Appl.Phys., 51, 43 56~4360(1980)
- 12) 전호찬 : 석사학위논문, 광운대학교, (1990)
- 13) H. Takahara : J.Am.Ceram.Soc., 72, 1532~15 35(1989)
- 14) A.J. Moulson : Chapman and Hall, 245~247 (1990)
- 15) M.P. Kassarjian et al. : Am.Ceram.Soc.Bull., 64, 1245~1248(1985)
(1990년 7월 27일 접수)

참 고 문 헌

- 1) M. Yonezawa, K. Utsumi and T. Ohno : 1st Meeting Ferroelectric Mat.Appl., F-7., 297~302 (1978)
- 2) H. Takamizawa et al. : IEEE Trans.Parts,Hyb-