

## Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>계 세라믹스의 Pb<sup>2+</sup>를 Nd<sup>3+</sup>로 치환함에 따른 유전특성 및 PbO 휘발에 관한 연구

김성열 · 이응상  
한양대학교 무기재료공학과  
(1992년 11월 26일 접수)

### Influence on Dielectric Properties and Evaporation of PbO According to Substituting Nd<sup>3+</sup> for Pb<sup>2+</sup> in Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> System

Sung-Youl Kim and Eung-Sang Lee  
Dept. of Inorganic. Mat. Eng., Hanyang Univ.  
(Received November 26, 1992)

#### 요 약

Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>계 세라믹스의 Pb<sup>2+</sup>를 0~9 mol% 범위까지 Nd<sup>3+</sup>로 치환함에 따른 유전특성의 변화와 PbO의 휘발에 관하여 고찰하였다. Nd<sup>3+</sup>로 치환하는 양이 증가함에 따라 상전이점에서의 유전율은 감소하였고, PbO의 휘발은 Pb<sup>2+</sup>를 Nd<sup>3+</sup>로 치환하지 않은 PMN 기본 조성에서는 약 3.7 wt%인데 반해 Pb<sup>2+</sup>를 Nd<sup>3+</sup>로 치환한 PMN에서는 약 2.5 wt%로 억제되었다.

#### ABSTRACT

Influence of Nd<sup>3+</sup> substitution for Pb<sup>2+</sup> on the dielectric properties and the PbO evaporation according to substituting Nd<sup>3+</sup> for Pb<sup>2+</sup> in Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> system ceramics have been investigated. The dielectric constant at the curie temperature and evaporation of PbO were decreased with increase of Nd<sup>3+</sup> amounts. The percentage of PbO evaporation was 2.5 wt% in the PMN system substituted Nd<sup>3+</sup> for Pb<sup>2+</sup>, while it was 3.7 wt% in the PMN system.

#### 1. 서 론

PbO를 주원료로 하는 세라믹스계는 소결시의 PbO 휘발로 인해 특성의 재현이 어렵고 이로 인한 로의 부식 및 공해의 문제점이 있다. 본 실험에서는 앞서 투고된 "공침법에 의한 PZT 제조와 전기적 및 광학적 성질에 관한 연구 -Nd 첨가에 따른 영향-"<sup>1)</sup>의 연구 내용을 볼 때 일반적으로 PLZT는 30시간 소결시 10배의 PbZrO<sub>3</sub> 분위기 분말이 소요되나, Nd 첨가에 의해 제조된 PLZT는 30시간 소결시 3.5배의 PbZrO<sub>3</sub> 분위기 분말로도 소결이 되었던 결과로 볼 때 Nd의 첨가로 제조된 PZT는 장시간 소결시에도 PbO의 휘발을 보상하기 위한 PbZrO<sub>3</sub> 분위기 분말이 적게 소요됨을 착안하여 강유전성 재료인 lead magnesium niobate(Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>: PMN)에서 Pb<sup>2+</sup>의 일부를 Nd<sup>3+</sup>로 치환할 때의 PbO 휘발과 유전

특성의 변화에 대해 고찰하였다.

전자기기의 소형 경량화, 저가격화의 급속한 진행과 더불어 수동 부품의 소형화, chip화, 저가격화가 요구되고 있는데, 특히 적층 세라믹 콘덴서(Multilayer Ceramic Capacitor: MLCC)는 일반적인 콘덴서와 비교해 볼 때 첫째, 무극성으로 대용량화가 가능하고, 둘째, 내부전극을 유전체와 동시에 소결하기 때문에 내습성 등 신뢰성이 뛰어나며, 셋째, 고주파 특성이 우수하다는 점에서 그 수요가 급격히 증가되고 있다. 제조기술에 있어서는 품질과 수율을 높이고 단가를 낮추기 위한 미세 분말의 제조<sup>2)</sup>, 후막 세라믹 필름의 제조<sup>3)</sup>, 세라믹과 전극의 상호관제, 소결시의 미세구조제어, 조립 공정기술 등 공정 전반에 관한 연구가 계속되고 있다.

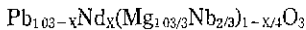
적층 세라믹 콘덴서를 소결온도에 의해서 구분하면 대개 고온 소결계와 저온 소결계로 나뉘며 일반적으로

고온 소결계 MLCC용 원료로 사용되는 BaTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 등은 PbO를 주원료로 하는 저온 소결계 MLCC에 비해 고주파 특성 절연저항, 유전손실 등 제반 전기적 특성은 우수하나, 제조시 내부전극을 고가인 Pd로 사용해야 하고 소결중 900~1000°C에서 Pd의 산화·환원으로 인한 박리현상(delamination) 등 제조상의 어려움이 있다<sup>1)</sup>. 따라서 고가의 전극 사용으로 인한 제조단가를 낮추기 위한 방법으로는 첫째, 유전체 조성에 유리질(glasses) 등을 첨가하여 소결온도를 낮추거나 PMN 등 초저온 소결용 유전체 조성물을 사용함으로써 내부전극을 100% Ag 또는 Ag/Pd 합금으로 대체하는 방법<sup>5,6)</sup>, 둘째, 내부전극을 Ni, Cu 등의 Base Metal로 대체하고 환원분위기에서 소결하는 방법<sup>7,8)</sup>, 셋째, 내부전극을 다공층을 형성하도록 성형, 소결하고 다공층에 용융상태의 납을 주입시키는 방법 등이 있다.

PMN을 이용한 MLCC는 유전율이 높고 온도변화에 따른 유전율의 변화가 적으며 분말의 상태 및 조성에 따라서는 Ag의 용융온도(≈960°C)보다 낮은 900°C 전후의 온도에서도 소결이 가능하여 내부전극으로 95Ag/5Pd, 혹은 100Ag도 사용이 가능하다.

PbO를 주원료로 사용하는 유전체와 압전체 등의 제조공정중 소결시에 발생하는 PbO의 휘발을 보상 또는 제어하는 방법으로 첫째, 소결중 PbO의 휘발량을 보상하기 위한 분위기 분말을 사용하는 방법, 둘째, 조성물중 과잉의 PbO를 넣는 등 조성물에 의한 PbO의 휘발을 보상하는 방법<sup>9)</sup>, 셋째, 반응 순서의 변화에 의한 PbO의 휘발제어<sup>10)</sup>, 넷째, 초미립의 분말제조에 의한 소결온도의 저하로 PbO 휘발을 제어하는 방법<sup>11)</sup> 등이 있다.

본 연구는 이들 방법중 조성물에 의한 방법으로 PMN 조성에 3 mol%의 PbO와 MgO를 넣는 조성을 기본 조성으로 하고 기본 조성의 Pb<sup>2+</sup>의 일부를 Nd<sup>3+</sup>에 의해서 화학양론적으로 치환하였으며, 적용된 기본 조성식은 Nd<sup>3+</sup>가 Pb<sup>2+</sup> 자리에 들어가고 전하 보상을 위해 (Mg·Nb)-vacancies가 야기된다고 가정<sup>12)</sup>하여 다음과 같이 표현하였다.



원료의 합성은 pyrochloro상이 배제된<sup>13,14)</sup> 조건에서 PbO의 휘발을 관찰하기 위해 1.03Mg·Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 먼저 합성하고<sup>10)</sup> 여기에 PbO를 혼합하여 PMN을 제조하였으며 소결방법은 소결중 자유로운 PbO 휘발상태에서 PbO 휘발을 비교하기 위해 밀폐(closed)가 아닌 개방(opened alumina crucible) 상태의 대기압 대기분위기중에서 소결을 하여 Pb<sup>2+</sup>의 Nd<sup>3+</sup>에 의한 치환에 따른 소결 후,

유전특성과 PbO 휘발량을 고찰하였다. 그런데 Pb계 복합 perovskite의 강유전성은 Pb<sup>2+</sup> 이온의 6s<sup>2</sup> lone pair인 전자분포에 기인하며, 만약 Pb<sup>2+</sup> 이온이 다른 이온과 치환되거나 결합되면 유전특성이 저하된다는 Halmi 등의 이론<sup>15)</sup>에 의거해 볼 때 본 연구 결과중 PMN의 Pb<sup>2+</sup>를 Nd<sup>3+</sup>에 의해 치환할 경우 유전 특성은 다소 저하하리라고 예상되지만 PMN에서 PbO의 휘발이 제어된다면 PMN 이외에도 PbO를 원료로 사용하는 세라믹스에 응용하여 소결시 PbO의 휘발을 억제할 경우로의 부식과 공해도 줄일 수 있을 것이다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 분말의 합성 및 소결

#### 2.1.1. 출발물질 및 시편의 조성

본 연구에서 사용한 출발물질의 내역과 시편의 조성은 각각 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

#### 2.1.2. 분말의 합성

일반적인 PMN 분말의 고상 합성과 동일한 방법으로 합성하였으며 먼저 1.03MgO와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 ZrO<sub>2</sub> Ball을 이용, 6시간 혼합 후 건조하고 1000°C에서 3시간 유지하여 columbite(Mg<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)를 합성, 분쇄한 다음, Table 2의 조성에 맞춰 혼합, 건조한 후 800°C에서 1시간 하소, 분쇄, 건조하여 분말을 합성하였다.

#### 2.1.3. 시편의 성형 및 소결

합성된 분말을 disk형 균형을 이용 200 Kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 가성형하고, 1500 Kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 정수가압

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials

Raw Materials	Grade	Company
PbO	G.R	Junsei
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.9%	Molcorp
MgO	99.99%	Anderson Physics L.
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99.9%	Junsei

Table 2. Chemical Composition of Each Sample in Pb<sub>1.03-x</sub>Nd<sub>x</sub>(Mg<sub>1.03/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x/4</sub>O<sub>3</sub> System

Sample	X
PN-1	0
PN-2	0.01
PN-3	0.03
PN-4	0.06
PN-5	0.09

성형(CIP : Cold Isostatic Press)을 하였다.

소결은 하나의 plate 위에서 모든 시료를 동시에 소결하였고, PbO 분위기 조성을 위한 분위기 분말을 사용하지 않았으며, 또한 자유로운 PbO의 휘발을 위해 대기압, 대기분위기에서 250°C/hr의 승온속도로 1000°C, 1050°C, 1100°C 에서 각각 2시간씩 소결하였다.

## 2.2. 분석 및 측정

### 2.2.1. 시차 열분석

기본 조성 PMN인 PN-1, 6 mol% Nd로 치환된 PN-4의 온도 변화에 따른 열간 변화 중량 감소를 관찰하기 위하여 TG-DTA(TAS-100, Rigaku Co., Japan)를 이용 대기분위기, 10°C/min의 승온속도로 1200°C 까지 분석하였다.

### 2.2.2. X선 회절분석 및 밀도 측정

1050°C 에서 2시간 유지하여 소결한 각 조성별 시료에 대해 X선 회절분석기(D-MAX/RAD-C, Rigaku Co, Japan)로 CuKα, Ni filter를 사용하여 35 KV, 15 mA에서 scanning speed는 10°/min로 분석하여 Nd에 의한 치환량별 격자상수의 변화를 계산하였고 소결밀도는 KSL 3114에 준하여 측정하였다.

### 2.2.3. 미세구조 관찰

1050°C 에서 2시간 유지하여 소결한 각 조성별 시편에 대해 SEM(JOEL사, JM-840A) 관찰을 하였다.

### 2.2.4. PbO 휘발 및 전기적 특성 측정

하소된 시료의 성형 무게와 소결 후의 무게를 비교 분석하였으며 소결 시편을 FERRO사의 DP3350 Ag 저온 소성용 전극 재료로 silk screen하고 550°C 에서 20분간 소부하여 전극을 형성한 후 -55°C 부터 125°C 까지의 유전율과 유전손실의 변화를 Hewlet Packard사의 LCR meter로 1 KHz, 0.1 V에서 측정하였고, 절연 저항은 TOA (SM10E, Japan)사의 Mega ohm meter를 이용하여 20 V에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 원료 분말의 분석

시차 열분석은 Fig. 1에 그 결과를 나타내었으며 기본 조성인 PN-1의 300~350°C 부근에서 발열 peak와 무게감소는 원료의 혼합시 사용한 유기물 pot의 일부가 마모 혼입된 유기물 연소에 의한 것이고 800°C 부근부터 서서히 PbO 휘발로 인한 무게감소가 나타났다. Pb<sup>2+</sup>에 대해 Nd<sup>3+</sup>로 6 mol% 치환된 PN-4는 희토류 원소가 갖는 강한 흡수성으로 인해 원료의 혼합과정에서 물과 반응

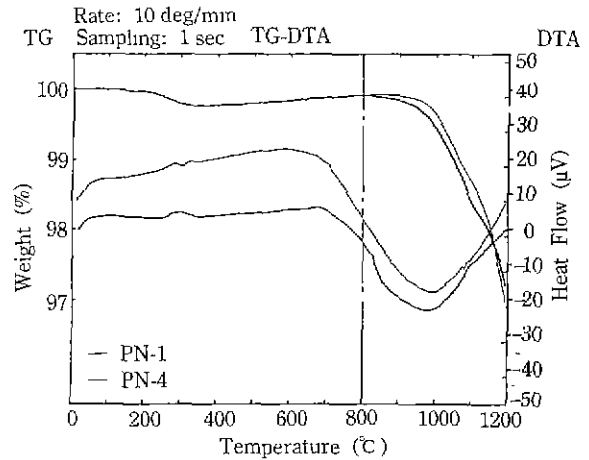


Fig. 1. DTA-TG Curve of PN-1 and PN-4 (air atmosphere).

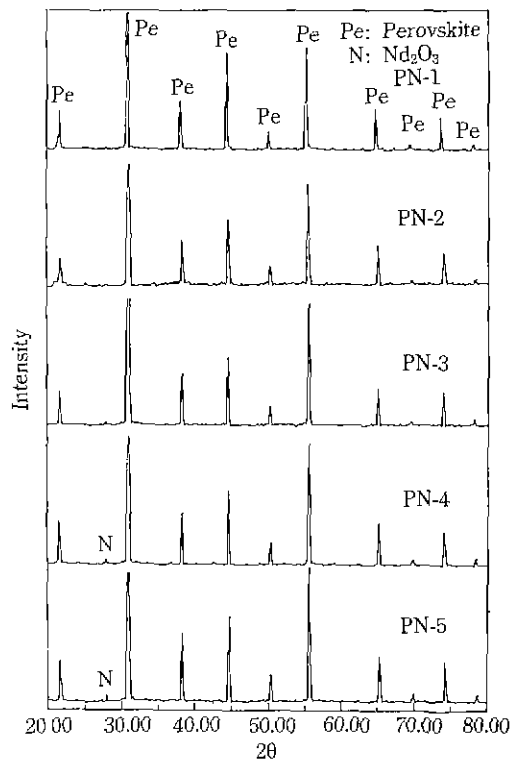


Fig. 2. XRD Patterns of each sample (sintered at 1050°C for 2 hrs).

하여 생성된 Nd<sup>3+</sup>의 수화물이 350°C 부근에서 분해하면서 흡열 peak와 무게감소가 발생하였고 900°C 부근에서부터는 PbO의 휘발로 인한 무게감소가 있었다.

여기서 800°C 이후의 무게감량만을 고려한다면 1000

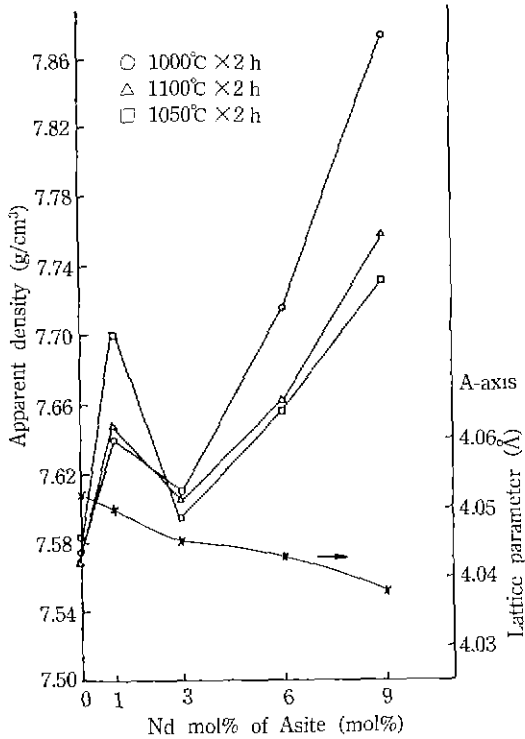


Fig. 3. Bulk density and lattice parameter as a function of Nd<sup>3+</sup> substitution for Pb<sup>2+</sup> (sintered at 1050 °C for 2 hrs).

°C에서 PN-4는 PN-1보다 약 0.4 wt%, 1100°C에서는 약 0.5 wt% 적은 휘발을 하는데 이를 고려할 때 800°C에서 1시간 하소한 후의 원료를 1000°C 이상에서 2시간 소결을 한다면 좀더 큰 휘발차가 있을 것임을 예상할 수 있다.

### 3.2. 소결체의 분석

1050°C에서 2시간 소결한 시편의 X선 회절분석은 Fig. 2와 같으며 과잉의 PbO와 과잉의 MgO 조성인 관계로 pyrochloro상이 없고 모두 perovskite임을 알 수 있었고, Nd<sup>3+</sup> 6 mol% 이상에서는 치환되지 못한 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 석출로 2θ° 부근에서 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 주 peak가 나타났는데 이것으로 보아 치환한계가 약 3 mol%임을 알 수 있다. 분석 자료로부터 계산한 격자상수와 측정한 소결밀도인 Fig. 3를 볼 때 격자상수는 Nd<sup>3+</sup>의 mol% 증가에 따라 감소하였고, 소결밀도는 Nd<sup>3+</sup> 1 mol%에서는 증가하였으나 Nd<sup>3+</sup> 3 mol%까지는 감소하다 증가하였다. Nd<sup>4+</sup> 1 mol%에서 밀도증가는 미량 치환으로 인해 소결성이 촉진되었기 (Fig. 4) 때문이고 3 mol%까지의 감소현상은 Pb보다 분

Table 3. Weight Loss of Samples (wt%)

Condition/ Sample No	1000°C 2 hr	1050°C 2 hr	1100°C 2 hr
PN-1	3.62	3.71	3.76
PN-2	3.00	3.11	3.15
PN-3	3.06	3.10	3.16
PN-4	2.52	2.55	2.54
PN-5	2.02	2.05	2.01

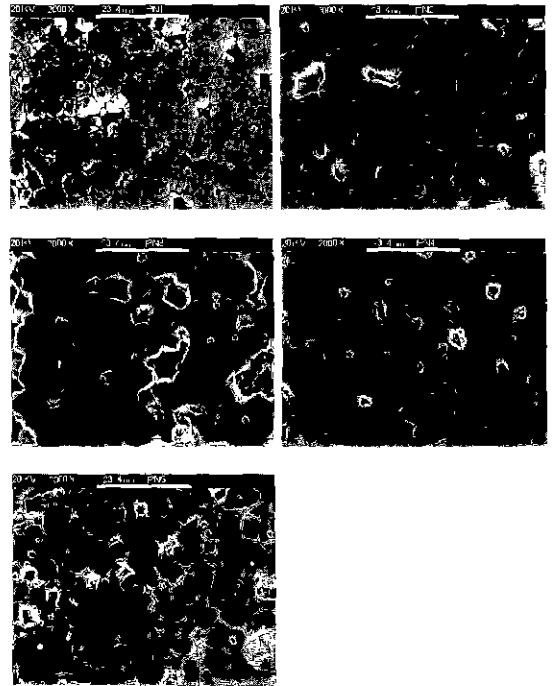


Fig. 4. Scanning electron micrographs of each sample as a function of Nd<sup>3+</sup> substitution for Pb<sup>2+</sup> (sintered at 1050°C for 2 hrs)

자량이 작은 Nd에 의해 치환됨에 따라 이론밀도가 감소하게 되어 소결밀도가 감소하나, 그 이후 급격한 소결밀도의 증가는 치환되지 못한 Nd가 분자량 약 336의 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 석출하여서 기공을 채웠기 때문으로 예상된다.

성형무게와 소결무게의 비로 PbO의 휘발을 측정할 결과는 Table 3과 같았는데, TG-DTA에서 예측할 수 있었던 Pb<sup>2+</sup>를 Nd<sup>4+</sup>로 치환함에 따라 PbO의 휘발이 적어졌고, PN-1은 소결온도가 높아짐에 따라 휘발량이 다소 증가한 반면 Nd<sup>4+</sup>에 의한 치환량이 증가할수록 휘발량의 증가율이 적어졌으며, 특히 Nd<sup>3+</sup>가 6 mol%

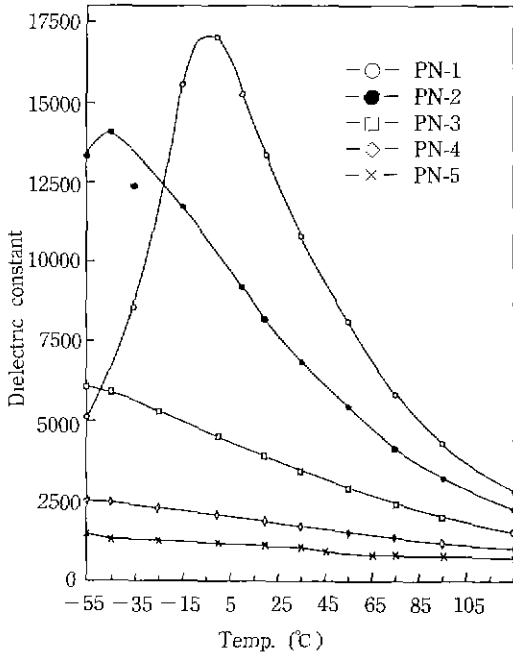


Fig. 5. Temperature characteristics of dielectric constant (sintered at 1000°C for 2 hrs).

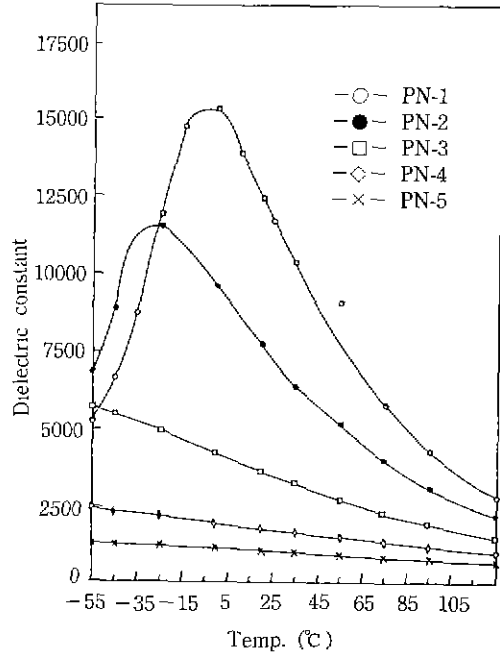


Fig. 6. Temperature characteristics of dielectric constant (sintered at 1050°C for 2 hrs).

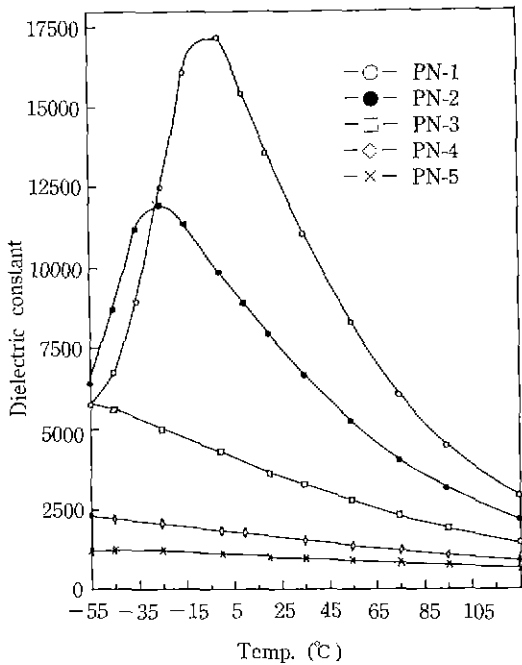


Fig. 7. Temperature characteristics of dielectric constant (sintered at 1100°C for 2 hrs).

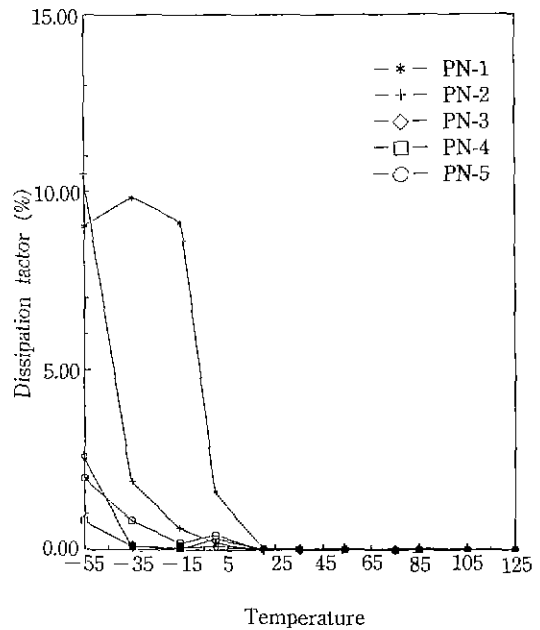


Fig. 8. Dissipation factor vs temperature for sample (sintered at 1000°C for 2 hrs).

이상일 경우  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 석출로 인해  $\text{PbO}$ 의 휘발이 더욱 억제됨을 알 수 있다.

1050°C에서 2시간 유지하여 소결한 시편을 800°C에서 15분간 thermal etching한 미세구조는 Fig. 4와 같으며 PMN 기본 조성보다는  $\text{Pb}^{2+}$ 에 대한  $\text{Nd}^{3+}$ 의 양이 증가함에 따라 치환 한계인 3 mol%까지는 grain이 성장하였으나, 6 mol%부터는  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 석출로 인해  $\text{PbO}$  휘발이 더욱 억제됨을 알 수 있었고, 개방상태(open crucible)에서 소결을 하였던 관계로  $\text{PbO}$ 의 휘발로 인한 pore가 많이 존재하였으며  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 가 석출된 6 mol% 이후는 기공이 매우 적었다.

### 3.3. 전기적 특성

$\text{Nd}^{3+}$  치환에 의한 유전율의 변화는 소결온도별로 Fig. 5, 6, 7에 나타내었다. 치환량의 증가에 따라 Curie temperature( $T_c$ )와  $T_c$  부근에서의 최대유전손실점(Fig. 8)은 저온쪽으로 이동하였으며 1 mol% 치환까지는 다소 유전율이 감소하지만 그 이상에서는 급격한 감소현상을 나타내었다. 이것은 Halmi의 주장과 일치하여 6 mol%부터는  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 석출에 의한 유전을 감소현상도 함께 나타났으리라 본다. 1 mol% 치환된 PN-2는 소결온도가 증가함에 따라 DPT(Diffused Phase Transition) 현상이 뚜렷하였고 절연 저항은 모든 시편이  $10^6 \sim 10^7 \text{ M}\Omega/\text{mm}$ 이었다.

## 4. 결 론

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$ 계 세라믹스의  $\text{Pb}^{2+}$ 를  $\text{Nd}^{3+}$ 에 의한 치환에 따른 유전 특성 및  $\text{PbO}$  휘발에 관한 연구를 요약하면 다음과 같다.

1. X선 회절분석 결과 6 mol%부터 석출에 의한  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 주 peak가 나타나고 미세구조 사진에서도 3 mol%까지는 grain의 크기가 감소하는 것으로 보아,  $\text{Pb}^{2+}$ 에 대한  $\text{Nd}^{3+}$ 의 치환 한계는 약 3 mol%임을 알 수 있다.

2. 소결시  $\text{PbO}$ 의 휘발은, PMN 기본 조성은 약 3.7 wt%이었으나  $\text{Pb}^{2+}$ 에 대한  $\text{Nd}^{3+}$  양이 증가함에 따라 약 2.5 wt%로 감소하였다.

3.  $\text{Pb}^{2+}$ 에 대한  $\text{Nd}^{3+}$  양이 증가함에 따라 Curie temperature는 저온쪽으로 이동하였다.

4.  $\text{Pb}^{2+}$ 에 대한  $\text{Nd}^{3+}$ 의 치환량이 6 mol% 이상에서는  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 석출로 인해  $\text{PbO}$ 의 휘발이 억제되었다.

5.  $\text{Pb}^{2+}$ 에 대한  $\text{Nd}^{3+}$  양이 3 mol% 이상에서는 급격하게 유전율이 감소하였다.

## REFERENCES

1. 김성열, 이병우, 김복희, 안영필, "공침법에 의한 PZT 제조와 전기적 및 광학적 성질에 관한 연구 -Nd 첨가에 따른 영향-, " 한국요업학회지, 27(2), 244~248 (1990).
2. Edward. Wu, K.C. Chen and J.D. Mackenzie, "Better Ceramics Through Chemistry," edited by C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich, North-Holland, New York (1984), p.170.
3. K.M. Johnson, "Variation of Dielectric Constant with Volatage in Ferroelectrics and Its Application to Parameter Devices," *J of Appl Phys.* 33, 9 (1962).
4. 齊藤 博之, "積層 コンデンサの内部電極," 뉴-케라스 시리즈 Vol. 3, 學獻社, 60-65 (1988).
5. M. Yonezawa, K. Utsumi and T. Ohno, Proc. 1st Mtg. on Ferroelectric Mater. & Appl., 297-301 (1977).
6. T.R. Shrout and A. Hallyal, "Preperation of Lead Based Ferroelectric Relaxation for Capacitors," *Am Ceram. Soc. Bull.*, 66, 704-711 (1987).
7. J.M. Herbert, "High Prmitivity Ceramics Sintered in Hydrogen," *Trans Br. Ceram. Soc.*, 62, 645-658 (1963).
8. M. Yonezawa, "Low-Firing MLC Materials," *Am Ceram. Soc. Bull.*, 62, 1375-1383 (1983).
9. M. Lejeune and J.P. Boilot, "Low Firing Dielectrics Based on Lead Magnesium Niobate," *Master. Res Bull.*, 20, 493-499 (1985).
10. S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res Bull.*, 17, 1245-1250 (1982).
11. 田代新二郎, "微粉砕による低温焼結技術," 뉴-케라스 시리즈 Vol. 3, 學獻社, 100-109 (1988).
12. I.M. Brown, K.S. Mazdiyashy, "Cold Pressing and Low Temp. Sintering of Alkoxy-driven PLZT," *J. Am. Cer Soc.*, 55, 541 (1972).
13. S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schulze, and L.E. Cross, "Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics," *J Am. Cer. Soc.*, 67(5), 311-315 (1984).
14. M. Lejeune and J.P. Boilot, "Optimization of Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics," *Am Ceram. Soc. Bull.*, 64(4), 679-682 (1985).
15. M. Halmi, G. Desgardin and Raveau, "Improved Lead Perovskite Compounds (PFN-PFT) for Z5U Capaciter Application," *Advcned Ceram. Mater.*, 3.