

## Slurry법에 의한 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ 계 미분말의 성형과 소결성

김복희 · 최석홍\*

전북대학교 재료공학과

\*한국티타늄공업(주) 부설 뉴세라믹연구소

(1996년 8월 22일 접수)

### Shaping and Sintering of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ System Powders by Slurry Process

Bok-Hee Kim and Suk-Hong Choi\*

Dept. of Mater. Eng., Chonbuk Nat'l Univ.

\*Research and Development Center, Hankook Titanium Industry Co. Ltd.

(Received August 22, 1996)

#### 요 약

고상반응으로 합성한  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $PbTiO_3$ 를 사용하여  $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPbTiO_3$ 계의 sheet를 tape casting에 의하여 성형하였다. green sheet는 적절한 크기로 잘라내어 금속제 몰드에 넣고 온도와 압력을 가하여 적층하였으며  $1100^\circ\text{C}$ 로 소성하였다. 원판형 소결 시편의 유전율은 19000~21000, Curie 온도는  $-7\sim 45^\circ\text{C}$ 로 x가 증가함에 따라 상승하였다. 원료분말과 바인더의 비가 70 : 30으로 하여 tape casting한 sheet를 적층하여  $70^\circ\text{C}$ ,  $300\text{ kg/cm}^2$ 로 제조한 lamination은 61%의 가장 높은 상대밀도를 보였다. 적층한 lamination 소결체는 95% 정도의 상대밀도를 보였다.

#### ABSTRACT

Green sheet was prepared by tape casting in the composition of  $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPbTiO_3$  system using  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  and  $PbTiO_3$  synthesized with  $PbO$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $MgO$  and  $TiO_2$ . The densest green sheet was obtained in the weight ratio, 70 : 30 of powder to binder. Green sheet was multilayered in metal mould and formed into lamination at  $70^\circ\text{C}$ ,  $300\text{ kg/cm}^2$ . The lamination was sintered at  $1100^\circ\text{C}$ , 2 hr. Dielectric constant and Curie temperature of disc type sintered body was highered with increasing the amount of  $PbTiO_3$  and was in the range of 19000~21000,  $-7\sim 45^\circ\text{C}$  respectively. Green and sintered relative density of lamination was 61% and 95% respectively.

**Key words:** Tape casting,  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $PbTiO_3$ , Multilayer, Dielectric constant, Green density

#### 1. 서 론

정전용량을 높이고 큐리온도 부근에서 넓은 온도범위에 걸쳐 유전율의 온도 변화율을 적게하기 위하여 연계(鉛系) relaxor가 적층 세라믹 콘덴사 재료로서 많이 이용되고 있다<sup>1,2)</sup>. 적층 세라믹 콘덴사는 유전체와 전극을 동시에 같이 소성하므로 소재와 전극의 소성 조건등이 맞지 않으면 안된다. 유전체로서 널리 이용되고 있는  $BaTiO_3$ 계 유전체는 유전율의 온도변화가 클 뿐만 아니라 소성온도도  $1300^\circ\text{C}$  전후의 고온이므로 전극재료로서 값 비싼 Pd를 사용해야 하고 적층수가 많아지게 되면 전

극이 점유하는 제조 단가의 비율이 높아지게 된다. 보다 값싼 전극으로서 Pd에 Ag를 넣는 Ag-Pd 합금을 생각할 수 있지만, 유전체의 소성온도가 전극의 용점 이하이지 않으면 안되므로 전극이 점유하는 단가를 낮추기 위해서는  $1000^\circ\text{C}$  근방에서 소성이 가능한 유전체 조성을 선정하지 않으면 안된다.

Pb계의 relaxor 중에서도 유전율이 높고  $1100^\circ\text{C}$ 에서 소성이 가능하며 또한 절연저항이 뛰어나 적층 콘덴사 재료로서 크게 기대되고 있는 재료가  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (이하 PMN이라 약칭)이다<sup>3,4)</sup>. 그러나 PMN은 합성시에 저유전율상인 pyrochlore가 생성하여 잔존하므로 PMN

단상의 합성이 어렵다<sup>3)</sup>. PMN 단상을 합성하기 위한 실험이 그동안 많은 연구자에 의하여 이루어져 왔으나, 2단 소성법이 아닌 경우에는 알콕시드의 가수분해로 900℃에서 98% 정도의 PMN을 합성할 수 있었다. 현재는 일반적으로 columbite를 먼저 합성하고, 합성된 columbite에 PbO를 첨가하여 PMN을 합성하는 2단 소성법을 이용하고 있다<sup>6-11)</sup>.

본 연구에서는 적층 콘덴사 재료로 사용하기 위한 기초 실험으로서 높은 유전율을 가지며, 저온 소성으로 소결체를 제조할 수 있고, 적층 콘덴사로 제조할 때에 전극 재료의 저가격화가 가능한 뿐만 아니라, 고용되는 조성과 양의 변화로 큐리온도를 변화시킬 수 있는 PMN-PT계를 기본조성으로 선정하였다. 이제의 미립자는 2단 소성법으로 합성되었으며, 큐리온도를 달리하는 각각의 조성의 미립자를 바인더에 넣어 분산시킨 slurry를 제조하고 바인더와 고상량의 비, sheet의 성형성 및 소결성에 관하여 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 실험은 (1) 고상반응에 의한 PMN과 PT의 합성, (2) PMN-PT계의 소결체 제조 및 특성 조사, (3) tape casting에 의한 PMN-PT계의 sheet 성형, sheet의 적층 및 소결, 소결체의 특성 조사 등으로 크게 3부분으로 나누어 이루어졌다.

### 2.1. PMN 및 PT 분말의 합성

PMN 및 PT의 합성에 사용한 시약은 Aldrich社의 PbO(99.0%), MgO(99.9%), TiO<sub>2</sub>(99.9%)과 三井金屬鑛業(株)의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(99.9%)이었으며, 특히 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 고상반응을 촉진시키기 위하여 평균입경이 0.85 μm인 미분말을 사용하였다.

PMN은 columbite를 경유하는 2단 소성법으로 합성하였다. MgO와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 1:1의 몰비로 무게를 0.1 mg 까지 정확히 칭량하여 폴리에틸렌제 pot에 넣고 증류수와 직경 2~5 mm의 지르코니아볼을 사용하여 24시간 혼합하였다. 혼합물은 건조기에서 건조한 다음, 알루미늄 도가니에 넣어 1000℃로 가열하고 5시간 유지하여 columbite를 합성하였다. 합성된 columbite는 PbO와 몰비를 1:3으로 하여 앞서와 동일한 공정으로 혼합하고 건조기에서 건조하였다. 건조물은 반응시에 PbO의 증발을 억제하기 위하여 MgO 도가니에 넣어 뚜껑을 하고 800℃에서 2시간 열처리하여 PMN을 합성하였다. PbTiO<sub>3</sub> (이하 PT라 약칭)는 PbO와 TiO<sub>2</sub>를 1:1의 몰비로 무

게를 칭량하고 앞의 공정과 동일한 방법으로 혼합하여 건조하고 MgO 도가니에 넣어 800℃에서 2시간 열처리로 합성하였다.

PMN에의 PT 고용은 Curie 온도를 변화시킬 수 있으므로, 본 실험의 조성은 (1-x)PMN-xPT(x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10)계로 하였으며 이하 PMN, PMN-2PT, PMN-4PT, PMN-6PT, PMN-8PT, PMN-10PT라 약칭한다. 이 계의 조성에 맞도록 합성한 PMN과 PT를 사용하여 무게를 칭량하고 PMN 및 PT의 합성공정과 동일한 공정으로 혼합 및 건조하였다.

### 2.2. PMN-PT계의 소결체

(1-x)PMN-xPT계의 특성을 조사하기 위하여, x를 달리하여 혼합한 건조물은 직경 13 mm, 두께 2.5 mm의 디스크 형상으로 500 kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 성형하였다. 성형체는 소성중 발생하는 PbO의 휘발을 억제하기 위하여, MgO 도가니와 뚜껑으로 밀폐하고 전기로에 넣어 3℃/min의 승온속도로 1100℃까지 가열하고 2시간 유지한 다음, 3℃/min의 냉각속도로 냉각하여 소결시켰다. 소결체의 양면은 연마포로 잘 연마하고 Ag 페이스트를 바른 후, 600℃로 가열하고 20분간 유지하여 전극을 부착하였다. 이와같이 준비된 PMN-PT계 소결체의 유전특성은 LCR meter(HP 4284)와 test chamber(Test Chamber Sounder and Association Co., 4220A)를 이용하여 5℃ 간격으로 -40~140℃의 범위에서 1 kHz로 측정하였으며 Curie 온도 부근에서는 1℃ 간격으로 온도를 세분하여 측정하였다.

### 2.3. Sheet의 적층 및 소결

Tape casting을 하기 위하여 PMN-PT계 혼합물은 수분이 잔존하지 않도록 충분히 건조시켰다. 건조된 혼합물은 Table 1의 FERRO社 B73210의 바인더와 무게비율

Table 1. Specification of Binder Used in This Experiment (FERRO Co.).

Resm type	Polyvinyl butyral	
Typical Composition	Toluene	64.4%
	Denatured ethyl alcohol	16.1%
	Other additives (polymer, surfactants, plasticizers and porosity modifiers)	19.5%
Typical Properties	Viscosity	200 cps
	Specific gravity	0.87 g/cm <sup>3</sup>

달리하여 무게를 칭량하고 polyethylene제 pot에서 지르코니아 불을 사용하여 24시간 혼합 및 분산시켰다. 성형할 때에 pin hole의 원인이 되는 기포를 제거하기 위해서 분산시킨 slurry는 데시케이터에 넣고 진공으로 하여 slurry에 포함되어 있는 기포를 제거한 다음, 200 메쉬를 통과시켜서 tape casting용 slurry로 하였다. 제조된 slurry는 PE 필름 위에서 0.15 mm의 두께가 되도록 한 치구를 사용하여 tape casting한 후, 상온에서 건조하고 PE 필름으로부터 tape 상으로 성형된 sheet를 떼어내었다. 성형된 sheet는 15.4×6 mm로 잘라내어 10개 썩 포장고 이를 동일한 크기의 몰드에 넣어 성형압력을 300 kg/cm<sup>2</sup>, 온도를 70°C로 하여 적층하였다.

적층한 sheet는 다량의 바인더 등의 유기물을 함유하고 있으므로 이들의 소성에는 충분히 주의하지 않으면 안된다. 승온속도가 너무 빠르면 바인더가 일시에 휘발 및 산화가 일어나게 되어 형상이 파괴되기 쉬우므로 이러한 현상이 발생하지 않도록 적절한 소성 schedule을 선정하기 위하여 적층 sheet의 열분석이 실시되었다. 열분석 결과로부터 적층 sheet의 소성은 500°C까지는 25°C/hr의 승온속도로 가열하고 10시간 유지하여 바인더를 태워 없애고, 다시 1100°C까지 3°C/min의 승온 속도로 가열하고 1시간 유지한 다음 20°C까지 3°C/min의 속도로 냉각하는 소성 schedule로 하였다. 소성중에 발생하는 PbO의 휘발을 억제하기 위하여 적층 sheet 성형체는 MgO 도가니에 넣어서 MgO 판으로 뚜껑을 하여 소성하였으며 소결특성을 알아보기 위하여 소성한 적층 sheet의 절보기 밀도와 소성 수축율을 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. PMN 및 PT 분말의 특성

1000°C에서 열처리하여 합성한 columbite의 X선 회절

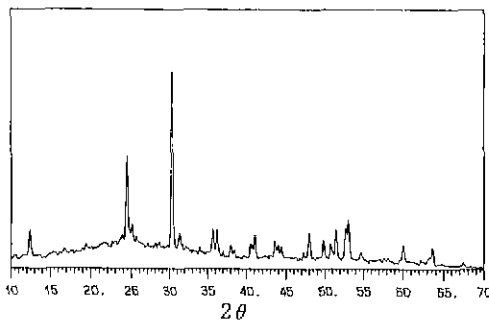


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of columbite synthesized at 1000°C.

분석 결과는 Fig.1과 같으며 columbite 단상이 합성되었음을 알 수 있다. 또한, columbite에 PbO를 가하여 800°C에서 열처리한 시료의 X선 회절분석 결과는 Fig.2로 pyrochlore상이 포함되지 않은 PMN 페로프스카이트 단상이 생성되었음을 보여 주고 있다. 또한, 800°C에서 열처리하여 합성한 PT의 X선 회절분석 결과는 Fig.3이고 PT 단상을 보여 주고 있다. 이상의 X선 회절분석 결과

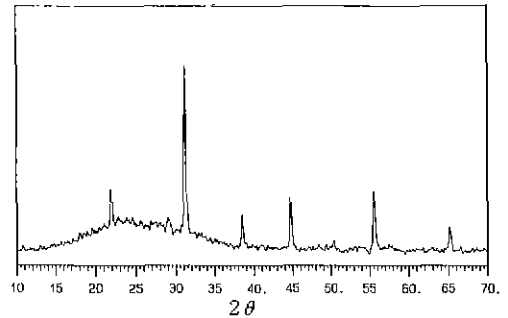


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  synthesized at 800°C.

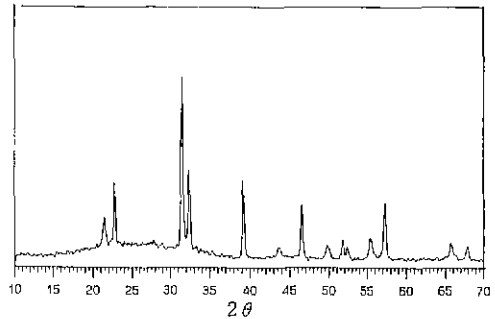


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of  $PbTiO_3$  synthesized at 800°C.

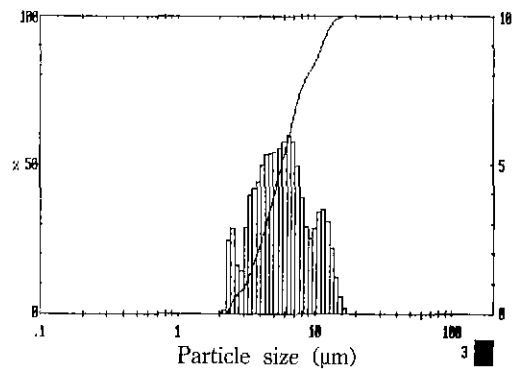


Fig. 4. Particle size distribution of  $0.96Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - 0.04PbTiO_3$  powders.

에서 합성한 분말이 목적하는 결정상으로 이루어져 있음을 확인하였으며 이들의 원료분말을 PMN-PT계 단층 및 sheet 제조용 원료분말로 사용하였다.

합성된 분말의 특성을 조사하기 PMN-PT계 중 PT의 함량이 4 mol%인 시료를 선정하여 비표면적을 측정하였으며 그 결과는 3.5 m<sup>2</sup>/g이었고, 또한 이들의 입도분포를 측정한 결과는 Fig. 4와 같다. Fig. 4에서 입도분포는 2~11 μm로 매우 좁고, 평균입경은 5.7 μm이었다. 이와 같이 입도분포가 좁은 것은 입자들이 아주 균질한 크기로 이루어져 있음을 보여 주는 것으로 소결체 제조시 균질한 미세구조를 형성하여 뛰어난 특성을 발휘하는데 바람직한 원료 분말의 특성이라 하겠다.

3.2. PMN-PT계 원판형 소결체의 제조 및 물성

디스크 형상의 성형체를 1100°C에서 소성한 PMN-PT계 소결체의 상대밀도는 97.5% 이상을 보였으며, 이들의 온도변화에 따른 유전율은 Fig. 5에, Curie 온도는 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5와 6에서 PMN에 고용시키는 PT 양이 증가함에 따라 유전율이 높아지며, Curie 온도는 PT의 고용량의 증가에 따라 거의 직선적으로 상승함을 알 수 있다. PT가 고용되지 않은 순수한 PMN의 유전율은 Curie 온도인 -7°C에서 15000 정도의 유전율을 보였으며, PMN-2PT는 -2°C에서 19000, PMN-4PT는 12°C에서 19200, PMN-6PT는 22°C에서 19500, PMN-8PT와 PMNM-10PT는 각각 33°C와 45°C에서 21000 정도를 나타내었다.

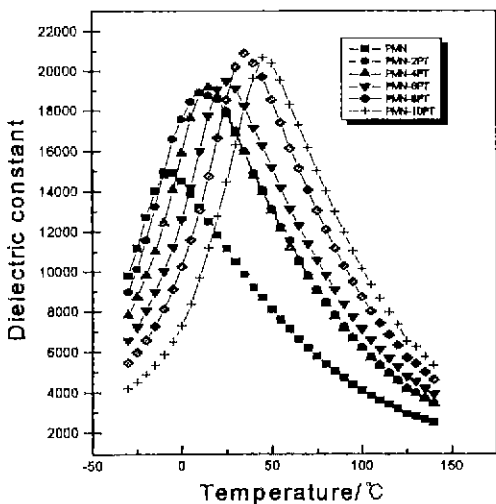


Fig. 5. Dielectric constant changes of (1-x)Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> with temperature.

3.3. Tape casting 조건의 설정

Green sheet는 PMN 원료분말과 바인더의 무게비를 80 : 20, 75 : 25, 70 : 30, 65 : 35, 60 : 40, 55 : 45로 변화시켜 slurry를 제조하고 치구를 사용하여 tape casting 하였다. 원료분말과 바인더의 무게비에 관계없이 green sheet의 성형이 가능하였으며 두께는 55~70 μm 범위로 원료분말의 함유량이 증가함에 따라 두께가 증가하였다. 성형된 green sheet의 두께는 slurry의 점도가 커서 성형치구 두께 150 μm의 약 1/2인 50~70 μm이었다. 무게비에 따른 각 slurry의 점도는 two coaxial cylinder type의 점도계(Rion社, VT04)를 사용하여 15°C에서 측정한 결과, 5000~7000 cps 범위로 원료분말의 무게비가 높아질수록 높아졌다.

Green sheet의 표면의 SEM 사진은 Fig. 7이다. Fig. 7에서 원료분말과 바인더의 비가 55 : 44인 경우에는 바인더의 양이 원료분말에 비하여 과량이어서 바인더가 원료분말을 충분히 적시고도 남아 빈자리를 채우고 있어서 치밀하게 충전되어 있는 것처럼 보이고, 원료분말의 비가 증가하여 65 : 35까지는 점점 빈자리가 더욱 많아지고 있는데 이는 바인더의 양이 줄어들면서 바인더가 채우던 빈자리가 그대로 남게 되는 것에 기인한다고 생각된다. 70 : 30에서는 원료분말과 바인더의 비가 적절하여 가장 치밀한 조직을 보이고 이 양보다 원료분말의 비가 증가하면 바인더의 양이 부족하여 sheet의 성형은 가능하였지만 원료분말이 충분히 분산되지 못하여 응집되어 있음을 확인할 수 있다.

성형한 sheet는 너무 얇아 밀도 측정이 어려웠으므로 일정 크기로 잘라내어 10매씩 포개고 금속제 몰드에 넣어 온도를 60~80°C로 가열하면서 200~400 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 적층하였다. 적층한 sheet의 겉보기 밀도를 측정한다.

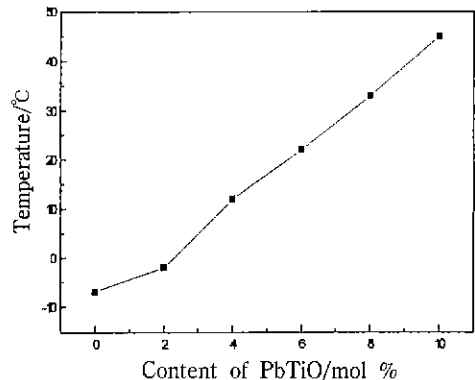


Fig. 6. Curie temperature of (1-x)Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> system.

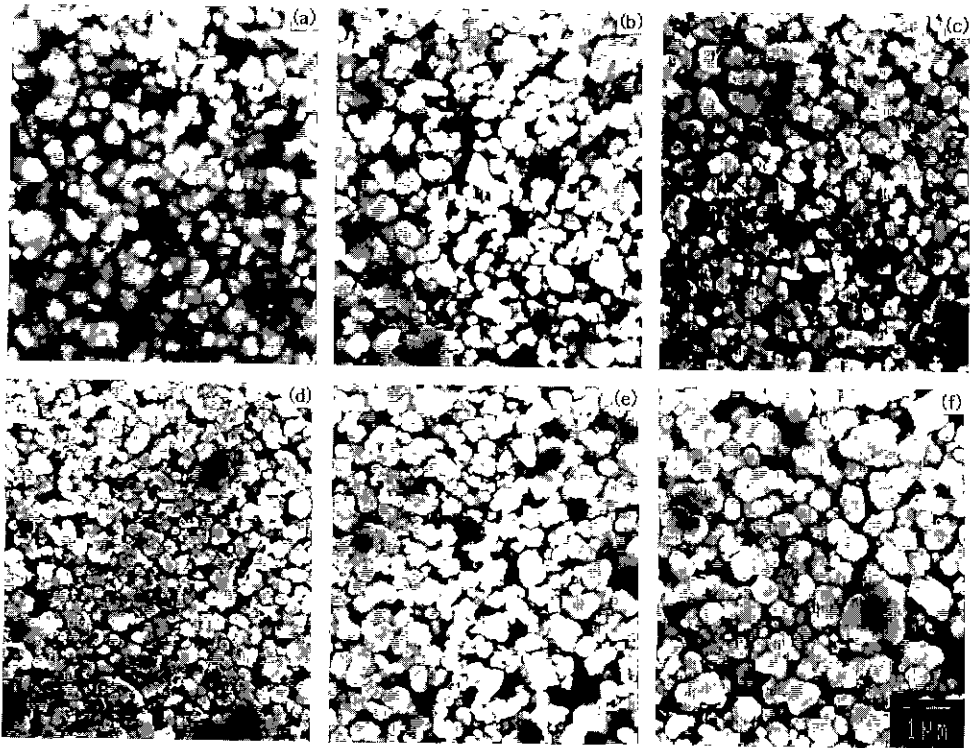


Fig. 7. SEM photographs of green sheets with various ratio of powder to binder.  
 (a) 55:45 (b) 60:40 (c) 65:35 (d) 70:30 (e) 75:25 (f) 80:20

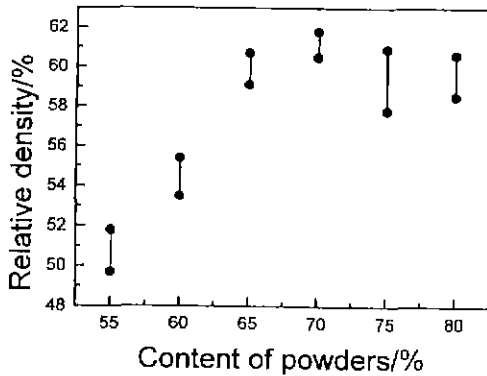


Fig. 8. Relative density of green lamination with various ratio of powder to binder.

결과는 Fig. 8과 같다. Fig. 8에서 보면 적층온도와 압력의 변화는 성형밀도에 큰 영향을 주지 않았으며, 오히려 원료분말과 바인더의 무게비가 더 큰 영향을 미칠 수 있었다. 원료분말과 바인더의 비가 70 : 30까지는 적층한 sheet의 상대밀도가 증가하여 가장 높은 61% 정도를 보이고, 그 이상에서는 다시 약간 감소하는 경향을

보였다.

표면 사진과 적층한 sheet의 밀도로부터 원료분말의 비가 70까지는 바인더에 원료분말이 충분히 분산되어 충전이 균질하게 잘 이루어져 바인더에 함유되어 있는 원료의 양이 상대밀도를 결정하는 인자가 되었고, 원료분말의 비가 75에서부터는 바인더의 양이 원료분말에 비하여 상대적으로 적어짐으로써 원료분말이 바인더에 충분히 분산되지 못하고 응집되어 있어서 원료분말의 충전이 불충분한 것에 기인하여 밀도가 저하하는 것으로 생각된다.

또한, 온도와 압력을 변화시켜 적층한 sheet를 1100 °C에서 소성한 소결체의 밀도는 Fig. 9이다. 소결체 역시 성형체와 같이 적층온도와 압력보다는 원료분말과 바인더의 비에 크게 의존함을 알 수 있다. 원료분말의 비가 70까지는 95% 정도의 상대밀도를 보였으나 그 이상에서는 소결밀도가 낮아졌다. 이것은 원료분말의 비가 증가할수록 바인더에 비하여 원료분말의 양이 많아져 성형밀도가 낮아졌던 것과 같이 바인더가 충분하지 못하여 원료분말의 충전이 불균질하고 응집되어 있어 기공이 소결체내에 다수 잔존하는 것에 기인한다고 생각된다.

Fig. 10은 소성 수축을 나타낸 것으로 바인더의 양이 많을수록 수축이 커짐을 알 수 있다.

이상의 실험결과에서 sheet의 적층밀도와 소결밀도가 적층온도와 압력보다는 바인더와 원료분말의 무게비에 큰 영향을 받으므로 적층 sheet의 성형밀도와 소결밀도가 비교적 높은 70 : 30의 무게비를 선정하여 green

sheet를 제작하고 적층온도와 압력을 70°C, 300 kg/cm<sup>2</sup>으로 하여 PMN-PT계의 적층 sheet를 제작하였다. 조성을 달리한 PMN-PT계 sheet의 표면 SEM 사진을 Fig. 11과 같으며 모두 유사한 미세조직을 보였다.

3.4. 적층 sheet의 소성

10매씩 적층한 sheet를 소성하기 위한 소성조건을 결

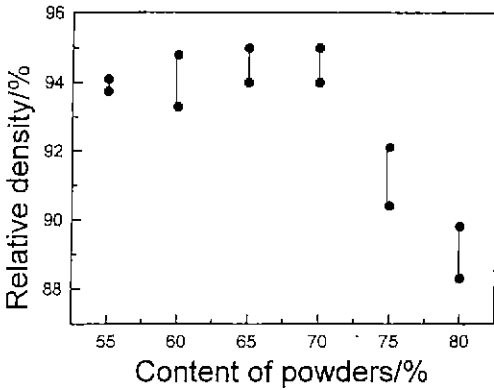


Fig. 9. Relative density of sintered body with various ratio of powder to binder.

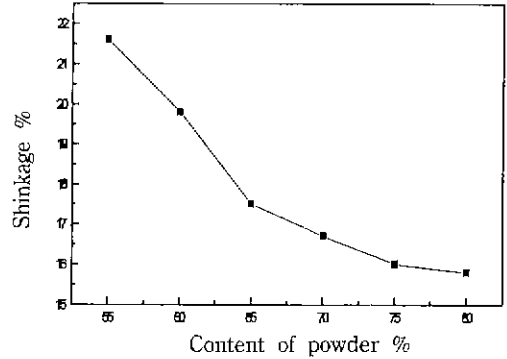


Fig. 10. Sintering shrinkage with various ratio of powder to binder.

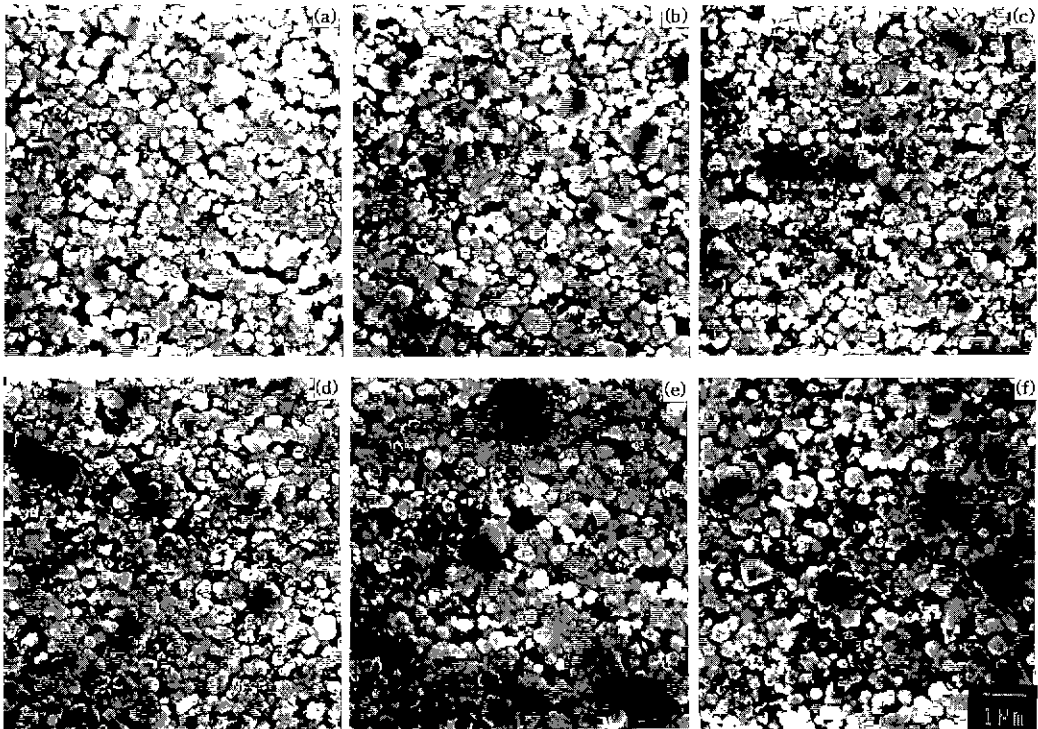


Fig. 11. SEM photographs of green sheets with 70:30 of powder to binder ratio.  
 (a) PMN (b) PMN-2PT (c) PMN-4PT (d) PMN-6PT (e) PMN-8PT (f) PMN-10PT

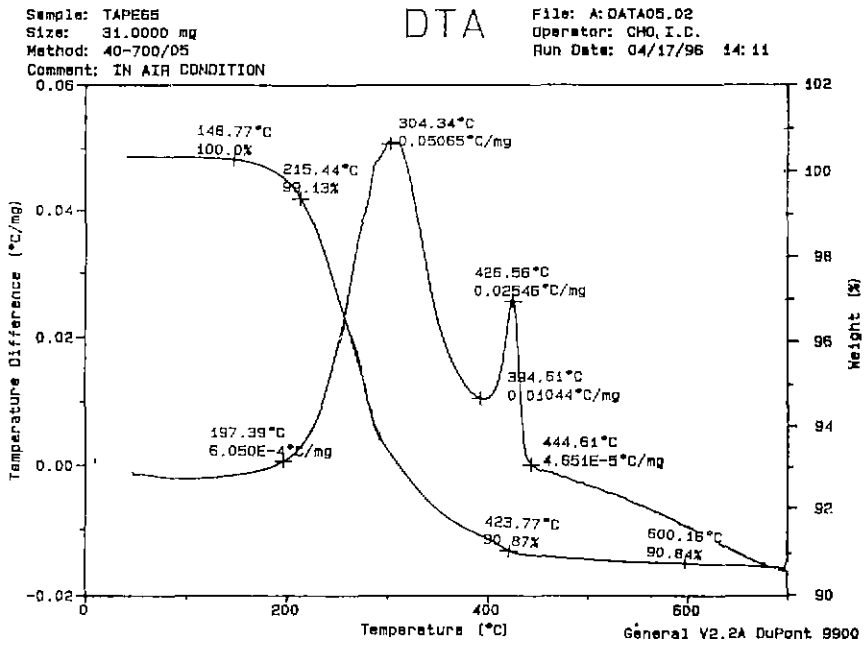


Fig. 12. Thermal analysis of green sheet with 70:30 of powder to binder.

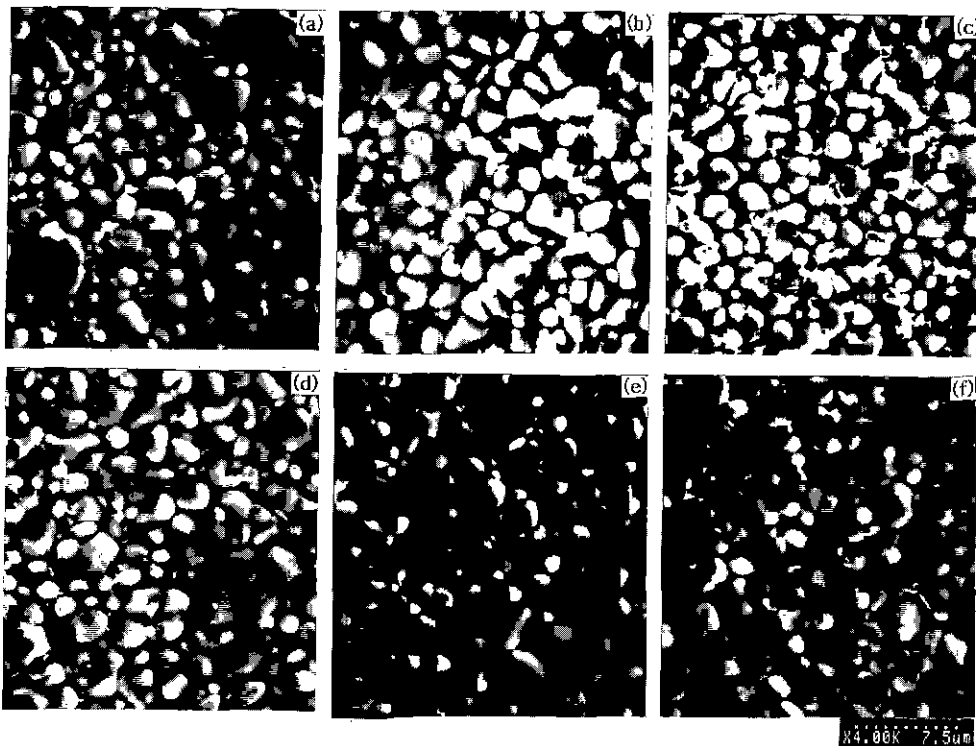


Fig. 13. SEM photographs of sintered lamination.

(a) PMN (b) PMN-2PT (c) PMN-4PT (d) PMN-6PT (e) PMN-8PT (f) PMN-10PT

정하기 위하여 PMN 원료분말과 바인더 양과의 비가 70 : 30인 green sheet를 열분석하였으며 그 결과는 Fig. 12이다. Fig. 12에서 DTA curve의 304°C와 426°C의 발열 피크는 바인더 및 첨가물의 휘발과 산화에 의한 것으로 생각되며 TGA curve에서의 지속적인 중량 감소가 이를 뒷받침한다. 또한 500°C 이상에서는 열출입 및 중량 감소가 일어나지 않는 것으로 보아 500°C 이하에서 바인더 및 첨가제의 휘발 및 산화가 완료된 것으로 판단된다.

이상의 열분석 결과에서 green sheet의 소성에는 500°C 이하에서 바인더 등이 제거되므로 다량의 바인더가 함유되어 있는 green sheet를 소성하여 소결체를 얻기 위해서는 500°C까지의 승온속도 및 유지시간이 매우 중요하게 된다. 즉, 승온속도가 너무 빠르면 갑자기 많은 양의 바인더가 시료로부터 짧은 시간에 제거되게 되고, 그로 인하여 적층 sheet에 crack이 발생하는 등으로 형상유지가 어렵게 될 수 있으므로 충분히 서서히 가열할 필요가 있다. 따라서 본 실험에서는 이러한 문제점이 소성과정중 일어나지 않도록 하기 위하여 500°C까지는 승온속도를 25°C/hr로 하고, 500°C에서 10시간 유지하여 완전히 바인더를 제거한 다음, 3°C/min의 승온속도로 1100°C까지 가열하여 2시간 유지하고 승온속도와 동일한 3°C/min로 냉각하여 소결체를 얻었다.

3.5. 적층 sheet 소결체의 물성

(1-x)PMN-xPT계(x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10)에 맞추어 준비한 혼합물은 선정된 tape casting 조건에 따라 70 : 30의 무게비로 바인더와 혼합, 분산하여 slurry를 제조하고, 이를 tape casting하여 green sheet를 성형하였다. 성형된 sheet는 동일한 조성끼리 10매씩 적층하여 lamination을 제작하였으며, 또 x=0.00, 0.02,

0.04, 0.06, 0.08, 0.10로 조성이 다른 각각의 sheet를 x가 적은 것에서부터 많은 쪽으로 순서대로 한층씩 적층하여 lamination을 제작하였다. 이와 같이 제조된 적층 lamination은 1100°C에서 2시간 소성하여 소결체를 제조하였다. 동일한 조성끼리 적층하고 소성한 소결체의 상대 밀도는 대체로 95%로 비교적 높은 소결밀도를 보였으며 표면의 미세구조는 Fig. 13에 나타내었다. 서로 다른 조성의 green sheet를 적층하여 소성한 소결체의 소결상태를 조사하기 위하여 소결체의 적층방향으로 파단된 면을 SEM으로 관찰하고 그 미세구조를 Fig. 14에 보았다. 파단면의 미세구조에서 적층한 부분의 구별이 없이 치밀한 구조를 하고 있음을 확인할 수 있었다. 이것은 전극을 도포하고 적층하여 소성하더라도 동일한 조성의 경우처럼 충분히 치밀한 소결체의 제조가 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

산화물을 이용한 고상반응으로 PMN과 PT를 합성하였으며 PMN의 합성에는 2단 소성법을 이용하였다. 합성한 PMN과 PT를 사용하여 유전특성이 뛰어난 (1-x)PMN-xPT계(x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10)를 구성하고 이 계의 tape casting 조건, sheet의 적층 조건, 적층 sheet의 소결특성 등을 조사하였다.

1. (1-x)PMN-xPT계에서 원판형 소결 시편의 유전율은 19000~21000, Curie 온도는 -7~45°C로 x가 증가함에 따라 상승하였다.
2. Tape casting 조건은 원료분말과 바인더의 비가 70 : 30에서 가장 높은 성형밀도를 얻을 수 있었다.
3. Green sheet의 적층조건은 70°C, 300 kg/cm<sup>2</sup>로 하였으며 얻어진 적층 sheet의 상대밀도는 61%이었다.
4. 적층 sheet의 소결체는 95% 정도의 상대밀도를 보였다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1995)에 의해 이루어졌음.

REFERENCES

1. 掛一幸, 渡邊潔, 毛利純一, 山村 博, 白崎信一, "Pb(Zn<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>의組成變動," 日本化學會誌, 3, 413-416 (1975).

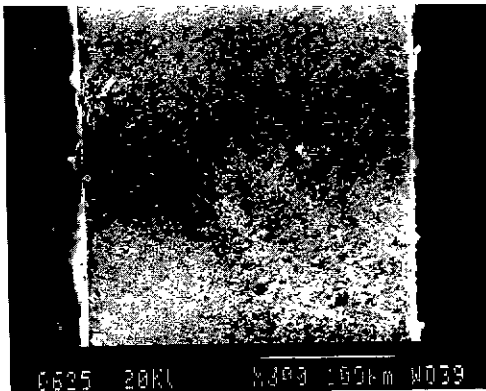


Fig. 14. SEM photographs of fractured surface multi-layered with various composition sheets.



2. 協谷 尚樹, 金福熙, 篠崎和夫, 水谷准恭, "Pb-Mg-Nb-O系におけるパイロクロア型化合物の組成範圍," 日本セラミックス協會學術論文誌, **102(1186)**, 612-615 (1994).
3. M. Lejeune and J.P. Boulot, "Formation Mechanism and Ceramic Process of the Ferroelectric Perovskite:  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ," *Ceram. Int.*, **8(3)**, 99-103 (1982).
4. K. Tsuzuki and M. Fujimoto, "Temperature Stable Lead Relaxor Based Ceramic Dielectrics with Chemical Inhomogeneity," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77(6)**, 1451-1456 (1994).
5. T.R. Shrout and S.L. Swartz, "Dielectric Properties of Pyrochlore Lead Magnesium Niobate," *Mat. Res. Bull.*, **18**, 663-667 (1983).
6. 金福熙, 植田和茂, 桜井 修, 水谷准恭, "超音波噴霧熱分解法による  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  微粒子の合成," 日本セラミックス協會學術論文誌, **102(1159)**, 246-249 (1992).
7. P. Lavindranathan, S. Komameni, A.S. Bhalla and R. Roy, "Dielectric Properties of Sol-gel Derived Lead Magnesium Niobate Ceramics," *Ferroelectrics Letters*, **11**, 137-144 (1990).
8. P. Lavindranathan, S. Komameni, A.S. Bhalla and R. Roy, "Synthesis and Dielectric Properties of Solution Sol-Gel Derived  $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.1\text{PbTiO}_3$  Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74(12)**, 2996-2999 (1991).
9. S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mat Res. Bull.*, **17**, 1245-1250 (1982).
10. J.P. Guha and H.U. Anderson, "Preparation of Perovskite  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  Using  $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  and  $\text{MgO}$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69(11)**, C287-C288 (1986).
11. H.S. Horowitz, "Low Temperature Synthesis Route to  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71(5)**, C250-C251 (1988).