

91PbO-9WO₃가 과잉첨가된 40Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-30PbTiO₃-30Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃계 세라믹스의 미세구조와 유전특성

길영배 · 이응상

한양대학교 무기재료공학과

(1997년 2월 19일 접수)

Microstructure and Dielectric Properties in 40Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-30PbTiO₃-30Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃ Ceramics with Excess 91PbO-9WO₃ Addition

Young-Bae Kil and Eung-Sang Lee

Dept. of Inorganic Material Engineering, Hanyang University

(Received February 19, 1997)

요 약

유전율이 높고 온도안정성이 우수하다고 알려져 있는 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃계 세라믹스에 소결온도를 낮추기 위하여 저온에서 액상을 형성하는 91PbO-9WO₃를 과잉첨가하여 소결성, 미세구조 및 유전성의 변화에 대하여 조사하였다. 91PbO-9WO₃의 첨가량이 증가함에 따라 소결온도가 저하하였으며 6 mol%첨가시는 875°C에서 소결이 가능하였다. 유전율은 기본조성에서 16,400이었고, 첨가제가 1 mol%과잉첨가된 경우 18,500으로 최대값을 나타냈으며 이후 첨가량이 증가함에 따라 감소하였다. 첨가제의 첨가량이 2~4 mol%인 시편의 온도에 따른 유전을 변화곡선에서 double peak maxima가 나타났으나, 첨가량이 5 mol% 이상인 시편에서는 일체에 텅스텐을 많이 포함하고 있는 결정상이 생성되었고 double peak maxima는 나타나지 않았다.

ABSTRACT

The effects of 0 to 6 mol% excess 91PbO-9WO₃ addition on the microstructure and the dielectric properties in 40Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-30PbTiO₃-30Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃ ternary system were investigated. Excess 91PbO-9WO₃ addition enhanced densification at relatively lower temperature due to the formation of liquid phase. The dielectric constant of the specimen with standard composition was 16,400 and that of specimen with 1 mol% excess additive was the maximum of 18,500. And more than 2 mol% excess addition decreased dielectric constant. Specimens with 2~4 mol% 91PbO-9WO₃ addition showed dual peak maxima in the temperature dependence of dielectric constant. In the specimens which have more than 5 mol% excess addition a new phase with W-rich composition was formed at grain boundary.

Key words : Dielectrics, Low sintering temperature, Excess 91PbO-9WO₃ addition, Microstructure

1. 서 론

전자기기의 소형화 및 고성능화에 따라 유전체에 있어서도 보다 소형이며 고용량의 특성을 갖는 소재개발에 대한 요구가 증대하고 있으며, 또한 제조원가의 절감을 위하여 소결온도를 저하하거나 내부전극을 저가의 금속으로 대체하고자 하고 있다. Pb(B_{1/3}B_{2/3})O₃의 화학식으로 표현되는 Pb계 복합 페로브스카이트 유전체는 BaTiO₃계 유전체보다 유전율이 높고 저온소결이 가능

하므로 적층형콘덴서 제조시 고용량화가 가능하고 내부전극의 귀금속 함량을 낮출수 있는 장점이 있어 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁾ 지금까지 개발된 대표적인 Pb계 유전체는 고유전율을 나타내는 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ 및 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃계, 소결온도가 낮고 미세한 입경을 갖는 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃-Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃계, 전기결연성이 우수한 Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃-PbTiO₃계 및 유전율의 온도의존성이 낮은 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃,

$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ (이하 PMN-PT-PMW로 표기)계 등이 있다. 이들중에서 Nb를 함유하는 것은 고유전율을 나타내지만 산화물분말로 합성시 PbO 와 Nb_2O_5 로 이루어진 유전율이 낮은 pyrochlore상이 생성되므로 이를 억제하기 위하여 반복적인 하소를 하는 방법, 과잉의 PbO 또는 MgO 를 첨가하는 방법, precursor를 이용하는 방법 및 고순도 분말을 사용하는 방법 등이 제안되었다.^{2,5)} 또한 W를 함유하는 조성은 소결시 PbO - WO_3 계 액상의 생성으로 소결온도를 저하시키는 효과가 있으며 동시에 유전율의 온도의존성을 줄이는 효과가 있다고 알려져왔다. 유전율의 온도의존성을 낮추는 원인으로는 aging효과에 의한 것 또는 화학조성의 불균일성에 의하여 생기는 core-shell 구조에 의한 것이라는 보고가 있으며, 이러한 경우 온도에 따른 유전율변화 곡선에서 두개의 최대값이 나타난다고 알려져있다.^{6,7)}

Tsuzuku와 Fujimoto는 40PMN-30PT-30PMW 조성에 4mol% PbO 와 7mol% MgO 를 과잉 첨가시켰을때 core-shell구조가 나타난다고 하였으며,⁸⁾ Uchikoba와 Sawamura는 43PMN-27PT-30 PMW계에 WO_3 를 2 mol% 과잉첨가하고 1150°C에서 소결한 경우와, PMW-PT-PNN ($Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$)계에 WO_3 를 과잉첨가한 경우 core-shell구조가 나타나며 유전율의 온도의존성이 감소한다고 보고하였다.^{9,10)} 또한 그들은 PMW-PT계에 MgO 를 과잉첨가한 경우 일반적인 강유전체 특성에서 relaxor type으로 변화하고 첨가량을 더욱 증가시키면 aging효과에 의하여 최대유전율의 dual maxima peak가 나타나는 것을 보고하고 있다.¹¹⁾

본 연구는 유전율이 높고 유전율의 온도안정성을 우수하다고 알려진 40PMN-30PT-30PMW계를 기본 조성으로 하였으며, 저온에서 액상을 형성하므로써 소결 온도를 낮추기 위한 조제로 91 PbO -9 WO_3 를 일정한 간격으로 과잉첨가하여 소결성, 미세구조 및 유전성의 변화에 대하여 조사한 것이다.

2. 실험방법

출발원료로 시약급 이상의 PbO , Nb_2O_5 , TiO_2 , WO_3 분말 및 MgO 의 반응성을 높이기 위하여 $MgCO_3$ 분말을 사용하였으며, 조성을 Table 1에 나타내었다. 40PMN-30PT-30PMW를 기본조성으로 하였으며, 91 PbO -9 WO_3 를 0에서 6 mol%까지 1 mol%의 등간격으로 첨가하였고 각각 A에서 G까지 알파벳 순서로 표시하였다. 또한 각각의 조성에는 pyrochlore상의 생성을 억제하기 위하여 2 mol%의 MgO 를 첨가하였다.

원료를 기본조성에 맞게 10^{-4} g까지 칭량한 후 예탄

Table 1. Batch Composition.

Specimen	Standard Composition	91 PbO -9 WO_3 Addition(mol%)	MgO Addition(mol%)
A	40 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -30 $PbTiO_3$ -30 $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$	0	2
B		1	2
C		2	2
D		3	2
E		4	2
F		5	2
G		6	2

을 분산매로 하여 지르코니아 용기에 넣고 지르코니아볼을 사용하여 planetary ball mill에서 24시간 혼합하였으며, 건조한 분말을 750°C에서 3시간 하소하였다. 첨가제는 91 PbO -9 WO_3 를 위와 같은 방법으로 혼합하고 730°C에서 3시간 유지하여 합성한 후 ball mill로 24시간 재분쇄하였다. 기본조성의 하소분말에 첨가제를 넣고 결합제로 PVA 2%용액을 0.5 wt% 첨가하여 ball mill에서 24시간 분쇄 및 혼합하였다. 성형은 1000 kg/cm^2 의 압력으로 지름 10 mm, 두께 1.2 mm가 되도록 하였다. 소결은 성형한 시편을 알루미나 도가니내에 위치시키고 뚜껑을 덮은 다음 결합제 제거를 위해 600°C에서 3시간 유지시킨 후 875°C에서 1100°C까지 25°C 또는 50°C 간격으로 실시하였다. 승온은 5°C/min로 하였으며 최고온도에서 1시간 유지한 후 로냉하였다.

제조한 시편에 대하여 아르키메데스의 원리를 이용하여 부피비중을 측정하였고, XRD를 사용하여 결정상을 알아보았다. 그리고 SEM으로 파단면 및 연마면에 대한 미세구조를 관찰하였으며, WDS로 성분분포를 조사하였다. 유전율의 측정은 두께 1 mm로 연마한 시편에 Ag paste를 인쇄, 750°C에서 10분간 유지하여 소부한 다음 -55°C에서 125°C의 범위에서 LCR meter를 사용하여 1 kHz하에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결성

Fig. 1은 첨가제로 사용한 730°C에서 3시간 합성시킨 91 PbO -9 WO_3 에 대하여 DTA측정결과를 나타낸 것이다. Chang에 의해 보고된 상평형도를 근거로하여 예상하였던 것과 같이 약 740°C에서 흡열피크가 나타나므로 이 온도에서부터 액상이 형성된다는 것을 확인할 수 있었다.¹²⁾ 그러므로 이 조성의 첨가제를 첨가할 경우 소결 온도를 낮추는 것이 가능하리라고 예상된다. Table 2에

는 각각의 온도에서 소결한 시편의 부피비중을 측정 한 결과를 나타내었다. 첨가제를 첨가하지 않은 기본조성 A는 1100°C이전까지 소결이 이루어지지 않았으나, 첨가량을 증가시키에 따라 소결온도는 계속 감소하여 조성 G의 경우에는 875°C에서 소결이 가능하였다. 동일 조성의 시편에서는 소결온도를 변화시킬 경우 부피비중은 특정 온도에서 최대값을 나타내며 소결온도를 더 증가시키면 감소하는 경향을 나타낸다. 이것은 적정 소결온도 이상으로 소결하면 PbO휘발의 증가 및 과대입자성장으로 인하여 부피비중이 감소하는 것으로 보여진다.

Lejeune와 Boilot에 따르면 PMN과 PMN-PZN에 있어서 과잉첨가된 PbO가 액상이 되어 소결을 촉진시키므로써 소결온도를 900°C 또는 1000°C로 저하시킬 수 있었다고 한다.³⁾ 실험에서 사용한 91PbO-9WO₃는 PbO보다 낮은 온도에서 액상을 형성하므로 소결온도를 저하시키는 소결조제로서의 역할을 충분히하고 있다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2는 각각의 온도에서 소결한 시편 A, C, E, G에 대한 XRD분석결과를 나타낸 것이다. 각각의 시편에 있

어 특이한 결정상의 변화는 나타나지 않았으며, perovskite상이 주된 상이고 Pb₂WO₅상과 cubic pyrochlore 상인 Pb₃Nb₄O₁₃(이하 P₃N₂로 표기)상이 나타났다. Perovskite상과 pyrochlore상인 P₃N₂량의 부피분율을 Swartz와 Shrut가 제안한 아래의 식(1)에 따라 XRD에서의 main peak intensity로 구해본 결과 P₃N₂상의 분율은 4~6% 정도로 나타났다.

$$\% \text{ Perovskite} = I_{\text{Perov}(110)} / (I_{\text{Perov}(110)} + I_{\text{Pyro}(222)}) * 100 \quad (1)$$

이것은 본 실험의 조성에 2 mol%의 MgO가 과잉 첨가되어져 있었기 때문에 pyrochlore상의 생성이 억제된 것으로 보이며, 91PbO-9WO₃의 첨가량 및 소결온도에 따른 차이도 매우 적었다.

3.2. 미세구조

조성이 다른 각각의 시편에 대하여 미세구조를 살펴 보기 위하여 SEM으로 과단면을 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 모든시편에서 파괴양상은 입자간 파괴였으며, 1100°C 동일온도에서 소결한 A, B에서는 첨가제가 첨가됨에 따라 평균입경이 2.5 m에서 3.1 m정도

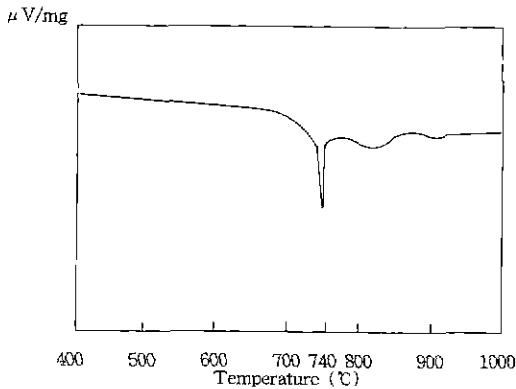


Fig. 1. DTA curve for 91PbO-9WO₃ powder calcined at 730°C

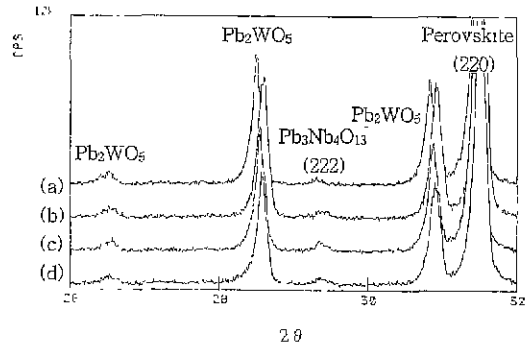


Fig. 2. XRD results of samples sintered at different temperature. (a) A, 1100°C (b) C, 1000°C (c) E, 950°C (d) G, 875°C

Table 2. Bulk Density of Each Specimen.

Sintering Temp.(°C) Specimen.	875	900	925	950	1000	1050	1100
A	-	-	-	-	-	7.90	8.00
B	-	-	-	-	-	7.77	8.03
C	-	-	-	7.45	8.12	8.04	7.95
D	-	7.27	-	8.19	8.06	7.95	-
E	7.31	8.12	8.27	8.24	-	-	-
F	7.85	8.19	8.16	8.15	-	-	-
G	8.11	8.11	8.14	8.10	-	-	-

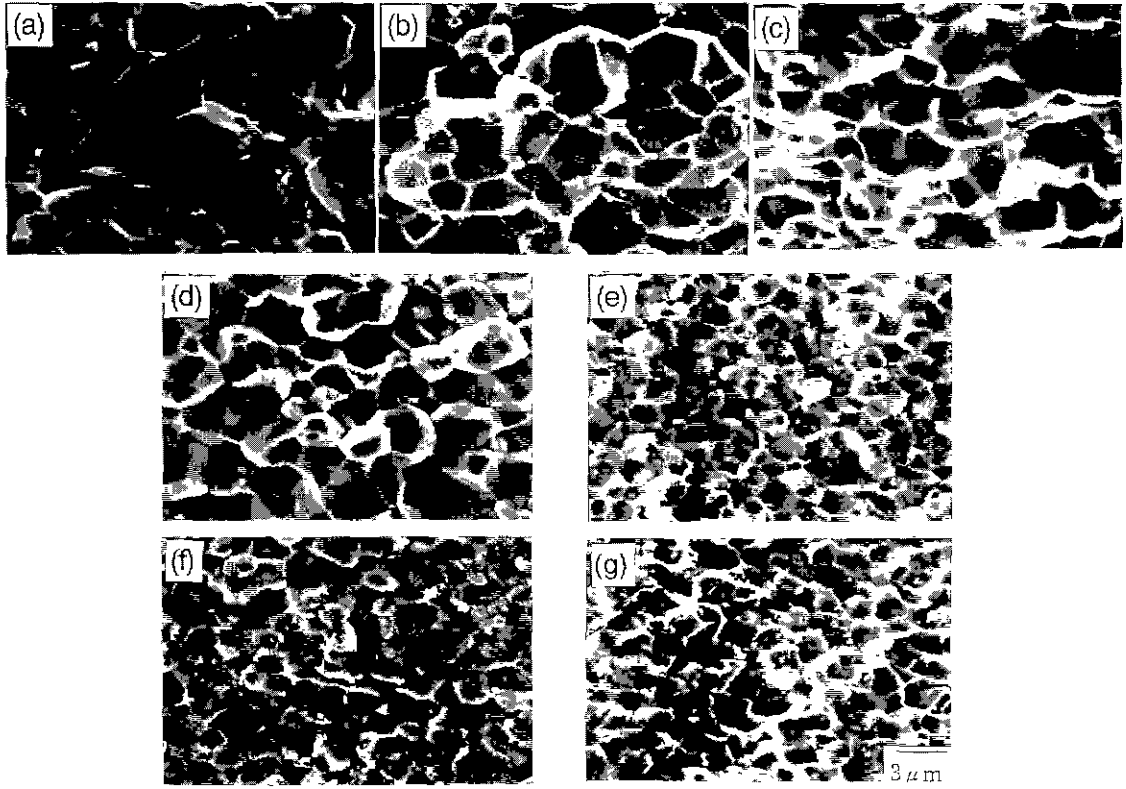


Fig. 3. SEM micrographs for samples sintered at various temperature. (a) A, 1100°C (b) B, 1100°C (c) C, 1000°C (d) D, 1000°C (e) E, 950°C (f) F, 900°C (g) G, 875°C

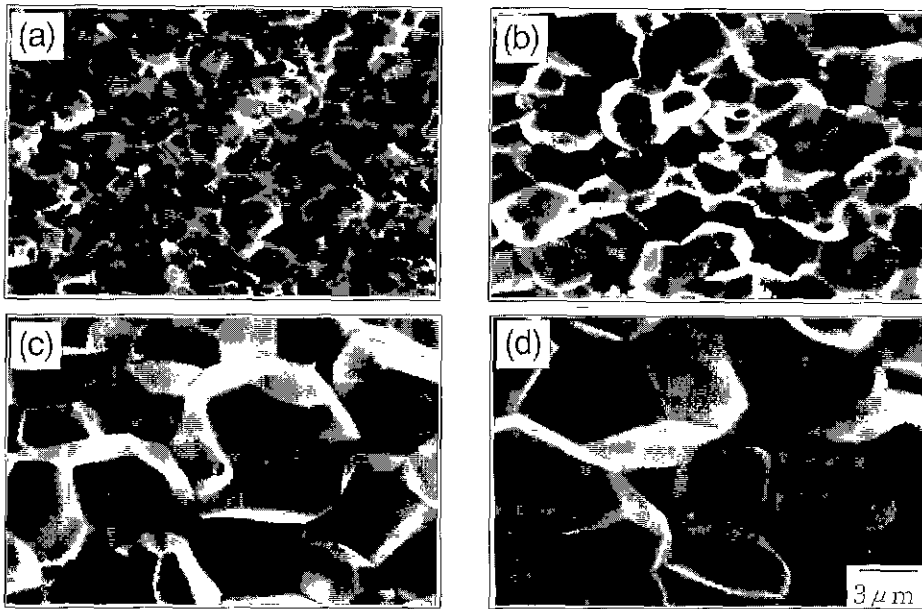


Fig. 4. SEM micrographs for samples D sintered at various temperature. (a) 950°C (b) 1000°C (c) 1050°C (d) 1100°C

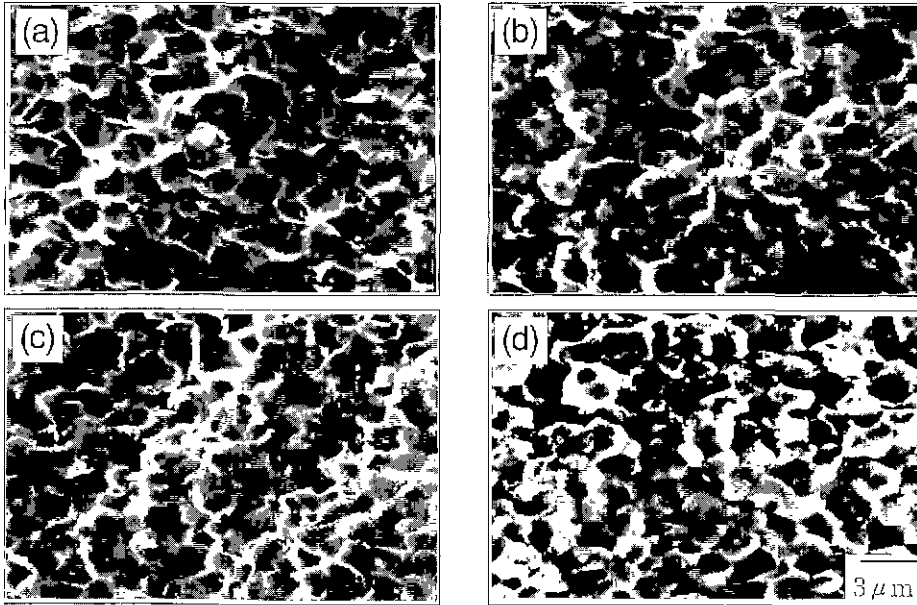


Fig. 5. SEM micrographs for samples G sintered at various temperature. (a) 875°C (b) 900°C (c) 925°C (d) 950°C

로 입자성장이 일어난 것을 알 수 있다. 그러나 1000°C에서 소결한 C, D는 첨가량이 증가함에 따라 평균입경이 0.2 μm 정도 감소하고 있으며, 950°C, 900°C 및 875°C에서 각각 소결한 E, F, G는 평균입경이 2 μm 이하로 감소하였다.

Fig. 4와 Fig. 5에는 시편 D와 G의 소결온도에 따른 미세구조변화를 나타낸 것이다. 시편 D는 소결온도가 증가함에 따라 입자성장이 일어나고 있음을 알 수 있으나, 시편 G는 소결온도가 증가하여도 입자크기의 변화가 거의 없었다.

조성 A, B 및 D에서 볼 때 첨가제는 동일 소성온도인 경우 입자성장을 촉진시키는 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 그러나 첨가량이 증가함에 따라 저용점을 갖는 액상의 증가로 인하여 소결온도가 계속하여 저하하고 또한 첨가량이 4 mol% 이상되면 첨가제가 입체에 segregation되는 것에 의하여 입자성장이 억제되며 소결온도를 증가시켜도 입자성장이 일어나지 않는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6의 (a), (b)는 첨가제가 없는 시편 A와 첨가제가 가장 많이 첨가된 시편 G의 연마면에 대하여 BSE로 관찰한 사진이고, (c)는 (b)에서의 밝게 보이는 부분을 확대하여 본 것이며, (d)는 (c)에 대하여 WDS로 성분분포를 조사한 것이다. 시편 A에서는 아무런 명암의 차이가 나타나지 않으므로 성분분포가 매우 균일하다는 것을 알 수 있고 미반응된 입자들도 존재하지 않았

다. 그러나 G에서는 입계주위의 밝게 보이는 부분이 상당량 존재한다. 이러한 부분은 (d)에서 알 수 있는 것처럼 다른 부분에 비하여 상대적으로 W의 함량이 높으며, Nb와 Ti의 함량이 적은 것으로 나타났다. 또한 이것의 결정상은 앞의 XRD분석에서 새로운 상의 출현이 없었으므로 W를 많이 포함하는 perovskite 상으로 생각된다.

3.3. 유전특성

Fig. 7의 (a), (b)는 각각의 온도에서 소결한 시편 A에서 G까지의 온도에 따른 유전율과 유전손실의 변화를 나타낸 것으로 측정온도범위는 -55°C에서 125°C 이었다. 시편 A는 큐리온도가 15°C이고 최대유전율은 16,400을 나타냈으며, B는 A에 비하여 유전율이 18,500으로 증가하였다. 유전율의 증가는 앞의 미세구조에서 나타난 것처럼 첨가제의 첨가로 인한 평균입경의 증가와 PbO의 휘발에 대한 보상이 이루어졌기 때문으로 생각된다. 그러나 시편 C에서 부터는 첨가량이 증가함에 따라 유전율이 감소하기 시작하며, C, D 및 E에서는 큐리온도가 두개인 이른바 dual peak maxima가 나타난다. 그리고 F와 G는 유전율의 감소만 약간씩 일어나며 곡선의 형태는 거의 유사하다. 시편 C에서부터 유전율이 감소하는 것은 소결온도저하 및 BSE관찰에서 나타났던 것처럼 텅스텐이 많이 포함된 새로운 상의 형성으로 인하여 평균입경이 줄어드는데 기인한 것으로

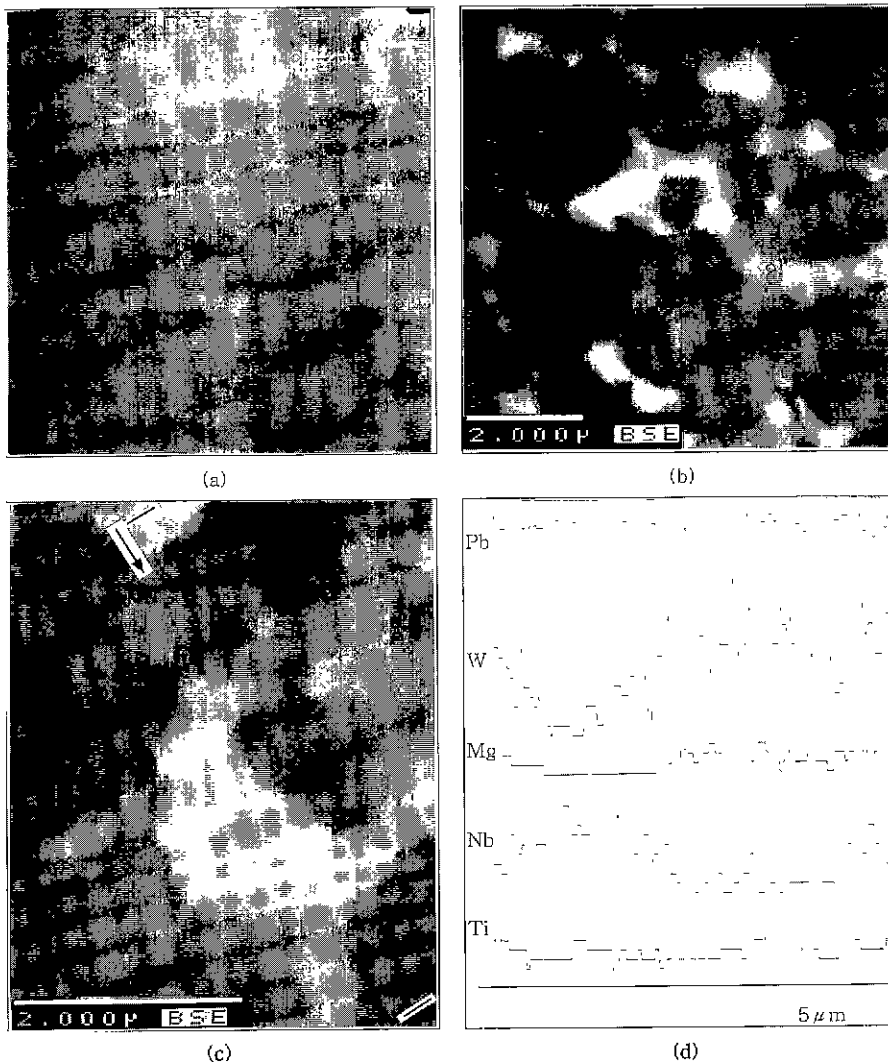


Fig. 6. BSE micrographs for sample A, G and the results of WDS analysis. (a) A sintered at 1100°C (b) G sintered at 1000°C (c) high magnification image of G (d) results of WDS analysis of (c)

보인다. 기존의 보고에 의하면 유전율의 온도의존성을 낮추는 것은 하나의 입자내에서 나타나는 core-shell 구조가 원인이며, 이러한 구조를 갖는 경우는 dual peak maxima가 나타난다고 한다.^{6,7)} 그러나 본 실험의 C, D 및 E 시편에 대한 BSE 관찰에서는 입자내의 명확차에 의한 core-shell 구조를 발견할 수 없었으며 화학조성의 불균일성도 찾을 수 없었으므로 dual peak maxima가 나타나는 원인에 대해서는 좀더 상세한 분석이 필요하다고 생각된다.

유전손실은 저온에서 크게 나타났으며, A에서 8.5%였고 B에서 최대 9.0%로 증가하였다가 이후 첨
요업학회지

가량이 증가함에 따라 감소하여 G에서는 4.5%를 나타냈다.

Fig. 8은 시편G의 소결온도에 따른 유전율 및 유전손실의 변화를 나타낸 것이다. 유전율과 유전손실은 큰 값의 차이는 아니지만 소결온도가 증가함에 따라 감소하며, 일정온도 이상에서 소결한 시편에서는 dual peak maxima가 나타난다. 이것은 동일 조성의 시편에 있어서 소결온도가 증가함에 따라 큐리온도가 다른 두개의 결정상의 형성이 보다 명확하게 이루어지는 것으로 생각된다.

Fig. 9는 유전율의 온도의존성을 알아본 것으로 기본

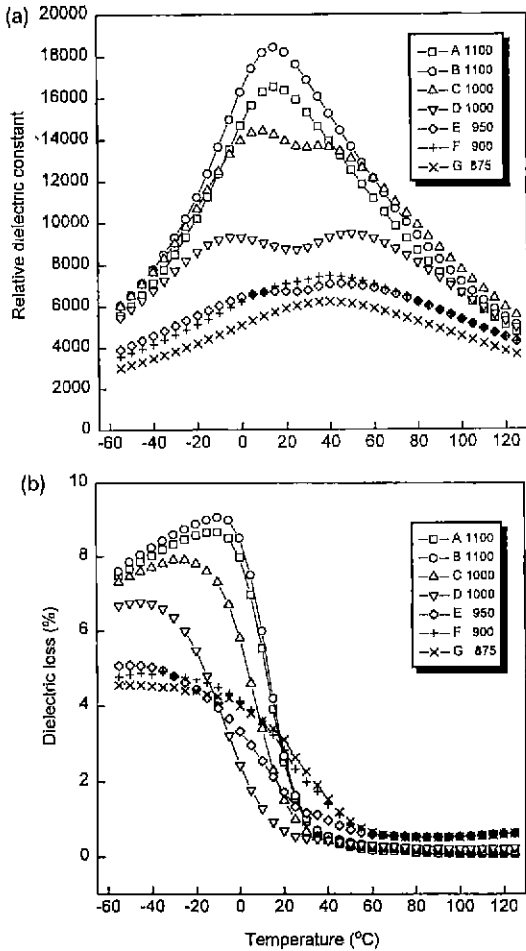


Fig. 7. Variation of the dielectric constant and dielectric loss with temperature of each sample (a) the change of dielectric constant (b) the change of dielectric loss

조성인 A와 첨가량이 가장 많았던 G에 비하여 첨가제량이 3 mol%이며 dual peak maxima가 뚜렷히 나타나는 D가 가장 양호한 값을 나타내었다. 이 값은 만족할 만한 것은 아니지만 유전율의 온도의존성을 낮추기 위해서는 dual peak maxima를 갖는 것이 효과적임을 말해 준다.

4. 결 론

40Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-30PbTiO₃-30Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃계 세라믹스에 91PbO-9WO₃를 과잉첨가하여 소결성, 미세구조 및 유전성의 변화에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

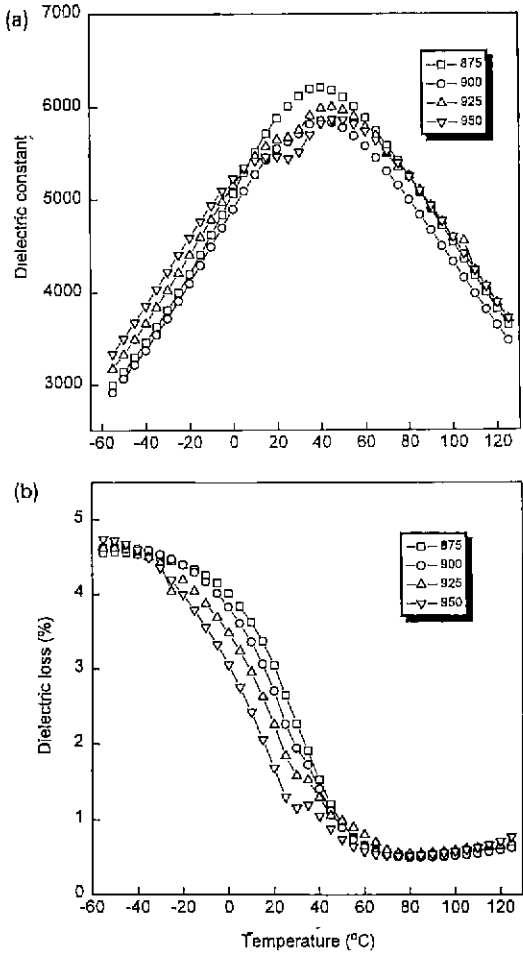


Fig. 8. Variation of the dielectric constant and dielectric loss with temperature in sample G (a) the change of dielectric constant (b) the change of dielectric loss

1. 91PbO-9WO₃는 저온에서 액상을 형성하므로써 소결온도를 낮추는데 효과적이었으며, 6 mol% 과잉첨가시 875°C에서 소결이 가능하였다.

2. 첨가제가 4 mol%이상 첨가된 시편에서는 입체에 텅스텐을 많이 포함하고 있는 결정상이 생성되었으며 첨가제의 고용한계는 3 mol%이내로 판단된다.

3. 유전율은 1 mol% 과잉첨가시 18,500으로 최대값을 나타냈고, 그 이상의 첨가시에는 첨가량이 증가함에 따라 감소하였으며, 유전손실은 유전율과 같은 경향을 나타내었다.

4. 첨가량이 2~4 mol%인 시편에서는 온도에 따른 유전율 변화곡선에서 double peak maxima가 나타났다.

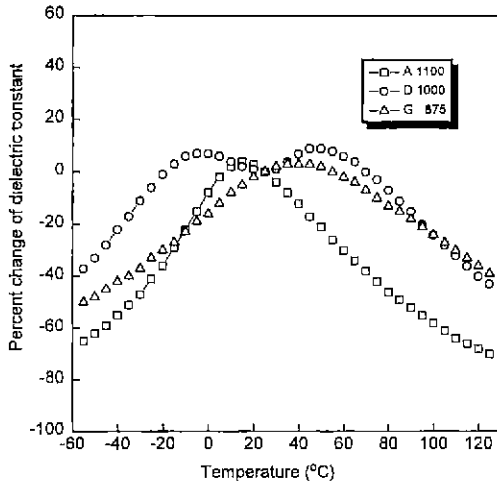


Fig. 9. Percent changes of the dielectric constant with temperature in sample A, D and G

REFERENCES

1. T.R. Shrout and A. Halliyal, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors," *J Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4), 704-711 (1987).
2. Hui-Chi and Wang and Walter A. Schulze, "The Role of Excess Magnesium Oxide or Lead Oxide in Determining the Microstructure and Properties of Lead Magnesium Niobate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(4), 825-832 (1990).
3. M. Lejeune, J.P. Boilot, "Low Firing Dielectrics Based on Lead Magnesium Niobate," *Mat. Res. Bull.*, **20**, 493-499 (1985).
4. J. Chen, A. Gorton, H.M. Chan and M.P. Harmer, "Effect of Powder Purity and Second Phases on the Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(12), C-303-305 (1986).
5. S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schulze and L.E. Cross, "Dielectric Properties of Lead-Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(5), 311-314 (1984).
6. A. Aruga, Y. Nakamura, T. Aoi, Y. Watanabe, S. Hirayama and S. Fujimoto, "Synthesis of $0.4\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.3\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ Ceramics by Metal Alkoxide Method, and Its Dielectric Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(11), 2939-2941 (1993).
7. F. Uchikoba and K. Sawamura, "Domain Structure in Excess- WO_3 Lead Complex Perovskite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(5), 1345-1351 (1994).
8. K. Tsuzuku and M. Fujimoto, "Temperature-Stable Lead-Relaxor-Based Ceramic Dielectrics with Chemical Inhomogeneity," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(6), 1451-1456 (1994).
9. F. Uchikoba and K. Sawamura, "JIS YB Lead Complex Perovskite Ferroelectric Material," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(9B) Part 1, 3124-3127 (1992).
10. F. Uchikoba, T. Ito and S. Nakajima, "X7R Lead-Complex Perovskite Dielectrics with Inhomogeneous Compositional Distribution," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**(11) Part 1, 2374-2379 (1995).
11. F. Uchikoba, H. Oka, K. Tachimoto, T. Ito and M. Kobayashi, "Excess-Magnesia Effect on $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Dielectrics and the Aging Phenomenon," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(11) Part 1, 6220-6226 (1994).
12. Luke L. Y. Chang, "Phase Relations in the System PbO-WO_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(7), 357-358 (1971).