

Dielectric properties of $40\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}30\text{PbTiO}_3\text{-}30\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics

Young-Bae Kil and Dae-Young Lim*

Supporting Institute for Small and Medium Enterprises, PaiChai University, Taejon 302-735, Korea

*Department of Advanced Materials, PaiChai University, Taejon 302-735, Korea

(Received August 6, 1999)

Abstract Ternary system of 40PMN-30PT-30PMW was prepared by using different reaction process. The PMN-PT was synthesized firstly, then it reacted to PbWO_4 as PbO and WO_3 sources. The dielectric constants were dependent on the density of sintered body and decreased with sintering temperature above 950°C . The highest dielectric constant was 24,000 in a sample sintered at 950°C with the dielectric loss of 3%. The temperature dependence of the dielectric constant were decreased with the increase of sintering temperature due to the appearance of double peak maxima. The lowest change in dielectric constant was $-37\sim 0\%$ from -55 to 125°C in a sample sintered at 1150°C with dielectric constant of 9,900 at room temperature.

$40\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}30\text{PbTiO}_3\text{-}30\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ 세라믹스의 유전특성

길영배, 임대영*

배재대학교 중소기업지원연구소, 대전, 302-735

*신소재공학부, 대전, 302-735

(1999년 8월 6일 접수)

요 약 40PMN-30PT-30PMW의 조성을 갖는 유전체를 제조함에 있어, 유전율의 감소를 줄이고 유전율의 온도의존성을 향상시키기 위하여, PMN-PT를 먼저 합성한 다음, PbO 와 WO_3 의 화합물인 PbWO_4 와 반응시켜 소결체를 얻는 방법을 사용하였다. 유전율은 소결체의 밀도에 크게 영향을 받고 있으며, 950°C 이상에서는 소결온도가 증가함에 따라 PbO 의 휘발에 의하여 밀도와 유전율이 감소하였다. 상온에서의 최대 유전율은 950°C 에서 소결한 경우 약 24,000을 나타냈으며, 이때의 유전손실은 3%이었다. 유전율의 온도에 따른 변화율은 소결온도가 증가함에 따라 1000°C 이상에서는 두 개의 상전이 온도를 나타내며 감소하였다. 온도에 따른 유전율의 변화율은 1150°C 에서 소결한 시편의 경우 $-55\sim 125^\circ\text{C}$ 범위에서 $-37\sim 0\%$ 로 가장 우수한 값을 나타냈으며, 유전율은 상온에서 9,900이었다.

1. 서 론

Pb계 복합 perovskite 유전체는 유전율이 높고, 유전율의 온도 의존성이 우수하며 또한 저온소결이 가능하다는 등의 장점을 가지고 있으므로 적층형 세라믹 유전체(MLCC)의 재료로 사용하기 위하여 많은 연구가 이루어지고 있다[1-2]. 이 중에서 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ (이하 PMN-PT-PMW로 표기)계는 고유전율 특성을 나타내는 PMN과, PMN의 유전율을 향상시키고 Tc를 고온으로 이동시키는 PT, 그리고 저온소결이 가능하도록 하는데 효과적인 PMW의 3성분계로 이루어진 것이다[3-5].

그러나 산화물 혼합법을 이용하여 PMN을 합성하는 경우에는 낮은 유전율을 갖는 pyrochlore상이 생성되는 문제

가 있다. 그러므로 이 상의 생성을 억제하기 위하여, 과잉의 MgO와 PbO를 첨가하는 방법, 하소를 반복하는 방법, 고순도 분말을 사용하는 방법 및 precursor를 사용하는 방법 등이 알려져 있다[6-11].

산화물 혼합법의 반응과정을 보면, 연구자에 따라 약간의 차이는 있지만, 먼저 낮은 온도에서 pyrochlore상이 생성된다. 그리고 온도가 증가하면 pyrochlore상이 분해되고, PbO 및 MgO와 반응하여 perovskite상이 된다. 이러한 반응과정에 있어 과잉의 PbO는 휘발에 의한 pyrochlore상의 생성을 억제하고 비교적 낮은 온도에서 액상을 형성하여 MgO와 pyrochlore상의 반응을 촉진한다. 과잉의 MgO는 pyrochlore상과 반응하여 perovskite상을 형성하는 동시에, 입자성장을 촉진하여 유전율을 향상시키는 역할을 한다.

Swartz와 ShROUT가 제안한 precursor를 사용하는 방법은 중간생성물인 pyrochlore상의 생성을 피하는 방법이다. 이것은 반응성이 좋지 않은 B-site 원소를 미리 합성하여 columbite를 만든 다음, PbO와 반응시켜 PMN을 합성하는 것이다[6].

한편 화학조성에 WO₃가 사용되는 경우, 이것은 소결중 PbO와 반응하여 액상을 형성하므로써 소결온도를 저하시키는 역할을 하는 동시에 조성의 불균일을 일으키고, 이것이 유전율의 온도에 따른 변화율을 향상시킨다.

Uchikoba와 Sawamura는 43PMN-27PT-30PMW 조성에 WO₃를 과잉첨가하고 고온에서 소결한 결과 유전율이 5,000~7,400이고, 온도에 따른 유전율의 변화가 -25~85°C 범위에서 10% 미만인 유전체를 얻을 수 있었다고 보고하였다. 미세구조의 분석결과 입자의 중앙부와 그 주위의 화학성분 분포 및 결정구조가 다른 이른바 core-shell 구조가 나타나는 것을 관찰하였으며, 이것으로 인하여 유전율의 온도의존성이 향상되었다고 하였다. 이러한 미세구조는 소결시 W가 입계부근으로 확산하여 중앙부는 Ti와 Nb가 많은 perovskite상이 생성되며, 주위는 W가 많은 perovskite상이 생성되기 때문에 나타나는 것으로 보았다[12-14].

한편 Tsuzuku와 Fujimoto는 40PMN-30PT-30PMW 조성에 PbO와 MgO를 각각 4, 7 mol% 과잉 첨가하고, 산화물혼합법으로 제조한 시편의 유전율은 상온에서 4,000 이상이고, 유전율의 온도변화는 -55~125°C 범위에서 +4~-27%이었다고 보고하였다. 이들도 미세구조관찰에서 core-shell 구조가 나타나는 것을 확인하였다[15].

지금까지의 연구결과로 볼 때 유전율의 온도의존성을 향상시키기 위해서는 유전율의 감소와 함께 미세구조에서의 core-shell 구조 등 화학성분분포의 불균일성이 나타나는 것이 필연적임을 알 수 있다.

그러나 본 연구에서는 유전율의 감소를 가능한 한 억제하고, 화학성분분포의 불균일성을 의도적으로 나타내기 위하여, 반응과정을 변화시키는 방법으로 유전체를 제작하고자 하였다. 따라서 산화물혼합법을 이용하면서 pyrochlore상의 생성을 억제하여 고유전율을 갖는 유전체를 얻고자 MgO 및 PbO를 과잉 첨가하여 PMN-PT를 합성하였다. 다음으로 PMN-PT 입자의 표면에 균일하게 액상을 생성시키고자, 전체조성에 맞게 나머지의 PbO와 WO₃를 이들의 화합물인 PbWO₄를 사용하여 소결하는 방법을 사용하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용한 분말은 PbO(Junsei Chem. Co., GR급), MgCO₃(Shinyo Pure Chem. Co, GR급), Nb₂O₅(Treibacher Co., EP급), TiO₂(Junsei Chem. Co., GR급) 및

PbWO₄(Junsei Chem. Co., GR급)이다. 먼저 나중엔 첨가할 PbWO₄만을 제외하고, 각각의 분말을 전체조성에 맞게 칭량하였다. 이때 Wang과 Schulze의 보고를 근거로 하여, pyrochlore상의 생성을 억제하고, PbO의 휘발을 보상하기 위하여 MgO와 PbO를 각각 2, 1 mol%씩 과잉 첨가하였다[8]. 에탄올을 용매로 하여 ball mill로 24시간 혼합하였으며, 혼합된 분말을 750°C에서 2시간 하소하였다. 하소한 분말에 전체조성에서 부족한 PbO와 WO₃ 대신에 PbWO₄를 첨가한 다음 처음과 동일한 조건으로 혼합, 하소하였다. 재분쇄시에는 증류수를 용매로 사용하였으며, 결합제로 PVA 5% 용액을 분말의 0.5 wt%가 되도록 첨가하였고, 건조 후에 50 mesh체를 통과시켜 과립으로 만들었다. 성형은 프레스를 사용하여 1 ton/cm²의 압력으로 지름 12 mm, 두께 1.2 mm가 되도록 하였다. 소결은 분위기 분말로 PbZrO₃를 사용하였으며, 도가니 내에 시편을 위치시키고 뚜껑을 덮은 후 50°C 간격으로 850~1150°C에서 각각 1시간 유지하고 로냉하였다. 하소 및 소결시의 승온 속도는 5°C/분으로 하였다.

소결온도에 따른 결정상의 변화를 알아보기 위하여 XRD(Rigaku사) 분석을 하였다. 미세구조는 SEM(R. J. Lee사, PSM95)을 사용하여 파단면을 관찰하였으며, 밀도는 아르키메데스의 원리를 이용하여 측정하였다. 유전율은 LCR meter를 사용하여 1 kHz하에서, 온도를 125~-55°C까지 변화시키며 측정하였고, 25°C를 기준으로 하여 유전율의 온도에 따른 변화율을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결성

PbWO₄를 첨가하여 하소한 후 과립으로 제조한 분말의 TG/DTA 측정 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 290°C 부근에 나타나는 감량은 결합제의 산화에 의한 것이다. PbO의 휘발에 의한 감량은 820°C에서 일어나기 시작하여 970°C 이상에서

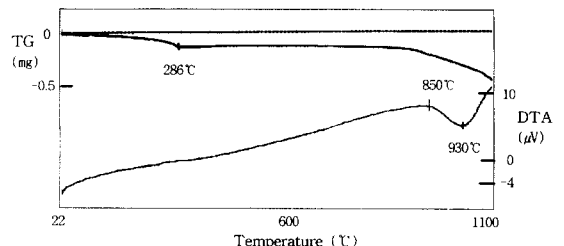


Fig. 1. TG/DTA results of powders calcined at 750°C and granulated.

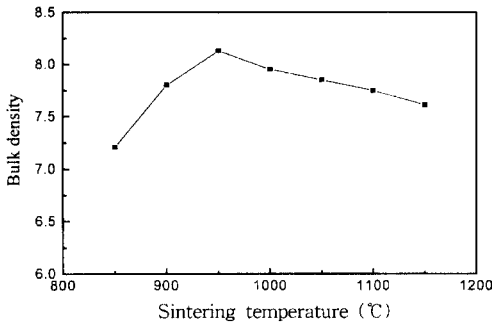


Fig. 2. Bulk density of samples sintered at various temperature.

는 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. DTA곡선에서 보면 흡열 반응은 850°C 부근에서 시작하여 930°C 정도에서 가장 활발하게 일어나는 것을 알 수 있다. 상평형도에서 보면 순수한 PbO는 880°C, PbWO₄는 1123°C 부근에서 액상이 된다[16]. 그러나 실험의 조성에서처럼 PbO와 PbWO₄가 공존하는 경우 액상은 보다 낮은 온도에서 생성될 것으로 예측할 수 있다. 뒤의 결정상 분석에서도 알 수 있는 것처럼 소결 후 생성된 결정은 perovskite상과 Pb₂WO₅가 대부분이다. 그러므로 850°C부터 일어나는 흡열반응은 PbO와 PbWO₄에 의한 액상 생성에 의해 시작된 것이며, 이 액상은 소결 후 Pb₂WO₅ 결정으로 존재하는 것으로 판단된다.

Fig. 2에는 소결온도에 따른 밀도 변화를 나타냈다. 850°C부터 소결온도를 증가시키에 따라 밀도가 증가하여 950°C에서 최대 밀도를 나타냈으며, 이후에는 약간씩 감소하였다. 뒤의 미세구조에서 관찰에서 알 수 있는 것처럼 900°C 이하의 온도에서는 입자성장이 거의 일어나지 않았다. 1000°C 이상에서 밀도가 감소하는 가장 큰 요인은 TG 곡선에서 알 수 있는 것처럼 970°C 이상에서는 PbO의 휘발이 급격하게 증가하기 때문으로 판단된다.

3.2. 결정상 분석

Fig. 3에 850, 950, 1050 및 1150°C에서 소결한 시편의

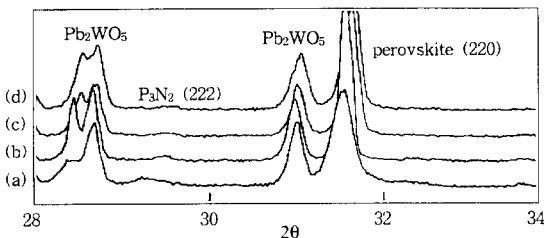


Fig. 3. Results of XRD analysis of the samples sintered at various temperature (a) 850 (b) 950 (c) 1050 (d) 1150°C.

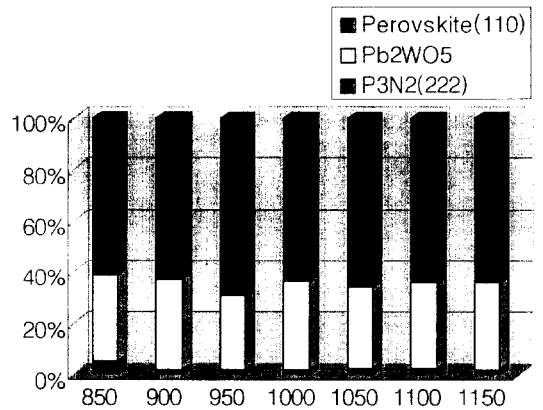


Fig. 4. Relative ratio of each phase calculated by its main peak intensity with various sintering temperatures.

XRD 측정 결과를 나타내었다. 생성된 결정상은 perovskite, Pb₂WO₅ 및 Pb₃Nb₂O₁₃(이하 P₃N₂로 표기)이었으며, 소결 온도에 따른 결정상의 변화는 거의 나타나지 않았다. Fig. 4는 식(1)과 같이 각 상의 peak intensity를, 이들 세 결정상의 peak intensity 합으로 나누어 각 상의 비율을 구한 것이다.

$$\text{perovskite} = I_{\text{perovskite}} / (I_{\text{perovskite}} + I_{\text{Pb}_2\text{WO}_5} + I_{\text{pyrochlore}}) \quad (1)$$

결정상의 비율을 보면, 모든 시편에서 perovskite상의 비율은 0.6 이상이었으며, 나머지는 주로 Pb₂WO₅가 차지하고 있다. Pyrochlore상인 P₃N₂는 850°C에서 소결한 시편에서는 0.05 정도를 차지하고 있으나, 소결온도가 900°C 이상으로 증가함에 따라 분해되어 0.02 미만으로 감소하였다. 일반적으로 산화물혼합법을 사용하여 PMN-PT를 제조하는 경우는 다량의 pyrochlore상이 생성된다. 그러나 본 실험에서는 PMN-PT의 합성시 MgO와 PbO가 과잉으로 첨가되어 있었으므로 pyrochlore상의 생성이 억제된 것으로 판단된다.

Pb₂WO₅는 전체 조성을 맞추기 위하여 PMN-PT 합성 시 첨가하였던 PbO가 PbWO₄와 반응하여 생성된 것임을 알 수 있다.

Uchikoba 등은 산화물혼합법을 사용하여, 0.29Pb(Mg_{1/2}-W_{1/2})O₃-0.3PbTiO₃-0.41Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃에 1 wt%의 WO₃를 과잉첨가하고 1150°C에서 소결한 결과, perovskite상 이외에 Pb₂WO₅와 NiO가 생성되며 불균일한 화학조성이 나타난다고 하였다. 그들에 의하면 이러한 결정상의 생성은 1000°C 이상의 온도가 되면 perovskite상이 불안정하게 되므로, 이때 MgO, NiO 및 Pb₂WO₅는 입계 또는 입자의 중앙으로 segregation이 일어나고, 냉각중 입자의 중앙에 있는 것은 perovskite로, 입계에 있던 것은 nonperovskite로 된다고 하였다[17]. 본 실험에서는 산화물혼합법

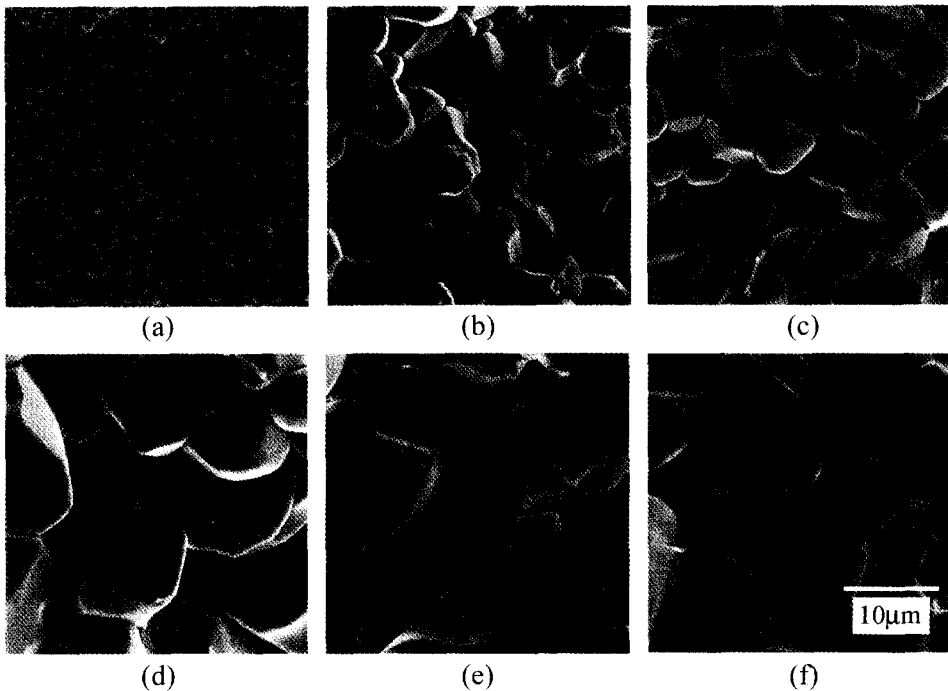


Fig. 5. Microstructure of samples sintered at various temperature (a) 900, (b) 950, (c) 1000, (d) 1050, (e) 1100, (f) 1150.

과 제조공정의 차이는 있지만, 고온에서 액상이 생성되고 이것이 냉각되며 나타난 상이 Pb_2WO_6 라는 공통점이 있다. 또한 뒤의 온도에 따른 유전율 곡선에서 보면, 1000°C 이상에서 소결한 시편에서 double peak maxima가 나타난다. XRD 분석에서 새로운 상의 생성이 나타나지 않았는데도 불구하고 double peak maxima가 나타난다는 것은, 냉각중에 PMN-PT외에 다른 perovskite상이 생성되었다는 것을 의미한다.

3.3. 미세구조 관찰

소결온도에 따른 미세구조의 변화를 살펴보고자, SEM으로 파단면을 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 파괴양상은 모든 시편에서 입자간 파괴를 나타내고 있다. 소결온도가 900°C까지도 입자성장이 미약한 상태이며, 850°C에서 소결한 경우는 입자간의 접촉이 일어나는 정도였으므로 사진에는 생략하였다. 소결온도가 950°C에서 1100°C까지의 범위에서는 직선적으로 입자성장이 일어나고 있고, 평균입경은 약 3µm에서 9µm 정도까지 증가하였다. 그러나 1100°C 이상에서는 거의 변화가 없었다. 950°C에서 소결한 시편에서는 입자사이와 입자표면에 박혀져있는 미반응 MgO가 관찰된다. 그러나 소결온도를 더 높이면 입자성장에 따른 입계의 이동에 의해 입자사이에 있던 MgO는 입자 내부에

inclusion으로 존재하게 된다[17].

3.4. 유전특성

온도에 따른 유전율과 유전손실의 변화를 Fig. 6의 (a)와 (b)에 나타냈다. 유전율은 950°C에서 소결한 시편에서 최대를 나타내며, 소결온도가 더 증가하면 감소하였다. 이것은 앞의 밀도측정 결과와 일치하는 경향을 나타내고 있다. 즉 밀도가 증가하면 유전율이 증가하고, PbO의 휘발이 증가하여 밀도가 감소하면 유전율이 감소한다. 일반적으로 평균입경이 증가함에 따라 유전율이 증가하는 경향을 나타내지만, 이것은 PbO의 휘발이 일어나지 않는 조건인 경우이며, 본 실험에서처럼 소결온도가 증가하여 PbO의 휘발이 일어나는 경우는 밀도에 의한 영향을 더 받는 것으로 생각된다. 유전손실은 유전율과 반대의 경향을 나타내고 있다.

소결온도가 950°C 이상이 되면 큐리온도가 두 개인 이른바 double peak maxima가 나타난다. 그러나 앞의 XRD 분석에서는 소결온도가 증가하여도 새로운 상의 생성은 없었다. 그러므로 이것은 처음 생성된 perovskite상과 화학조성이 다른, 즉 B-site를 차지하고 있는 원소가 다른 perovskite 구조를 갖는 상에 의한 것으로 판단된다.

Fig. 7에는 온도에 따른 유전율의 변화율을 25°C를 기준으로 하여 나타낸 것이다. 소결온도가 증가함에 따라 유

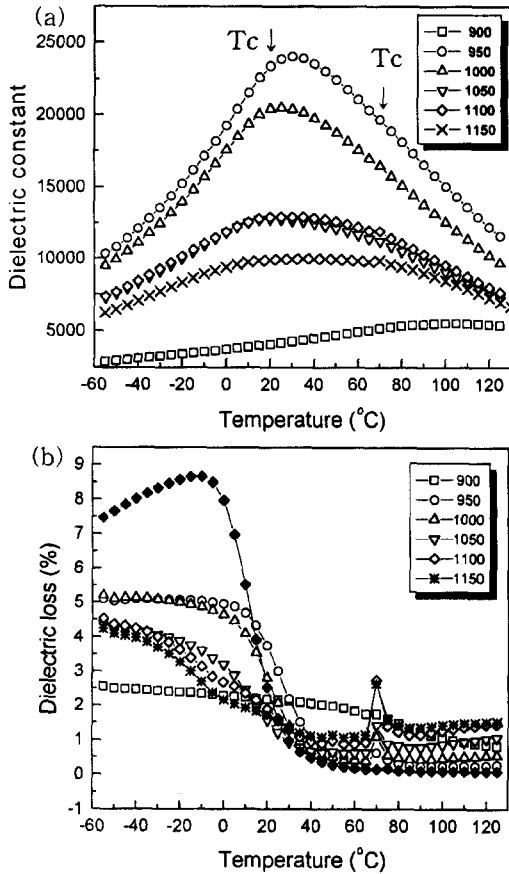


Fig. 6. Dielectric constants and dielectric losses vs temperature of samples (a) change of dielectric constant (b) change of dielectric loss.

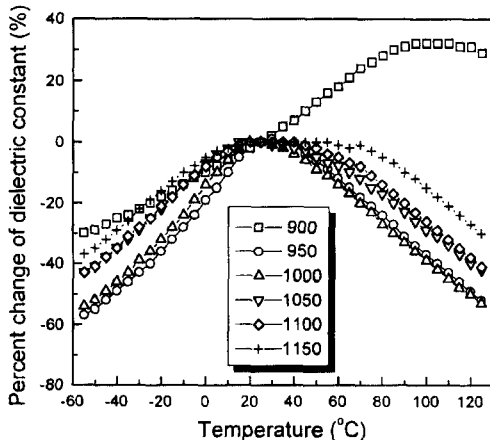


Fig. 7. Percent changes of dielectric constant of samples sintered at various temperature.

전율이 감소하는 동시에 double peak maxima가 나타나므로 유전율의 온도변화율이 감소하고 있다. 1150°C에서 소결한 경우 온도변화율은 -55~125°C 범위에서 -37~0%로 가장 우수한 값을 나타냈으며, 이때의 유전율은 상온에서 9,900을 나타냈다. 이 결과는 기존의 보고에 비하여 온도에 따른 변화율은 약간 뒤떨어지지만, 유전율은 높다 [13-14]. 이것은 PMN-PT를 합성할 때 MgO와 PbO를 과잉으로 첨가하여 pyrochlore상의 생성을 억제하였기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

40Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-30PbTiO₃-30Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃ 세라믹스를 과잉의 PbO와 MgO가 첨가된 PMN-PT를 먼저 합성한 다음, PbWO₄와 반응시키는 새로운 방법으로 제조하여 유전성 등을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 밀도측정결과 950°C에서 최대값을 나타냈으며, 소결온도가 높아짐에 따라 PbO의 휘발로 인하여 감소하는 경향을 나타냈다.
- 2) 생성된 결정상은 perovskite, Pb₂WO₅ 및 Pb₃Nb₂O₁₃ (P₃N₂)이었다. PMN-PT 합성시 MgO와 PbO를 과잉으로 첨가하여 pyrochlore의 생성을 억제할 수 있었다.
- 3) 평균입자크기는 소결온도에 비례하여 증가였으며, 950°C에서 소결한 경우 약 3 μm이었다. 소결 온도가 낮은 경우 미세구조에서 미반응 MgO가 관찰되며, 그 밖의 상은 관찰되지 않았다.
- 4) 유전율은 소결온도가 높아짐에 따라 감소하였으며, 950°C에서 소결한 경우 유전율 24,000, 유전손실 3%로 최대값을 나타냈다.
- 5) 유전율의 온도변화율은 소결온도가 높아짐에 따라 감소하였다. 1150°C에서 소결한 경우 유전율의 온도변화율은 -55~125°C 범위에서 -37~0%로 가장 우수한 값을 나타냈으며, 유전율은 상온에서 9,900을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 박사후 연구과정의 연구비 지원에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

[1] T.R. Shrout and A. Halliyal, J. Am. Ceram. Soc. Bull.

- 66(4) (1987) 704.
- [2] S. Fujiwara, K. Furukawa, N. Kikuchi, O. Iizawa and H. Tanaka, U.S. Patent 4 265 668 (1981).
- [3] F. Uchikoba, H. Oka, K. Tachimoto, T. Ito and M. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phys. 33[11], Part 1 (1994) 6220.
- [4] O. Bouquin M. Lejeune and J. P. Boilot, J. Am. Ceram. Soc. 74[5] (1991) 1152.
- [5] J.P. Guha, D.J. Hong and H.U. Anderson, J. Am. Ceram. Soc. 71[3] (1988) C-152.
- [6] S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schulze and L.E. Cross, J. Am. Ceram. Soc. 67[5] (1984) 311.
- [7] E. Goo and G. Tomas, J. Am. Ceram. Soc. 69[8] (1986) C-188.
- [8] Hui-Chi Wang and Walter A. Schulze, J. Am. Ceram. Soc. 73[4] (1990) 825.
- [9] M. Lejeune, J.P. Boilot, Mat. Res. Bull. 20 (1985) 493.
- [10] J. Chen, A. Gorton, H.M. Chan and M.P. Harmer, J. Am. Ceram. Soc. 69[12] (1986) C-303.
- [11] F. Chaput and J.P. Boilot, J. Am. Ceram. Soc. 72[8] (1989) 1355.
- [12] F. Uchikoba and K. Sawamura, Jpn. J. Appl. Phys. 31[9B] Part 1 (1992) 3124.
- [13] F. Uchikoba and K. Sawamura, Jpn. J. Appl. Phys. 32, Part 1, No. 9B (1993) 4258.
- [14] F. Uchikoba and K. Sawamura, J. Am. Ceram. Soc. 77[5] (1994) 1345.
- [15] K. Tsuzuku and M. Fujimoto, J. Am. Ceram. Soc. 77 (6) (1994) 1451.
- [16] Luke L. Y. Chang, J. Am. Ceram. Soc. 54[7] (1971) 357.
- [17] F. Uchikoba, T. Ito and S. Nakajima, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34, Part 1, No. 11 (1995) 2374.