

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-BaTiO₃-CaZrO₃세라믹의 유전특성에 관한 연구

10-10-11

A Study on the Dielectric Properties of the Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-BaTiO₃-CaZrO₃ Ceramics

김수하*, 이한성**, 배선기

(Soo-Ha Kim, Han-Sung Lee, Seon-Gi Bae)

Abstract

In this paper, the dielectric properties of (0.8-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.2BaTiO₃-xCaZrO₃ (x=0.1, 0.15, 0.2, 0.25) ceramics were investigated. Specimens were prepared by the conventional mixed oxide method, and sintering temperature and time were 1000~1150°C, 2hr, respectively. The structural and dielectric properties with variation of sintering temperature and composition were investigated.

All the specimens sintered at 1150°C showed perovskite structure without pyrochlore phase. Dielectric constant was increased with increasing sintering temperature, 0.7PMN-0.2BT-0.1CZ specimen sintered at 1150°C for 2hr showed the highest value of 1043. With increasing the contents of CZ and frequency, dielectric constant was decreased, and which was decreased with increasing temperature from 30°C to 150°C.

Key words(중요용어): Dielectric constant(유전상수), Complex perovskite(복합페로브스카이트), Dielectric properties(유전특성), Relaxation time(완화시간), Saturated polarization(포화분극)

1. 서 론

최근 국내외를 막론하고 첨단 산업의 발전을 위해서는 기존의 소재가 가지고 있는 성능이나 인식보다 더 우수한 특성을 지닌 신소재의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다. 특히 전기·전자 부품 소재의 다변화에 따라 정류회로, 고전압 직류회로, 이동통신용 고주파 회로 등에서 인가전압과 온도 및 고주파 대역에서의 전기적 특성이 안정된 세라믹 커패시터에 대한 수요가 급증하고 있으며, 최근 전자 장치는 고밀도 표면 실장 기술의 도입에 따라 소형, 경량화되는 추세이다. 따라서 전기·전자 부품 소자는 소형화·대용량화·고주파화·고전압화·고성능화 및 고신뢰성이 동시에 요구되고 있다. 아울러 전자자기에서는 다기능화가 진행되고 있으며, 전기·

전자 부품 소자들은 이러한 다양한 기능을 충족시키기 위한 전기적 특성이나 물리적 특성 해석도 요구되고 있다.

세라믹 커패시터에 대한 연구는 1920년초에 시작되어 1945년에 높은 유전율을 가지는 BaTiO₃가 개발되었으나 강유전성에 기인하여 직류 바이어스 인가시 정전용량이 현저히 감소하고 유전 손실이 증가하여 커패시터로의 응용에 많은 문제점이 따랐다.¹⁾ Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 세라믹은 1960년대초 G.Smolenskii 등²⁾에 의해 처음으로 합성된 후, 높은 유전 상수와 낮은 소결 온도 등의 장점으로 인해 많은 연구가 이루어져 왔으며 M.Lejeune 등³⁾은 저온에서 소결이 가능하고 높은 유전 상수를 갖는 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ 세라믹에 대해 연구하는 등 제작 조건, 불순물 첨가 및 조성의 변화등을 통해 낮은 소결 온도와 고유전율을 갖는 세라믹 물질에 대한 연구가 진행되고 있다.⁴⁾ 그러나 PMN-PT 조성 세라믹에서 PMN 몰비가 큰 영역에서는 일반 소성법으로 제작할 경우 유전특성을 저하시키는 pyrochlore

* : 시립인천대학교 전기공학과

** : 시립인천전문대학 전기과

접수일자 : 1997년 9월 20일

심사완료 : 1997년 11월 30일

상이 나타나기 때문에 그 제조에 어려움이 있다. 따라서 최근에는 PMN제작시 MgO와 Nb₂O₅를 미리 반응시켜 MgNb₂O₆를 형성시킨 후 3PbO+MgNb₂O₆→3Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃와 같은 고상 반응에 의하여 PMN이 직접 형성되도록하는 Columbite approach라는 개선된 제조 방법이 보고되고 있다.⁵⁾ 따라서 본 연구에서는 유전 특성이 우수한 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 세라믹에 유전 및 온도와 주파수 변화에 대한 안정성을 향상시키기 위하여 BaTiO₃와 CaZrO₃를 곁용시킨 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-BaTiO₃-CaZrO₃ 시편을 일반 소성 방법으로 제작하였으며 각 시편의 소결 온도 및 조성비 변화에 따른 유전 특성, 주파수 특성, 온도의존성 등을 조사하여 세라믹 커패시터의 가능성에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제작

그림 1은 PMN-BT-CZ 시편의 제조 과정을 나타낸 것이다. Pb와 Nb를 포함하는 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 세라믹스는 일반 산화물 혼합법으로 제작할 경우 MgO의 낮은 활성도(reactivity)로 인하여 저온에서 PbO와 Nb₂O₅가 먼저 반응하여 pyrochlore상을 형성하므로 시편제작에 어려움이 있다. 이는 반응 초기 단계에서 pyrochlore상이 형성되고 이 pyrochlore상이 perovskite상으로의 변환이 매우 느리기 때문에 높은 온도에서 하소를 할 필요가 있다.⁶⁾ 따라서 본 연구에서는 1몰의 MgO+Nb₂O₅를 평량한 후 아세톤을 분산매로 하여 유발로 5시간 혼합 분쇄하였으며 100℃에서 10시간 동안 건조하였다. 건조된 시료를 알루미늄 도가니에 넣어 950℃에서 2시간 1차 하소한 후, PbO, BaCO₃, TiO₂, CaCO₃, ZrO₂의 시료를 시편의 조성식 (0.8-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.2BaTiO₃-xCaZrO₃ (x=0.1, 0.15, 0.2, 0.25)에 따라 평량한 후 아세톤을 분산매로 하여 볼밀로 24시간 다시 혼합 분쇄하였다. 분쇄된 시료를 100℃에서 10시간 건조한 후 850℃에서 2시간 하소하였으며 200mesh로 sieving 하였다. 2 wt%의 PVA용액을 첨가하여 Ø 12mm인 원통형 금형에 1.5 g을 넣고 1 ton/cm²의 압력으로 성형한 후 3중 도가니 구조를 사용하여 1000~1150℃로 소결온도를 달리하여 2시간 동안 소결하였다. 이 때 전기로의 온도 상승률은 300 °C/hr로 하였다.

소결된 시편을 0.8 mm의 두께로 연마하여 초음파 세척을 한 후 시편의 양면에 실크 스크린 법으로 실

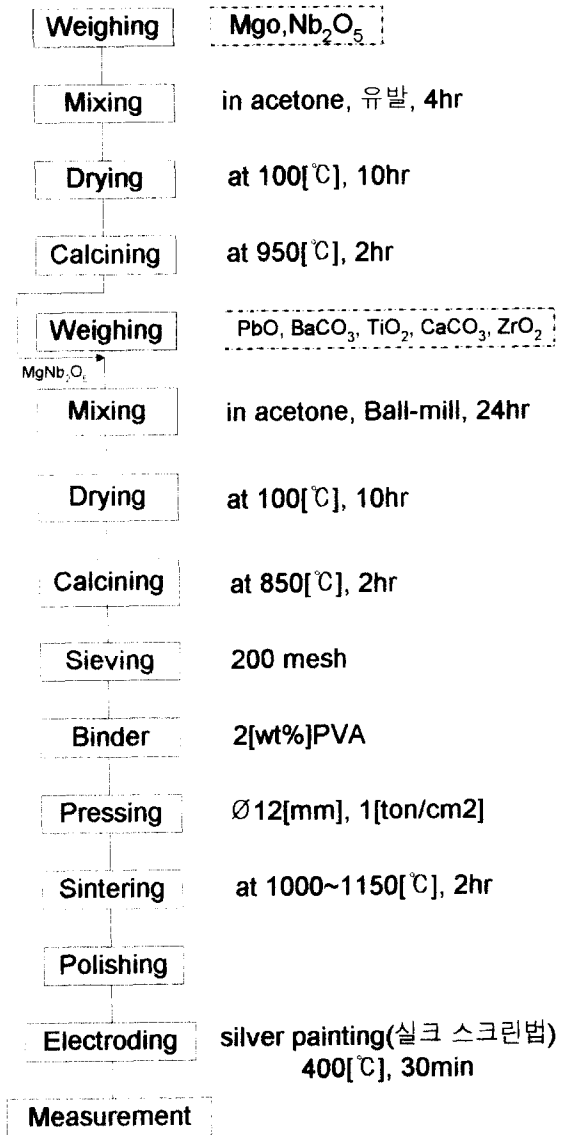


그림 1. 시편의 제조 공정

Fig. 1. Processing diagram of the specimen.

버 페이스트를 균일하게 도포하여 400℃에서 30분간 열처리하여 전극을 부착한 후 전기적특성을 측정하였다.

2.2 전기적 특성 측정

조성 및 소결온도에 따른 소결성 및 2차상의 존재를 관찰하기 위해 회절각 2θ를 20° ~60° 사이에서 X-선 회절분석을 하였다. X-선 주사시 인가한 전압 및 전류는 40 kV, 20 mA이며, 스텝폭은 0.01 deg로

하였다. 시편의 소결 온도에 따른 상온에서의 유전 상수 및 유전 손실은 LCR-meter (ANDO, AG-4311B)를 사용하여 1 kHz에서의 커패시턴스 C 와 전도 전류에 의한 손실을 나타내는 유전 손실 D 를 측정하여 식 (1)에 의해 유전 상수를 계산하였다.

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 S} \quad (1)$$

- 여기서 C : 정전 용량 [F]
- S : 전극의 면적 [m²]
- d : 시편의 두께 [m]
- ϵ_0 : 진공중의 유전율 [F/m]

또한 온도 변화에 따른 정전 용량과 유전 손실의 측정은 그림 2와 같은 유전 특성 측정 장치를 이용하였다. 상전이 온도는 30℃에서 150℃까지 서서히 온도를 변화시키면서 측정된 유전 상수의 변화로부터 관찰하였으며 주파수 변화에 대한 정전 용량의 안정성을 조사하기 위하여 주파수를 100 Hz~100 kHz로 변화시켜 정전 용량을 측정 후 식(1)에 의하여 주파수 변화에 따른 유전 상수를 계산하였다.

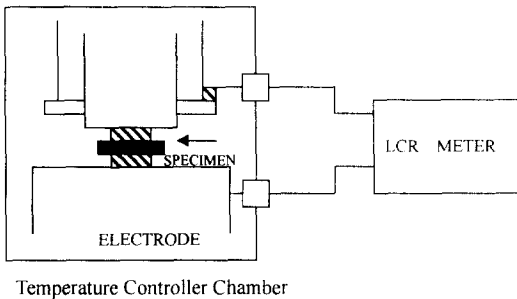


그림 2. 유전 특성 측정 장치
Fig. 2. Experimental apparatus for measuring dielectric properties

3.결과 및 고찰

그림 3은 0.7PMN-0.2BT-0.1CZ 시편의 소결 온도에 따른 X-선 회절 모양을 나타낸 것이다. 시편의 소결온도가 1100℃이하에서는 낮은 소결온도에 기인하여 소량의 pyrochlore상과 미반응의 PbO가 검출되었으나 1150℃에서는 이러한 2차상이 존재하지않는 완전한 perovskite 구조가 형성되었음을 X-선회절분석 결과로부터 관찰할 수 있었다.

그림 4와 5는 소결온도와 조성변화에 따른 PMN-

BT-CZ시편의 유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다.

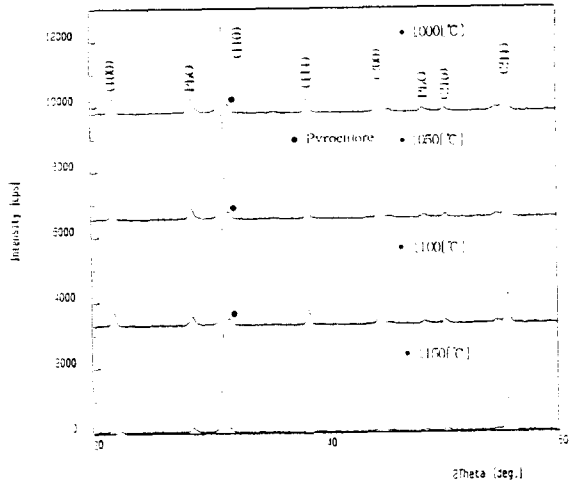


그림 3. 소결온도에 따른 0.7PMN-0.2BT-0.1CZ 시편의 X-선 회절모양
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of 0.7PMN-0.2BT-0.1CZ specimens with sintering temperature.

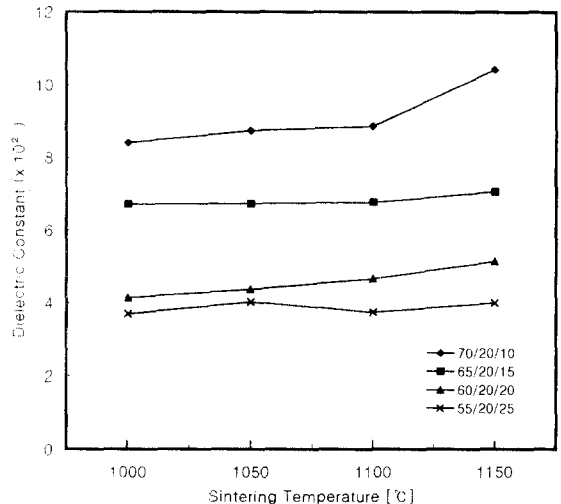


그림 4. 소결온도에 따른 PMN-BT-CZ 시편의 유전상수(at 1 kHz, 30℃)
Fig. 4. Dielectric constant of the PMN-BT-CZ specimens with sintering temperature(at 1 kHz, 30℃)

시편의 유전상수는 PMN의 고용량 및 소결온도가 증가할수록 pyrochlore상 및 미반응 물질의 감소와 고상반응에 의한 강유전상 perovskite상의 증가로 인하여 증가하였으며, 1150°C에서 소결한 0.7PMN-0.2BT-0.1CZ시편의 경우 1043의 최대값을 나타내었다. 유전손실은 각 조성 모두 소결온도에 따라 약간의 차이는 있으나 3.5%이하의 양호한 값을 나타내었으며, 특히 1100°C에서 소결한 0.7PMN-0.2BT-0.1CZ 시편의 경우 1.2%로 최소값을 나타내었다.

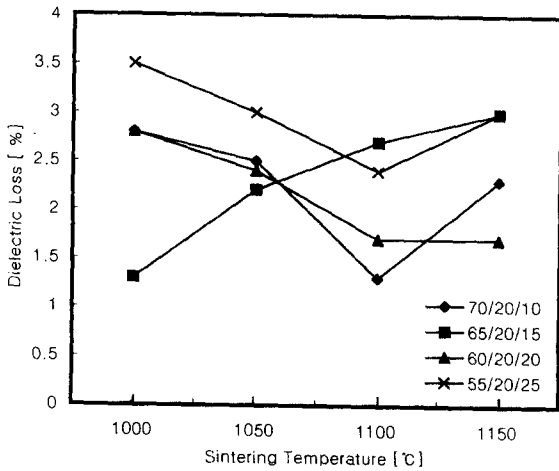


그림 5. 소결온도에 따른 PMN-BT-CZ 시편의 유전손실(at 1 kHz, 30°C)

Fig. 5. Dielectric loss of the PMN-BT-CZ specimens with sintering temperature (at 1 kHz, 30°C)

그림 6은 주파수 변화에 따른 PMN-BT-CZ시편의 유전상수를 나타낸 것이다.

주파수가 100 Hz에서 100 kHz를 증가함에 따라 유전상수는 다소 감소하였다. 일반적으로 분극은 전계인가 또는 제거후 자발분극에 대한 완화시간(relaxation time)을 가지며 시편에 전계가 인가되는 시간이 완화시간 보다 길 때에는 포화분극(saturated polarization)이 일어나지만 완화시간에 접근하면 분극은 점차 일어나기 어렵게 된다.⁷⁾

따라서 인가 주파수가 증가함에 따라 결정 격자 내의 자발분극의 감소에 기인하여 유전상수는 감소하게 된다. 1 kHz에서의 유전상수의 감소는 시편 내부의 공간전하 분극의 억제에 기인한 것으로 사료된다. 따라서 주파수 변화에 따른 유전특성은 크게 변화하지 않는 비교적 양호한 안정된 주파수 의존성을 나타내었다.

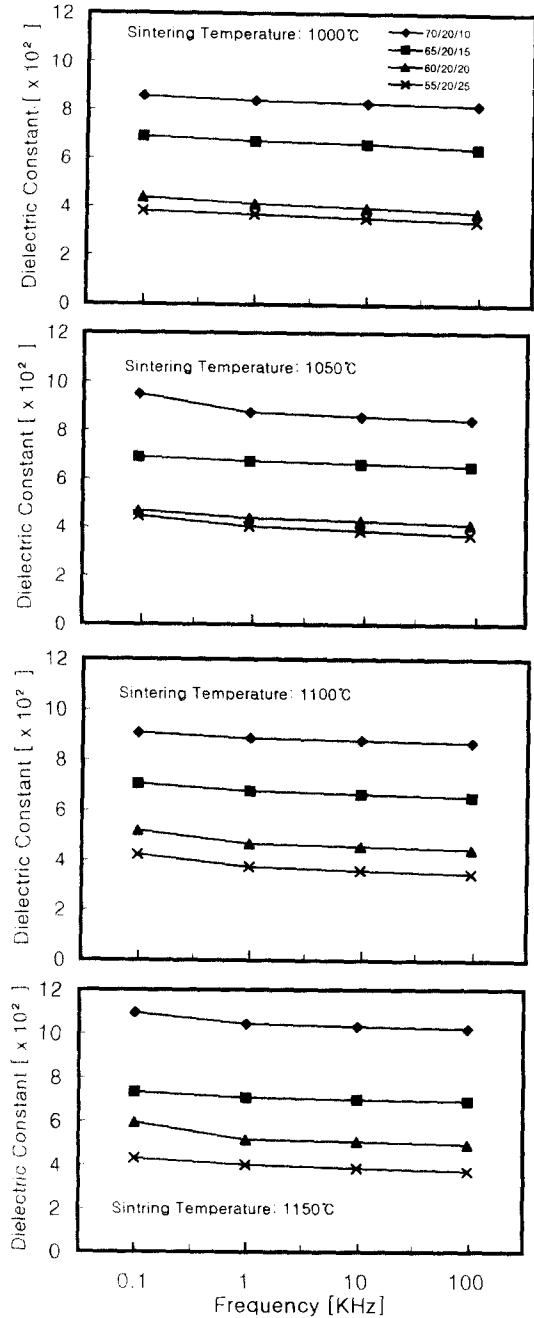


그림 6. 주파수 변화에 따른 PMN-BT-CZ 시편의 유전상수

Fig. 6. Dielectric constant of the PMN-BT-CZ ceramics with frequency.

그림 7-10은 시편의 온도변화에 따른 유전상수와

유전손실을 나타낸 것이다. 30~150°C의 온도범위에서 유전상수는 완만한 변화를 나타냈으며, 특히 1100°C에서 소결한 0.55PMN-0.2BT-0.25CZ시편의 경우 0.71/°C의 변화를 나타내었다. 또한 PMN의 고용량이 감소할 수록 더욱 변화의 폭이 감소하여 양

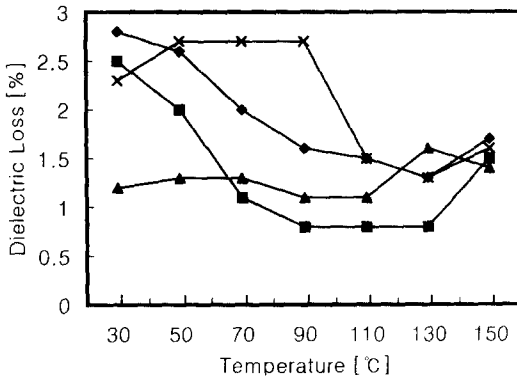
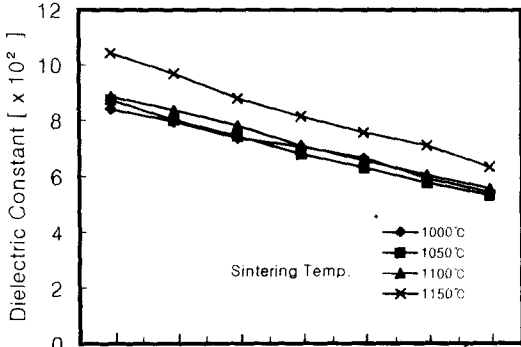


그림 7. 0.7PMN-0.2BT-0.1CZ시편의 온도 변화에 따른 유전상수와 유전손실

Fig. 7. Dielectric constant and dielectric loss with temperature in the 0.7PMN-0.2BT-0.1CZ specimens.

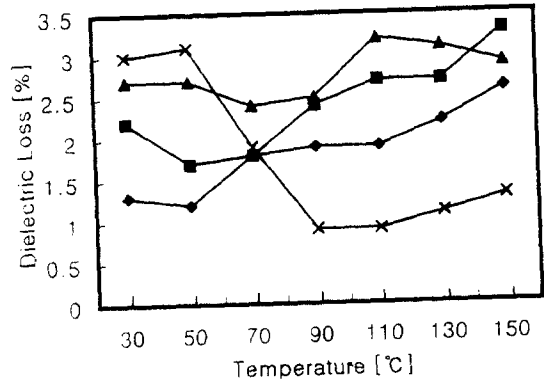
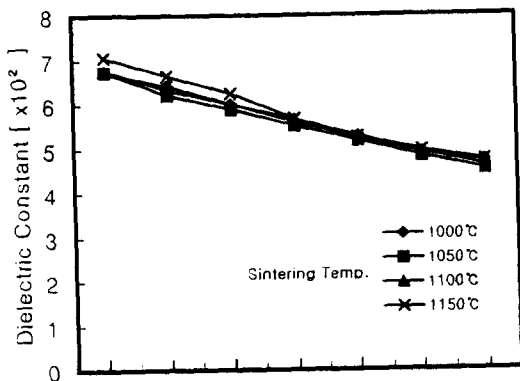


그림 8. 0.65PMN - 0.2BT - 0.15CZ시편의 온도 변화에 따른 유전상수와 유전손실

Fig. 8. Dielectric constant and dielectric loss with temperature in the 0.65PMN-0.2BT-0.15CZ specimens.

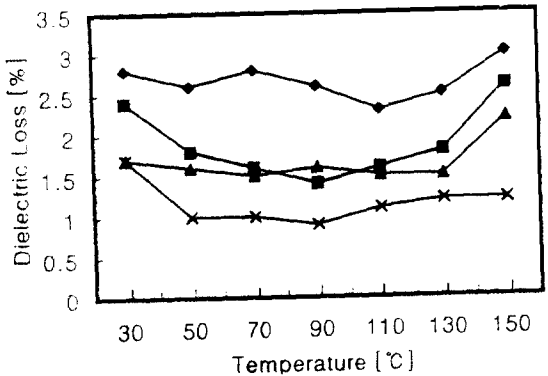
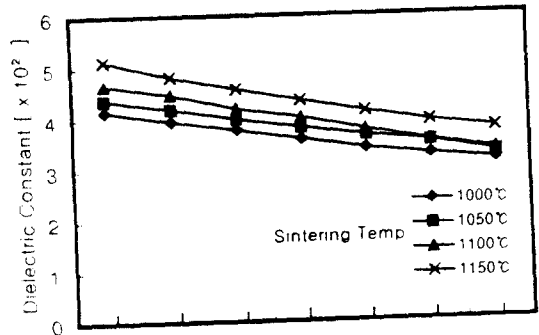


그림 9. 0.6PMN - 0.2BT - 0.2CZ시편의 온도 변화에 따른 유전상수와 유전손실

Fig. 9. Dielectric constant and dielectric loss with temperature in the 0.6PMN-0.2BT-0.2CZ specimens.

호한 온도 의존성을 나타내었으며, 이러한 현상은 복합 페로브스카이트 결정구조에서 B-site에 각 이온의 치환이 불규칙적으로 발생함에 따른 결정구조 및 조성의 불균일성에 기인한 확산형 상전이에 의한 것으로 생각된다. 그러나 유전손실은 온도변화에 따라 다소 불안정한 변화를 보이고 있으며, 이에 대한 계속적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

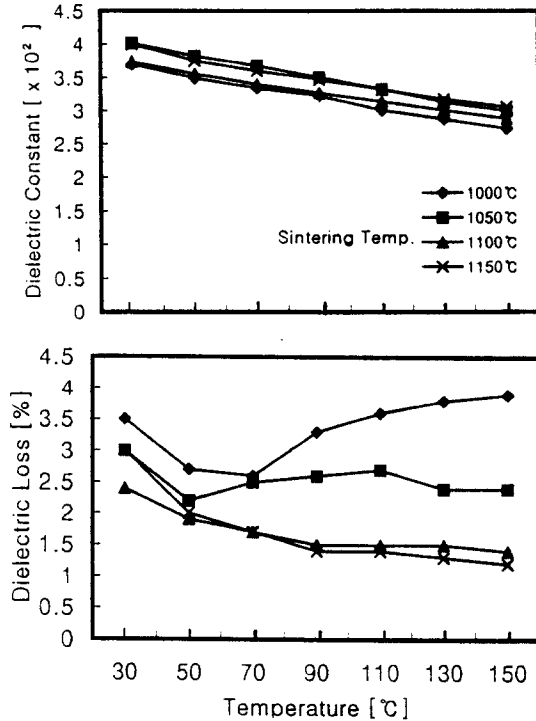


그림 10. 0.55PMN - 0.2BT - 0.25CZ 시편의 온도변화에 따른 유전상수와 유전손실

Fig. 10. Dielectric constant and dielectric loss with temperature in the 0.55PMN-0.2BT-0.25CZ specimens.

4. 결 론

본 연구에서는 $(0.8-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.2\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{CaZrO}_3$ ($x=0.1, 0.15, 0.2, 0.25$) 세라믹을 일반 소성법으로 제작한 후 소결온도 및 조성변화에 따른 구조적, 유전적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. X-선 회절실험 결과 1150°C의 소결 온도에서 pyrochlore상 및 미반응 물질이 존재하지 않는 완전한 perovskite 구조의 시편이 제작되었다.

2. 유전상수는 1150°C에서 소결한 0.7PMN-0.2BT-0.1CZ 시편의 경우 상온에서 1043으로 최대값을 나타내었으며, 유전손실은 1100°C에서 소결한 0.7PMN-0.2BT-0.1CZ 시편에서 1.2 %로 최소값을 나타내었다.
3. CaZrO_3 의 첨가량이 증가함에 따라 유전상수는 감소하는 경향을 나타 내었지만, 주파수 변화에 따른 안정성은 향상되었다.
4. 온도변화에 따른 유전상수는 시편의 조성 변화에는 큰 영향을 받지 않았으며, 비교적 완만한 변화를 보이는 양호한 온도특성을 나타내었다. 특히 1100°C에서 소결한 0.55PMN-0.2BT-0.25CZ 시편의 경우 0.71/°C로 변화율이 가장 적게 나타났다.

이상의 결론으로 보아 PMN세라믹에 BT와 CZ를 고용시키므로서 온도와 주파수변화에 대한 안정성은 향상되었으나, 유전을 증가에는 영향을 미치지 못한 것으로 나타났다. 따라서 유전을 증가 및 안정성 향상을 위한 소결조건개선과 첨가물에 대한 연구가 더 이루어 진다면 고유전율 세라믹 커패시터의 제작이 가능하리라 생각된다.

*본 연구는 '95년도 인천대학교 연구비 지원에 의해 수행 되었습니다.

참 고 문 헌

1. S. Nishigaki, K. Murano, A. Ohkoshi, System $(\text{Sr}_{0.5}\text{Pb}_{0.25}\text{Ba}_{0.25})\text{TiO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ and Their Applications in a High Voltage Capacitor", J. Am. Ceram., Soc., Vol.65, pp.554-560, 1982.
2. G. Smolenskii, "Ferroelectrics with Diffuse Phase Transitions", Sov. Phys. Solid State, Vol. 1, p.1429, 1960.
3. M. Lejeune and J. P. Boilot, "Low Firing Dielectrics Based on Lead Magnesium Niobate", Mat. Res. Bull., 20, pp.493-499, 1985.
4. J. P. Guha and H. U. Anderson, " Effect of Excess PbO on the Sintering Characteristics and Dielectric Properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Based Ceramics", J. Am. Ceram., Soc., 71(3), C-152, 1988.
5. S. L. Swartz and T. R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate", Mat.

res. Bull., Vol. 17, No. 10, pp.1245-1250, 1982.

6. M. Inada, Japanese National Technical Report, 23(1), p.95, 1977.

7. B. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, 1971.

8. 유남산, 유기원, 이성갑, 이영희, "Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-Pb(Ni_{1/2}W_{1/2})O₃ 세라믹의 유전 특성에 관한 연구", 대한전기학회지, Vol.40, No.9, pp. 893-899, 1991.

9. 김세일, 정장호, 이성갑, 배선기, 이영희, "(Sr_{0.5}Pb_{0.25}Ba_{0.25})TiO₃ 세라믹의 유전특성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회지, Vol.8, No.3, pp. 267-269, 1995.

시사 소개

김수하



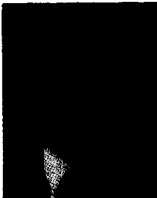
1955년 5월 29일생. 1982년 숭실대학교 공대 전기공학과 졸업. 1997년 현재 인천대학교 대학원 전기공학과 석사과정. 현재 한국전력공사 서울자재관리사무소 정비 2과장.

배선기



1950년 4월 9일생. 1976년 숭실대 공대 전기공학과 졸업. 1979년 연세대 산업대학원 졸업(석사). 1989년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(박사). 현재 인천대 공대 전기공학과 교수. 당 학회 조사이사.

이한성



1944년 7월 23일생. 1972년 명지대 전기공학과 졸업. 1982년 건국대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1997년 현재 홍익대 대학원 전기공학과 박사과정. 현재 시립인천전문대학 전기과 부교수.