

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃계의 조성변화에 의한 다층 콘덴서 물성

김복희

전북대학교 공과대학 신소재공학부, 신소재개발연구소
(1997년 9월 30일 접수)

Properties of Multilyer Condensor with Composition Change in the System of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃

Bok-Hee Kim

Faulty of New Materials Eng., Chonbuk National University
(Received September 30, 1997)

요 약

Capacitance의 온도변화율을 개선하기 위하여 Curie 온도가 서로 다른 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃계 조성을 적층하여 MLCC를 제조하고 그 특성을 조사하였다. Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃와 PbTiO₃는 고상반응법으로 합성하였으며 tape casting에 의하여 sheet를 성형하였다. Green sheet는 70Ag-30Pd 전극을 silk screen으로 인쇄하고 적층하여 금속제 몰드에 넣고 70°C, 300 kg/cm²로 적층하였으며 1100°C로 소성하였다. 순수한 PMN과 0.9PMN-0.1PT를 적층한 MLCC는 큐리온도가 저온측으로 이동하여 -22°C와 36°C를 보였다. PMN과 0.9PMN-0.1PT를 각각 7층, 3층을 적층한 MLCC가 -20~30°C의 온도범위에서 capacitance의 변화가 거의 없는 평탄함을 보였으며 dissipation factor는 PMN 및 0.9PMN-0.1PT가 합해져서 나타났다.

ABSTRACT

Multilayer ceramic capacitors(MLCC) were prepared by laminating the layer of composition with different Curie temperature to improve temperature coefficient in the Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ binary system. Green sheet was formed by tape casting using Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ and PbTiO₃ synthesized with solid state reaction of PbO, Nb₂O₅, MgO and TiO₂. Green sheet with electrode of 70Ag-30Pd was laminated under 300 kg/cm² at 70°C and sintered at 1100°C for 2hr. Curie temperatures of MLCC with 10 layers of pure PMN and 0.9PMN-0.1PT were lowered to -22°C and 36°C respectively. MLCC with 7 layers of PMN and 3 layers of 0.9PMN-0.1PT showed nearly zero temperature coefficient of capacitance in the range of -20~30°C and sum of dissipation factor of each layer.

Key words : Tape casting, MLCC, Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃, Temperature coefficient of capacitance, Curie temperature

1. 서 론

세라믹 capacitor 재료는 정전용량이 크고 정전용량의 온도변화율이 적은 세라믹스가 요구된다. 그러한 요구를 충족시킬 수 있는 재료가 Pb계 relaxor로써 알려져 있다. Pb계 relaxor는 유전율이 높고 유전율의 온도 변화율이 적을 뿐만 아니라 1000°C 근방에서 소결이 가능한 특징을 가지고 있다. 그중에서도 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(이하 PMN이라 약칭)은 유전율이 18000 이상이고 절연저항이 뛰어나 적층 세라믹 콘덴서 재료로서 활용이 크게 기대되는 재료이다.¹⁻⁴⁾ 그러나 PMN은 합성시

에 저유전율상인 pyrochlore가 생성하여 유전율을 저하시키는 원인이 되므로 PMN 단일상을 합성하는 방법으로 columbite를 경유하는 2단 소성법이 일반적으로 이용되고 있다.⁵⁻¹¹⁾

Capacitor는 병렬연결에서 capacitance가 합해져서 나타나므로 큐리온도가 서로 다른 relaxor를 적층하여 MLCC를 제조하는 경우 한 조성의 relaxor만을 적층한 MLCC 보다 capacitance의 온도변화율이 아주 적거나 거의 0에 가까운 MLCC의 제조가 가능할 것이다. 따라서 본 연구에서는 큐리온도가 낮은 relaxor 재료로서 단일상의 합성이 어렵기는 하지만 높은 유전상수를 가질 뿐만

아니라, 절연저항이 뛰어난 PMN과, 큐리온도가 높은 재료로서 PMN에 $PbTiO_3$ (이하 PT라 약칭한다.)를 고용시킨 PMN-PT계 relaxor를 적층하여 MLCC를 제조하고 그 특성을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. PMN 및 PT 분말의 합성

PMN 및 PT의 합성에 사용한 시약은 Aldrich社의 $PbO(99.0\%)$, $MgO(99.9\%)$, $TiO_2(99.9\%)$ 과 三井金屬鑛業(株)의 $Nb_2O_5(99.9\%)$ 이었으며, 특히 Nb_2O_5 는 고상반응을 촉진시키기 위하여 평균입경이 $0.85\ \mu m$ 인 미분말을 사용하였다. PMN과 PT는 위의 산화물을 사용하여 고상반응법으로 합성하였으며 특히 PMN의 합성에는 columbite를 경유하는 2단 소성법을 이용하였다.

PMN에의 PT 고용은 결정상을 변화시키지 않고 PT의 고용량에 따라 큐리 온도를 거의 직선적으로 변화시킬 수 있으며 소결체의 열팽창 특성이 유사하게 되어 적층하여도 층간에 발생하는 stress를 최소화할 수 있을 것으로 예상되어 본 실험의 조성을 $(1-x)PMN-xPT(x=0.00, 0.10)$ 계로 하였으며 이하 $x=0.10$ 인 조성을 PMN-10PT라 약칭하기로 한다.

PMN-10PT는 각각 합성한 PMN 및 PT를 조성에 맞게 칭량하여 혼합한 다음, $800^\circ C$ 에서 2시간 하소하여 합성하였다.

2.2. MLCC 제작

Tape casting을 하기 위하여 PMN-PT계 혼합물 및 하소물을 수분이 잔존하지 않도록 충분히 건조시켰다. 건조된 혼합물은 FERRO社 B73210의 바인더¹²⁾와 무게비를 70:30으로 하여 polyethylene제 pot에서 지르코니아 불을 사용하여 24시간 혼합 및 분산시켜 slurry를 제조하였다. slurry에 잔존하는 기포는 성형체에 pin hole을 생성하는 원인이 되므로, slurry를 테시케이터에 넣고 진공으로 하여 slurry에 포함되어 있는 기포를 제거한 다음, 200메쉬를 통과시켜서 tape casting용 slurry로 하였으며 닥터블레이드를 사용하여 sheet로 성형하였다. 성형된 sheet는 $5.5 \times 5.5\ mm$ 의 크기로 Ag-Pd 전극을 silk screen 인쇄하고 건조하였다. 전극을 부착한 sheet는 $15.4 \times 6\ mm$ 의 크기로 잘라내어 10개씩 포개고 이를 동일한 크기의 몰드에 넣어 성형압력을 $300\ kg/cm^2$, 온도를 $70^\circ C$ 로 5분간 유지하여 적층하였다.

적층한 sheet는 PbO 의 휘발을 억제하기 위하여 MgO 도가니에 넣고, $500^\circ C$ 까지는 $25^\circ C/hr$ 의 승온속도로 가열하고 10시간 유지하여 바인더를 태워 없애고, 다시 $1100^\circ C$ 까지 $3^\circ C/min$ 의 승온 속도로 가열하고 1시간

유지한 다음, $20^\circ C$ 까지 $3^\circ C/min$ 의 속도로 냉각하는 소성 schedule로 MLCC 소결체를 제조하였다.

2.3. MLCC의 특성 조사

적층한 소결체는 양 끝부분에 Ag 전극을 발라 $600^\circ C$ 에서 10분간 처리하여 전극을 부착하고 Impedance/Gain Phase Analyser(HP4194A)를 사용하여 $-50 \sim 100^\circ C$ 의 온도범위에서 $100^\circ C$ 로부터 온도를 낮추면서 1 KHz에서 capacitance 및 dissipation factor를 측정하였으며, 주사전자현미경으로 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성분말의 특성

Columbite를 경유하여 합성한 PMN의 X선 회절분석 결과는 Fig. 1과 같으며 PMN 페롭스카이트 단일상이 생성되었음을 보여 주고 있다. 또한, $800^\circ C$ 에서 하소하여 합성한 PT의 X선 회절분석 결과는 Fig. 2이고 PT 단상을 보여 주고 있다. PMN-10PT는 각각 합성된 PMN과 PT를 혼합하여 $800^\circ C$ 에서 하소하여 합성하였다. 합성된 원료분말의 비표면적은 $3.5\ m^2/g$ 이었고, 입도분석기로 측정된 입도분포는 $2 \sim 11\ \mu m$ 로 매우 좁았으며 평균입경은 $5.7\ \mu m$ 이었다. 이러한 좁은 입도분포는 소결체 제조시 균질한 미세구조를 형성하여 뛰어난 전기적 특성을 발현하는데 바람직한 원료분말의 특성이라 하겠다.

3.2. MLCC의 전기적 특성

PMN 및 PMN-10PT의 원판형 소결체의 유전율은

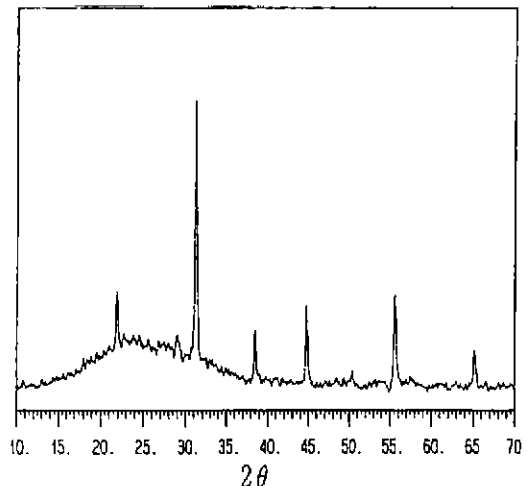


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ synthesized at $800^\circ C$.

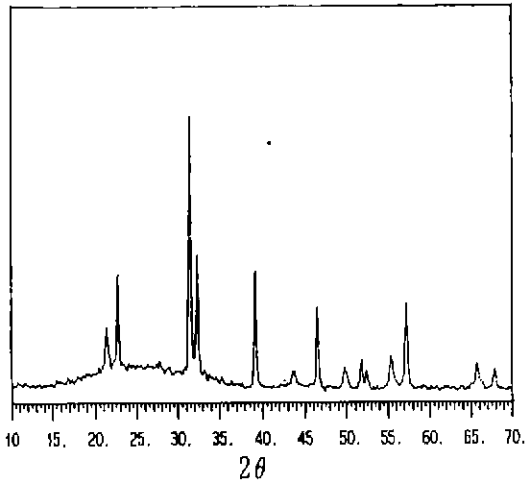


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of PbTiO₃ synthesized at 800°C.

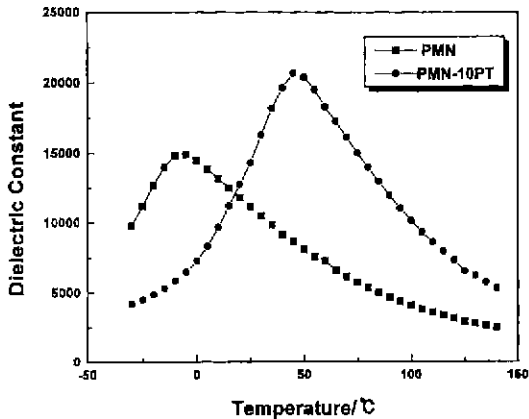


Fig. 3. Dielectric constant changes of PMN and PMN-10PT sintered body.

Fig. 3으로 PMN의 유전율은 큐리온도 -8°C에서 15000을, PMN-10PT는 큐리온도 45°C에서 21000을 보이고 있다. PMN, PMN-10PT를 각각 10층씩 적층한 MLCC의 온도변화에 따른 capacitance 및 dissipation factor는 Fig. 4이고 디스크 형의 소결체와 유사한 경향을 보였으며 MLCC의 큐리온도가 PMN은 -22°C, PMN-10PT는 36°C로 소결체보다 약 10°C씩 낮아졌다.

Capacitor는 병렬로 연결될 경우 전체의 capacitance는 각각의 capacitor가 합해져서 나타나므로 우수한 유전 특성을 갖고 큐리온도가 다른 relaxor로 MLCC를 제조하면 높은 capacitance 뿐만 아니라 capacitance의 온도변화율을 낮출 수 있을 것이다. 앞에서 PMN과 PMN-10PT의 MLCC에서 얻어진 결과에서 알 수 있듯이 PMN과

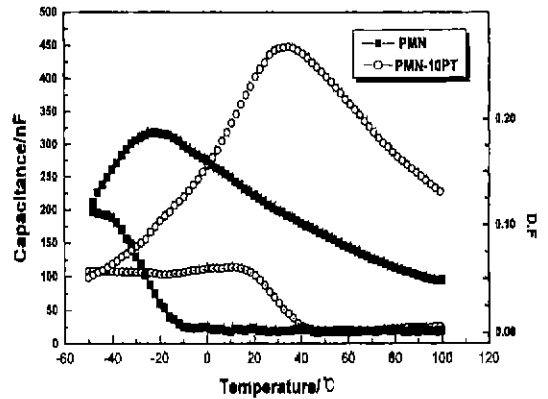


Fig. 4. Capacitance and dissipation factor changes of MLCC with 10 layer of PMN and PMN-10PT respectively.

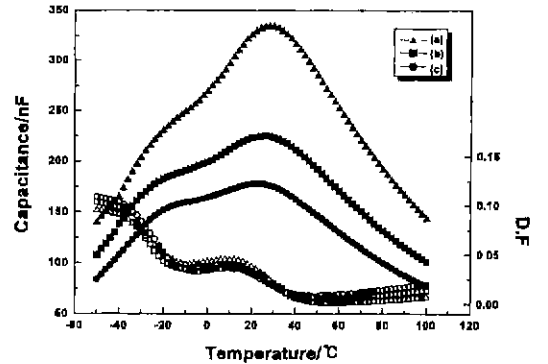


Fig. 5. Capacitance and dissipation factor changes of MLCC with mixed layers of PMN and PMN-10PT.
 (a) 5 layer PMN-5 layer PMN-10PT
 (b) 5 layer PMN-4 layer PMN-10PT
 (c) 5 layer PMN-3 layer PMN-10PT

PMN-10PT는 큐리온도가 서로 다르고 각각의 조성의 결정만으로 제조한 sheet를 적층하는 경우 각 층은 병렬연결이 되기 때문에 각 결정상 층의 capacitance 및 dissipation factor가 합해져서 나타나게 된다. 이러한 우수한 특성을 MLCC에 부여하기 위해서 PMN만으로 제조한 PMN sheet와 PMN-10PT만으로 제조한 sheet에 전극을 부착하고 각 조성의 sheet 층수를 변화시켜 MLCC를 제조하고 전기적 특성을 측정하였으며 그 결과는 Fig. 5와 같다. Fig. 5에서 PMN 층과 PMN-10PT 층을 혼합하여 적층한 MLCC의 capacitance와 dissipation factor는 PMN과 PMN-10PT 특성이 합해져서 나타나고 있음을 알 수 있다. 다만, 적층수의 차이에 의하여 capacitance와 dissipation factor가 달라지는 경향을 경향을 보이고 있

다. PMN과 PMN-10PT를 각각 5층씩 동일한 층수로 적층하여 제조한 MLCC의 capacitance(Fig. 5(a))는 PMN-10PT 층의 capacitance가 좀더 강하게 나타나고 있고, PMN 층수는 5층으로 일정하게 하고 PMN-10PT를 4층(Fig. 5(b)), 3(Fig. 5(c))층으로 줄여 나감에 따라 PMN-10PT의 큐리온도 부근에서 capacitance가 점점 줄어들고 상대적으로 PMN의 capacitance가 강하게 나타나고 있다. 이것은 PMN-10PT의 유전율이 PMN에 비하여 높기 때문에 동일 층수의 MLCC에서는 PMN-10PT가 우세한 특성을 보이고, PMN-10PT의 층수가 줄어들수록 그 경향이 감소하는 것으로 판단된다. PMN은 5층으로 일정하게 하고 PMN-10PT의 층수를 4층, 3층으로 줄일수록 PMN과 PMN-10PT의 큐리온도가 확실히 구분되어 나타나고 capacitance가 평탄화되고 있으며 dissipation factor는 층수에 변화에 따라 큰 차이는 보이지 않고, 40°C 부근에서부터 저온측으로 dissipation factor가 증가하는 현상을 보이는데 이것은 PMN-10PT의 dissipation factor 영향이 나타나고, -10°C 부근에서부터 또 다른 하나의 증가는 PMN의 dissipation factor 영향이 나타남을 알 수 있다.

이상의 결과에서 PMN의 층수를 늘리고 상대적으로 PMN-10PT의 층수를 줄이는 등의 적절한 층 배합에 따라서는 두 개의 큐리온도사이에서는 온도변화가 적거나 거의 없는 capacitor를 얻을 수 있다고 판단되어서 PMN을 7층, PMN-10PT를 3층으로 하는 MLCC를 제조하고 특성을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 순수한 PMN 층(Fig. 6(a))과 PMN-10PT층(Fig. 6(b))으로 된 MLCC 특성과 이들을 혼합적층한 MLCC의 특성(Fig. 6(c))을 비교하기 위하여 함께 나타내었다. PMN과 PMN-10PT의 층수를 7:3으로 하여 혼합적층한

MLCC는 capacitance의 온도변화율이 큐리온도 사이인 -20~30°C 사이에서는 거의 0을 보여주고 있다. Dissipation factor는 앞에서의 결과와 마찬가지로 PMN과 PMN-10PT가 합해져서 나타나고 있는데, 순수한 PMN과 PMN-10PT의 중간에 위치하고 있다. 이러한 현상은 PMN 층수가 7층이고 PMN-10PT 층수가 3층으로 PMN이 PMN-10PT에 비하여 더 많은 층이 적층되어 있어서 PMN의 dissipation factor가 더욱 강하게 나타나고 있는데 이는 적층한 층수에 의존하여 변화하는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 순수한 PMN, PMN-10PT 및 PMN과 PMN-10PT를 7:3으로 혼합적층한 MLCC의 capacitance로부터 온도변화율을 계산한 것이다. capacitance의 온도변화율은 기준 온도를 25°C로 하여 $\Delta C/C$ (여기서 C:기준 온도인 25°C에서의 capacitance, ΔC :각 온도와 기준온도와의 capacitance의 차)%를 계산하였다. Fig. 7에서 PMN은 $\Delta C/C$ 가 -50~50% 범위에서 변화하고 있으며 PMN-10PT는 -75~10% 범위에서 변화하고 있는데 대하여 혼합적층한 MLCC에서는 -50~-20°C에서는 최고 -40%를 보이고, -20~30°C에서는 거의 0%로 일정한 값을 보이며, 30°C부터는 다시 변화폭이 커지기 시작하여 100°C에서는 -50%까지 변화함을 확인하였다. 즉, PMN과 PMN-10PT를 7:3으로 적층하면 두 재료의 특성이 합해져서 큐리온도 사이인 -20~30°C에서 유전율의 온도변화율이 0이거나 거의 변화하지 않는 MLCC가 제조됨을 알 수 있다. 이것은 좀더 낮은 큐리온도를 갖는 조성과 좀더 높은 큐리온도의 조성을 선정하여 혼합적층하면 본 실험에서 얻은 것보다 좀더 넓은 온도범위에 걸쳐서 capacitance의 온도변화율($\Delta C/C\%$)을 적게 하거나 0에 가깝고 또 높은 capacitance를 가지는 MLCC의 제조가 가능함을 보여 준다.

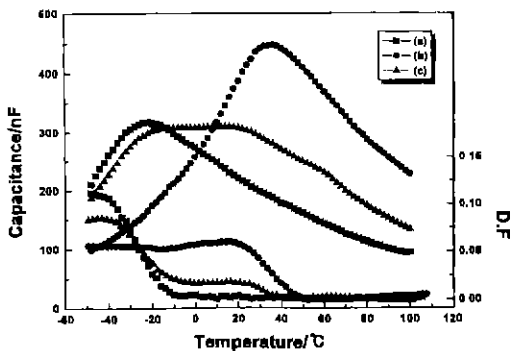


Fig. 6. Capacitance and dissipation factor changes of MLCC with 7 layer of PMN and 3 layer PMN-10PT. (a) PMN, (b) PMN-10PT and (c) 7 layer PMN-3 layer PMN-10PT.

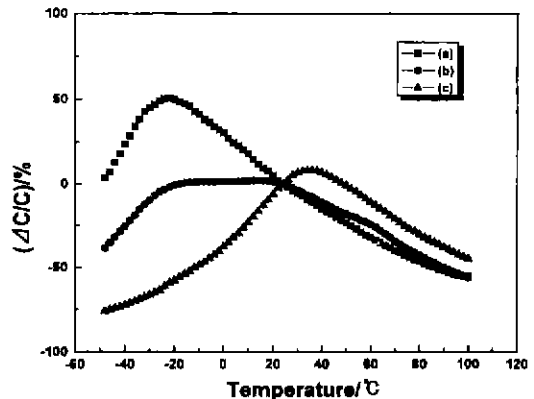


Fig. 7. $\Delta C/C\%$ changes of MLCC with PMN, PMN-10PT and mixed layers. (a) PMN, (b) 7 layer PMN-3 layer PMN-10PT and (c) PMN-10PT.

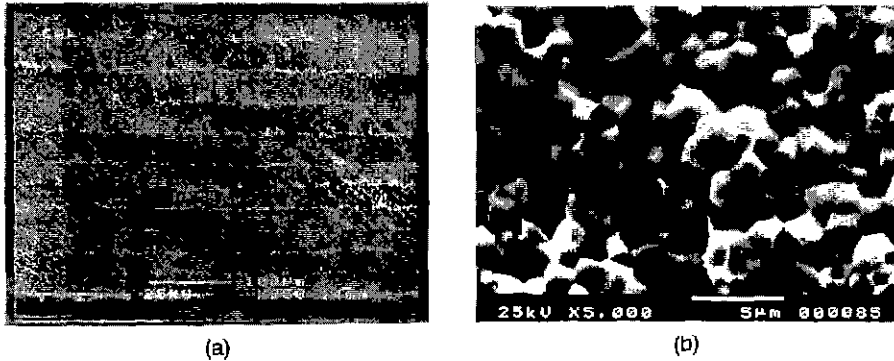


Fig. 8. SEM photographs of MLCC with same 5 layers of PMN and PMN-10PT.

3.3. MLCC의 미세구조

제조한 PMN 과 PMN-10PT을 각각 5층씩 적층한 MLCC의 파단면의 미세구조는 Fig. 8과 같다. Fig. 8(a)에서 위로부터 5층이 PMN이고 그 아래 6개의 층이 PMN-10PT의 층으로 맨 아래층은 전극이 부착되어 있지 않은 층이다. PMN 층의 두께는 35 μm 이고 PMN-10PT 층의 두께는 30 μm 정도로 PMN 보다 다소 얇았다. Fig. 8(b)는 입의 형상 및 크기를 관찰하기 위하여 (a)를 확대한 것으로 입의 크기는 2~3 μm 로 비교적 균질한 입자로 이루어져 있으며 치밀한 소결체를 보여준다.

4. 결 론

PMN과 PMN-10PT는 산화물을 이용한 고상반응으로 합성하였으며 PMN의 합성에는 2단 소성법을 이용하였다. 합성한 PMN과 PMN-10PT는 큐리온도가 각각 -8°C와 45°C이었으며 이들을 sheet로 성형하여 전극을 부착하였다. 전극을 부착한 sheet는 적층하여 MLCC를 제조하고 전기적 특성을 조사하였으며 그 결과 다음과 같다.

1. 10층씩 적층한 PMN과 PMN-10PT는 큐리온도가 저온측으로 이동하여 각각 -22°C와 35°C이었다.
2. PMN과 PMN-10PT를 혼합적층한 MLCC는 PMN과 PMN-10PT의 capacitance와 dissipation factor가 합해진 결과를 보였다.
3. PMN 7층과 PMN-10PT 3층을 적층하여 제조한 MLCC에서 capacitance 의 온도변화율($\Delta C/C\%$)이 가장 적었으며, -50~-20°C에서는 -40~0%를, -20~30°C에서는 거의 0%로 일정한 값을, 30~100°C에서는 0~-50%를 보였다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성비 (신소재

분야) (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1996)에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. 掛川一幸, 渡邊 潔, 毛利純一, 山村 博, 白崎信一, "Pb (Zn,Ti_{1-x})O₃의組成變動," 日本化學會誌, 3, 413-416 (1975).
2. 協谷尚樹, 金福熙, 篠崎和夫, 水谷惟恭, "Pb-Mg-Nb-O系におけるパ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. Boilot, "Formation Mechanism and Ceramic Process of the Ferroelectric Perovskite: Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ and Pb(Fe_{1/3}Nb_{2/3})O₃," *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. Shroud 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, 櫻井 修, 水谷惟恭, "超音波噴霧熱分解法によるPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃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 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(12), 2996-2999 (1991).
9. S.L. Swartz and T.R. Shroud, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mat. Res. Bull.*, 17, 1245-1250 (1982).

10. J.P. Guha and H.U. Anderson, "Preparation of Perovskite $\text{Pb}(\text{Mg}_{10}\text{Nb}_{20})\text{O}_3$ Using $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ and MgO ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(11), C287-C288 (1986).
11. H.S. Horowitz, "Low Temperature Synthesis Route to MgNb_2O_6 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(5), C250-C251 (1988).
12. 김복회, 최석홍, "Slurry법에 의한 $\text{Pb}(\text{Mg}_{10}\text{Nb}_{20})\text{O}_3$ - PbTiO_3 계 미분말의 성형과 소결성," 한국요업학회지, **33**(11), 1267-1275 (1996).