

# V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 세라믹스의 유전 및 압전특성에 미치는 영향

## The Effect of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the Dielectric and Piezoelectric Characteristics of Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Ceramics

류주현\*, 남승현\*, 이수호\*\*

(Ju Hyun Yoo\*, Seung Hyon Nam\*, and Su Ho Lee\*\*)

### Abstract

In this study, to develop the low temperature sintering ceramics for piezoelectric transformer, PSN-PNN-PZT system ceramics were manufactured as a function of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition, that is the low melting point oxide. Its dielectric and piezoelectric characteristics were investigated. With increasing the amount of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition, electromechanical coupling factor(kp) and mechanical quality factor(Qm) were decreased. For piezoelectric transformer application, the 0.1wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> added specimen sintered at 1,000°C showed the proper value of ε<sub>r</sub>=1,590, k<sub>p</sub>=0.51 and Q<sub>m</sub>=748 .

**Key Words** : Low temperature sintering, Piezoelectric transformer, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition

### 1. 서 론

최근들어, PDA, Camcorder, 노트북 등에 사용되는 LCD Backlight에 사용되는 인버터에 소형이고, 경량이며 박형화가 가능한 압전트랜스포머의 채용이 확산됨에 따라, 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3]. 또한, Yoo등이[4, 5] 압전트랜스포머를 형광등 안정기에 기존의 권선형 트랜스포머 대신 적용 가능함을 밝힘에 따라, 더욱 출력전력을 높이기 위해 적층화 방향으로 연구가 활발히 진행되고 있다. 적층화를 위해서는 내부전극(Ag/Pd)과 함께 소결하여야 한다. 내부전극 Ag/Pd 전극의 비율에 따라 소결온도가 달라지기 때문에 값비싼 Pd

비율을 낮추기 위해서는 소결온도가 낮을수록 좋다. 더불어, Pb를 70%이상 포함하고 있는 대부분의 PZT계 압전소자를 제조할때에 1,000°C 이상에서 상당한 양의 PbO가 휘발되므로 이 휘발로 인한 대기환경오염이 산성비의 원인이 밝혀짐에 따라, Pb-free 압전재료[6]와 함께 1,000°C 이하의 온도에서 소결되는 저온소결 압전세라믹스 개발에 관한 관심이 고조되고 있다. 따라서, 본 연구에서는 저온소결 세라믹스를 연구하고자 한다. PZT계 세라믹스의 저온 소결하는 방법은 첫째로, 용점이 낮은 glass나 oxides 등을 첨가하는 방법, 둘째로, 출발원료를 극히 미세한 원료를 사용하거나, attrition milling 방법 등을 사용하여 하소분말을 아주 미세하게 분쇄하여 사용하는 방법, 셋째로, hot-pressing 방법과 소결온도가 낮은 Ba(Cu<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 등의 복합산화물을 첨가하여 소결 온도를 낮추는 방법 등이 있다[7].

본 연구에서는 attrition milling 방법을 이용하여 하소분말을 미세하게 하는 방법[8]과 저 용점 산화

\* : 세명대학교 전기공학과  
(제천시 신월동 산 21-1,  
Fax: 043-648-0868  
Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr)  
\*\* : 진성피에조텍(주)  
2003년 1월 21일 접수, 2003년 3월 4일 1차 심사완료,  
2003년 4월 8일 최종 심사완료

물인  $V_2O_5$ 를 첨가하는 방법을 사용하여 소결하고자 하며,  $V_2O_5$  첨가에 따른 유전 및 압전특성을 조사하여 압전트랜스포머용 조성 재료로의 응용가능성을 검토하고자 한다.

## 2. 실험

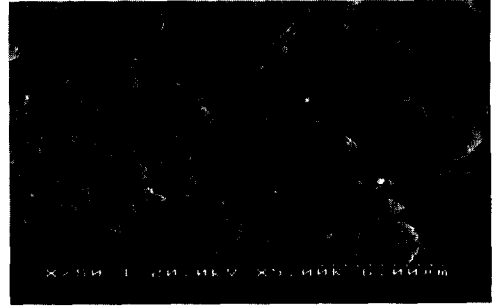
### 2.1 시편의 제조 및 특성측정

본 연구에서는 조성식  $0.02Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O_3-0.13Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - 0.85Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3 + xwt.\%V_2O_5$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ )을 사용하여, [5] 조성에 따라 시료를  $10^{-4}g$ 까지 평량하여 아세톤을 분산매로 불밀에서 24시간 혼합 분쇄하였고, 건조 후 알루미나 도가니로  $850^\circ C$ 에서 2시간 하소하였다. 하소 후  $V_2O_5$ 를 첨가하여 attrition mill를 사용하여 4시간동안 재 분쇄하여 건조한 시료에 PVA(5wt% 수용액)을 첨가하여  $1,200 kg/cm^2$ 의 압력으로 성형하였고,  $950-1,025^\circ C$ 에서 2시간 소결하였다. 특성 측정을 위해 두께 1mm로 연마해 Ag paste를 도포하고  $600^\circ C$ 에서 10분간 열처리하였다. 전극이 형성된 시편들은  $120^\circ C$  실리콘유 속에서 30 kV/cm의 전계를 인가하여 분극하였고, 24시간 후 제특성을 측정하였다. 유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter(ANDO AG-4304)로 1kHz에서 정전용량을 측정하여 유전상수를 계산하였고, 압전 특성을 조사하기 위하여 전기기계결합계수 및 기계적 품질계수 등을 IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer (Agilent 4294)로 공진 및 반공진 주파수를 측정하여 산출하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 $V_2O_5$ 첨가에 따른 미세 구조적 특성

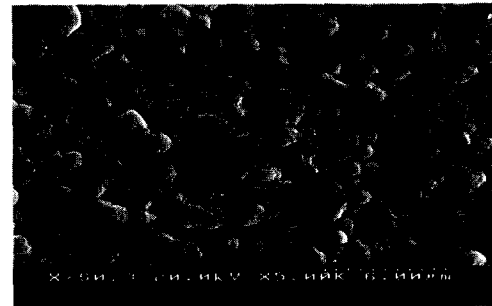
그림 1은  $1,000^\circ C$ 에서 소결한 시편의  $V_2O_5$  첨가량에 따른 미세구조를 나타낸 것이다.  $V_2O_5$  첨가량이 증가함에 따라 그레인 크기는 점차 감소함을 알 수 있었다. 이는  $V_2O_5$ 가 그레인 경계로 편석이 이루어져 그레인 성장을 억제시킨 것으로 생각된다. 그림 2는  $1,000^\circ C$ 에서 소결한 시편의  $V_2O_5$  첨가량에 따른 X-ray diffraction 모양을 나타낸 것이다. 첨가량이 증가하여도 결정구조의 큰 변화가 나타나지 않고 미세하게 저각으로 이동한 것으로 보아 소결시 액상을 형성하던  $V_2O_5$ 가 냉각시 일부 결정격자 내부에 치환되고 나머지는 그레인경계에 amorphous층으로 존재할 것으로 생각된다.



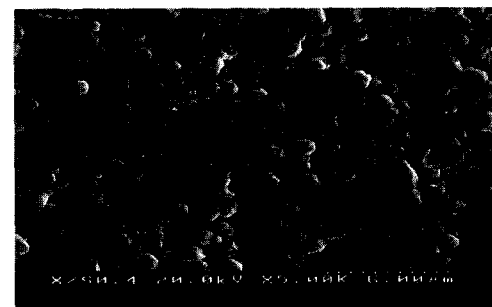
(a) 0.1wt.%  $V_2O_5$



(b) 0.2wt.%  $V_2O_5$



(c) 0.3wt.%  $V_2O_5$



(d) 0.4wt.%  $V_2O_5$

그림 1.  $V_2O_5$  첨가량에 따른 미세구조( $1,000^\circ C$  소결).

Fig. 1. Microstructure as a function of  $V_2O_5$  addition.(sintering temperature :  $1,000^\circ C$ ).

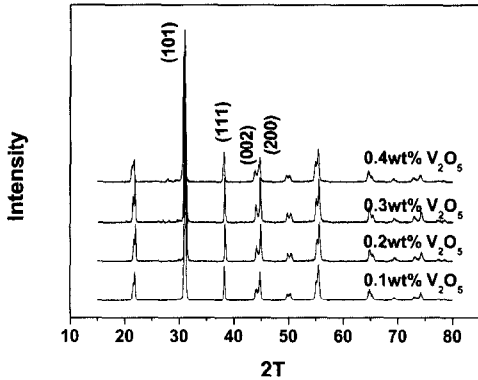


그림 2. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따른 XRD (1,000°C 소결).  
 Fig. 2. XRD as a function of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition.  
 (sintering temperature : 1,000°C)

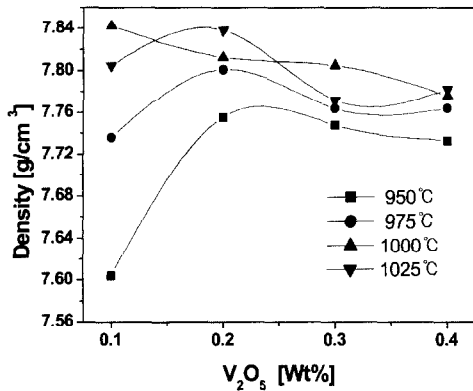


그림 3. 소결온도와 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따른 밀도.  
 Fig. 3. Density as a function of sintering temperature and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition.

그림 3은 소결온도와 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따른 밀도를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가함에 따라 밀도가 증가하였으며, 첨가량이 0.2wt%까지 증가함에 따라 밀도는 다소 증가하였으나, 그 이후에는 점차 감소됨을 알 수 있었다. 이는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 저 용점에 기인된 액상의 생성으로 소결이 촉진되기 때문으로, 과잉 첨가시에는 그레인 경계에 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 편석에 의한 고용한계를 초과한 것으로 생각된다.

### 3.2 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>첨가에 따른 유전 및 압전 특성

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 325°C 정도의 온도에서 complex lead

vanadate 상을 형성하여 Pb 또는 산소 공공(vacancy)을 형성하고 입계에서의 결함(defect) 농도를 증가시켜 확산속도를 증가시키며, 온도가 높아짐에 따라 lead vanadate가 녹으면서 액상을 형성하여 치밀화가 촉진되고, 결국 PZT계 세라믹스에서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 저 용점(680°C)에 기인된 액상의 생성으로 소결이 촉진되는 것으로 알려져 있다.

본 연구팀에 의해 연구한 결과에 의하면 0.02Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-0.13Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.85Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 세라믹은 1200°C에서 소결되는 조성이다.[5] 따라서, 소결온도를 낮추고자 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하여 유전 압전특성을 조사하였다. 그림 4는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가함에 따른 상온에서의 유전상수를 나타낸 것이다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가됨에 따라 유전상수가 감소하고 있음을 알 수 있었다. 이는 그림 1에서 관찰하였듯이 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가됨에 따라 입자의 성장이 억제되어 입자크기의 감소에 의한 것과 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 그레인 경계로 편석됨에 따라 저 유전율층인 amorphous 층의 증가로 인한 복합적인 것으로 생각된다.

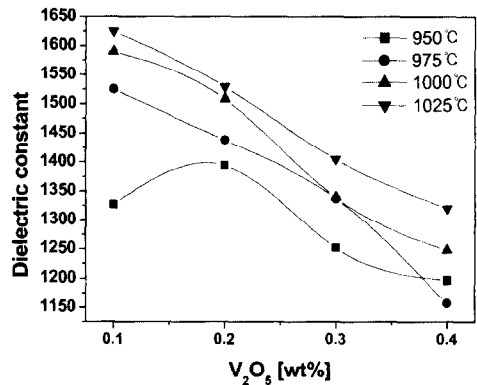


그림 4. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>첨가량에 따른 상온에서의 유전상수.  
 Fig. 4. Dielectric constant at room temperature as a function of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition.

소결온도와 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가에 따른 전기기계결합계수 k<sub>p</sub>는 그림 5에 나타내었다. 전기기계결합계수는 전기적 에너지를 기계적 에너지로 변환시켜주는 효율을 나타내는 것으로 압전 트랜스퍼머에서는 중요한 요소중의 하나이다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가에 따라 전기기계결합계수는 감소하고 있음을 알 수 있었다. 이는 압전상수(d<sub>31</sub>)에 비례하는 전기기계결합계수(k<sub>p</sub>)가 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따라 amorphous상의 증가에 따라 압전상수 값의 저하에 의한 것으로 생각된다.

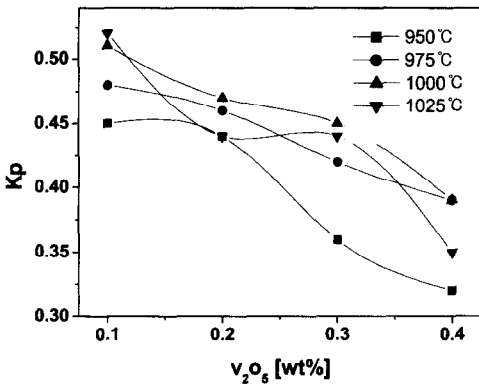


그림 5. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따른 전기기계결합계수 kp.  
 Fig. 5. Electromechanical coupling factor(kp) as a function of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition.

소결온도가 증가함에 따라 전기기계결합계수(kp)는 다소 증가하였으며, 1,025°C에서는 오히려 감소하였다, 따라서, 적절한 소결온도는 1,000°C로 생각된다.

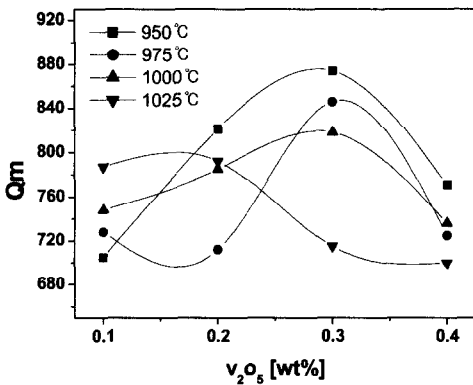


그림 6. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따른 기계적 품질계수 (Qm) .  
 Fig. 6. Mechanical quality factor(Qm) as a function of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition.

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가에 따른 기계적 품질계수 Qm은 그림 6에 나타내었다. 1,025°C소결 시편을 제외하고는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가가 0.3wt.%일 때 다소 높게 나타났고, 이 이후 첨가시에는 감소하였는데, 이는 유전상수

와 공진 임피던스에 반비례하는 기계적 품질계수는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량이 0.3wt.%일 때까지는 유전상수의 감소가 공진 임피던스의 증가보다 크기 때문이며, 그 이상에서는 공진 임피던스의 증가가 크기 때문으로 생각된다.

표 1은 소결한 샘플의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>첨가 및 온도변화에 따른 유전 및 압전 제특성을 정리하여 나타낸 것이다.

표 1. PSN-PNN-PZT 세라믹스의 유전 및 압전 특성.

Table 1. Dielectric and piezoelectric properties of PSN-PNN-PZT ceramics.

Sintering Temp.[°C]	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [wt%]	kp	Qm	ε <sub>r</sub>	Density [g/cm <sup>3</sup> ]
950	0.1	0.45	705	1327	7.60
	0.2	0.44	821	1394	7.75
	0.3	0.36	874	1252	7.40
	0.4	0.32	771	1197	7.73
975	0.1	0.48	728	1525	7.73
	0.2	0.46	712	1438	7.80
	0.3	0.42	846	1377	7.76
	0.4	0.39	705	1157	7.76
1000	0.1	0.51	748	1590	7.80
	0.2	0.47	785	1508	7.83
	0.3	0.45	818	1339	7.72
	0.4	0.39	736	1248	7.78
1025	0.1	0.52	787	1625	7.84
	0.2	0.44	792	1529	7.81
	0.3	0.44	715	1405	7.80
	0.4	0.35	700	1320	7.78

#### 4. 결론

본 연구에서는 저온에서 소결되고, 유전상수, 전기기계결합계수 및 기계적 품질계수가 큰 적층 압전 트랜스포머용 조성 세라믹스를 개발하기 위하여 PSN-PNN-PZT계에 불순물로 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하여 유전 및 압전 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 유전상수는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가에 따라 감소하였으며, 소결온도의 증가에 의해서는 증가하였다.
2. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가에 따라 전기기계결합계수 kp는 감소하였다.
3. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가에 따라 기계적품질계수 Qm은 다소

증가하다가 감소하였다.

- 4. 소결온도가 증가함에 따라 전기기계결합계수 ( $K_p$ )는 다소 증가하였으며, 1,025°C에서는 오히려 감소하였다.

본 연구결과로부터,  $V_2O_5$  첨가량이 0.1wt%일 때 소결온도를 1,000°C로 하여도, 전기기계결합계수  $k_p$ 가 0.5이상으로 나타났고, 기계적 품질계수  $Q_m$ 도 748 및 유전상수 1,590로 나타났기 때문에 향후 기계적 품질계수  $Q_m$ 를 다소 높히면 기존의 1,200°C에서 소결되는 세라믹을 200°C 낮추어 적층 압전트랜스포머 제조가 가능하리라 생각된다.

### 감사의 글

본 연구는 2002년도 전력산업연구개발사업(과제번호 : R-2002-B-249)로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

- [1] 이용우, 류주현, 윤광희, 정희승, 서성재, 김종선, "PSN-PZT계 세라믹스를 이용한 고출력 압전트랜스포머의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 13권, 4호, p. 286, 2000.
- [2] O. Ohnishi, H. Kishie, A. Iwamoto, Y. Sasaki, T. Zaitzu, and T. Inoue, "Piezoelectric ceramic transformer operating in thickness extensional vibration mode for power supply", IEEE Ultrasonics Symposium Proc., p. 483, 1992.
- [3] J. H. Yoo, Y. W. Lee, K. H. Yoon, S. J. Suh, J. S. Kim, and C. S. Yoo, "Electrical characteristics of the contour-vibration-mode piezoelectric transformer with ring/dot electrode area ratio", J. Appl. phys., Vol. 39, p. 2680, 2001.
- [4] 황상모, 류주현, 황락훈, 김주래, 홍재일, 박창엽, 김종선, "압전트랜스포머를 이용한 T5 (28W) 형광등 안정기회로의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 14권, 9호, p. 736, 2001.
- [5] 윤광희, 민석규, 류주현, 박창엽, 정희승, "PSN 치환이 PNN-PZT 세라믹스의 미세구조 및 압전 특성에 미치는 영향", 전기전자재료학회 논문지, 14권, 5호, p. 356, 2001.

- [6] T. Takenaya, K. Maruyama, and K. Sakata, "( $Bi_{1/2}Na_{1/2}$ )TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> system for lead-free piezoelectric ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, No. 9B p. 2236, 1991.
- [7] D. Dong, K. Mucakami, S. Kaneko, and M. Xiong, "Piezoelectric properties of PZT ceramics sintered at low temperature with complex-oxide additives", J. of Cera. Soc. Jap., Vol. 101, No. 10, p. 1090, 1993.
- [8] J. H. Yoo, S. K. Min, J. I. Hong, S. J. Suh, S. C. Ur, "Microstructural and piezoelectric characteristics of PSN-PMN-PZT ceramics produced by attrition milling", Trans. on EEM, Vol. 2, No. 3, p. 18, 2001.