

MnO₂ 첨가에 따른 저온소결 PCW-PMN-PZT세라믹스의 유전 및 압전 특성

Dielectric and Piezoelectric Properties of Low Temperature Sintering PCW-PMN-PZT Ceramics according to MnO₂ Addition

정광현^{1,a}, 이덕출¹, 이창배², 이상호², 류주현², 이형규³, 강형원³
(Kwang-Hyun Chung^{1,a}, Duck-Chool Lee¹, Chang-Bae Lee², Sang-Ho Lee², Ju-Hyun Yoo²,
Hyeung-Gyu Lee³, and Hyung-Won Kang³)

Abstract

In this study, in order to develop the low temperature sintering ceramics for multilayer piezoelectric transformer, PCW-PMN-PZT ceramics using Li₂CO₃, Bi₂O₃, and CuO as sintering aids were manufactured according to the amount of MnO₂ addition. Their microstructural, dielectric and piezoelectric properties were investigated. When the sintering aids were added, specimens could be sintered below 950 °C, but mechanical quality factor decreased. Therefore, MnO₂ was added excessively to the PCW-PMN-PZT ceramics to increase mechanical quality factor. At the sintering temperature of 950 °C, the density, dielectric constant(ϵ_r), electromechanical coupling factor(k_p), mechanical quality factor(Q_m) and Curie temperature(T_c) of 0.1 wt% MnO₂ added specimen showed the optimal values of 7.75 g/cm³, 1503, 0.57, 1502, and 337, respectively, for multilayer piezoelectric transformer application.

Key Words : Low temperature sintering ceramics, k_p , Q_m , MnO₂ addition, Piezoelectric properties

1. 서 론

압전변압기에 대한 연구는 1956년 C. A. Rosen 에 의해 그 원리와 응용에 관한 연구가 시작되었고, 1990년대에 이르러 급속하게 진행된 이래, 응용분야에 있어서 LCD backlight용 인버터, Ballast, 오존발생기, DC-DC컨버터, 어댑터, 기타 고전압전원장치 등과 같이 그 범위가 확대되어가고 있다 [1-3]. 기존의 Rosen형 압전변압기는 LCD backlight용 인버터로 많이 이용되고 있으며, 이 형태는 출력측의 임피던스가 높아 고전압 저전류에 적합

하나, 100 mA 이상의 전류를 필요로 하는 고출력 응용에는 적용하기 어렵다. 이를 더욱 고출력으로 하기 위하여 입력측의 정전용량을 증가시켜 임피던스를 감소시키고 단판형 압전변압기의 높은 입력전압에 의한 발열의 문제점을 해결하기 위해 적층형 압전변압기의 개발이 활발히 연구되고 있다[4,5]. 그러나 적층형 압전변압기의 경우, 층간의 내부 전극이 도포된 상태에서 소결하여야 하며, 고온에서 소결시에는 낮은 용점을 갖는 Ag전극보다는 높은 용점을 갖는 Pd전극이 다량으로 함유된 Ag/Pd 내부전극을 사용해야 하기 때문에 Pd전극의 함유량을 줄인 비교적 저가의 내부전극을 사용하거나, 약 960 °C의 용점을 갖고 있는 순수한 Ag내부전극을 사용하기 위해서 960 °C 이하의 낮은 온도에서 소결 가능한 세라믹스 조성에 대한 연구개발이 필요한 실정이다[6,7]. 저온소성에 관한 연구는 액상을 형성하는 소결조제를 첨가하여 소결조제들의 공정점에 의한 액상이 소성초기에 형성되기 때문에 일

1. 인하대학교 전기공학과
(인천시 남구 용현동 253)
2. 세명대학교 전기공학과
3. 전자부품연구원

a. Corresponding Author : stream95@hanmail.net
접수일자 : 2004. 12. 3
1차 심사 : 2004. 12. 17
심사완료 : 2005. 1. 3

반적으로 1200 °C의 소성온도를 갖는 PZT계 세라믹스의 소성온도보다 낮은 온도에서 액상에 의하여 밀도화를 촉진시키는 방법이다[8]. 본 연구자들은 이전 연구에서 CuO와 Bi₂O₃ 및 Li₂CO₃를 복합 첨가하여 950 °C에서 최적의 밀도를 보이는 압전세라믹을 개발하였다[9,10]. 그러나, 무침가시와 비교해 전기기계결합계수는 증가했지만, 압전변압기의 안정적인 동작을 위한 기계적품질계수는 다소 감소하는 특성을 나타냈다. 따라서, 소결조제에 의한 저온에서 소결성의 증가와 더불어 압전특성을 향상시키고자 고상반응으로 하드너효과를 나타내는 MnO₂를[11] 과잉첨가하여 소결조제에 의해 최적특성을 보인 950 °C의 소성온도에서 MnO₂의 첨가량에 따른 소결성의 변화와 압전 및 유전특성을 측정하여 적층형 압전변압기용 저온소결 조성세라믹스를 개발하고자 한다.

2. 실험

2.1 시편제조 및 실험방법

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다. $Pb[(Co_{1/2}W_{1/2})_{0.02}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.07}(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{0.91}]+0.3wt\%CuO+0.3wt\%Bi_2O_3+0.2wt\%Li_2CO_3+Xwt\%MnO_2$ X 값은 0~0.2 wt%로 변화를 주었고 CuO, Bi₂O₃와 Li₂CO₃는 하소후 첨가하였다. 조성에 따른 시료는 10⁻¹ g까지 칭량하여 아세톤을 분산매로 3 mm zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미나 도가니에 넣고 850 °C에서 2시간 하소하였다. 하소 후 소결조제를 첨가하여 24시간동안 재혼합, 분쇄 후 건조하여, PVA(5 % 수용액) 8 %를 첨가하고 21 mmφ 몰더로 1 ton/cm²으로 성형하였다. 이 성형된 시편을 600 °C에서 3시간동안 결합제를 태워버린 뒤, 승하강온도 3 °C/min로 하여 950 °C의 온도에서 1시간 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1 mm의 두께로 연마한 시편에 Ag전극을 도포한 뒤, 650 °C에서 10분간 열처리하고 120 °C의 절연유 속에서 30 kV/cm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후에 제 특성을 측정하였다.

2.2 측정방법

유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter(ANDO AG-4304)로 1 kHz에서의 정전용량을 측정하여 유전 상수를 산출하였고, 시편의 미세구조와 결정구조는 각각 SEM(Hitachi, S-2400)과 XRD(Rigaku,

D/MAX-2500H)를 통해 분석하였으며, 또한 IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer (Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 PCW-PMN-PZT세라믹스의 기본조성에 MnO₂를 과잉첨가하고, 950 °C의 소결온도에서 최적의 밀도특성을 보인 0.3 wt%의 CuO와 Bi₂O₃,

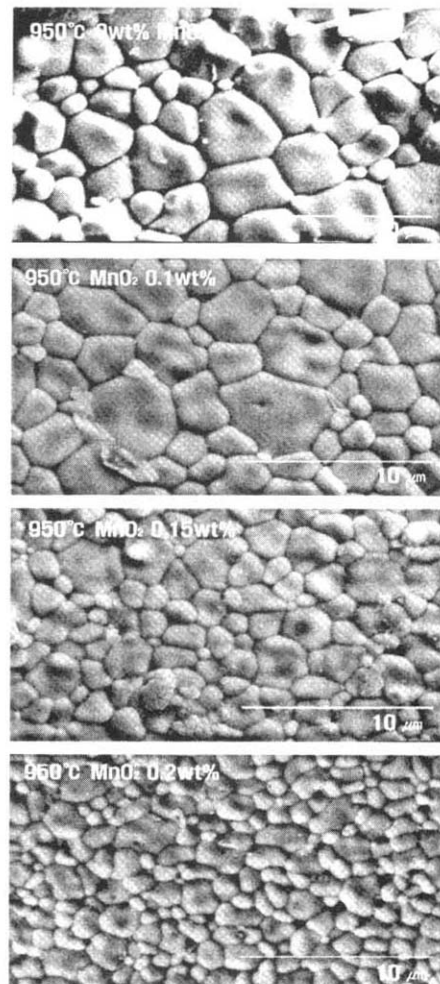


그림 1. MnO₂ 첨가량에 따른 시편의 미세구조.

Fig. 1. Microstructure of specimen with MnO₂ addition.

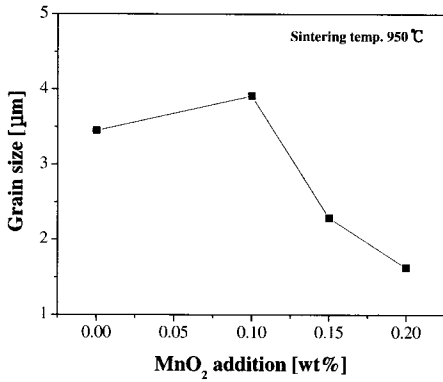


그림 2. MnO₂ 첨가에 따른 그레인 크기.
Fig. 2. Grain size with MnO₂ addition.

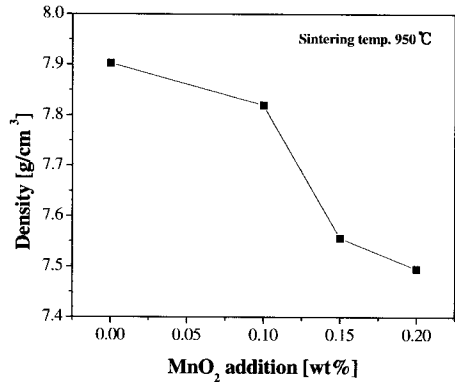


그림 3. MnO₂ 첨가에 따른 밀도.
Fig. 3. Density with MnO₂ addition.

표 1. 첨가제 변화에 따른 그레인 크기의 비교.
Table 1. Comparison of grain size with the variation of additives.

Additives (950 °C)	Grain size [μm]
PCW-PMN-PZT	1.53 at 1200 °C
+ 0.3wt% CuO	2.15
+ 0.3wt% Bi ₂ O ₃	2.63
+ 0.2wt% Li ₂ CO ₃	3.45
+ 0.1wt% MnO ₂	3.91

0.2 wt%의 Li₂CO₃를 복합첨가하여 MnO₂의 첨가량에 따른 미세구조를 나타낸 것이다. 0.1 wt%의 MnO₂를 첨가시 결정립의 크기는 증가하며, 그 이상 첨가시 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 MnO₂첨가에 의하여 그레인의 성장이 이루어진다는 기존의 연구결과[12,13]와 일치하고 있으며 또한, 0.15 wt% 이상의 첨가시에는 과잉첨가로 인하여 소결조제의 액상형성을 방해하고 결정립입계에 편석하여 소결성을 저하시킨 것으로 사료된다. 그림 2와 표 1에 MnO₂첨가에 따른 그레인크기와 첨가제의 변화에 따른 그레인크기를 비교하여 나타내었다. 소결조제의 첨가에 의해 소결성의 증가로 인한 그레인의 성장이 이루어졌으며 0.1 wt% MnO₂ 첨가시에는 더욱 그레인 크기가 증가하는 것을 알 수 있다.

그림 3은 950 °C의 소결온도에서 MnO₂의 첨가량에 따른 밀도변화를 나타낸 것이다. 0.1 wt%의 MnO₂를 첨가시, 밀도는 다소 감소하는 특성을 보

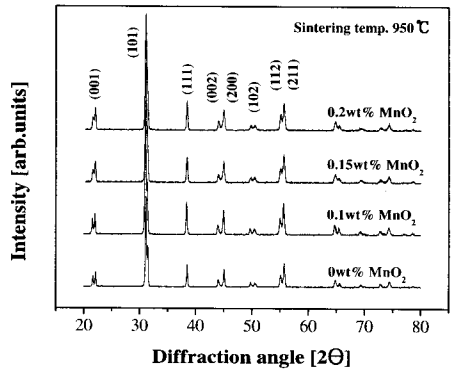


그림 4. MnO₂ 첨가에 따른 X선 회절 패턴.
Fig. 4. XRD pattern with MnO₂ addition.

였고, 그 이상 첨가시에는 급격하게 감소하는 특성을 나타내었다.

이러한 결과는 MnO₂의 과잉첨가에 의하여 소결조제에 의한 액상효과가 감소한 것으로 사료되며, 0.15 wt% 이상의 첨가시 밀도가 급격히 감소하는 특성으로 볼때 0.1 wt%의 MnO₂ 첨가가 고용한계로 생각된다.

그림 4는 MnO₂의 첨가량에 따른 X선 회절모양을 나타낸 것이다. 제작된 모든 시편은 (002), (200)피크를 나타내며 정방정상의 상특성을 나타냈고, 상전이는 발생하지 않았으며 2차상은 발견되지 않았다. MnO₂첨가량이 증가함에 따라 정방성(c/a)은 다소 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 MnO₂의 첨가에 의해, 소결조제에 의한 액상효

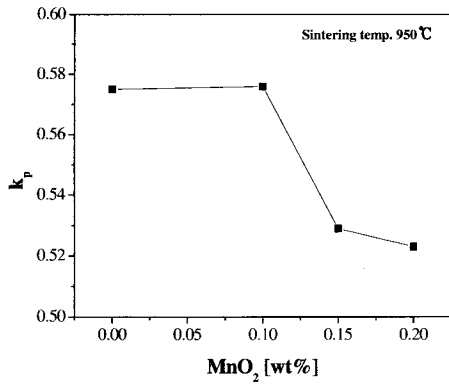


그림 5. MnO₂ 첨가에 따른 전기기계결합계수.
Fig. 5. Electromechanical coupling factor with MnO₂ addition.

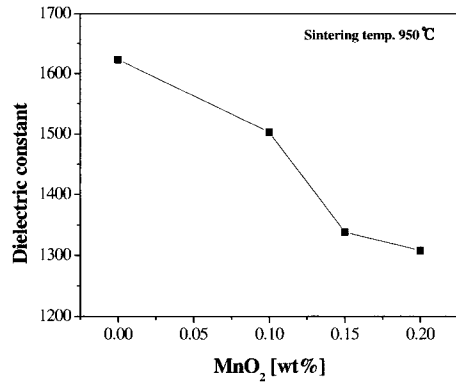


그림 7. MnO₂ 첨가에 따른 유전상수.
Fig. 7. Dielectric constant with MnO₂ addition.

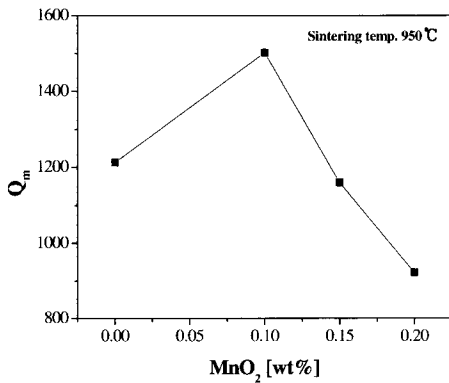


그림 6. MnO₂ 첨가에 따른 기계적품질계수.
Fig. 6. Mechanical quality factor with MnO₂ addition.

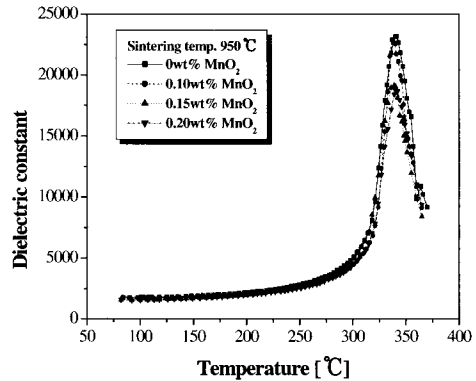


그림 8. MnO₂첨가에 따른 유전상수의 온도의존성.
Fig. 8. Temperature dependence of dielectric constant with MnO₂ addition.

과가 감소하여 소결성이 저하함으로 인해 정방성이 약화된 것으로 사료된다.

그림 5는 MnO₂의 첨가량에 따른 전기기계결합계수(k_p)를 나타낸 것이다. 0.1 wt%의 MnO₂를 첨가시 전기기계결합계수는 거의 변화를 나타내지 않았고, 그 이상 첨가시 첨가량이 증가함에 따라 급격히 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 밀도와 미세구조의 측정에서 알 수 있듯이, MnO₂의 첨가에 의해 소결성이 저하하고 입계층에서의 편석에 의한 결정립의 감소에 의하여 감소한 것으로 사료되며 0.1 wt% 첨가시에서는 결정립의 성장에 의한 잔류분극의 증가와 이로 인한 분극효율이

증가하여 밀도의 감소에도 불구하고 전기기계결합계수는 저하되지 않은 것으로 사료된다.

그림 6은 MnO₂의 첨가량에 따른 기계적품질계수(Q_m)를 나타낸 것이다. 첨가량이 증가함에 따라 0.1 wt% 첨가시 최대값을 나타내었고 그 이상 첨가시에는 과잉첨가에 의한 소결성의 저하로 점차 감소하는 특성을 나타내었다. 따라서, 0.1 wt% 첨가시 밀도의 감소에도 불구하고 기계적품질계수가 증가하는 특성으로 볼때, MnO₂첨가에 의하여 0.67 Å의 이온반경을 갖는 Mn³⁺이온이 ABO₃의 페로브스카이트(perovskite)구조에서 B 위치에 있는 0.68 Å의 이온반경을 갖는 Ti⁴⁺이온에 치환되어 산소공공(O-vacancy)을 발생시키고 분역벽의 이동을 억

제하여 기계적품질계수를 증가시키는 하드너(hardner)로 작용한 것으로 사료된다[14].

그림 7은 MnO₂의 첨가량에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. 밀도특성에서 알 수 있듯이, MnO₂의 첨가량이 증가함에 따라 소결조제에 의한 액상효과와, 과잉첨가에 의한 저유전율층인 입계층의 증가로 인하여 유전상수는 감소하는 특성을 나타내었다. 그림 8은 MnO₂의 첨가량에 따른 유전상수의 온도의존성을 나타낸 것이다. MnO₂의 첨가량이 증가함에 따라, 상온에서의 유전상수에 비해하여 큐리온도 부근에서의 유전상수는 감소하는 특성을 나타냈으며, 0.1 wt% 첨가시에는 무첨가시에 측정된 큐리온도(340 °C)보다 다소 낮은 값(337 °C)을 나타냈지만 거의 일정한 크기를 보였다.

표 2와 3에 950 °C의 소성온도에서 MnO₂ 첨가에 따라 제작된 시편의 물성과 첨가제의 변화에 따라 제작된 시편의 물성비교를 나타내었다. 표 3에서 알 수 있듯이 950 °C의 저온에서 액상의 형성에 의한 소결성의 증가와 치환효과에 의해 압전 및 유전특성이 증가하는 것을 알 수 있으며, MnO₂ 첨가에 의하여 소결조제의 소프트너작용에 의해 감소되었던 기계적품질계수를 증가시키는 특성을 나타내고 있다.

표 2. MnO₂ 첨가에 따른 시편의 물성.

Table 2. Physical properties of specimen with MnO₂ addition.

MnO ₂ [wt%]	Density [g/cm ³]	k _p	Q _m	Dielectric constant	d ₃₃ [pC/N]	T _c [°C]
PCW-PMN-PZT +0.3(CuO+Bi ₂ O ₃) +0.2Li ₂ CO ₃	7.90	0.57	1213	1623	376	340
+ 0.1	7.75	0.57	1502	1503	356	337
+ 0.15	7.55	0.53	1160	1338	258	339
+ 0.2	7.49	0.52	922	1308	232	340

표 3. 첨가제 변화에 따른 시편의 물성.

Table 3. Comparison of properties with the variation of additives(950 °C).

Addition [wt%]	Density [g/cm ³]	k _p	Q _m	Dielectric constant	d ₃₃ [pC/N]	T _c [°C]
Not addition (1200°C)	7.84	0.52	2199	1182	276	360
+ 0.3[wt%] CuO	7.65	0.48	1869	1246	243	353
+ 0.3[wt%] Bi ₂ O ₃	7.74	0.45	1707	1233	212	350
+ 0.2[wt%] Li ₂ CO ₃	7.90	0.57	1213	1623	376	340
+ 0.1[wt%] MnO ₂	7.75	0.57	1502	1503	356	337

4. 결론

본 연구에서는 적층형 압전변압기용 저온소결 세라믹스의 압전 및 유전특성을 향상시키기 위한 목적으로 다음의 조성, Pb[(Co_{1/2}W_{1/2})_{0.02}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.07}(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{0.91}]+0.3wt%CuO+0.3wt%Bi₂O₃+0.2wt%Li₂CO₃+Xwt%MnO₂에서 X값을 0~0.2로 변화시키고 950 °C의 소성온도에서 시편을 제작한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MnO₂ 첨가에 따라 제작된 시편은 모두 정방정상의 결정구조를 나타내었으며 정방성은 거의 같은 크기를 나타내었다.
2. MnO₂ 첨가량이 증가함에 따라 액상에 의한 저온소결을 억제하여 밀도는 감소하였고, 0.1 wt% 첨가시 그래인을 성장시켰다.
3. MnO₂ 첨가에 따라 유전상수는 감소하였고, 큐리온도는 일정한 값을 나타내었다.
4. MnO₂ 첨가에 따라 기계적품질계수(Q_m)는 증가하는 특성을 나타내었으며, 전기기계결합계수(k_p)는 0.1 wt%첨가시 그래인성장에 의해 일정한 값을 유지하였고, 그 이상첨가시 감소하였다.
5. 저온소결된 PCW-PMN-PZT세라믹스에 MnO₂의 과잉첨가는 950 °C의 소결온도에서 k_p=0.57, Q_m=1502, ε_r=1503의 값을 나타내며 저온소결된 압전세라믹스의 압전특성을 향상시켰고 적층형 압전변압기로서의 응용 가능성을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 전력산업연구개발사업(과제번호 : R-2002-B-249)으로 연구되었습니다.

참고 문헌

- [1] K. Nagata, J. Thongrueng, and K. Kato, "Evaluation of the reliability of piezoelectric ceramic transformers", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, No. 9B, p. 6103, 1997.
- [2] O. Ohnishi, Y. Sasaki, T. Zaitso, H. Kishie, and T. Inoue, "Piezoelectric ceramic transformer for power supply operating in thickness extensional vibration mode", IEICE Trans. Funda., Vol. E77-A, No. 12, p. 2098, 1994.

- [3] T. Zaitsev, "AC/DC converter with a piezoelectric transformer", US Patent, No. 5,969,954, 1999.
- [4] T. Endow and S. Hirose, "Multilayered piezoelectric transformers for small power supplies", *Jpn. Appl. Phys.*, Vol. 42, No. 9B, p. 6128, 2003.
- [5] S. Priya, S. Ural, H. W. Kim, K. Uchino, and T. Ezaki, "Multilayered unipoled piezoelectric transformers", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 43, No. 6A, p. 3503, 2004.
- [6] R. Zuo, L. Li, and Z. Gui, "Modified cofiring behaviors between PMN-PNN-PZT piezoelectric ceramics and PZT-doped 70Ag-30Pd alloy metallization", *Mat. Sci. Eng.*, Vol. A326, p. 202, 2002.
- [7] K. Shiratsuyu, K. Hayashi, A. Ando, and Y. Sakabe, "Piezoelectric characterization of low-temperature-fired $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni},\text{Nb})\text{O}_3$ ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 39, No. 9B, p. 5609, 2000.
- [8] D. L. Corker, R. W. Whatmore, E. Ringgaard, and W. W. Wolny, "Liquid-phase sintering of PZT ceramics", *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol. 20, p. 2039, 2000.
- [9] 류주현, 우원희, 오동언, 정영호, 정광현, 정문영, 정희승, "CuO가 PSN-PZT세라믹스의 저온 소결특성에 미치는 영향", *전기전자재료학회논문지*, 16권, 12S호, p. 1200, 2003.
- [10] 정광현, 이덕출, 류주현, "소결조제 변화에 따른 PCW-PMN-PZT세라믹스의 저온소결 및 압전특성", *전기전자재료학회논문지*, 17권, 12호, p. 1320, 2004.
- [11] J. H. Yoo, J. I. Hong, and S. Suh, "Effect of MnO_2 impurity on the modified PbTiO_3 system ceramics for power supply", *Sens. Actu.*, Vol. 78, p. 168, 1999.
- [12] Y. Matsuo, M. Fujimura, and H. Sasaki, "Lead titanate ceramics doped with manganese oxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 48, No. 2, p. 111, 1965.
- [13] 이미영, 류성림, 류주현, 정광현, 정영호, 홍재일, 윤현상, " MnO_2 첨가에 따른 무연 $\text{Bi}(\text{Na},\text{K})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ 세라믹스의 유전 및 압전특성", *전기전자재료학회논문지*, 17권, 10호, p. 1056, 2004.
- [14] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, "Piezoelectric ceramics", Academic Press London, p. 148, 1971.