Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 18, No. 3, p. 237, March 2005.

논 문 18-3-9

저온소결 PMN-PZT 압전세라믹의 소성시간에 따른 미세구조 및 압전특성

Microstructural and Piezoelectric Properties of Low Temperature Sintering PMN-PZT Ceramics with the Variations of Sintering Times

류주현[1,a], 이창배[1], 이상호[1], 백동수[2], 정영호[3], 임인호[4]
(Ju-Hyun Yoo[1,a], Chang-Bae Lee[1], Sang-Ho Lee[1], Dong-Soo Paik[2], Yeong-Ho Jeong[3], and In-Ho Im[4])

Abstract

In this paper, in order to develop the low temperature sintering ceramics for multilayer piezoelectric transformer, PMN-PZT ceramics were manufactured with the variations of sintering times, and their microstructural, piezoelectric and dielectric properties were investigated. Li_2CO_3 and Bi_2O_3 were used as sintering aids and the specimens were sintered during 30, 60, 90, 120, 150, and 180 minutes, respectively. At the specimen sintered during 90 minute, mechanical quality factor(Qm), electro-mechanical coupling factor(kp) and dielectric constant were showed the optimum values of 2,356, 0.504 and 1,266, respectively.

Key Words : Low temperature sintering, Mechanical quality factor, Sintering times, Grain size

1. 서 론

최근들어, 압전변압기가 LCD Back-light inverter, AC-DC converter 등으로 응용이 확대되고, PDA, 비디오, 카메라 등의 첨단 정보기기가 소형화, 경량화 됨에 따라 압전변압기의 실용화를 위한 연구가 여러 기업체 및 학교에서 활발히 진행되고 있다. 압전변압기는 기존의 전자식 변압기에 비하여 여러 가지 장점을 가지고 있다. 특히, 권선형 변압기에 비해 누설자속이 없어 노이즈 발생이 없고, 공진주파수만을 이용하므로 출력파형이 정현파에 가까워 고조파 잡음이 없으며, 세라믹 무기재료를 사용하므로 불연성의 장점을 갖고 있다. 또한, 소형화, 슬림화, 경량화가 가능하고 90 % 이상의 높은 효율을 얻을 수 있기 때문에 전력품질의 향상과 수요자의 경제성에 큰 혜택을 줄 수 있다. 높은 유전상수와 압전특성 때문에 여러 분야에서 사용되어지고 있는 PZT계 조성 세라믹은, 1200 ℃ 이상의 높은 소결온도 때문에 PbO의 휘발로 인한 환경오염이 우려되고, 조성의 변화가 생기게 되는 단점이 있기 때문에 저온소결 압전 세라믹개발이 활발히 진행되고 있으며, 또한 적층형 압전디바이스의 경우, 층간의 내부 전극이 도포된 상태에서 소결하여야 하는데, 고온에서 소결시에 낮은 융점(960 ℃)을 갖는 Ag 전극 보다는 높은 융점을 갖는 Pd 전극이 다량으로 함유된 Ag/Pd 내부전극을 사용해야 하지만 Pd 전극의 가격이 비싸 경제성이 떨어지게 된다[1-4].

따라서, 약 960 ℃의 융점을 갖고 있는 순수한 Ag 내부전극을 사용하기 위해서는 960 ℃ 이하의 낮은 온도에서 소결 가능한 디바이스가 경쟁력을 갖기 때문에 이에 대한 연구개발이 필요한 실정이

1. 세명대학교 전기공학과
(충북 제천시 신월동 산 21-1)
2. (주) E2S
3. 한전전력연구원
4. (주) 삼화콘덴서
a. Corresponding Author: juhyun57@semyung.ac.kr
접수일자 : 2004. 12. 3
1차 심사 : 2004. 12. 30
심사완료 : 2005. 2. 17

다. 본 연구에서는 적층형 압전변압기로 사용하기 위한 PMN-PZT계 세라믹스의 저온 소성시 소성 유지 시간에 따른 미세구조 및 유전, 압전 특성이 연구되었다[5-7].

2. 실 험

2.1 시편 제작

본 실험에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였으며, 실험에 사용 된 조성식은 다음과 같다.

$$Pb_{0.97}Sr_{0.03}[(Mn_{1/3},Nb_{2/3})_{0.07}(Zr_{0.48},Ti_{0.52})_{0.93}O_3] + 0.25wt\%CeO_2 + 0.3wt\%Nb_2O_5 + 0.1wt\%Li_2CO_3 + 0.3wt\%Bi_2O_3 + 0.3wt\%CuO \quad (1)$$

조성에 따른 시료의 정확한 몰비를 10^{-4}까지 평량하였고, 아세톤을 분산매로 볼밀을 사용하여 24시간동안 혼합 분쇄하였으며, 80 ℃의 항온조에서 건조 후 850 ℃에서 2시간동안 하소하였고, 첨가제를 넣고 재혼합 분쇄 후 PVA(5 wt% 수용액)를 5 wt% 첨가하여 kp mode로써 제작하기 위해 직경 21 mmϕ 몰더로 1 ton/cm^{2}의 압력을 가하여 성형하였다. 940 ℃의 온도로 30, 60, 90, 120, 150, 180분 동안 (Holding time) 각각 소결한 후 특성 측정을 위해 1 mm 두께로 연마하였고, Ag전극을 입혀 650 ℃에서 10분간 열처리하였다. 전극이 형성된 시편은 120 ℃ 실리콘유 속에서 30 kv/cm의 전계를 30분 동안 인가하여 분극하였다.

2.2 특성 측정

24시간이 지난 후에 공진 및 반공진법에 따라 Impedence analyzer (Agilent 4294A)를 사용하여 유전 및 압전특성을 측정하였다. 그리고, 유전상수의 온도에 따른 특성을 조사하기 위해 LCR meter (ANDO AG-4304)를 사용하여 1 KHz에서 20~400 ℃의 온도범위에 걸쳐 측정하였다. 또한 미세구조를 관찰하기 위해 주사전자현미경(SEM)으로 시편의 파단면을 관찰하였으며, X-ray diffraction을 사용하여 시편의 결정구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

모든 시편은 소성온도 940 ℃에서, 소성시간 (Holding time)을 30, 60, 90, 120, 150, 180 분으로 변화를 주어 소성시간 변화에 따른 미세구조 및 유전, 압전특성을 조사하였다.

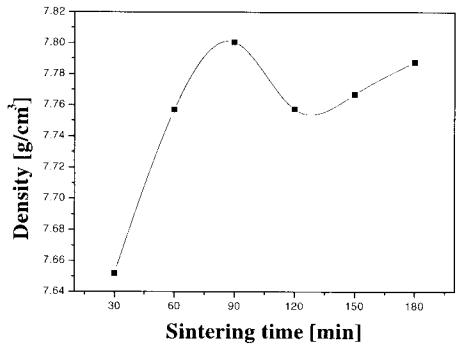


그림 1. 소성시간 변화에 따른 밀도.

Fig. 1. Density with the variations of sintering times.

그림 1은 제작된 시편의 소성시간 변화에 따른 밀도를 나타낸 것이다. 30분 소성시에는 밀도가 7.65 g/cm^{3}으로 매우 낮았지만, 60분 이상의 소성시에는 모든 시편의 밀도가 7.75 g/cm^{3}이상으로 매우 높았다. 특히, 90분동안 소성한 시편의 밀도는 7.8 g/cm^{3}으로 가장 높았으며, 120분 이상에서는 밀도가 약간 감소하는 것을 볼 수 있다.

940 ℃의 낮은 소성온도에서도 이와같이 밀도가 높게 나타나는 것은 저융점 산화물(825 ℃)인 Bi_2O_3가 Li_2CO_3와 반응하여 약 690 ℃ 부근에서 액상을 형성하는 특성으로 볼 때, Li_2CO_3첨가에 의한 Bi_2O_3와의 반응으로 낮은 온도에서 액상을 형성하여 밀도화를 촉진시킨 것으로 사료된다.

또한, 120분 이상의 소성시간에서 밀도가 감소한 것은 사진 1의 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 소성시간 120분에서 Grain size는 더욱 증가하였지만, 액상의 휘발로 인해 생긴 기공의 발생에 따라 밀도가 감소한 것으로 사료된다.

소성시간 변화에 따라 제작된 시편의 소결상태와 결정구조를 알아보기 위하여 X-ray 회절패턴을 그림 2에, 결적학적 특성을 표 1에 나타내었다. 이들 회절곡선에서는 미반응 물질에 의한 피크가 관찰되지 않아 완전소결이 이루어졌음을 알 수 있다. 결정 구조의 변화를 관찰하기 위해 정방성계의 이방성이 잘 나타나는 [002]면과 [200]면의 피크가 발생하는 회절각(2θ) 43~46° 사이를 관찰하였다.

X ray 분석결과 그림 2에 나타난 것처럼 모든

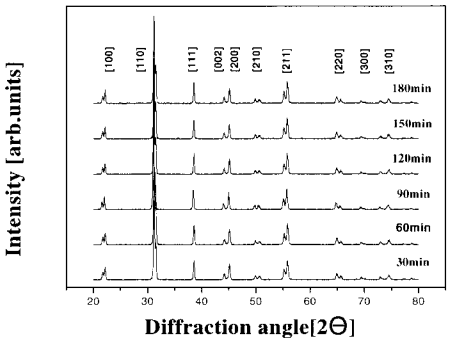


그림 2. 소성시간 변화에 따른 XRD 패턴.

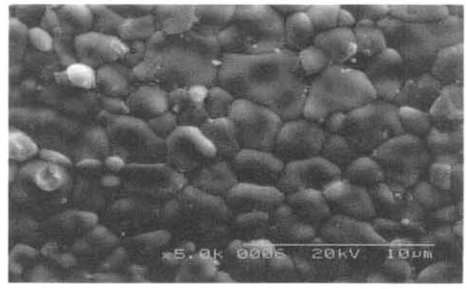
Fig. 2. X-ray diffraction pattern with variations of sintering times.

시편이 [002], [200] 피크가 분리된 Tetragonal phase을 나타냈으며, Pyrochlore phase나 상전이는 나타나지 않았다. 이는 조성에 변화를 주거나, 소결첨가재의 첨가량 및 소성온도 변화에 따른 미반응 물질의 출현과 상전이가 나타나는 실험과는 달리 소성시간만을 달리한 실험이기 때문에 상전이는 나타나지 않은 것으로 사료된다. 하지만, 소성시간 90분 이상에서 [002]면의 peak가 약간 둔화하는 경향을 나타낸다. 이러한 결과는, 소성시간이 길어짐에 따라 Li^{+} 이온이 Perovskite 구조에서 A-site의 Pb^{2+} 자리로 치환되어서 tetragonality (c/a)가 감소한 것으로 여겨진다.

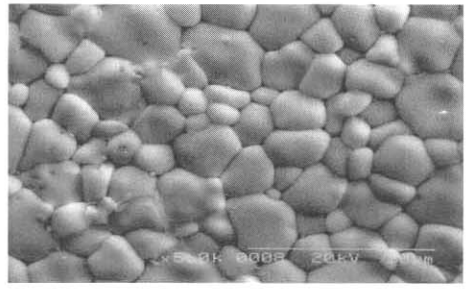
사진 1은 940 ℃에서 각 시간별로 소성한 시편의 미세구조를 주사전자현미경으로 나타낸 것이다. 소성시간 증가에 따라 그레인 사이즈가 증가하였고, 소성시간 120분에서 3.67 ㎛의 최대크기를 보인 후 다소 감소하였다.

소성시간이 길어짐에 따라 그레인 성장에 필요한 열적 에너지를 많이 받고, 그레인 경계 사이에 형성된 액상이 근접한 그레인을 잡아당겨 그레인의 입성장이 일어난 것으로 보인다. 일반적으로, 소성시간이 길어지면 그레인 성장이 많이 일어나고 또한 균일하고 치밀한 그레인을 얻게 된다. 그러나 120분 이상의 소성시간에서는 소성시간이 너무 길어지면서 액상이 증발하고, 그와 동시에 액상이 그레인을 잡아당기는 작용이 없어지면서 그레인이 수축된 것으로 보인다.

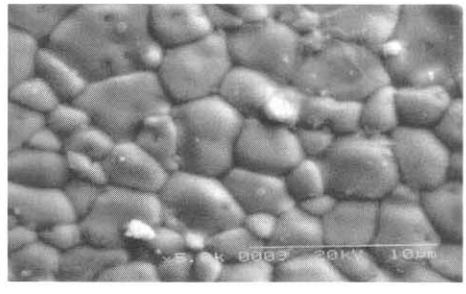
그림 3은 SEM사진의 그레인 크기를 그림으로 나타낸 것이다. SEM사진에서 볼 수 있듯이 소성시간 120분에서 입성장이 가장 활발히 일어났으며,



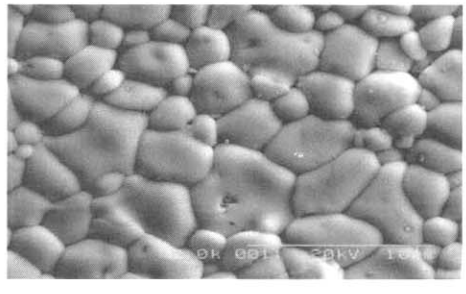
(a) 30 min



(b) 90 min



(c) 120 min



(d) 180 min

사진 1. 소성시간 변화에 따른 시편의 미세구조 (940 ℃).

Photo. 1. Microstructural of specimens with variations of sintering times(940 ℃).

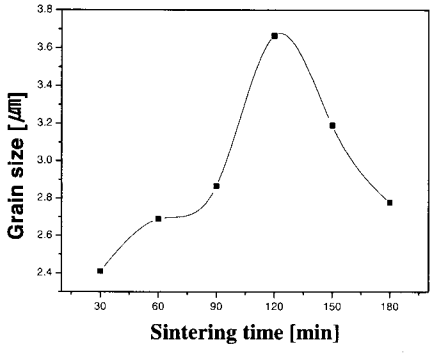


그림 3. 소성시간 변화에 따른 그레인 사이즈.
Fig. 3. Grain size with variations of sintering times.

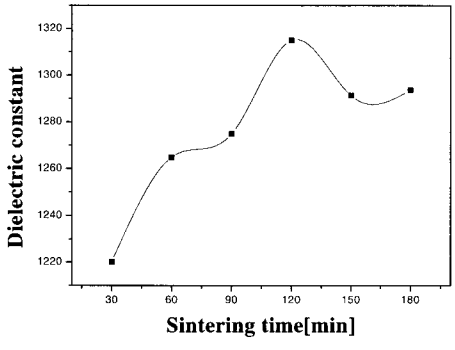


그림 4. 소성시간 변화에 따른 유전상수.
Fig. 4. Dielectric constant with variations of sintering times.

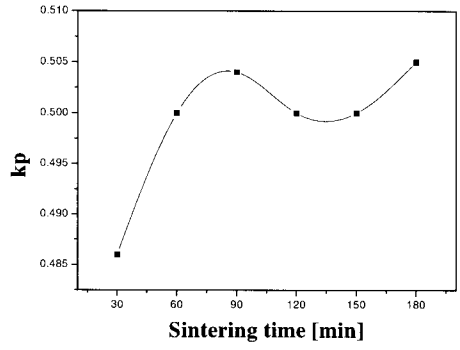


그림 5. 소성시간 변화에 따른 전기기계 결합계수.
Fig. 5. Electromechanical coupling factor(kp) with variations of sintering times.

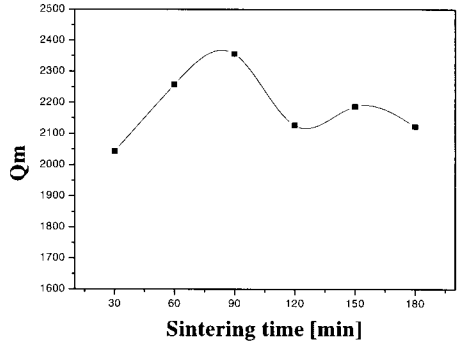


그림 6. 소성시간 변화에 따른 기계적 품질계수.
Fig. 6. Mechanical quality factor(Qm) with variations of sintering times.

소성시간 120분을 넘어서면서 그레인 사이즈가 다소 감소하는 것을 볼 수 있다. 소성시간 변화에 따른 유전상수의 변화를 그림 4에 나타내었다. 유전상수는 그레인 사이즈의 경향과 일치한다. 그레인 내부에 존재하는 많은 도메인들은 열에너지를 인가하면 이동하게 된다. 이러한 도메인의 이동이 자유스러울수록 유전상수는 커진다. 그레인 사이즈가 작으면 그레인과 그레인의 경계사이에 공간전하층이 생겨 도메인들을 감싸서 내부 도메인의 이동을 억제한다. 이와 반대로, 그레인 사이즈가 커지면 열에너지 인가에 따른 도메인의 이동이 자유스러워져 유전상수가 증가하게 된다. 그림 4의 유전상수도 그림 3에 나타낸 것처럼 그레인 사이즈가 증가할수록 도메인의 이동이 수월해져 유전상수 값이 증가하였고, 120분 후에 그레인 사이즈가 감소하면서 유전상수도 같은 경향을 보였다. 그림 5는 각 시편의 전기기계 결합계수를 나타낸 것이다. 전기기계 결합계수는 그림 1의 밀도특성과 일치하고 있다. 적정 소성유지 시간동안은 소결성이 증가하여 전기기계 결합계수가 증가하였고, 적정 소성유지 시간 이상에서는 밀도가 감소하고 기공의 발생으로 인해 전기기계 결합계수가 감소하였다. 그림 6은 각 시편의 기계적 품질계수와 소성시간과의 관계를 나타낸다. 그림 5의 전기기계 결합계수의 경향성과 마찬가지로 적정 소성유지 시간까지는 소결성의 증가로 인해 기계적 품질계수

표 1. 소성시간 변화에 따른 시편의 물성측정.
Table 1. Physical properties of specimen with variations of sintering times.

Temp. [℃]	Sintering times [min]	Density [g/cm^3]	Dielectric constant	Grain size [㎛]	K_p	Q_m	d_{33} [pC/N]	g_{33} [mV/N]	T_c [℃]
940	30	7.65	1220	2.41	0.486	2042	273	44	330
	60	7.76	1257	2.69	0.500	2258	277	45	334
	90	7.80	1266	2.87	0.504	2356	285	46	332
	120	7.76	1315	3.67	0.500	2127	283	46	332
	150	7.77	1291	3.19	0.500	2187	273	44	338
	180	7.78	1293	2.78	0.505	2122	275	45	328

가 증가하였고, 적정 소성유지 시간을 넘기면서 CuO와 PbO등의 액상이 함께 휘발되어 기계적 품질계수가 감소한 것으로 사료된다.

일반적으로, 전기기계 결합계수와 기계적 품질계수는 상반되는 경향을 나타내지만, 이 실험에서는 Nb_2O_5, CeO_2, CuO, Li_2CO_3, Bi_2O_3 의 소프트너와 하드너의 역할을 하는 첨가제들을 동시에 첨가시킴으로써 복합치환효과에 의해 전기기계결합계수와 기계적품질계수가 같이 개선된 것으로 보인다.

표 1에 소성시간 변화에 따른 시편의 여러 가지 물성 측정값들을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 적층 압전변압기의 제작에 앞서, 환경오염을 줄이고 적층 압전변압기를 제작할 때 나타나는 문제점들을 해결하기 위해 저온소성이 가능하면서도, 압전특성이 저하되지 않는 세라믹스 조성개발에 목표를 두고 최적의 공정 과정을 찾기 위해 소성시간(Holding time)에 변화를 주어 그에 따른 미세구조 및 유전, 압전 특성이 연구되었다.

실험에 사용 된 조성식은

$Pb_{0.97}Sr_{0.03}[(Mn_{1/3},Nb_{2/3})_{0.07}(Zr_{0.48},Ti_{0.52})_{0.93}O_3]$
$+0.25wt\%CeO_2+0.3wt\%Nb_2O_5+0.1wt\%Li_2CO_3$
$+0.3wt\%Bi_2O_3+0.3wt\%CuO$

이며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전기기계 결합계수(kp)와 유전상수는 밀도와 그레인 사이즈의 특성과 같은 경향을 보였다.
   유전상수의 온도 의존성은 소성시간에 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났으며. 모든 시편의 Curie Temperature가 320 ℃ 부근으로, 매우 높은 온도 안정성을 보였다.
2. 기계적 품질계수(Qm)는 소성시간 90분에서 2,356의 최대 품질계수값을 보인 후, 적정 소성유지 시간을 넘기면서 CuO와 PbO등의 액상이 함께 휘발되어 기계적 품질계수가 다소 감소한 것으로 사료된다.
   또한, 전기기계 결합계수와 함께 기계적품질계수가 커진 것은 소프트너와 하드너의 동시 치환에 의한 복합치환효과에 기인한 것으로 보인다.
3. 소성시간 90분에서 밀도 7.80 g/cm^3, Grain size 2.87 ㎛, 유전상수 1,266, 전기기계 결합계수(kp) 0.504, 기계적 품질계수(Qm) 2,356의 최적의 특성을 나타냄으로써 적층형 압전변압기로의 적용 가능성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 전력산업연구개발사업(과제번호:R-2004-0-114)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] J. H. Yoo, K. H. Yoon, Y. W. Lee, S. S. Suh, J. S. Kim, and C. S. Yoo, "Electrical characteristicsof the contour-mode piezo-electric transformer with ring/dot electrode area ratio", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 39A, No. 5A, p. 2680, 2000.

[2] J. Hu, Y. Fuda, M. Katsuno, and T. Yoshida, "A study on the rectangular-bar-shaped multilayer piezoelectric transformer using

length extensional vibration mode", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, No. 5B, p. 3208, 1999.

[3] Y. Sasaki, M. Yamamoto, A. Ochi, T. Inoue, and S. Takahshi, "Small multilayer piezoelectric transformers with high power density characteristics of second and third-mode rosen type transformers", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, No. 9B, p. 5598, 1999.

[4] N. Y. Wong, Y. Zhang, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, "A bilayer piezoelectric transformer operating in a bending vibration mode", Mat. Sci. Eng. B, Vol. 99, Iss. 1 3, p. 164, 2003.

[5] R. Zuo, L. Li, and Z. Gui, "Modified cofiring behaviors between PMN-PNN PZT piezoelectric ceramics and PZT-doped 70 Ag-30 Pd alloy metallizatin", Mat. Sci. Eng. A, Vol. 326, Iss. 2, p. 202, 2002.

[6] T. Hayashi, T. Hasegawa, J. Tomizawa, and Y. Akiyama, "Low-temperature sintering of $LiBiO_2$-coated $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbZrO_3$-$PbTiO_3$ powers prepared by surface chemical modification method and their piezoelectric properties", Jpn. J. Appl., Vol. 42, No. 9B, p. 6074, 2003.

[7] S. Dong, K. Murakami, S. Kaneko, and M. Xiong, "Piezoelectric properties of PZT ceramics sintered at low temperature with comples oxide additives", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 101, No. 10, p. 1090, 1993.

[8] D. Dong, M. Xiong, K. Murakami, and S. Kaneko, "Lowering of sintering temperature of $Pb(Zr,Ti)O_3$ ceramics by the addition of $BiFeO_3$ and $Ba(Cu_{0.5}W_{0.5})O_3$", Ferroelectrics, Vol. 145, p. 125, 1993.

[9] J. H. Yoo, C. B. Lee, Y. H. Jeong, K. H. Chung, D. C. Lee, and D. S. Paik, "Microstructural and piezoelectric properteis of low temperature sintering PMN-PZT ceramics with the amount of Li_2CO_3 addition", Materials Chemistry and Physics, Vol. 90, Iss. 2-3, p. 386, 2005.