

CaCO₃ 첨가에 따른 저온소결 PNW-PMN-PZT 세라믹스의 압전 및 유전특성

Piezoelectric and Dielectric Characteristics of Low Temperature Sintering PNW-PMN-PZT Ceramics according to CaCO₃ Addition

류주현^{1,a}, 이상호¹, 이창배¹, 송현선¹, 정광현², 정영호³, 박덕원⁴

(Ju-Hyun Yoo^{1,a}, Sang-Ho Lee¹, Chang-Bae Lee¹, Hyun-Sun Song¹, Kwang-Hyun Chung², Yeong-Ho Jeong³, and Durk-Won Park⁴)

Abstract

In this study, in order to develop low temperature sintering ceramics for ultrasonic vibrator application, PNW-PMN-PZT system ceramics were manufactured according to the amount of CaCO₃ addition, and their piezoelectric, dielectric and microstructural characteristics were investigated. The ceramic specimens could be sintered at sintering temperature below 1000 °C due to the effect of Li₂CO₃-CaCO₃ liquid phase produced by the reaction of Li₂CO₃ and CaCO₃. At 0.2 wt% Li₂CO₃ and 0.25 wt% CaCO₃ added specimen sintered at 920 °C, the density, electromechanical coupling factor(k_p), mechanical quality factor(Q_m) and dielectric constant showed the optimal value of 7.78 g/cm³, 0.49, 1396, and 1300, respectively, for ultrasonic vibrator application.

Key Words : Ultrasonic vibrator, Sintering aids, Liquid phase, Electromechanical coupling factor

1. 서론

압전세라믹스를 이용한 압전초음파 진동자는 수중초음파 진동자(SONAR), 초음파 세척기, 초음파 가공기용 등 여러 응용분야에서 폭넓게 사용되고 있으며, 우수한 압전특성을 보이는 PZT계 및 3성분계 세라믹스에 불순물 등을 첨가, 치환하여 압전 및 유전특성을 향상시키는 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 그러나 압전초음파 진동자용 조성의 60~70 %정도가 PbO로 구성되어 있고, 소성온도

가 1200 °C 이상이기 때문에 1000 °C 부근에서 급격하게 휘발특성을 보이는 PbO로 인하여 재현성 및 환경오염의 문제가 크게 대두되고 있다. 따라서, 고성능의 압전특성을 나타내는 PZT계열의 압전초음파 진동자를 사용하기 위해서는 1000 °C 이하의 낮은 온도에서 소결 가능한 압전세라믹스에 관한 연구가 필요한 실정이다. PZT계 세라믹스의 저온소결을 유도하기 위한 대표적인 방법으로, 소결조제(sintering aids)로서 용점이 낮은 유리재(glass frit) 및 oxides를 첨가하여 액상(liquid phase)을 형성시켜 저온에서의 소결을 촉진시키는 방법이 있다[2-4]. 일반적으로 액상을 이용한 저온소결법은 소결초기에 밀도화를 촉진시켜 저온에서 소결이 되는 장점이 있지만, 고상소결법에 의한 방법보다 압전 및 유전특성이 저하하는 단점이 있다. 이러한 이유로 액상을 이용한 저온소결에서는 소결온도를 낮추는 것과 동시에 특성의 변화를 최소화하는 것이 요구되며, 이러한 문제점을 해결하기 위

1. 세명대학교 전기공학과
(충북 제천시 신월동 산 21-1)
2. 인하대학교 전기공학과
3. 한전전력연구원
4. 세명대학교 컴퓨터학과
a. Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr
접수일자 : 2004. 12. 3
1차 심사 : 2004. 12. 30
심사완료 : 2005. 1. 11

해 소결조제의 개발에 관한 연구가 필요한 실정이다[5].

따라서, 본 논문에서는 초음파 발생 진동자용 저온소결 압전 세라믹스를 개발하기 위해 뛰어난 압전 및 유전특성을 가진 PNW-PMN-PZT 세라믹스에 소결조제로서 Li_2CO_3 와 CaCO_3 를 첨가하여, CaCO_3 의 첨가량과 소결온도에 따른 저온소결특성과 압전 및 유전 특성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시편제조 및 실험 방법

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.

$\text{Pb}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})_{0.02}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.07}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})_{0.91}\text{O}_3 + 0.2 \text{ wt}\% \text{ Li}_2\text{CO}_3 + x \text{ wt}\% \text{ CaCO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4$)의 조성을 순도 99 %이상의 파우더로 10^{-4} g까지 칭량하였으며, 아세톤을 분산매로 하여 지르코니아 볼을 이용해 24시간 볼밀 하였다. 볼밀 한 시료를 항온조에서 12시간 이상 건조하였으며, 건조된 시료를 850°C 에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 시료에 CaCO_3 를 조성에 따라 첨가하여 24시간 재혼합 분쇄 하였다. 볼밀 한 시료를 항온조에서 12시간 이상 건조 후 binder로 PVA 0.5 wt%수용액을 0.5 wt%첨가하고 100 mesh로 조립하였으며, 21 ϕ 의 몰더를 사용해 $1 \text{ ton}/\text{cm}^2$ 의 힘을 가해 일축 성형하였다. 성형된 시편은 600°C 에서 3시간 동안 burn out 하였다. burn out된 시편은 소결온도를 920°C - 1000°C 로 하여 1시간 동안 PbO 분위기로 소결하였다. 소결된 시편은 특성 평가를 위해 두께 1 mm로 연마하였으며, 시편의 양면에 Ag전극을 screen printing법으로 도포하였다. 도포된 전극은 600°C 에서 10분간 열처리 하였다. 열처리한 시편은 120°C 의 실리콘유에서 DC 30 kV/cm의 전계를 가해 30분 동안 분극처리 하였다.

2.2 측정방법

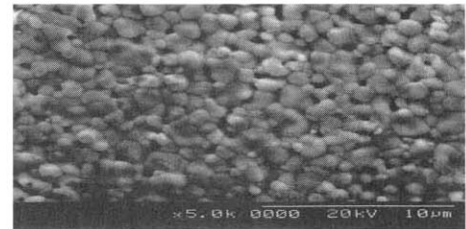
분극 된 시편을 24시간 경과 후 Impedance analyzer(Agilent 4294)를 이용하여, 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCR meter(ANDO AG4304)를 사용하여 유전특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전 특성은 IRE에서 규정에 따라 공진 반공진법을 이용하여 계산 하였으며, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM(Scanning Elec-

tron Microscope)과 XRD(X-Ray Diffraction) 를 이용하여 관찰하였다.

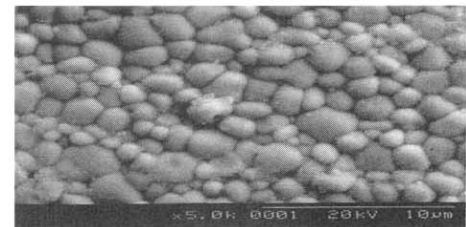
3. 결과 및 고찰

그림 1은 920°C 의 소결온도에서 CaCO_3 의 첨가에 따라 제작된 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. CaCO_3 의 첨가량이 증가함에 따라 기공의 감소와 함께 그레인은 점차 성장하는 특성을 나타냈으며, 0.3 wt% CaCO_3 첨가시에 그레인은 $2.15 \mu\text{m}$ 의 크기를 나타내었다.

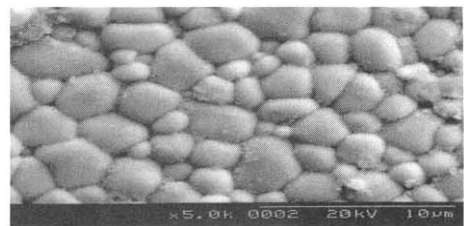
그림 2는 920°C 의 소결온도에서 CaCO_3 의 첨가량에 따라 제작된 시편의 결정구조를 나타낸 것이다. 제작된 시편은 (002), (200)피크를 나타내며 정방정상의 결정구조를 나타내었고, CaCO_3 의 첨가량이 증가함에 따라 2차상이 증가하는 특성을 나타내



(a) 920°C CaCO_3 0.2 wt%



(b) 920°C CaCO_3 0.25 wt%



(c) 920°C CaCO_3 0.3 wt%

그림 1. CaCO_3 첨가량에 따른 시편의 미세구조.

Fig. 1. Microstructure of specimen with CaCO_3 addition.

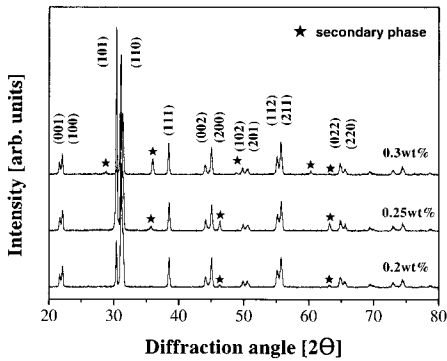


그림 2. CaCO₃ 첨가에 따른 X선 회절 패턴.
Fig. 2. XRD pattern with CaCO₃ addition.

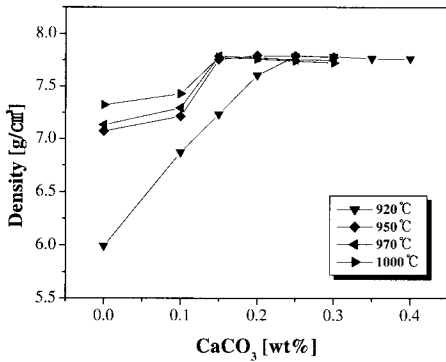


그림 3. CaCO₃ 첨가에 따른 밀도.
Fig. 3. Density with CaCO₃ addition.

었다. 이러한 결과는 CaCO₃와 Li₂CO₃의 반응에 의하여 액상(liquid phase)이 형성되고, 과잉첨가에 의하여 발생한 미반응물이 그레인 경계에 편석되면서 점차 비정질상(amorphous phase)이 증가한 것으로 사료된다.

그림 3은 CaCO₃ 첨가량과 소결온도에 따른 밀도 특성을 나타낸 것이다. CaCO₃의 첨가량과 소결온도가 증가함에 따라 밀도는 증가하는 특성을 나타냈으며, 소결온도가 낮을수록 보다 많은 첨가량에서 최대 밀도특성을 나타내었다. 이러한 결과는, 660 °C 부근에서 공정점을 갖는 Li₂CO₃-CaCO₃의 반응에 의한 액상이 [6] 소결초기에 형성되어 저온에서의 소결성을 증가시킨 것으로 사료되며, 각 소성온도에서 최대값 이후의 밀도의 감소는 과잉첨가에 의한 미반응액상이 입계에 편석되어 치밀화

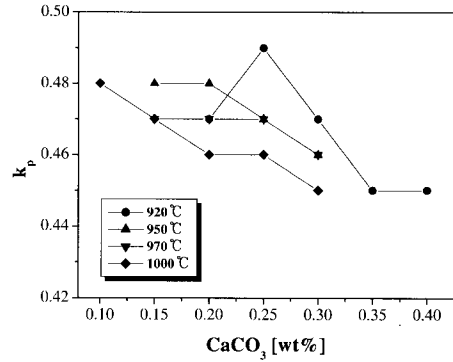


그림 4. CaCO₃ 첨가에 따른 전기기계결합계수.
Fig. 4. Electromechanical coupling factor with CaCO₃ addition.

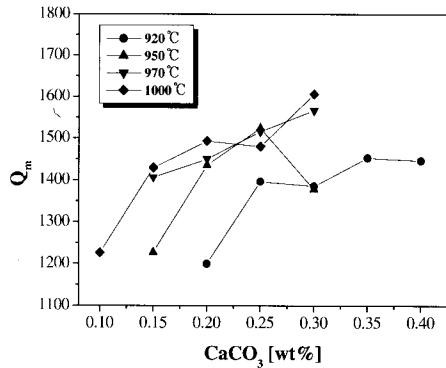


그림 5. CaCO₃ 첨가에 따른 기계적품질계수.
Fig. 5. Mechanical quality factor with CaCO₃ addition.

를 억제한 것으로 사료된다. 그림 4는 CaCO₃ 첨가량과 소결온도에 따른 전기기계결합계수(k_p)의 변화를 나타낸 것이다. 950 °C 이상의 소결온도에서는 0.35 wt% 이상의 CaCO₃ 첨가시 과잉첨가에 의한 과잉액상의 형성으로 인해 분극할 수 없었으며 또한, 소결온도의 감소에 따라 적은양의 CaCO₃가 첨가된 시편은 소결성의 저하로 분극할 수 없었다. CaCO₃의 첨가량이 증가함에 따라 과잉첨가에 의한 미반응액상이 그레인 경계에 편석하고 분극효율을 감소시켜 전기기계결합계수는 감소하는 특성을 나타냈으며, 920 °C의 소결온도에서 0.25 wt%의 CaCO₃를 첨가 시 최적의 액상소결반응으로 0.49로 최대 값을 나타내었다.

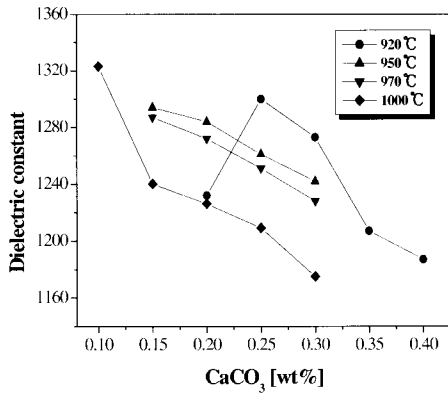


그림 6. CaCO₃ 첨가에 따른 유전상수.
Fig. 6. Dielectric constant with CaCO₃ addition.

그림 5는 CaCO₃의 첨가량과 소결온도에 따른 기계적품질계수(Q_m)를 나타낸 것이다. CaCO₃의 첨가량이 증가함에 따라 기계적품질계수는 전기기계결합계수의 감소에 의한 도메인벽(domain wall)의 이동도가 감소하여 상대적으로 점차 증가하는 특성을 나타냈으며, 과잉첨가시에는 밀도의 저하에 의하여 감소하는 특성을 나타냈다[7,8].

그림 6은 CaCO₃의 첨가량과 소결온도에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. 유전상수의 변화는 전기기계결합계수의 변화와 일치하고 있으며, 밀도측정에서 언급한 것처럼 과잉첨가에 의하여 미반응물인 저유전율층의 비정질 액상이 증가하여 유전상수의 크기가 점차 감소하는 것으로 사료된다. 표 1에 CaCO₃의 첨가량과 소결온도에 따라 제작된 시편의 물성을 나타내었다.

이상의 결과로부터 PZT계 세라믹스에 Li₂CO₃와 CaCO₃의 첨가는 660 °C 부근에서 액상의 형성에 의한 액상소결로 저온에서의 밀도화를 촉진시키는 작용을 하였으며, 920 °C의 소결온도에서 최적의 소결특성을 나타내었다. 그러나, 미반응 액상의 형성으로 압전 및 유전특성이 저하하는 특성을 나타내었다. 따라서, 각 소결온도에서 최적의 액상소결을 유도하기 위한 소결조제의 최적비율을 검토하는 것이 중요할 것으로 사료되며, 미반응액상의 제거를 위한 어닐링과정(annealing process)등을 통해 압전 및 유전특성을 향상시키는 연구가 필요할 것으로 사료된다.

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical characteristics of specimens.

Temperature [°C]	CaCO ₃ [wt%]	Density [g/cm ³]	k _p	Q _m	Dielectric constant
920	0	5.99	-	-	-
	0.10	6.87	-	-	-
	0.15	7.23	-	-	-
	0.20	7.60	0.47	1200	1232
	0.25	7.78	0.49	1396	1300
	0.30	7.78	0.47	1385	1273
	0.35	7.76	0.45	1453	1207
950	0	7.07	-	-	-
	0.10	7.21	-	-	-
	0.15	7.75	0.48	1227	1294
	0.20	7.79	0.48	1435	1284
	0.25	7.78	0.47	1524	1261
	0.30	7.77	0.46	1378	1242
	970	0	7.13	-	-
0.10		7.29	-	-	-
0.15		7.78	0.47	1406	1287
0.20		7.77	0.47	1450	1272
0.25		7.74	0.47	1516	1251
0.30		7.74	0.46	1567	1228
1000		0	7.32	-	-
	0.10	7.42	0.48	1226	1323
	0.15	7.77	0.47	1429	1240
	0.20	7.75	0.46	1493	1226
	0.25	7.73	0.46	1480	1209
	0.30	7.71	0.45	1606	1175

4. 결론

본 실험에서는 초음파 진동자용 저온소결 압전 세라믹스를 개발하기 위하여 PNW-PMN-PZT 세라믹스에 소결조제로서 Li₂CO₃와 CaCO₃를 첨가하여 CaCO₃의 첨가량과 소결온도에 따른 저온소결 특성과 압전 및 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. CaCO₃의 첨가량에 따라 제작된 시편은 모두 정방정상의 결정구조를 나타내었으며, 첨가량의 증가에 따라 비정질상의 증가에 의한 2차 상이 증가하였다.
2. CaCO₃의 첨가량이 증가함에 따라 Li₂CO₃와의 반응에 의한 액상에 의하여 밀도는 보다 낮은 온도에서 최대값을 나타내었고, 그레인 크기는 증가하였다.
3. CaCO₃, Li₂CO₃의 액상에 의하여 저온에서의 소결성이 증가하는 반면에, 비정질상의 증가로 전기기계결합계수는 감소하는 특성을 나타내었고, 기계적품질계수는 증가하는 특성을 나타내었다.
4. 0.2 wt%의 Li₂CO₃와 0.25 wt%의 CaCO₃ 첨가시, 920 °C의 소결온도에서 밀도, 전기기계결합계수(k_p), 기계적품질계수(Q_m) 및 유전상수(ε_r)는 각각 7.78 g/cm³, 0.49, 1396, 1300의 값을 보이며 최적의 소결특성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 한국산업기술재단의 석·박사 인력양성사업의 지원으로 이루어 졌으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] 이수호, 박정학, 사공건, “압전진동자 재료와 응용기술:초음파 발전용 압전진동자와 응용기술”, 전기전자재료학회지, 14권, 4호, p. 1, 2001.
- [2] K. Murakami, D. Mabuchi, T. Kurita, Y. Niwa, and S. Kaneko, “Effects of adding various metal oxides on low-temperature sintered $Pb(Zr,Ti)O_3$ ceramics”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, No. 9B, p. 5188, 1996.
- [3] D. Dong, K. Murakami, Kaneko, and S. Xiong, M, “Piezoelectric properties of ceramics sintered at low temperature with complexoxide additives”, J. Ceramic Society. Jpn., Vol. 101, No. 10, p. 1090, 1993.
- [4] 류주현, 우원희, 오동언, 정영호, 정광현, 정문영, 정희승, “CuO가 PSN-PZT세라믹스의 저온소결 특성에 미치는 영향”, 한국전기전자재료학회논문지, 16권, 12S호, p. 1200, 2003.
- [5] 정광현, 이덕출, 류주현, “소결조제 변화에 따른 PCW-PMN-PZT세라믹스의 저온소결 및 압전특성”, 전기전자재료학회논문지, 17권, 12호, 2004.
- [6] Ernest M. Levin and Carl R. Robbins, “Phase diagrams for ceramists”, The American Ceramic Society, Vol. 1, p. 323, 1979.
- [7] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, “Piezoelectric Ceramics”, Academic Press London, p. 148, 1971.
- [8] Yuhuan Xu, “Ferroelectric Materials and Their Application”, Elsevier Science Publishers, p. 140, 1991.
- [9] 류주현, 황락훈, 김철희, 오동언, 장은성, 정영호, 홍재인, “PDA CCFL 구동을 위한 압전 트랜스포머용 PNW PMN-PZT 세라믹스의 Nb_2O_5 첨가에 따른 미세구조 및 압전특성”, 한국전기전자재료학회논문지, 17권, 3호, p. 289, 2004.