

## PNN-PZT 세라믹스의 저온 소결 및 전기적 특성 평가

### Low Temperature Sintering of PNN-PZT Ceramics and Its Electrical Properties

이명우<sup>1</sup>, 김성진<sup>2</sup>, 윤만순<sup>1</sup>, 류성림<sup>1</sup>, 권순용<sup>1,a</sup>  
(Myung-Woo Lee<sup>1</sup>, Sung-Jin Kim<sup>2</sup>, Man-Soon Yoon<sup>1</sup>, Sung-Lim Ryu<sup>1</sup>, and Soon-Yong Kweon<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

To fabricate a multi-layered piezoelectrics/electrodes structure, the piezoelectrics should be sintered at the temperature lower than 950 °C to use the silver electrode, which is cheaper than the electrodes containing noble metals such as Pd and Pt. Therefore, in this study, we modified the composition of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>-based material as (Pb<sub>0.98</sub>Cd<sub>0.02</sub>)(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.35</sub>Ti<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> to lower the sintering temperature and to improve the piezoelectric properties. Small amount of MnCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, and Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> were also added to lower the sintering temperature of the ceramic. The prepared raw powders were mixed by using a ball mill for 24 hours. And then the mixed powders were calcinated for 2 hours at 800 °C. The calcinated powders were again crushed with the ball mill for 72 hours. The final powders were pressed for making the shape of Ø15 mm disk. The disk-type samples were sintered at temperature range of 850~950 °C. The crystal phases of the sintered specimens were perovskite structure without secondary phases. All of the measured electrical properties such as electromechanical coupling coefficients ( $k_p$ ), mechanical quality factors ( $Q_m$ ), and piezoelectric charge constants ( $d_{33}$ ) were decreased with decreasing the sintering temperatures. The electrical properties measured at the sample sintered at 950 °C were 54 % of  $k_p$ , 503 of  $Q_m$ , and 390 pC/N of  $d_{33}$ , respectively. These properties were considered to be fairly good for the application of multi-layered piezoelectric generators or actuators.

**Key Words** : PNN-PZT ceramic, Piezoelectric properties, Low-temperature sintering, Microstructure

#### 1. 서론

압전 물질은 기계적인 에너지를 전기적인 에너지로 변환하는 에너지 변환소재이다. 무기물 및 유기물을 포함하는 많은 수의 재료가 압전 현상을 일으키는 재료로 알려져 있으며, Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>와 같은 대표적인 압전 세라믹스는 현재 실용적인 용도로 다양하게 적용되고 있는 재료이다[1]. 이러한

압전 세라믹스는 액추에이터, 변압기, 초음파모터, 초음파 소자 및 각종 센서로 응용되고 있으며, 그 응용분야는 크게 증가하고 있다. 최근에는 이러한 응용 분야 중 진동에너지를 수확하여 전기에너지로 활용하는 압전 발전소자 (piezoelectric generator for energy harvesting)에 대한 관심이 커지고 있으며, 앞으로 도래하는 ubiquitous, 무선 모바일 시대의 휴대용 전자제품, micro-robotics, MEMS (micro electro-mechanical system) 분야 등의 대체 에너지원으로 응용하기 위한 연구가 진행되고 있다[2,3]. 특히 인간의 걷기 운동 등과 같은 일상적인 동작으로 필요한 전력을 얻을 수 있고, 세라믹 소자를 이용하기 때문에 전자노이즈가 발생되지 않을 뿐 아니라 반영구적으로 사용할 수가 있

1. 총주대학교 신소재공학과/친환경에너지 부품소재센터  
(충북 충주시 대학로 72)

2. (주)제닉스

a. Corresponding Author : sykweon@cjnu.ac.kr

접수일자 : 2008. 10. 15

1차 심사 : 2008. 11. 12

심사완료 : 2008. 11. 24

어서, 기존 이차전지를 대체 또는 보완 할 수 있는 기술로 그 기대가 크다.

PZT계 세라믹스는 높은 유전상수와 우수한 압전특성으로 전자세라믹스 분야에서 가장 널리 사용되어지고 있지만 1200 °C 이상의 높은 소결온도 때문에 1000 °C 부근에서 급격히 휘발되는 PbO로 인한 환경오염과 기본조성의 변화로 인한 압전 특성의 저하가 문제시 되고 있다[4]. 또한, MLCC (multi-layer ceramic capacitor) 등의 적층 세라믹스의 제작 시 구조적 특성상 내부전극이 도포된 상태에서 동시 소결이 필요한데, 용점이 낮은 Ag 전극 대신 값비싼 Pd나 Pt가 다량 함유된 Ag/Pd, Ag/Pt 전극이 사용되고 있어 경제성이 떨어지는 단점을 갖게 된다[4-6]. 순수 Ag 전극을 사용하거나 Ag의 비율이 높은 내부전극을 사용하기 위해서는 950 °C 이하에서 소결되고 우수한 전기적 특성을 갖는 압전세라믹스를 개발 하는 것이 필요하다.

PZT 소재가 발견된 이후 PZT 세라믹스는 주로 2성분계로 만들어졌는데, 2성분계 PZT는 상경계 영역 (MPB: morphotropic phase boundary)이 좁기 때문에 조성 변화에 의한 특성 개선에 한계가 있었다[1]. 따라서 PZT 세라믹스에 1성분을 추가한 3성분계에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다 [1,4-6]. 특히 PZT 세라믹스에  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 를 고용시켜 제조하는  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$  세라믹스는 실온에서 전기기계결합계수 ( $k_p$ ) 및 비유전율 ( $\epsilon_r$ )이 크기 때문에 액추에이터용 재료로 주목을 받아왔다[7].

본 연구에서는 전기기계결합계수 특성이 우수한  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})$ - $Pb(Zr,Ti)O_3$  (이하 PNN-PZT라 함) 압전세라믹의 조성을 선행 연구 조사 및 보완 실험을 통하여 설계한 다음, 이 PNN-PZT 세라믹의 소결공정 수행에 있어서  $MnCO_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Pb_3O_4$  등을 공정 (eutectic) 조성을 갖도록 소량 첨가하여 액상 소결 특성을 부여하여 소결 온도를 감소시키려는 시도를 하였다[8].

## 2. 실험

그림 1은 본 연구에서 선택한 PNN-PZT 3성분계 세라믹스의 기본 상태도 및 실험에 적용한 조성의 영역 (그림의 빗금 친 부분)을 나타내고 있다 [8]. 일반적으로 PZT계 세라믹에서는 상경계 영역에서 가장 우수한 전기적 특성을 보인다. 따라서

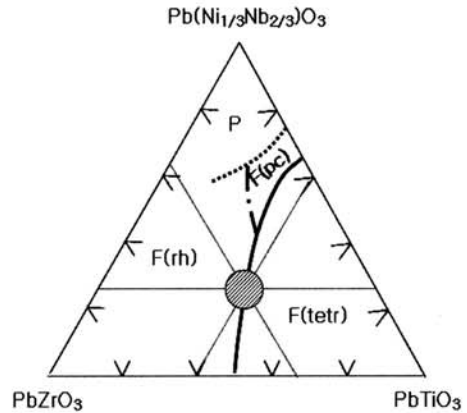


그림 1. PNN-PZT 3성분계 세라믹스의 상태도.  
Fig. 1. Phase diagram of PNN-PZT ceramics.

본 연구에서도 다음과 같은 상경계 영역의 조성에서 소결온도 변화에 따른 미세구조 분석 및 전기적 특성을 평가하였다:  $(Pb_{0.98}Cd_{0.02})(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.25}Zr_{0.35}Ti_{0.4}O_3 + MnCO_3$  (0.5 wt%) +  $SiO_2$  (0.45 wt%) +  $Pb_3O_4$  (1 wt%). 여기에서 Pb 대신 약간의 Cd으로 치환한 것과  $MnCO_3$  (0.5 wt%) +  $SiO_2$  (0.45 wt%) +  $Pb_3O_4$  (1 wt%)를 첨가한 것은 액상 소결 특성을 부여하여 저온 소결 특성을 향상시키고자 한 것이다.

조성에 따라 원료 분말을 0.01 g까지 칭량하고, 알코올 용액에 원료 분말과 지르코니아 불을 함께 넣은 다음 24시간 동안 1차 불밀을 하여 원료 분말들을 혼합하였다. 최종 소결체에서 파이로클로어 (pyrochlore) 상의 형성을 억제하여 안정된 페로브스카이트 상을 형성시키기 위하여  $NiNb_2O_6$ 를 미리 상 합성을 하였고[7], 혼합된 분말을 800 °C에서 2 시간동안 하소하는 2단계 하소 공법을 적용하였다. 하소한 분말을 72시간동안 불밀 하여 최종 분말을 얻었다. 최종 분말에 PVB (1 wt% 수용액)를 첨가하여 1축 프레스를 이용하여 1 kgf/cm<sup>2</sup> 압력을 가하여  $\Phi 15$  원판 형태로 성형하였다. 그 다음 650 °C에서 2시간 동안 가열하는 탈지공정을 수행하고, 875 °C~950 °C 온도 범위에서 소결 온도를 변화시키면서 2시간동안 소결 공정을 진행하였다. 전극 형성 전에 소결체의 밀도 측정, 주사전자현미경 (SEM: S-2400, Hitachi Co., Japan)을 이용한 미세구조 분석 및 X-선 회절기 (XRD: Rigaku Co., Japan)를 이용한 결정구조 분석 등을 수행하였다. 그 다음, 전기적 특성을 평가하기 위하여 두께 1 mm로 연마한 시편에 은 (Ag) 전극을 도포하여 650 °C에서 20분 동안 열처리하여 전극을 형성하

였다. 전극 공정 이후에는 150 °C 실리콘유에서 3 kV/mm의 전계를 가해 30분간 분극 처리를 수행하였다. 압전 전하상수는 압전 전하상수 측정기 (d<sub>33</sub>-meter: APC-8000)를 이용하여 측정하였고, 비유전율, 전기기계결합계수 및 기계적품질계수 등은 임피던스 분석기 (impedance/gain phase analyzer: HP4194A)를 이용하여 특성을 측정 하였다. 또한 전압-분극 특성의 평가에는 강유전 특성 측정기 (ferroelectric tester: Precision-LC, Radiant Technologies, USA)를 이용하였다.

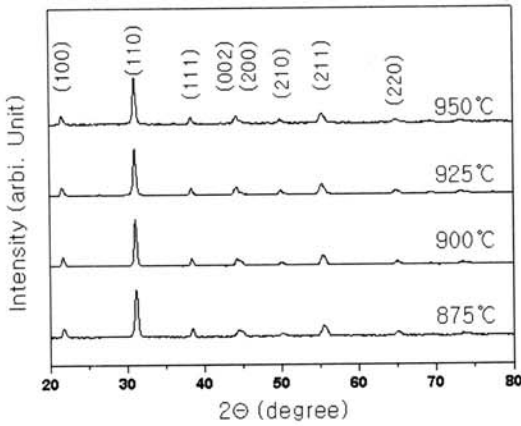


그림 2. PNN-PZT 세라믹의 소결 온도에 따른 XRD 회절 도형.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the PNN-PZT ceramics sintered at various temperatures.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 소결온도에 따른 PNN-PZT 세라믹의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 이차상이 없는 순수한 페로브스카이트 구조를 나타냈다. 950 °C에서 소결한 PNN-PZT 세라믹의 XRD 회절 도형에서 (X-선원: Cu K $\alpha$  선) 43도와 46도 사이를 정밀 측정해 보면, (002)면의 회절선 (2 $\theta$ )은 44.3도이고, (200)면의 회절선은 44.8도로 측정되었다. 이러한 실험 결과로부터 격자상수와 이론밀도를 계산할 수 있는데, 계산한 PNN-PZT의 이론 밀도는 약 8.1 g/cm<sup>3</sup> 이었고, 정방정도 (tetragonality: T=c/a)는 약 1.012 (c = 4.0902 Å, a = 4.0462 Å)로 계산되었다.

그림 3은 소결온도에 따른 PNN-PZT 소결체의 소결 밀도를 나타낸 것이다. 소결체의 밀도는 Archimedes 법 (ASTM C373-71)을 적용하여 측

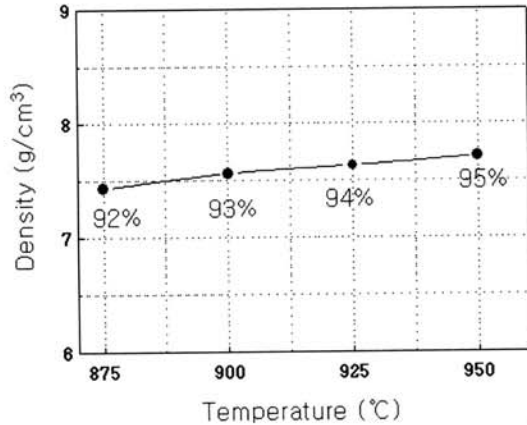


그림 3. PNN-PZT 세라믹의 소결 온도에 따른 소결 밀도의 변화.

Fig. 3. Density of the PNN-PZT ceramics as a function of sintering temperature.

정하였다[9]. XRD 회절 실험 결과로부터 계산한 이론 밀도 값인 8.1 g/cm<sup>3</sup>을 적용하면, 950 °C에서 소결한 PNN-PZT 벌크 세라믹의 상대 밀도는 약 95 % 정도의 양호한 값을 보였다. 그러나 소결 온도가 낮아짐에 따라서 상대 밀도 값은 점점 낮아지는 경향을 확인할 수 있었다.

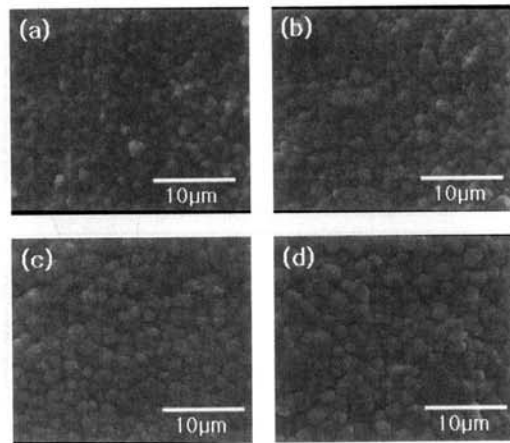


그림 4. PNN-PZT 세라믹의 소결 온도에 따른 미세구조의 변화: (a) 875 °C, (b) 900 °C, (c) 925 °C, (d) 950 °C.

Fig. 4. Microstructures of the PNN-PZT ceramics as a function of sintering temperature: (a) 875 °C, (b) 900 °C, (c) 925 °C, (d) 950 °C.

그림 4는 소결 후에 PNN-PZT 세라믹의 표면에서 관찰한 주사전자현미경 (SEM) 사진이다. 모든 시편에서 기공들은 거의 관찰되지 않는 양호한 소결체를 형성함을 알 수 있었다. 또한 그림에서 볼 수 있듯이, 소결 온도가 증가함에 따라서 입자 (grain) 들의 크기는 점점 증가하였는데, 이러한 결과로부터 소결 온도가 높아짐에 따라서 소결체의 치밀화 및 입자 성장이 활발히 진행됨을 유추할 수 있다. 입자 크기가 가장 큰 950 °C에서 소결한 시편의 입자 크기는 대략 1~3 μm 정도의 크기를 보이고 있다.

그림 5는 소결 온도 변화에 따른 PNN-PZT 소결체의 전계-분극 곡선의 변화를 보여주고 있다. 강유전체 특성 측정기에서, 두께 1 mm의 벌크 압전세라믹에 인가한 최대 전압은 3.5 kV이었다. 소결 온도가 증가함에 따라서 잔류분극 (Pr: remanent polarization) 값은 다소 증가하지만 875 °C에서 소결한 시편에서도 2Pr 이 대략 20 μC/cm<sup>2</sup> 정도의 양호한 강유전 특성을 보이고 있음을 확인할 수 있었다. 950 °C에서 소결한 시편에서 가장 높은 잔류분극 값을 보이고 있는데, 2Pr 이 대략 26 μC/cm<sup>2</sup> 정도의 우수한 강유전성을 보였다.

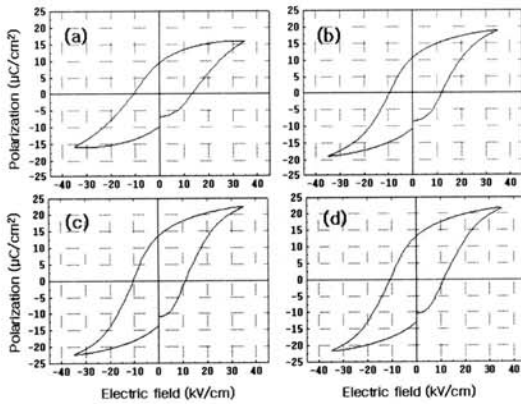


그림 5. PNN-PZT 세라믹의 소결 온도에 따른 전계-분극 곡선의 변화: (a) 875 °C, (b) 900 °C, (c) 925 °C, (d) 950 °C.

Fig. 5. Electric field vs. polarization curves of the PNN-PZT ceramics as a function of sintering temperature: (a) 875 °C, (b) 900 °C, (c) 925 °C, (d) 950 °C.

그림 6은 소결 온도에 따른 비유전율 ( $\epsilon_r$ )의 변화를 보여주고 있다. 비유전율 역시 소결 온도가

높아짐에 따라서 증가하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 그림 5의 분극 값 증가 경향과 잘 일치함을 알 수 있다.

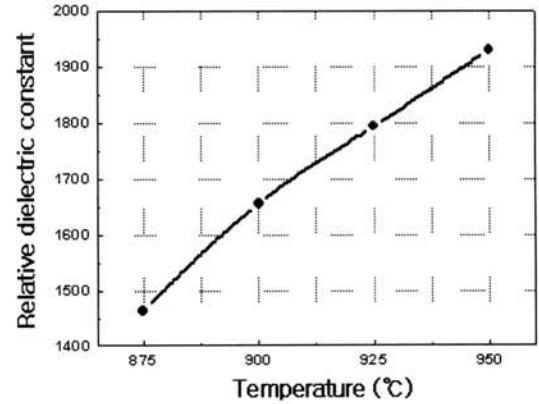


그림 6. PNN-PZT 세라믹의 소결 온도에 따른 비유전율 ( $\epsilon_r$ )의 변화.

Fig. 6. The variation of relative dielectric constant measured in the PNN-PZT ceramics sintered at various temperature.

그림 7은 임피던스 분석기 (HP4194A)로 측정된 임피던스 스펙트럼 데이터를 이용하여 공진-반공진 법을 적용하여 계산한 PNN-PZT 세라믹 소결체의 전기기계결합계수 ( $k_p$ ) 및 기계적품질계수 ( $Q_m$ )의 변화를 보여주고 있다[10]. 소결 온도가 증가함에 따라서 기계적품질계수 및 전기기계결합계수는 모두 증가하는 경향을 보이고 있다. 즉, 950 °C에서 소결한 시편에서 최대값을 보이고 있는데, 이때의 값은 각각 54 % ( $k_p$ ) 및 503 ( $Q_m$ )으로 상당히 우수한 특성을 나타내었다.

그림 8은 PNN-PZT 세라믹의 소결 온도에 따른 압전전하상수 ( $d_{33}$ ) 및 압전전압상수 ( $g_{33}$ )의 변화를 보여주고 있다. 압전전하상수는 압전전하상수 측정기 ( $d_{33}$ -meter: APC-8000)를 이용하여 측정하였고, 압전전압상수는 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$g_{33} = d_{33}/\epsilon_r \quad (1)$$

여기에서  $\epsilon_r$ 은 그림 6에 나타난 비유전율이다. 압전전하상수는 소결 온도가 증가함에 따라서 거의 직선적으로 증가하는 경향을 보이지만, 압전전압상수는 900 °C 이상의 소결온도에서는 거의 변화가

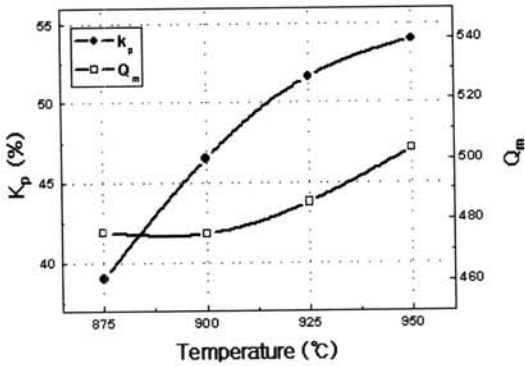


그림 7. PNN-PZT 세라믹의 소결 온도에 따른 전기기계결합계수 ( $k_p$ ) 및 기계적품질계수 ( $Q_m$ )의 변화.

Fig. 7. The variations of both electro-mechanical coupling factor ( $k_p$ ) and mechanical quality factor ( $Q_m$ ) measured in the PNN-PZT ceramics sintered at various temperature.

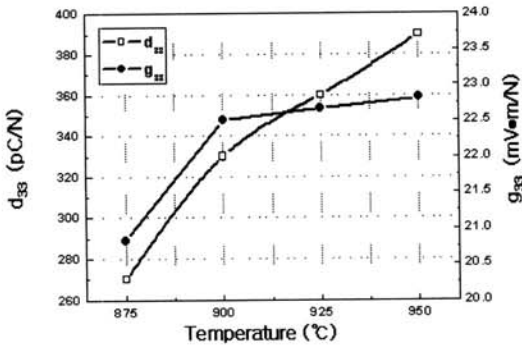


그림 8. PNN-PZT 세라믹의 소결 온도에 따른 압전전하상수 ( $d_{33}$ ) 및 압전전압상수( $g_{33}$ )의 변화.

Fig. 8. The variations of both piezoelectric charge constant ( $d_{33}$ ) and piezoelectric voltage constant ( $g_{33}$ ) measured in the PNN-PZT ceramics sintered at various temperature.

없음을 확인할 수 있었다. 가장 높은 값을 보이고 있는 950 °C 소결체에서의 압전전하상수 및 압전전압상수는 각각 390 pC/N ( $d_{33}$ ) 및 22.8 mV·m/N ( $g_{33}$ )으로 상당히 우수한 특성을 나타내었다.

이상의 실험 결과를 종합해 보면, 모든 전기적 특성이 소결 온도가 증가함에 따라서 증가하는 경향을 보이고 있다. 전자현미경을 이용한 미세구조 분석 결과에서는 소결온도 증가에 따라 입자 크기가 증가하는 것으로 나타났고, 소결밀도는 소결온도가 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 따라서 소결온도 증가에 따른 전기적 특성 향상은 시편의 상대밀도 증가에 따른 현상으로 설명될 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구는 전극과 세라믹의 동시 소성이 가능한 적층형 압전 발전기를 개발하기 위하여, 압전 특성이 우수한 PNN-PZT 세라믹의 저온 소결 특성 및 이때의 전기적 특성을 평가하였다. 875 °C ~ 950 °C 온도 범위에서 소결온도에 따른 미세구조를 분석한 결과, 소결 온도에 관계없이 모든 소결체는 기공이 거의 관찰되지 않는 치밀한 미세구조를 보였고, 이차상이 없는 순수한 페로브스카이트 구조를 나타냈다. PNN-PZT 세라믹 소결체의 전기기계결합계수, 기계적품질계수 및 압전전하상수 등의 전기적 특성은 소결 온도가 증가함에 따라서 모두 증가하는 경향을 보였는데, 이러한 현상은 온도 증가에 따른 밀도 증가로 설명할 수 있었다. 950 °C 에서 소결한 시편에서 측정된 전기적 특성 값들은 각각 54 % ( $k_p$ ), 503 ( $Q_m$ ) 및 390 pC/N ( $d_{33}$ )으로 상당히 양호한 특성을 나타내었다. 이상의 실험 결과들을 종합해 보면, 950 °C 이하의 소결체에서도 상당히 양호한 전기적 특성을 보이고 있어서, 본 연구의 저온 소결용 PNN-PZT 압전세라믹스는 적층형 압전 발전 소자 제작 등에 적용이 충분히 가능할 것으로 판단되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부의 지역혁신센터사업 (RIC), 충북지역산업기술개발사업의 지원을 받아 수행하였습니다.

#### 참고 문헌

- [1] Y. Xu, "Ferroelectric Materials and Their Application", Elsevier Science, Amsterdam, 1991.

- [2] J. Kymissis, C. Kendall, J. Paradiso, and N. Gershenfeld, "Parasitic power harvesting in shoes", in IEEE Intl. Symp. on Wearable Computers, p. 132, 1998.
- [3] 정대용, 송현철, 윤석진, "Piezoelectric energy harvesting", 전기전자재료, 20권, 12호, p. 45, 2007.
- [4] T. Hayashi, J. Tomizawa, T. Hasegawa, and Y. Akiyama, "Low-temperature fabrication of  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$  ceramics with  $LiBiO_2$  as a sintering aid", J. Europ. Ceram. Soc., Vol. 24, p. 1037, 2004.
- [5] 권정호, 최문석, 이대수, 정연학, 김일원, 송재성, 정순중, 이재신, "Y 치환에 따른  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$  세라믹의 압전특성 및 적층형 압전 액추에이터 응용", 전기전자재료학회논문지, 17권, 2호, p. 184, 2004.
- [6] 류주현, 이갑수, 이일하, "순수한 Ag 내부전극을 사용한 PZW-PMN-PZT 저손실 적층 액추에이터의 적층수에 따른 압전 특성", 전기전자재료학회논문지, 21권, 6호, p. 524, 2008.
- [7] 이기태, 남효덕, "PNN-PT-PZ계 압전세라믹스의 전기적 특성에 미치는 Pyrochlore 상의 영향", 요업학회지, 31권, 9호, p. 1030, 1994.
- [8] K.-H. Hellwege and A. M. Hellwege, "Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology: Ferroelectrics and Related Substances", Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, p. 476, 1981.
- [9] Standard test method for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity for fired whiteware products, ASTM C373-72, 1994.
- [10] IRE Standard Committee, "Standard on Piezoelectric Crystals: Determination on Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants - Electromechanical Coupling factor", Proc. of the IRE, p. 764, 1958.