

논문 21-2-6

소결조제 ZnO 첨가에 따른 저온소결 0.20Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.80Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O₃ 세라믹스의 유전 및 압전특성

Dielectric and Piezoelectric Characteristics of Low Temperature Sintering 0.20Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.80Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O₃ Ceramics with the Addition of Sintering Aid ZnO

류주현^{1,a}, 이유형¹, 김도형¹, 이일하¹, 권준식¹, 백동수²
(Ju-Hyun Yoo^{1,a}, Yu-Hyong Lee¹, Do-Hyung Kim¹, Il-Ha Lee¹, Jun-Sik Kwon¹ and Dong-Soo Paik²)

Abstract

In this study, in order to develop low loss multilayer piezoelectric actuator, PZN-PZT ceramics were fabricated using Li₂CO₃, Bi₂O₃, CuO and ZnO as sintering aids, their structural, piezoelectric and dielectric characteristics were investigated according to the amount of ZnO addition. At the sintering temperature of 870 °C, the density, electromechanical coupling factor(k_p), mechanical quality factor(Q_m), dielectric constant(ε_r) and piezoelectric constant(d₃₃) of 0.4 wt% ZnO added specimen (sintered at 870 °C) showed the optimum value of 7.812 g/cm³, 0.535, 916, 1399, 335 pC/N respectively. Taking into consideration above piezoelectric properties of the specimen sintered at low temperature, it was concluded that PZN-PZT ceramics using 0.4 wt% ZnO as additive showed the optimum characteristics as the composition ceramics for low loss multilayer piezoelectric actuator application.

Key Words : ZnO addition, Multilayer piezoelectric actuator, Low temperature sintering, Sintering aids, Electromechanical coupling factor(k_p), Mechanical quality factor(Q_m)

1. 서론

1990년대 이후 high power device나 수동형 전자부품 등에 사용될 압전 세라믹스가 주목받기 시작하면서 압전 액츄에이터 및 초음파 진동자, 압전 변압기, 압전 모터, 필터 및 레조네이터 등의 연구가 활발히 이루어지고 있다[1-3].

압전 액츄에이터는 압전 역효과에 따라 전기적 입력을 기계적 출력으로 변환하는 소자로써 기존

의 액츄에이터에 비하여 빠른 응답속도 및 μm단위까지 미세제어가 가능한 장점 등이 있어 의료기기, 정밀제어장치, 모바일기기 등에 응용되고 있다. 그러나 압전 액츄에이터용 조성들은 Pb가 포함되어 있기 때문에 1000 °C이상에서 PbO가 휘발되는 성질에 따라서 조성의 변동이 생겨 재현성이 어려우며 또한 이를 방지하기 위하여 과잉 PbO를 첨가시키기 때문에 환경오염뿐만 아니라, 경제적인 측면에서도 많은 문제점을 가지고 있다. 따라서 압전 액츄에이터용 조성들을 사용하기 위해 1000 °C이하의 낮은 온도에서 소결 가능한 세라믹스 조성의 연구가 필요한 실정이다[4]. 세라믹스의 저온소결을 유도하기 위한 대표적인 방법이 소결조제를 첨가하는 방법인데, 소결조제로 용점이 낮은 유리재료 및 산화물을 첨가하여 액상을 형성시켜 저온에서의 소결을 촉진시키는 방법이 있다[5-8]. 일반적

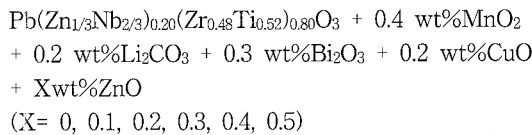
1. 세명대학교 전기공학과
(충북 제천시 신월동 579)
2. 고려대학교 재료공학과
a. Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr
접수일자 : 2007. 10. 1
1차 심사 : 2008. 1. 9
심사완료 : 2008. 1. 22

으로 액상을 이용한 저온소결법은 소결초기에 밀도화를 촉진시켜 저온에서 소결되는 장점이 있지만 압전 및 유전특성이 저하되는 단점이 있다. 이러한 이유로 액상을 이용한 저온소결에서는 소결 온도를 낮추는 것과 동시에 특성의 변화를 최소화 하는 것이 요구 된다.

본 연구에서는 저온소결 적층형 압전액추에이터에 응용하기 위하여 PZN-PZT세라믹스에 Li_2CO_3 , Bi_2O_3 , CuO , ZnO 를 소결조제로 사용하여 ZnO 의 첨가량을 변화시켜 870°C 의 소결온도에서 저온 소결하여 그 압전 및 유전 특성을 관찰 하였다.

2. 실험

본 실험은 다음 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



99 %이상의 순도를 가지는 원료를 조성에 따라 평량 하였고 아세톤을 분산매로 하여 3 ϕ zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 하였다. 불필 한 시료를 항온조에서 12시간 이상 건조한 뒤, 알루미늄 도가니로 880°C 에서 2시간 하소하였다. 하소된 시료는 Li_2CO_3 , Bi_2O_3 , CuO , ZnO 를 소결조제로 첨가하여 24시간동안 재 혼합 분쇄 하였다. 건조된 시료에 PVA(5 wt%수용액) 5 wt%를 첨가하고 100 mesh로 조립하여, 21 ϕ 의 몰더로 1 ton/cm²의 힘을 가해 성형하였다. 성형된 시편은 600°C 에서 3 시간동안 결합체를 태워버린 뒤, 승하강 온도구배를 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여 870°C 의 온도에서 2시간 소결하였다. 소결된 시편을 1 mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 스크린 프린트법으로 도포한 뒤, 600°C 에서 10분간 열처리하였고 120°C 의 실리콘유속에서 30 kV/cm의 직류전계를 30 분간 인가하여 분극 하였다.

분극 된 시편을 24시간 경과 후 Impedance analyzer(Agilent 4294)를 이용하여, 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCR meter(ANDO AG 4304)를 사용하여 1 MHz의 주파수로 유전특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전 특성은 IEEE 규정에 따라 공진 반공진법을 이용하여 계산 하였으며, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM (Scanning Electron Microscope)과 XRD (x-ray Diffraction)를 이용하여 관찰하였으며, 결정립의 크기는 선형 간섭법을 이용하여 측정하였다.

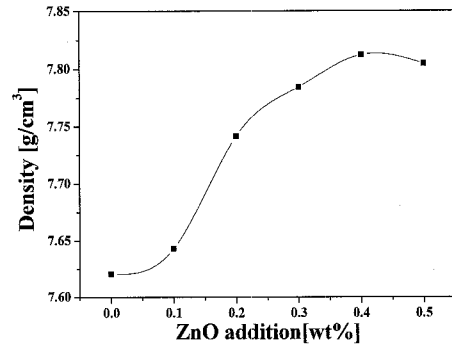


그림 1. ZnO 첨가량에 따른 밀도.

Fig. 1. Density with the amount of ZnO addition.

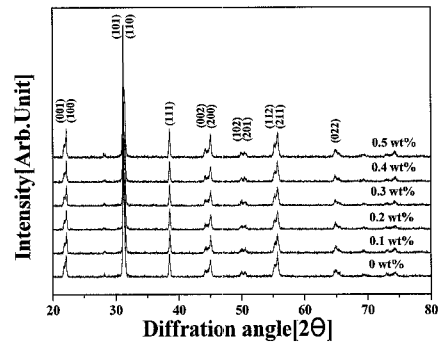


그림 2. ZnO 첨가량에 따른 X 선 회절 패턴.

Fig. 2. XRD pattern with the amount of ZnO addition.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 ZnO 첨가량 변화에 따른 시편의 밀도를 나타내었다. ZnO 0.4 wt% 일 때 밀도는 7.812 g/cm^3 으로 최대값을 보이고 이후에 감소하였다. 이러한 결과는 약 750°C 의 용점을 가지는 Bi_2O_3 와 ZnO 반응에 의한 액상이 시편의 소결반응을 촉진시켰기 때문인 것으로 사료되며 0.4 wt% 이후의 감소하는 경향은 액상의 과다형성으로 인한 결과로 사료된다.

그림 2는 ZnO 첨가량 변화에 따른 시편의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 ZnO 의 첨가량에 관계없이 제작된 시편은 모두 (002), (200) 피크를 나타내며 정방정상의 상특성을 보였고, 정방성(c/a)은 ZnO 량의 증가에 따라 1.020, 1.020, 1.019, 1.019, 1.018, 1.018로 각각 변화하며 첨가량에 따라 감소하는 특성을 나타냈었다. 또한 상변화는 발생하지 않았으며 이차상이 나타나지 않은 것으로 볼 때, 소결조제로 첨가한 Li_2CO_3 , Bi_2O_3 , CuO , ZnO 가 완전히 고용된 것으로 사료된다.

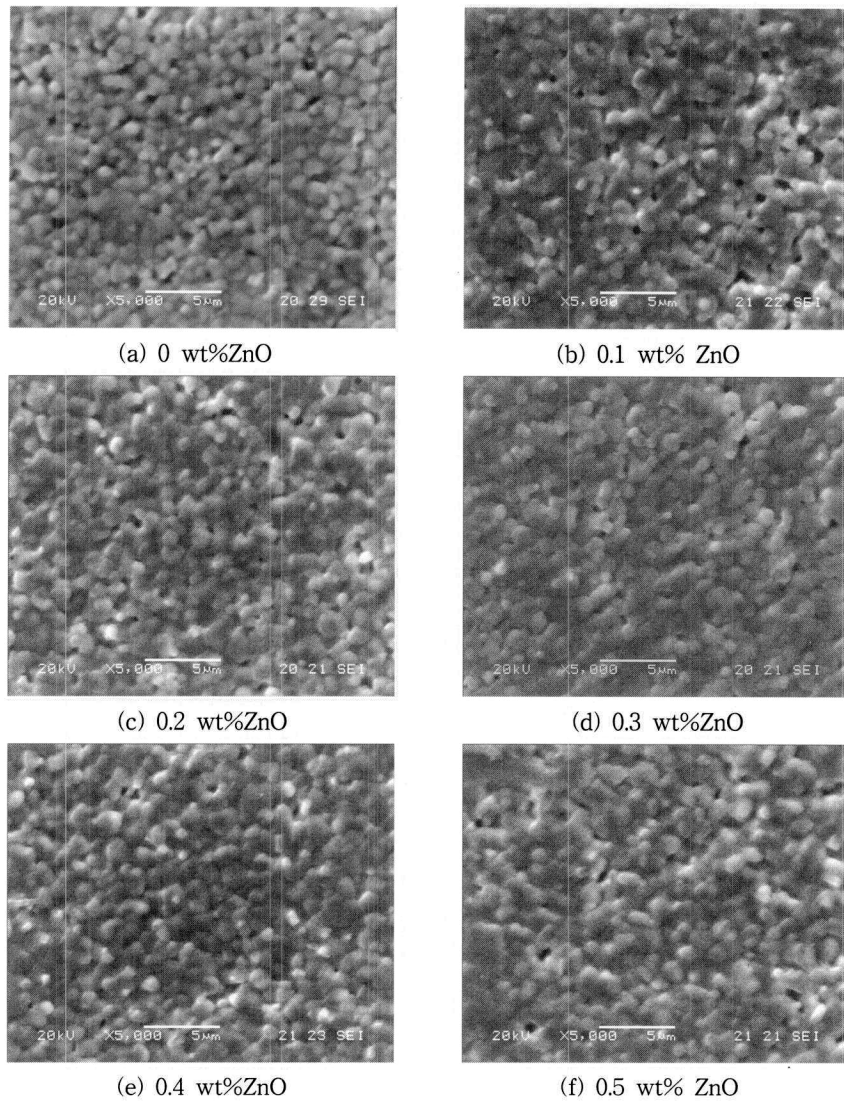


그림 3. ZnO 첨가량에 따른 미세구조.
 Fig. 3. Microstructure with the amount of ZnO addition.

그림 3은 ZnO 첨가량 변화에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 그림에서 보여진 것처럼 ZnO량이 증가함에 따라 입경은 0.4 wt% 까지 증가하다가 감소하는 특성을 보이고 있다. 즉, ZnO의 양이 각각 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 wt% 일 때 평균 결정립의 크기는 1.493, 1.513, 1.566, 1.635, 1.756, 1.655 μm 의 값을 보였다. 이러한 결과는 제작된 시편의 밀도에서 알 수 있듯이 ZnO첨가에 의해 소결성의 증감에 의한 것으로 해석될 수 있다.

그림 4는 ZnO 첨가량에 따른 시편의 전기기계 결합계수 k_p 를 나타낸 것이다. ZnO 첨가량이 0.4 wt% 일 때 전기기계결합계수는 0.535로 최대값을 나타내고 이후에 감소하였다. 이러한 결과 역시 ZnO가 소결성을 증가시키기 때문으로 사료되며 최대값 이후의 전기기계결합계수의 감소는 고용한계에 의해 ZnO가 그레인 경계에 편석 되기 때문으로 사료된다.

그림 5는 ZnO 첨가량에 따른 시편의 기계적품질 계수 Q_m 을 나타낸 것이다. ZnO 첨가량이 0.3 wt%

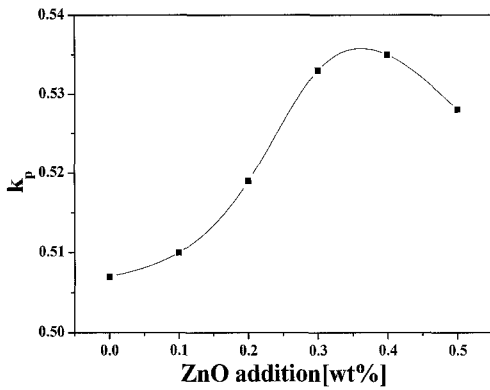


그림 4. ZnO 첨가량에 따른 전기기계결합계수 k_p .
Fig. 4. Electromechanical coupling factor k_p with the amount of ZnO addition.

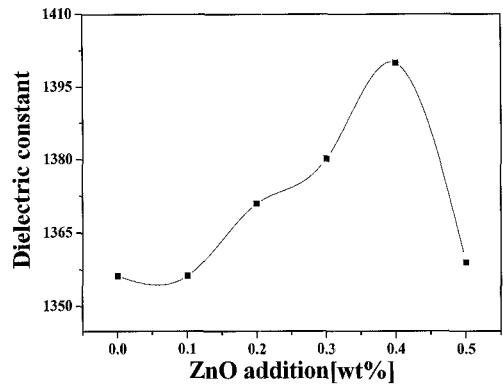


그림 6. ZnO 첨가량에 따른 유전상수.
Fig. 6. Dielectric constant with the amount of ZnO addition.

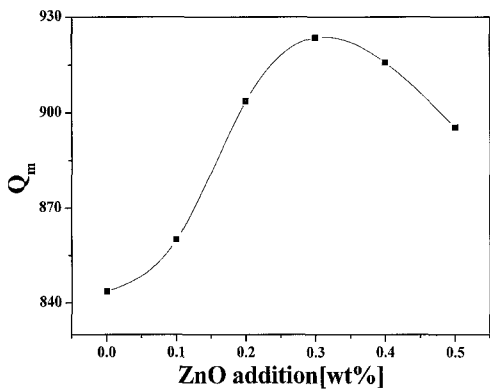


그림 5. ZnO 첨가량에 따른 기계적품질계수 Q_m .
Fig. 5. Mechanical quality factor Q_m with the amount of ZnO addition.

일 때 기계적품질계수의 값은 924로 최대값을 보이고 이후에 감소하였다. 이러한 결과는 PZT계 세라믹스의 전형적인 hardener첨가 효과로 Zn^{2+} 이온이 B-site에 고용되면 전기적 중성을 유지하기 위해 산소공공이 발생하고 도메인의 움직임을 억제하여 기계적품질계수가 증가한 것으로 사료되며, ZnO의 첨가량이 증가함에 따라 액상의 과다 및 높은 소성온도로 인해 과소성된 결과로서 기계적품질계수가 증가하지 않는 것으로 사료됩니다.

그림 6는 ZnO 첨가량에 따른 시편의 유전상수를 나타낸 것이다. ZnO 첨가량이 0.4 wt%일 때 유전상수의 값은 1399로 최대값을 보이고 이후에 감소하였다. 일반적으로 acceptor가 첨가되면 유전상수를

감소시키게 되지만 본 실험에서는 소결성의 증대 및 그레인 사이즈의 증가로 인해 유전상수가 증가하는 경향을 나타낸 것으로 사료되며, 감소에 대한 원인은 고용한계에 의해 ZnO의 과잉 첨가가 그레인 경계에 편석 되기 때문으로 사료된다.

시편의 큐리온도 측정 시 큐리온도는 ZnO의 변화에 큰 영향을 받지 않았으며, 346 °C ~ 396 °C로 큰 변화를 주지 않았다.

표 1에 시편의 물성을 정리하여 나타내었다.

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical characteristics of specimens.

Sintering Temp. [°C]	ZnO [wt%]	Density [g/cm ³]	k_p	Q_m	Dielectric constant	d_{33} [pC/N]	Grain Size [µm]
870	0	7.621	0.507	844	1356	325	1.493
	0.1	7.643	0.510	860	1356	326	1.513
	0.2	7.741	0.520	903	1375	331	1.566
	0.3	7.785	0.533	924	1380	332	1.635
	0.4	7.812	0.535	916	1399	335	1.756
	0.5	7.806	0.528	895	1356	332	1.655

4. 결론

본 연구에서는 적층형 압전 액츄에이터에 적용하기 위한 저온소결 압전세라믹스를 개발하기 위하여 PZN-PZT 세라믹스에 Li_2CO_3 , Bi_2O_3 , CuO, ZnO를 소결조제로 사용하여 ZnO의 첨가량에 따라 시편을 제작 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ZnO 첨가량에 따라 밀도는 0.4 wt%일때 최고 값을 보이고 이후에 감소하는 특성을 나타내었다.
2. 모든 시편에서 특성 피크인 (002), (200)피크를 나타내며 정방정상의 특성을 나타내었다.
3. ZnO 첨가량이 증가함에 따라 전기기계결합계수는 증가하는 경향을 나타내었다.
4. 기계적품질계수는 ZnO 첨가량이 0.3 wt%일때 924로 최대값을 보였다.
5. 870 °C의 소결온도에서 0.4 wt%의 ZnO 첨가된 시편에서 밀도, 전기기계결합계수, 기계적품질계수, 유전상수, 압전d상수는 각각 7.812 g/cm³, 0.535, 916, 1399, 335 pC/N로 최적의 특성을 보였다.
6. 시편의 큐리온도에서는 ZnO의 변화량의 대하여 그 결과는 346 °C ~ 349 °C로 큰 영향을 받지 않았다.

감사의 글

본 연구는 2006년도 과학재단에서 시행하는 특정 기초 사업(과제번호: R01-2006-000-10120-0) 및 2004년도 전력산업연구개발사업(과제번호:R-2004-0-114)의 연구비로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] K. Uchino, "Piezoelectric actuators and ultrasonic motors", Kluwer Academic Publishers, 1997.

[2] 류주현, 오동언, "FNW-PMN-PZT세라믹스를 이용한 윤곽진동모드 압전트랜스포머의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 7호, p. 602, 2002.

[3] 민석규, 류주현, "전극직경크기에 따른 SMD형 PbTiO₃계 세라믹 공진자의 전기적특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 8호, p. 671, 2002.

[4] C. Y. Chen and H. L. Lin, "Piezoelectric properties of Pb(M_{1-1/3}Nb_{2/3})O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ ceramics with sintering aid of CaO-Fe₂O₃ compound", Ceramics International 30, p. 2075, 2004.

[5] K. Murakami, D. Mabuchi, T. Kurita, Y. Niwa, and S. Kaneko, "Effects of adding various metal oxides on low-temperature sintered Pb(Zr,Ti)O₃ ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, No. 3B, p. 5188, 1996.

[6] D. Dong, K. Murakami, Kaneko, and S. Xiong, M, "Piezoelectric propeature of ceramics sintered at low temperature with complex oxide additives", J. Ceramic Society. Jpn., Vol. 101, No. 10, p. 1090, 1993.

[7] 류주현, 우원희, 오동언, 정영호, 정광현, 정문영, 정희승, "CuO가 PSN-PZT세라믹스의 저온소결 특성에 미치는 영향", 전기전자재료학회논문지, 16권, 12S호, p. 1200, 2003.

[8] 류주현, 이상호, 백동수, "Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 치환에 따른 저온소결 Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr,Ti)O₃ 세라믹스의 압전 및 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 19권, 1호, p. 35, 2006.