

# 저온에서 소결한 $Pb(Mg,Te,Mn,Nb)O_3 - Pb(Zr,Ti)O_3$ 세라믹스의 전기적특성

논문  
9-7-1

## Electrical Properties of Low Fired $Pb(Mg,Te,Mn,Nb)O_3 - Pb(Zr,Ti)O_3$ Ceramics.

정수태\*, 조상희\*\*

(Su-Tae Chung and Sang-Hee Cho)

### Abstract

Sintering characteristics and electrical properties of  $xPb(Mg_{1/8}Te_{1/8}Mn_{1/4}Nb_{1/2})O_3 - (1-x) Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$  ( $x=0.075, 0.1, 0.125$ ) ceramics are investigated. A sintering temperature of ceramics could be reduced to  $950^\circ C$  by a reaction between  $PbO$  and B site compound material. The physical properties of  $0.1Pb(Mg,Te,Mn,Nb)O_3 - 0.9Pb(Zr,Ti)O_3$  bulk ceramic with 3wt% glass frit( $0.857PbO - 0.143WO_3$ ) were following :  $den = 7.95 g/cm^3$ ,  $T_c = 340^\circ C$ ,  $\epsilon_{33} = 754$ ,  $k_{31} = 0.3$  and  $Q_m = 1780$ . The 3-layer piezoelectric transformer by using a tape casting method showed a good monolithic structure, and its voltage setup ratio was 2.5 times higher than that of a single device by using bulk ceramics.

**key words(중요용어)** : glass frit(유리가루), tape casting method(테이프 주조법), piezoelectric transformer(압전변압기), monolithic structure(단일구조).

### 1. 서 론

고전압직류전원용으로 개발되는 압전세라믹변압기용 재료는 결합계수와 기계적품질계수가 큰 값을 가져야 하며, 높은 승압비를 얻기 위해서는 소자의 두께가 얇아야 한다<sup>1)</sup>. 그러나 소자의 두께가 얇으면 기계적으로 파손되기 쉬우므로 취급이 곤란하다. 그러므로 기계적강도를 보강하고 승압비를 크게하기 위해서는 적층형이 바람직하다. 적층형소자는 층간에 삽입되는 내부전극과 함께 세라믹스를 소결시키므로 세라믹스의 소결온도에 견디는 내부전극을 사용해야 한다. 소결온도가 높으면 순수한 Ag(용점  $960^\circ C$ )전극은 사용할 수 없고, 값 비싼 Pd(용점  $1552^\circ C$ )가 다량으로 함유된 Ag-Pd 전극이 사용되어야 한다. 따라서 적층형 소자의 가격을 낮추기 위해서는 소결온도가 낮은 압전재료가 바람직하고, 아울러 에너지가 절약될 뿐만 아니

라  $PbO$ 의 휘발로 인한 환경오염도 줄일 수 있다.

$Pb(Zr,Ti)O_3$ 계 압전세라믹스의 소결온도를 낮추기 위해서 1)용점이 낮은 산화물이나 glass frit을 첨가하여 액상소결을 하는 방법<sup>2,4)</sup>, 2) 출발원료를 미세한 분말(입자)로 만들어 소결반응을 촉진하는 방법<sup>5)</sup>이 있다. 그 외에 특정의 페롭스카이트 복합산화물을 첨가하므로써 액상소결과 동일한 효과를 얻는 경우도 보고되어 있다<sup>6,7)</sup>. 한편 Swartz<sup>8)</sup>는 복합 페롭스카이트 화합물인  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 계에 있어서  $MgO$ 와  $Nb_2O_5$ 를 먼저 합성하여  $MgNb_2O_6$ 을 만들고, 이것을  $PbO$ 와 반응시킴으로써 비교적 낮은 온도에서 페롭스카이트상의 화합물을 얻을 수 있음을 보고하였다. 또한 Kakegawa 등<sup>9)</sup>은  $ZrOCl_2$ 와  $TiCl_4$ 를 반응시켜 얻은  $ZrTiO_4$ 와  $PbO$ 를 반응시킴으로써 매우 낮은 온도인 약  $650^\circ C$ 에서  $Pb(Zr,Ti)O_3$ 가 생성됨을 보고하였다. 그러므로 소결온도를 낮추기 위해서는  $ABO_3$  페롭스카이트구조의 B site에 해당하는 산화물을 먼저 반응시키고, 여기에 A site의 산화물을 반응시키는 방법을 생각할 수 있다.

본 실험에서는 결합계수 및 기계적품질계수가 크고 저온소결이 가능한 압전세라믹변압기용 재료

\* : 부경대학교 전자공학과

\*\* : 경북대학교 무기재료공학과

접수일자 : 1996년 6월 3일

심사완료 : 1996년 7월 26일

를 개발하기 위하여  $Pb(Zr,Ti)O_3 - Pb(Mg,Te, Mn,Nb)O_3$ 계에서 B site에 해당하는 산화물( $ZrO_2, TiO_2, MnO, Nb_2O_5, MgO, TeO_2$ )을 먼저 반응시키고, A site에 해당하는  $PbO$ 을 반응시킨 세라믹스의 소결성과 압전특성을 조사하였다. 또한 glass frit 첨가량이 물리적특성에 미치는 영향을 검토하였다. 그리고 벌크형소자와 tape casting방법으로 만든 판상형소자의 압전특성을 비교하고, 저온에서 소결한 적층압전변압기의 전기적특성을 조사하였다.

## 2. 실험

기계적-전기적 열화가 적고, 압전상수 등이 대체로 큰 값을 갖는 것으로 알려진  $xPb(Mg_{1-x}Te_{1-8}Mn_{1/4}Nb_{1/2})O_3 - (1-x)Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$  계를 기본 조성으로 하였고<sup>10)</sup> 복합페롭스카이트 화합물의 량을 나타내는 x의 값을 0.075, 0.1, 0.125로 변화시켰다. 조성비에 따라 B site에 해당하는 산화물  $ZrO_2, TiO_2, MnO, Nb_2O_5, MgO$  및  $TeO_2$ 을 16시간 혼합하고, 950°C에서 3시간 반응시켜 분쇄하였다. 이 분말에 A site에 해당하는  $PbO$ 을 소정의 물비로 혼합시킨 후 750°C에서 2시간 반응시켰다. 이것을 다시 분쇄 혼합한 후에, 결합제(10 % PVA 용액)를 분말의 무게비로 4 wt% 섞고, 직경 약 0.2 mm의 스테인레스망을 통과시켜 과립으로 만들었다. 이 과립상의 분말을 직경 15 mm의 스테인레스 성형기에 넣어서 약 1000 kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 원판상 시편을 만들었다. 이 성형된 시료를 약 500°C에서 2시간 동안 결합제를 태워버린 후에, 마그네시아 도가니에 넣고 950°C에서 3시간 소결하였다. 소정의 규격으로 절단한 시편에 은전극을 붙이고, 약 100°C의 절연유 속에서 약 25 kV/cm의 직류전계를 인가하여 분극처리하였다. 시편을 24시간 이상 공기 중에서 방치한 후에 공진주파수 및 반공진주파수의 임피던스 값을 각각 측정하여 IRE공진법에 따라 압전상수를 계산하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 저온소결

그림 1은 x=0.1 조성에 대하여 소결시간을 3시간으로 고정하고 소결온도에 대한 시료의 밀도, 입경 및 중량감소( $PbO$ 의 휘발)를 나타낸 것이다. 시료의 밀도는 소결온도가 약 950°C까지는 급격히 증가하였으나, 그 이상의 온도에서는 서서히 감소함을 보였다. 950°C에서 시료의 밀도는 7.83 g/cm<sup>3</sup>

을 나타내었다. 이와 같은 소결온도는 보통 PZT을 주성분으로 하는 세라믹스에 비교하여 약 100 - 300°C 정도 낮기 때문에  $PbO$  분위기 조절의 필요성도 없고,  $PbO$ 의 휘발 문제도 극히 적으므로 압전세라믹제조에 있어서 매우 유리하다.

본 실험의 제조방법이 낮은 소결온도를 가지는 이유는 다음 세 가지로 생각할 수 있다. 첫째 Kakegawa<sup>9)</sup>나 Yamamoto<sup>11)</sup>의 보고와 같이 제조공정상에  $PbTiO_3$ 가 생성되지 않거나, 생성된다 할지라도 극히 일부부만 생성되기 때문이다. 즉  $PbTiO_3$ 는 생성반응시(500-800°C)에 팽창이 매우 크므로 화합물 상호간의 응집력이 적기 때문에<sup>12)</sup> 소결성이 나빠진다고 생각된다. 둘째 Swartz<sup>8)</sup>의 보고와 같이 B site( $ABO_3$  구조의 B에 위치)의 화합물은 페롭스카이트 결정구조와 비슷한 산소8면체이므로 소결반응이 쉽게 일어난다. 셋째 개별 산화물의 혼합은 그 분산이 균일하지 못하나, 페롭스카이트 결정구조의 중심에 해당하는 B site 물질과 A site 물질을 혼합하면 조성의 균일성이 향상된다. 즉 세라믹스는 고체 내의 확산 과정이므로 조성이 균일하면 열역학적인 에너지가 적어도 소결이 잘된다. 여기서 조성의 균일성을 조사하기 위하여 Williamson - Hall plot를 이용하였다<sup>13)</sup>.

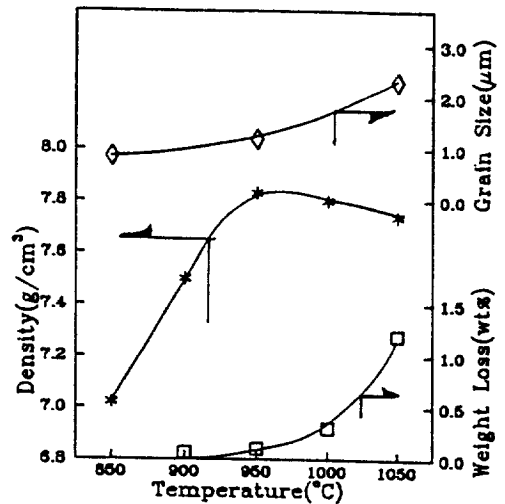


그림 1. 소결온도에 대한 밀도, 입경 및 무게감소  
Fig. 1. Density, grain size and weight loss vs sintering temperature.

그림 2는 본 실험의 동일 조성에 있어서 하소분말에 대한 X선 회절결과로부터 Williamson - Hall plot을 나타낸 것이다. Y축은  $\beta \cos \theta / \lambda$ , X축은  $\sin \theta / \lambda$ 을 나타내고,  $\beta$ 는 회절선의 반가폭

(FWHM)],  $\lambda$ 는 X선의 파장,  $\theta$ 는 회절각( $2\theta$ 의  $1/2$ )이다. 그림에서 A는 "B" site의 화합물과 PbO를 혼합하여 반응시킨 것이고, B는 개별 산화물을 각각 혼합하여 반응시킨 것이다. A분말의 기울기 ( $1.4 \times 10^{-3}$ )는 완반함에 비하여 B분말의 기울기 ( $8.1 \times 10^{-3}$ )는 매우 큼을 보였다. 직선의 기울기가 크면 조성의 불 균일성이 큼을 나타내므로<sup>15)</sup>, A분말은 조성이 균일하고 B분말은 조성이 불 균일함을 알 수 있다. 따라서 조성이 균일하므로 소결 온도가 낮음을 알 수 있다.

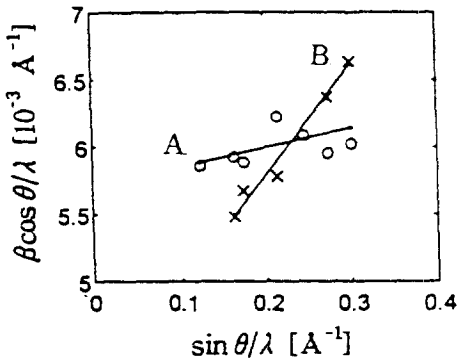


그림 2. 하소분말의 Williamson-Hall 곡선  
 o : PbO-"B"site(A), x : PbO-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(B)  
 Fig. 2. Williamson-Hall plot of calcined powder.

그러므로 본 실험과 같이 B site의 화합물을 먼저 반응시키고 난 후에 PbO를 반응시킴으로서 소결 온도를 저하시킬 수가 있다. 한편 소결 온도가 1000°C 이상에서 시료의 밀도가 조금 감소하였다. 이를 조사하기 위하여 소결 전과 소결 후에 시료의 무게를 비교해 본 결과 소결 온도가 1000°C인 경우에는 약 0.3 wt% 무게가 감소하였고, 1050°C인 경우에는 약 1.2 wt% 감소하였다. 그러므로 1000°C 이상에서 소결 밀도가 감소하는 이유는 PbO의 휘발로 인한 소결 밀도의 감소가 일어났을 수 있다. 그리고 시료의 입경은 소결 온도의 증가에 따라 비교적 크게 증가함을 보였다.

그림 3은 소결 온도를 950°C로 유지하고, 소결 시간에 대한 시료의 밀도와 중량감소를 나타낸 것이다. 소결 시간이 3시간까지는 소결 밀도가 증가하다가 그 이상의 유지 시간에서는 감소하였다. 소결 시간이 3시간 이상에서 소결 밀도가 감소하는 이유는 시료의 무게감량을 조사해 본 결과 장시간 소결에 의한 PbO의 휘발 때문이라 생각된다. 그러므로 소

결 시간은 3시간이 바람직함을 알 수 있다.

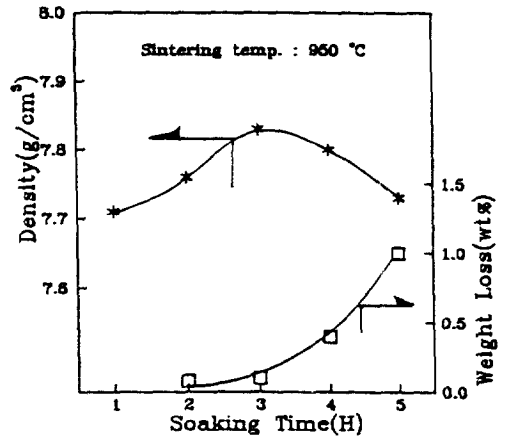


그림 3. 소결 유지 시간에 대한 밀도와 무게감소  
 Fig. 3. Density and weight loss vs soaking time.

그림 4는 소결 온도에 대한 전기기계결합계수  $k_{31}$ , 기계적품질계수  $Q_m$ 을 나타낸 것이다.  $k_{31}$  및  $Q_m$ 은 950°C에서 가장 높았고, 그 이상의 온도에서  $k_{31}$ 은 완만하게 감소한 반면에  $Q_m$ 은 급격하게 감소하였다. 일반적으로 소결 밀도나 입자의 크기 등이 증가함에 따라 시료의 압전상수는 증가하고, 소결 밀도와 입자의 크기에 대한 영향을 비교하면 입자의 크기보다는 오히려 소결 밀도의 영향이 크다<sup>16)</sup> 한편 Yamamoto<sup>17)</sup>는 시료의 입경이 증가하면 결정의 내부 응력이 증가하므로 이로 인하여  $Q_m$ 이 감소함을 보고하였다. 그러므로 1000°C 이상에서

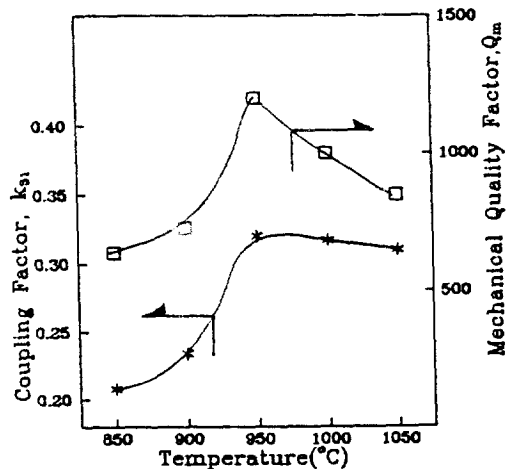


그림 4. 소결 온도에 대한  $k_{31}$  및  $Q_m$   
 Fig. 4.  $k_{31}$  and  $Q_m$  vs. sintering temperature.

$k_{31}$ 이 감소하는 이유는 소결밀도의 감소에 기인하고,  $Q_m$ 의 값이 저하하는 이유는 그림 1에서와 같이 소결온도가 증가함에 따라 시료의 밀도가 감소함과 아울러 입경이 증가하였기 때문이다. 이상의 결과로부터 본 시료의 소결조건은 950℃에서 3시간을 유지함이 가장 바람직하고, 이때  $k_{31}=0.32$ ,  $Q_m=1200$ 이었다.

그림 5는 복합화합물의 첨가량에 대한 결정구조의 tetragonality( $c/a$ ), 큐리온도와 큐리온도에서의 유전률을 나타낸 것이다. 복합화합물의 양이 증가함에 따라 상변화를 나타내는 큐리온도는 350℃에서 326℃로 낮아짐을 나타내고, 큐리온도에서의 최대유전률은 5010에서 5800으로 증가함을 보였다. 이러한 이유는 결정구조에 기인하므로 tetragonal-ity로서 설명할 수 있다. 일반적으로 PZT계는 tetragonal 상에서 rhombohedral 상으로 변화됨에 따라 큐리온도는 낮아지고, tetragonal조성에서도 tetragonality가 적을수록 큐리온도가 낮아진다. 그리고 La-PT계에 있어서도 tetragonality가 감소함에 따라 큐리온도가 낮아졌으며<sup>16)</sup>, 또한 tetragonality가 감소할수록 큐리온도에서의 유전률은 증가됨이 관찰되었다<sup>17)</sup>. 한편 큐리온도는 압전재료의 중요한 물성 중의 하나이다. 즉 큐리온도가 낮으면 압전상수의 온도의존성이 크고, 또한 비교적 낮은 온도에서 열적 분극풀림현상이 일어나므로 압전재

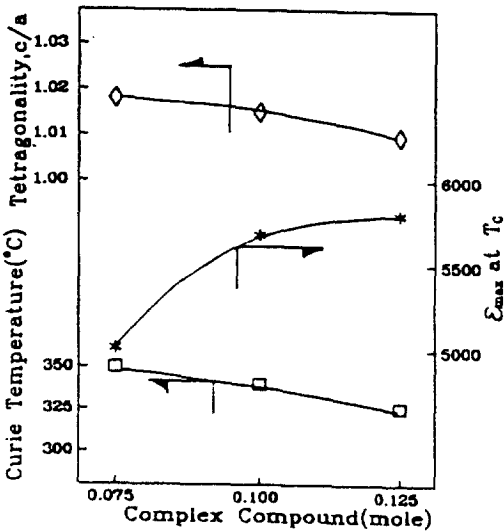


그림 5. 복합화합물의 첨가량에 대한  $c/a$ , 큐리온도 및 큐리온도에서의 유전률  
 Fig. 5. Tetragonality( $c/a$ ),  $T_c$ (curie temperature) and dielectric constant in  $T_c$  vs amounts of complex compound.

료로서는 바람직하지 않다<sup>18)</sup>. 그러나 본 실험의 시료는 그림 5와 같이 모든 시료에 대하여 큐리온도가 300℃ 이상이기 때문에 실제로 사용온도에 있어서 압전특성의 저하에 대한 염려는 적다.

그림 6은 복합화합물의 첨가량에 대한 압전상수를 나타낸 것이다. 전기기계결합계수  $k_{31}$ 은 복합화합물의 양이  $x=0.1$ 인 시료가 가장 높은 값 0.32를 나타내었고, 복합화합물의 양이 0.075에서 0.125로 증가함에 따라 기계적품질계수  $Q_m$ 은 900에서 1840으로 증가하였다. 압전변압기용 시료는  $Q_m$ 이 높은 것이 좋으나, 이 값이 너무 높으면 공진특성이 예리하여 공진주파수가 조금만 바뀌어도 특성이 불안정하다. 그러므로  $Q_m$ 이 다소 작더라도  $k_{31}$ 이 큰  $x=0.1$ 의 조성을 가진 시료가 오히려 적합하다고 생각한다.

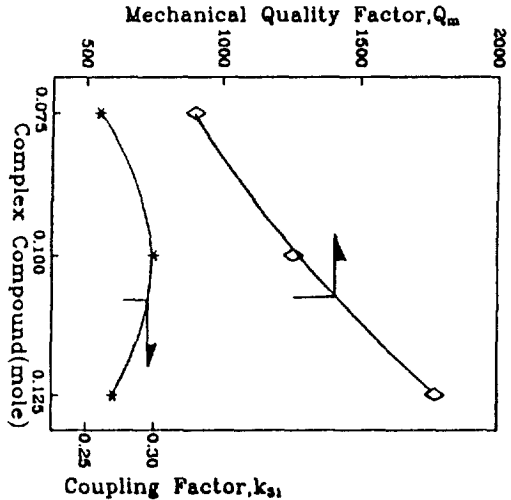


그림 6. 복합화합물의 첨가량에 대한  $k_{31}$  및  $Q_m$ .  
 Fig. 6.  $k_{31}$  and  $Q_m$  vs amounts of complex compound.

### 3.2. glass frit의 첨가효과

세라믹분말에 glass frit의 첨가는 세라믹스의 액상소결을 가능케한다. 본 실험에서는 세라믹스의 소결성과 압전특성에 대한 glass frit의 첨가효과를 조사하기 위하여 glass frit을 세라믹분말에 각각 3 wt% 첨가하고 16시간 혼합하여 950℃에서 3시간 소결하였다. 표 1은 glass frit의 종류에 대한 소결성 및 압전특성을 나타낸 것이다. 표에서 0.857PbO - 0.143WO<sub>3</sub>의 glass frit<sup>19)</sup>을 첨가한 시료가 소결밀도 및 기계적품질계수가 가장 높은 값을 가졌다. 한편 PZT 2성분계의 소결온도를 960℃까지 저하시킨 것으로 보고된 0.3BO<sub>1.5</sub> - 0.25BiO<sub>1.5</sub>

- 0.45CdO계의 glass<sup>41</sup>을 본 실험의 조성에 사용하였음에도 불구하고 glass frit을 첨가하지 않은 시료보다 오히려 소결 및 압전특성은 저하하였다. 이것은 세라믹분말에 첨가하는 glass frit 종류는 압전세라믹스의 조성에 따라 다소 차이가 있음을 의미한다. 그리고 0.857PbO - 0.143WO<sub>3</sub>의 glass frit을 첨가한 시료는 glass frit을 첨가하지 않은 시료보다 전기기계결합계수  $k_{31}$ 은 약 10% 감소된 반면에 기계적품질계수  $Q_m$ 은 약 50% 증가되었다. 일반적으로 압전재료의 선정에 있어서 두 압전상수의 비교는 그 소자의 응용에 중점을 두어야 한다. 본 실험은 압전변압기용 재료를 개발하고자 하므로 기계적품질계수의 값에 오히려 큰 비중을 높여준다. 그러므로 0.857PbO - 0.143WO<sub>3</sub>의 glass frit을 소량으로 첨가함이 압전특성을 향상시킬 수 있다고 생각한다.

표 1. 여러 가지 glass frit에 대한 시료의 소결 밀도 및 압전상수

Table 1. Sinteristics and piezoelectric constant of samples with a various glass frit..

glass frit	density [g/cm <sup>3</sup> ]	$k_{31}$	$Q_m$
no glass frit	7.83	0.32	1200
0.857PbO-0.143WO <sub>3</sub>	7.95	0.30	1780
0.3BO <sub>1.5</sub> -0.25BiO <sub>1.5</sub> -0.45CdO	7.63	0.27	746

그림 7은 glass frit의 첨가량에 따른 소결밀도와 XRD의 주 피크곡선을 나타낸 것이다. 여기서 주 피크(111)의 백분율은 glass frit을 첨가하지 않은 시료를 기준으로 한 것이다. 소결밀도는 glass frit를 3 wt% 첨가하였을 때 7.95 g/cm<sup>3</sup>로서 조금 높음을 나타내었다. 이것은 PbO의 첨가량에 대한 소결특성에서 PbO가 약 4wt% 과잉 첨가하였을 때 소결밀도가 최대이고, PbO의 첨가량이 그 이상이나 이하의 경우에는 오히려 소결밀도가 감소함을 보고한 임 등<sup>30)</sup>의 결과와 일치하였다. 그러나 임 등의 실험은 PZT의 소결온도가 1200°C이므로 PbO의 휘발 문제로 설명하였으나, 본 실험에서는 소결온도가 950°C로 낮기 때문에 PbO의 휘발을 고려하기는 무리이다. 그러므로 glass frit 첨가에 대한 소결밀도의 관계는 앞으로 다른 관점에서 조사를 해볼 필요가 있다. 한편 회절곡선에서 glass frit 첨가량이 5 wt% 까지는 주 피크의 강도는 비슷하고, 그 이상의 첨가량에서는 주 피크 강도가 약간 감소함을 보였다. 이것은 과도한 glass frit의 첨가는 결정구조의 변화를 의미한다.

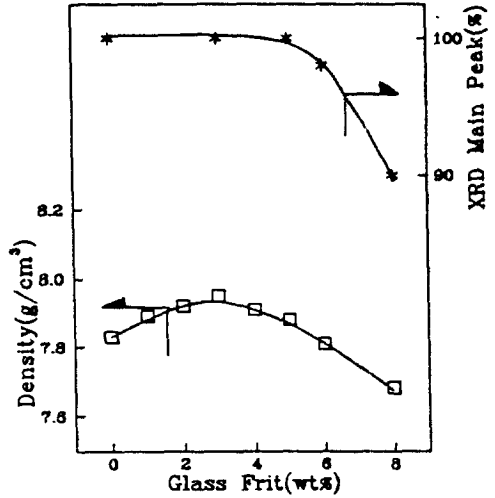


그림 7. glass frit의 첨가량에 대한 소결밀도와 X선 피크의 크기

Fig. 7. Sintered density and XRD peak(111) vs amounts of glass frit.

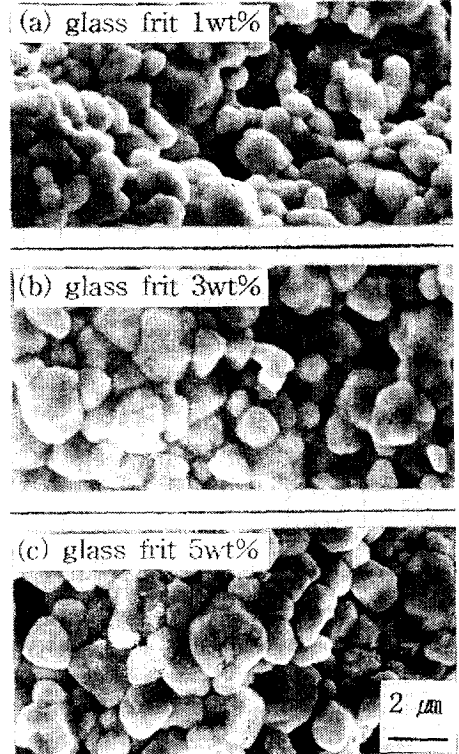


그림 8. glass frit의 첨가량에 따른 시편의 SEM 사진

Fig. 8. SEM photographs of samples with glass frit.

그림 8은 glass frit의 첨가량에 대한 소결시료의 SEM사진을 나타낸 것이다. 소결체의 입경은 1.5-2.0  $\mu\text{m}$  범위로서 glass frit의 첨가량에 큰 영향이 없음을 보였다. 이것은 소결온도가 낮은 경우 소결체의 입경변화는 극히 미미하기 때문이라 생각되며, 이러한 결과는 PbO의 과잉첨가량에 대한 저온소결을 연구한 Tsuji<sup>5)</sup>의 결과와 일치하였다.

그림 9는 glass frit 첨가량에 대한 전기기계결합계수  $k_{31}$  과 기계적품질계수  $Q_m$ 을 나타낸 것이다. glass frit 첨가량이 증가함에 따라  $k_{31}$ 의 값은 0.32에서 서서히 감소하였다. glass frit가 증가함에 따라  $k_{31}$ 이 감소하는 이유는 비압전성 물질인 PbO-WO<sub>3</sub>계의 유리가 압전세라믹스의 입계에 존재하기 때문이라 생각된다. 그리고 glass frit가 증가함에 따라  $Q_m$ 은 증가하다가 glass frit의 양이 3wt%일 때 최대값인 1780을 나타내었으며, 그 이상의 glass frit에서는 비교적 크게 감소하였다. 이것은 그림 7의 glass frit량에 대한 소결밀도의 경향과 거의 일치함을 알 수 있다. 한편 그림에서 glass frit의 첨가량이 3wt%일때  $Q_m$ 이 가장 높고 그 때의  $k_{31}$ 도 0.3 이상의 값을 가지므로 저온소결용 압전변압기재료의 관점에서 볼 때 본 실험의 기본 조성의 분말에 대하여 PbO-WO<sub>3</sub>계의 glass frit을 3 wt%첨가함이 좋다.

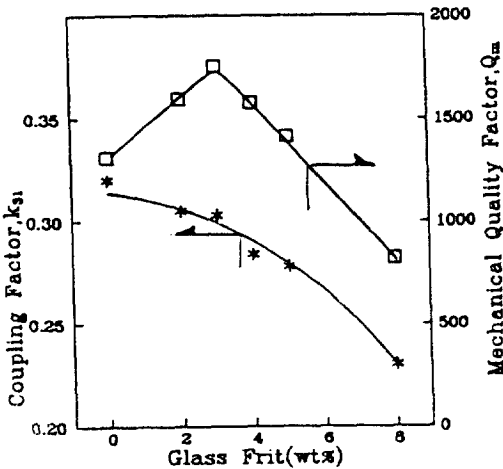


그림 9. glass frit의 첨가량에 대한  $k_{31}$  및  $Q_m$   
 Fig. 9.  $k_{31}$  and  $Q_m$  vs amounts of glass frit.

### 3.3. 적층압전변압기

전술한 세라믹분말로서 slurry을 만들고, doctor blade 방법으로 tape casting하여 약 0.25 mm의 green sheet을 얻었다. 이 green sheet 2장을 접착시킨 후 결합체 및 가소제 등의 유기물을 태우

고, 950°C에서 3시간 소결하였다. 표 2는 분말에 압력을 가하여 성형시키는 일반적인 방법(A, 분극처리전계:25 kV/cm)과 doctor blade 방법(B, 분극처리전계:30 kV/cm)으로 만든 시료의 밀도 및 압전특성을 나타낸 것이다. 일반적인 방법의 시료(A)는 doctor blade 방법의 시료(B)보다 분말을 높은 압력(보통 1000 kg/cm<sup>2</sup>)으로 성형하기 때문에 입자 상호간의 고상반응이 촉진되므로 소결밀도가 증가되지만<sup>21)</sup>, 본 실험의 시료는 유동성이 좋은 glass frit을 첨가하였기 때문에 밀도의 차이는 약 2% 이내로 적게 나타났다. 그리고 두 방법에 의한 시료의 압전특성은 약 10% 내외의 근소한 차이를 보이고 있으나, doctor blade 방법(B)으로 만든 시료가 일반적인 방법(A)에 의한 시료보다 기계적품질계수가 약 25% 저하하였다. 이러한 이유는 전술한 바와 같이 시료의 밀도가 감소하였기 때문이다.

표 2. 시료의 압전상수

Table. 2. Piezoelectric constants of samples.

method	pressed(a)	doctor blade(b)
density [g/cm <sup>3</sup> ]	7.95	7.80
$\epsilon_{33}$	754	882
$k_{31}$	0.30	0.29
$s_{11}^E \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{N}]$	10.3	11.2
$d_{31} \times 10^{-12} [\text{m}/\text{V}]$	77	85
$g_{31} \times 10^{-3} [\text{Vm}/\text{N}]$	11.6	11.1
$Q_m$	1780	1320

한편 위의 제작방법에 따라 시료의 압전특성에 차이가 확인되었으나, 실제 소자에 대한 전기적특성의 차이점을 조사하기 위하여 압전변압기를 제작하였다. 적층형소자는 표2의 B시료와 같이 green sheet에 내부전극으로 Ag-Pd(70 wt% - 30 wt%)전극을 스크린 인쇄하고, 이것을 3층으로 적층시켜 소결한 결과 길이 32 mm, 폭 6 mm, 두께 0.6 mm의 양호한 소자를 얻었다. 이때 내부전극과 세라믹스 사이에 경계가 뚜렷하고, 세라믹스에 대한 내부전극의 접합은 양호하였다. 또 단일층소자는 표2의 A시료와 같이 bulk상 세라믹스로 소결하였으며, 길이와 폭은 적층형소자와 같고 두께만 1 mm가 되게 제작하였다. 그리고 두 시료 모두 전극구조는 Rosen형으로 하였<sup>1)</sup>, 분극처리는 100°C의 실리콘 기름에서 구동부 및 발진부에 15 kV/cm의 전계를 각각 10분간씩 인가하였다. 전기적특성은 2배압 정류회로를 가진 압전변압기의 측정회로를 사용하였으며, 전파장 공진모드에 대하여 측정하였다<sup>22)</sup>.

그림 10은 부하저항이 100MΩ일 때 단일층압전변압기와 적층압전변압기(3층)의 입력 교류전압에 대한 출력 직류전압특성을 나타낸 것이다. 그림에서 적층소자는 단일층소자에 비하여 입력 구동전압이 낮음에도 불구하고 출력전압은 높게 나타났다. 이 이유는 다음과 같이 생각된다. 압전변압기의 부하저항이 무한대 일 때 그 승압비는<sup>1)</sup>  $G = V_o/V_i = (\pi^2/4)k_{31}k_{33}Q_m(L/T)$ 와 같이 표현되므로 압전변압기의 출력전압은 소자의 길이(L)에 비례하고 두께(T)에 반비례함을 알 수 있다. 또한 출력전압은 입력측의 구동전류가 클수록 증가한다<sup>1)</sup>. 그러므로 적층소자는 단일층소자보다 구동부의 두께가 얇고, 또한 구동전류가 크므로(적층으로 인한 구동부의 실질적 면적이 넓기 때문에 공진자의 등가저항이 적다) 작은 입력전압에 대하여 출력전압이 증가함을 알 수 있다. 그리고 단일층소자의 승압비는 약680이고 적층소자의 승압비는 약1700이므로, 적층소자의 승압비는 단일층소자보다 약 2.5 배 만큼 증가함을 보였다. 한편 압전변압기용 재료로서는 전기기계결합계수 k 및 기계적품질계수 Q<sub>m</sub>의 값이 커야 좋다. 표2에서 green sheet로 제작한 시료(B)의 Q<sub>m</sub>이 1322로 성형시료(A)에 비하여 25% 정도의 낮은 값을 가졌으나, doctor blade법으로 green sheet를 만들어서 적층형으로 제작하면 소자의 두께(T)가 매우 얇기 때문에 Q<sub>m</sub>의 값이 다소 작아도 승압비는 오히려 증가함을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서 연구한 재료의 조성은 Ag-Pd(70/30)전극과 동시소결이 양호할 뿐만 아니라 구동전압이 낮고 승압비가 높은 적층압전변압기의 제작이 가능하였다.

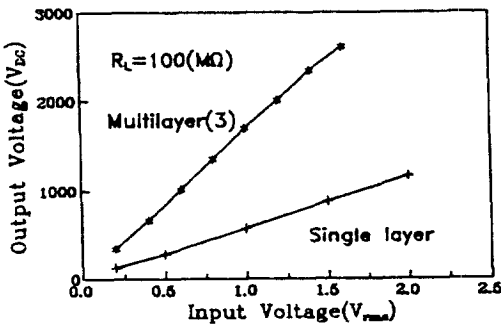


그림 10. 압전변압기의 입력전압에 대한 출력전압  
Fig. 10. Input AC voltage vs output DC voltage of piezoelectric transformer.

#### 4. 결 론

결합계수 및 기계적품질계수가 크고 저온소결이

가능한 압전재료를 개발하기 위하여 xPb(Mg<sub>1-x</sub>Te<sub>1-x/8</sub>Mn<sub>1/4</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> - (1-x)Pb(Zr<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>계 세라믹스(x=0.075, 0.1, 0.125)의 소결성과 전기적특성을 조사하였다. ABO<sub>3</sub>형 페로스카이트구조의 B site에 해당하는 산화물 MgO, TeO<sub>2</sub>, MnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub> 및 TiO<sub>2</sub>을 먼저 반응시키고, 이 화합물과 PbO를 반응시킴으로서 소결온도를 950℃까지 낮출 수 있었다. 복합화합물의 첨가량 x=0.1이고, 0.857PbO - 0.143WO<sub>3</sub>계의 glass frit을 3wt% 첨가한 bulk형 세라믹스의 소결밀도는 7.95 g/cm<sup>3</sup>, 큐리온도는 약 340℃이었으며, 비유전율(ε<sub>33</sub>)은 754, 전기기계결합계수(k<sub>31</sub>)는 0.3, 기계적품질계수(Q<sub>m</sub>)는 1780였다. 한편 tape casting 방법으로 green sheet를 만들어 이것을 3층으로 적층시킨 압전변압기는 소결성이 양호하였고, 그 승압비는 bulk 세라믹스로 만든 단일층압전변압기보다 약 2.5배 높았다.

#### ※ 감사의 글

이 논문은 1994년 교육부 신소재분야 연구비 지원으로 이루어진 것으로서 이에 감사를 드립니다.

#### REFERENCES

1. 要 祐一, 伊勢悠紀彦, "壓電セラミックトランス用素子の一考察", 日本音響學會誌, Vol.32, No.8, pp.470-479, 1976.
2. D. E. Wittmer and R. C. Buchanan, "Low Temperature Densification of Lead Zirconate-Titanate with Vanadium Pentoxide Additive", J. Amer. Ceram. Soc., Vol.64, No.8, pp.485-490, 1981.
3. S. Y. Cheng, S. L. Fu and C. C. Wei, "Low temperature Sintering of PZT Ceramics", Ceramics International, Vol.13, pp.223-231, 1987.
4. Li LongTu, et al, "Lead Zirconate Titanate Ceramics and Monolithic Piezoelectric Transformer of Low Firing Temperature", Ferroelectrics, Vol.101, pp.193-200, 1990.
5. Y. Tsuji, "鉛系電子セラミックスの低温焼結化", 日本防衛大學校 碩士學位論文, 1988. 2.
6. 電子材料工業會, 壓電セラミックスとその應用, pp. 122-126, 電波新聞社, 東京, 1974.
7. Dunzhno Dong, et al, "Piezoelectric Properties of PZT Ceramics Sintered at Low Temperature with Complex-Oxide Aditives",

- J. Ceram. Soc. Japan, Vol.101, No.10, pp. 1090-1094, 1993.
8. S. L. Swartz and T. R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate", Mat. Res. Bull., Vol.17, pp.1245-1250, 1982.
  9. K. Kakegawa, et al, "Homogeneity and Properties of Lead Zirconate Titanate Prepared by a Combination of Thermal Spray Decomposition Method with Solid Phase Reaction", J. Am. Ceram. Soc., Vol.71, No.1, C49-C52, 1988.
  10. 박순태, 정수태, 이종현, "CeO<sub>2</sub>을 첨가한 Pb(Mg,Te,Mn,Nb)O<sub>3</sub>-PZT계 세라믹스의 물리적 성질과 압전트랜스의 출력특성", 한국요업학회지, 30권 9호, pp.761-767, 1993.
  11. T. Yamamoto, "Optimum Preparation Methods for Piezoelectric Ceramics and Their Evaluation", Ceramic Bulletin, Vol.71, No.6, pp.978-985, 1992.
  12. 岡崎 清, "セラミック誘電體工學", 學獻社, 増補版, 東京, pp.145-147, 1978.
  13. 掛川一幸; セラミックスにおける組成の不均一性, セラミックス Vol.22, No. 12, pp.1044-1047, 1987.
  14. 掛川一幸 et al, "アルコキシドによるPb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>の合成と組成變動", 日本化学會誌, Vol.4, pp. 692-697, 1985.
  15. 정수태, 이우일, 조상희, "하소온도가 PZT의 k<sub>p</sub>와 공진특성에 미치는 영향", 한국요업학회지, 22 권 1호, pp.47-52, 1985.
  16. T. Yamamoto, H. Igarashi and K. Okazaki, "Dielectric, Electromechanical, Optical and Mechanical Properties of Lanthanum Modified Lead Titanate Ceramics", J. Amer. Ceram. Soc., Vol.56, pp.82-86, 1973.
  17. 岡崎清, "セラミック誘電體工學", 學獻社, 増補版, 東京, pp.286, 1978.
  18. 정수태, 조상희, 이우일, "PZT-PNN-PZN계 세라믹스의 물리적 성질", 한국요업학회지, 29권 3호, pp.183-188, 1992.
  19. T. Yasumoto, et al, "High Dielectric Constant Y5U Thick Film Capacitors Based on Relaxor", 4th US-Japan Workshop on Dielectric and Piezoelectric Materials, D7, NBS, Washington DC, October 30 - November 2, 1988.
  20. 임진호, 김진호, 조상희, "PbO 과잉 및 결핍이 PZT 세라믹스의 소결 및 전기적 특성에 미치는 영향", 요업학회지, 31권 6호, pp.581-586, 1994.
  21. 岡崎清, "セラミック誘電體工學", 學獻社, 増補版, 東京, pp.80-83, 1978.
  22. 박순태, 정수태, 이종현, "PZT계 압전변압기의 공진특성과 전기적성질", 전기전자재료학회지, 8권 1호, pp.27-34, 1995.

저자소개



정수태

1949년 3월 3일생. 1973년 2월 동아대학교 전자공학과 졸업. 1978년 2월 동아대학교 대학원 전자공학과(석사). 1985년 2월 경북대학교 대학원 전자공학과(박사). 1988년 일본방위대학교 Post-Doc. 현재 부경대학교(구 부산공업대학교) 전자공학과 교수



조상희

1941년 8월 21일생. 1965년 한양대 화공과 졸업. 1975년 일본 KEIO대 대학원 응용화학파(석사). 1978년 일본 KEIO대 대학원 응용화학파(박사). 현재 경북대학교 공대 무기재료공학과 교수 및 한국과학재단지정 재료정보센터 소장