

CuO가 PSN-PZT세라믹스의 저온소결특성에 미치는 영향

우원희, 류성림*, 류주현, 박창엽, 윤현상**, 홍재일***
세명대학교, 충주대학교, 경문대학**, 동서울대학***

Effect of CuO on low temperature sintering characteristics

Won-Hee Woo, Sung-Lim Ryu*, Ju-Hyun Yoo, Chang-Yub Park, Hyung-Sang Yoon**, and Jae-Il Hong***
Semyung Uni., Chungju Uni., Kyungmoon College**, Dongseoul College***

Abstract

In this study, in order to develop the low temperature sintering ceramics for multilayer piezoelectric transformer, dielectric and piezoelectric properties of PSN-PZT ceramics were investigated as a function of CuO addition. At the 0.6wt% CuO added specimen sintered at 920°C, the most excellent mechanical quality factor and electromechanical coupling factor were obtained.

Key Words : multilayer transformer, piezoelectric, CuO addition, PSN-PZT

70%이상을 차지하는 대부분의 PZT계 세라믹스에

1. 서 론

최근 전자산업의 추세가 소형, 경량화 되어지고 있으나 코일로 되어져있는 권선트랜스포머는 소형화의 문제점과 전자노이즈 발생 등의 여러 문제점이 있어 최근 압전트랜스포머에 많은 관심이 기울어지고 있다. 하지만 PZT계 세라믹스를 이용한 압전트랜스포머는 단판형 소자의 경우 입력부의 높은 임피던스로 인하여 압전트랜스포머를 구동시키기 위해 비교적 높은 전압을 인가해야한다. 또한 높은 입력전압은 압전트랜스포머에 열을 발생하게 하여 승압비의 저하 및 공진 주파수의 이동 등과 같은 문제점이 발생된다. 따라서 낮은 입력 전압을 갖고 높은 승압비를 얻을 수 있는 적층형 압전트랜스포머의 개발이 필요하게 되었다. 적층형 압전트랜스포머의 경우 층간의 내부 전극이 도포된 상태에서 소결하기 때문에 낮은 용점을 갖는 Ag 전극 보다는 높은 용점을 갖는 Pd 전극이 다량으로 함유된 Ag/Pd 내부전극을 사용해야 하지만 Pd 전극의 가격이 비싸 경제성 떨어지게 된다. 따라서 Pd전극의 함유량을 줄인 비교적 저가의 내부전극을 사용하기 위한 저온소결 조성의 개발이 필요하게 되었다. 또한 저온 소결은 PbO의 함유량이

서 PbO의 휘발을 줄일 수 있어 이로 인한 환경 오염을 줄일 수 있고 소결시 에너지 절감의 효과도 얻을 수 있다.

PZT계 세라믹스를 저온소결하는 방법에는 용점이 낮은 glass나 oxides 등을 첨가하는 방법, 출발 원료를 미세한 분말로 만들어 소결반응을 촉진시키는 방법, 소결온도가 낮은 복합산화물을 첨가하여 소결 온도를 낮추는 방법 Hot Pressing 등이 있다.

본 연구에서는 $Pb_{1/2}(Sb_{1/2}Nb_{1/2})_{0.03}(Zr_{0.495}Ti_{0.505})$ [1] 기본 조성식에 저온소결에 효과가 있다고 알려진 $BiFe_2O_3$ [2]와 상온에서 반강유전상인 PNW[3]를 치환하고 CuO의 양을 변화시키면서 소결온도를 변화시켜 압전 세라믹스를 제조하였으며, 제조된 시편의 유전 및 압전특성을 고찰 하였다.

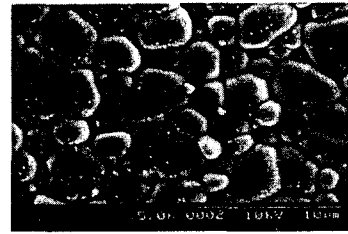
2. 실험

2.1 시편제조 및 특성 측정

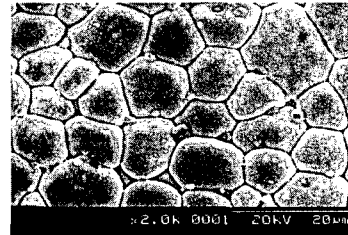
본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.

$0.91Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})_{0.03}(Zr_{0.495}Ti_{0.505})_{0.97}O_3 -$

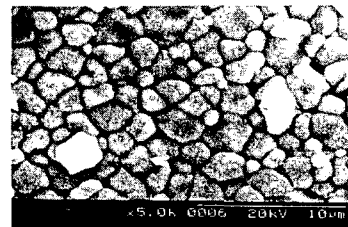
$0.04\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3 + 0.3\text{WT}\%\text{MnO}_2 + x\text{WT}\%\text{CuO}$
 x 값은 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1로 변화를 주었고
 PNW는 880°C에서 미리 복합화합물로 만든 뒤 평
 량하였으며 CuO는 하소후 첨가하였다. 조성에 따
 른 시료는 10⁻⁴g까지 평량하여 아세톤을 분산매로
 3mm ϕ Zirconia Ball을 사용하여 24시간동안 혼
 합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미늄 도가니에 넣고
 850°C에서 2시간 하소하였다. 하소 후 CuO를 첨가
 하여 24시간동안 재 혼합, 분쇄 후 건조하여,
 PVA(5% 수용액) 8%를 첨가하고 $\phi 21\text{mm}$ 몰더로
 1 [ton/cm²]으로 성형하였다. 이 성형된 시편을
 600°C에서 3시간동안 동안 결합계를 태워버린 뒤,
 승하강온도 3[°C/min]로 하여 각각의 온도로 1시
 간 소결하였다. 시편의 특성을 측정하기 위하여
 1mm의 두께로 연마한 시편에 Ag전극을 도포한
 뒤, 600°C에서 10분간 전극을 열처리하고 130°C의
 절연류 속에서 30[kv/cm]의 직류전계를 30분동안
 인가하여 분극처리 하였으며 24시간 후에 제 특
 성을 측정하였다. 유전특성을 조사하기 위하여
 LCR meter (ANDO AG-4304)로 1kHz에서의 정
 전용량을 측정하여 유전 상수를 산출하였고, IRE
 규정에 따라 Impedance Analyzer(HP4294A)로 공
 진 및 반공진 주파수와 공진 저항을 측정하여 전
 기기계결합계수와 기계적 품질계수를 산출하였다



(a)



(b)



(c)

3. 결과 및 고찰.

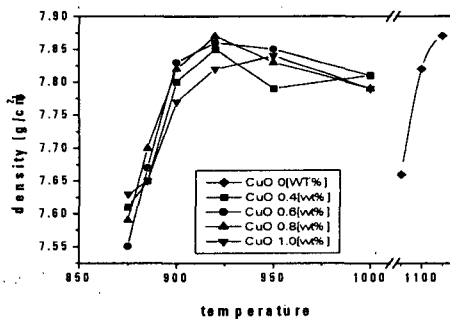


그림 1. CuO첨가량과 소결온도 변화에 따른 밀도

그림 2. (a)x=0.1 (b)x=0.6, 1100°C (c)x=0.6, 920°C에서 소결한 시편의 미세구조

위 그림은 그림 1은 시편의 밀도를 나타낸 것이
 다. 소결온도가 920°C까지는 밀도가 일반적으로 급
 격히 증가하고 그 이후로는 서서히 감소함을 알
 수 있었다.따라서,적정 소결온도가 920°C부근으로
 사료된다. 또한 CuO 첨가량이 1wt%에서는 다른
 시편에 비해 낮은 밀도를 나타냄을 알 수 있는데
 이는 과잉으로 첨가되어 입계에 CuO등의
 amorphous상의 존재로 생각되어 진다.더불어,
 CuO를 첨가하지 않은 시편과 첨가한 시편의 경우
 밀도의 차이가 크게 나타나는 것을 알 수 있는데
 이는 CuO의 융점이 비교적 높지만 PbO와의 반응
 으로 680°C의 융점을 가지는 물질로 쉽게 액상을
 형성하여 액상소결을 유도한 것으로 생각된다,또한

그림2의 미세구조에서 920℃로 소결된 시편이 깨끗한 미세구조를 보이고 있는 것으로 나타나 저온 소결이 가능함을 알 수 있었다.

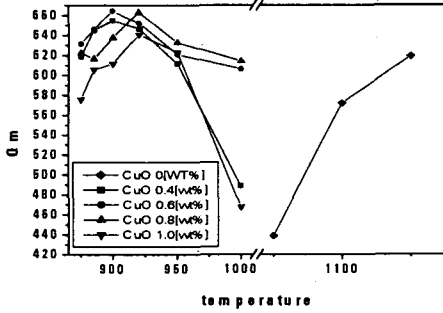


그림 3. CuO첨가량과 소결온도 변화에 따른 기계적품질계수

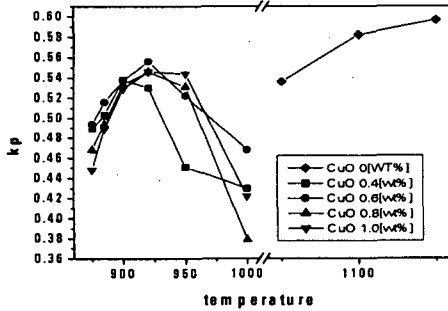


그림 4. CuO첨가량과 소결온도 변화에 따른 전기기계결합계수

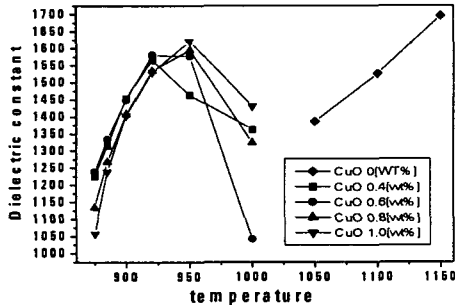


그림 5. CuO첨가량과 소결온도 변화에 따른 유전상수

일반적으로 분순물이 Donor의 역할로서 A-Site에 치환되면 상전이온도가 감소하고 유전율과 전기기계결합계수가 증가하며, accepter의 역할로서 B-site에 치환되면 상전이온도와 기계적품질계수 증가를 나타낸다고 알려져 있다. 그림 3에서 알 수 있듯이 CuO가 0.6wt%일 때 기계적품질계수 Qm이 0wt%보다 다소 증가 하였는데, 이는 일부의 CuO는 PbO와 반응하여 액상소결을 유도하는 반면 일부는 B-site에 치환되어 기계적품질계수 Qm를 향상시킨 것으로 생각되어진다. 그림 4, 5에서 920℃에서 전기기계결합계수, 유전상수가 가장 좋게 나타났으며, 그 이상에 온도에서는 현격히 이 값들이 감소하는 데, 이 역시 적정 소결온도를 넘었기 때문으로 생각 된다. 그림 5는 X-rd 특성으로, 낮은 875℃에서도 Perovskite 구조가 확실히 나타난 것으로 보아 CuO가 저온 소결에 주요한 작용을 하고 있음을 알 수 있었다. 그러나, 1100℃ 소결시에는 X-rd peak가 매우 약하게 나타났는데, 적정 소결온도를 넘어서 휘발현상이 나타난 것으로 생각된다.

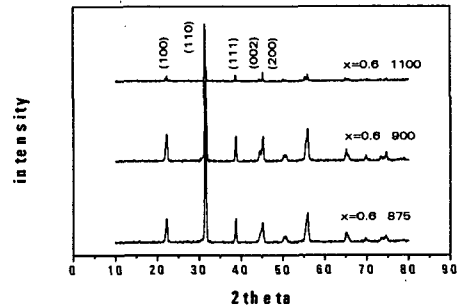


그림 5. 소결온도 변화에 따른 XRD 회절모양

표 1. CuO 첨가된 시편과 첨가되지 않은 시편의 비교

CuO wt%	Sintering temperature [°C]	Density [g/cm³]	kp	Qm	Dielectric const.
0	1150	787	0598	6188	1335
0.6	920	785	0566	6320	1331
1	920	782	0566	6407	1330

표1은 대표적인 특성을 정리 한 것이다.

위 표에서 알 수 있듯이 소성온도가 230℃의 차이가 생김에도 불구하고 큰 특성의 차이는 생기지 않았다. 향후 Qm향상의 보완점을 해결한다면 적층형 압전트랜스포머 조성으로 사용 가능하리라 생각된다.

4.결 론

본 연구에서는 PSN-PZT세라믹에 PNW를 치환시키고 CuO와 소성온도의 변화를 주어 세라믹스를 제조하였다 제조된 시편의 유전 및 압전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 하소후 첨가된 CuO는 PbO와 반응하여 액상소결을 유도하였다.
2. 920℃에서 CuO를 0.6wt%첨가하였을 때 가장 높은 전기기계결합계수를 얻을 수 있었고 900℃ 0.6wt%첨가하였을 때 가장 높은 기계적품질계수를 얻을 수 있었다.
- 3 일부 CuO는 B-site에 치환되어 기계적품질계수를 향상시켰다
4. 920℃에서 소결한 CuO 첨가된 시편과 1150℃에서 소결된 CuO가첨가되지 않은 시편의 비교하여 비슷한 특성을 얻을 수 있었다

감사의 글

본 연구는 2002년도 전력산업연구개발사업(과제번호 : R-2002-B-249)로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] 이용우, "Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Zr,Ti)O₃계 세라믹을 이용한 고효율 압전트랜스포머의 전기적 특성" 세명대학교 대학원. 2000
- [2] D. Dong, K. Murakami, S. Kaneko and M. Xiong, "Piezoelectric properties of PZT ceramics sintered at low temperature with complex-oxide additives" J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 101, No. 10. p. 1090, 1993.
- [3] D. L. Corker, R. W. Whatmore, E. Ringgaard and W. W. Wolny, "Liquid-phase

sintering of PZT ceramics", J. Euro. Ceram. Soc., Vo. 20, p. 2039, 2000.

- [4] R. W. Whatmore and D. Corker, UK partent, No. 2353994, 2001