

PMW-PNN-PZT계 세라믹의 저온 소결 및 유전특성에 관한 연구

신혜경*, 한상화*, 배선기*

인천대학교

Low-Temperature Sintering and Dielectric Properties of PMW-PNN-PZT ceramics

Hea-Kyoung Shin, Sang-Hwa Han, Seon-Gi Bae
Incheon Uni.*

Abstract - In this paper, in order to develop the low temperature sintering and dielectric properties for piezoelectric transformer, PMW-PNN-PZT ceramics using B₂O₃ as sintering aids were manufactured. With increasing the amount of B₂O₃ addition, density were increased up to 10mol% B₂O₃ addition and then decreased. The variation rate of dielectric constant according to the change of frequency were decreasing by increasing frequency, and in the sintering 1100℃, 20mol% B₂O₃ showed 1.32×10⁻¹/kHz.

1. 서 론

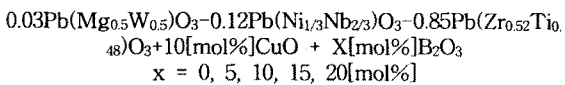
최근 LCD Back light inverter, DC-DC converter 등의 세라믹 압전 변압기의 응용과 이동통신 및 위성통신에서의 응용이 확대됨에 따라, 제품의 실용화 및 고효율화, 고성능화를 위해 세라믹스 재료의 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 압전 특성 및 고주파 유전 특성이 높은 세라믹스 재료의 개발이 시급한 현실이다.

1200[℃]이상의 높은 소결온도에서의 PbO의 휘발로 인한 환경오염 우려와 값비싼 Pt, Pd 전극 사용에 따른 경제적인 부담을 줄이기 위하여 전기전도도가 우수하고 상대적으로 값이 싼 Ag나 Cu를 내부전극으로 사용하기 위한 저온 소결이 요구된다. 이러한 저온 소결을 위한 많은 방법들이 시도되어 왔으며 현재 사용하는 방법들은 주로 고상소결의 향상을 위해 도펀트(Dopant)를 첨가하거나, 액상소결을 위해 저온 용융점을 가지는 산화물을 첨가하는 방법 등이 있다.[1]-[4]

본 연구에서는 유전특성의 향상을 위해 PWM-PNN-PZT계 세라믹을 기본 조성으로 선정하여 일정량의 CuO를 첨가 후, 저온 용융점을 가진 B₂O₃를 첨가하여 이에 따른 저온소결 및 결정구조, 주파수 변화에 따른 유전상수 및 유전손실, 전기기계 결합계수, 기계적 품질 계수 등에 미치는 영향에 대해 연구한다.

2. 실험

본 연구는 고순도의 시료를 산화물 혼합법으로 합성하였으며, 아래와 같은 조성을 사용하여 실험하였다.



시편의 조성에 따른 시료의 [mol%]를 구하기 위하여 전자 천평을 사용하여 평량한 후 불빛에서 아세톤을 분산매로 하여 24시간 동안 140[rpm]으로 혼합 분쇄하였다. 100[℃]에서 건조시킨 후 완료된 시료는 알루미늄 유발로 분쇄한 후 알루미늄 도가니에 넣어 전기로(Motoyama co, su-2025NP)에서 850[℃]로 2시간 동안 1차 하소하였

다. 1차 하소가 끝난 시료를 재분쇄한 후 200mesh로 sieving 하여 입도를 균일하게 한 다음 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서 850[℃], 2시간 동안 2차 하소하였다. 이후 시료를 유발로 분쇄하여 200mesh로 sieving 하여 입도를 균일하게 한 후 바인더로 PVA용액을 2[wt%] 혼합한 다음 원통형·금형(Φ12mm)에 1.5[g]씩 넣고 1[ton/cm²]의 압력으로 성형하였다. 3중 도가니 구조를 사용하여 1000, 1100[℃]에서 2시간 동안 소결하였다.

소결이 끝난 시편은 사포로 연마한 후 polishing 처리를 하여 초음파 세척기로 세척한다. 세척한 시편은 완전 건조시킨 후 실버페이스트를 균일하게 도포하여 열처리한다. 전극이 형성하여 DC 30[KV/㎠]의 전압을 40분간 인가하여 분극시킨 후 impedance analyzer (HP-4194A)를 사용하여 유전특성을 측정하였으며 Densimeter로 밀도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 소결 온도별로 B₂O₃ 첨가량에 의한 밀도의 변화를 나타낸 것이다. 소결 온도 1000[℃]에서 B₂O₃ 첨가량이 10[mol%]인 경우, 밀도는 7.3737[g/cm³]으로 가장 높은 것으로 나타났으며, 첨가량이 증가할수록 점차 감소하는 것으로 나타났다. 소결 온도 1100[℃]에서는 B₂O₃ 첨가량이 0[mol%]인 경우 7.4576[g/cm³]으로 모든 조성 중 밀도가 가장 높은 것으로 나타났으며 10[mol%]에서도 높은 밀도값을 갖고 있다. 그 이상으로 첨가제의 양을 증가시키면 밀도는 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 밀도의 측정 결과는 전반적으로 저용점산화물(825[℃])인 B₂O₃가 10[mol%]인 경우 낮은 온도에서 액상을 형성하여 밀도화를 촉진시키고 10[mol%]이상 첨가시 과잉치환으로 인한 미반응물이 밀도를 감소시킨 것으로 사료된다.

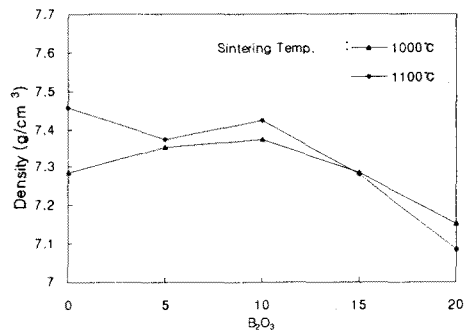


그림 1. B₂O₃ 첨가량에 따른 PWM-PNN-PZT 세라믹의 밀도

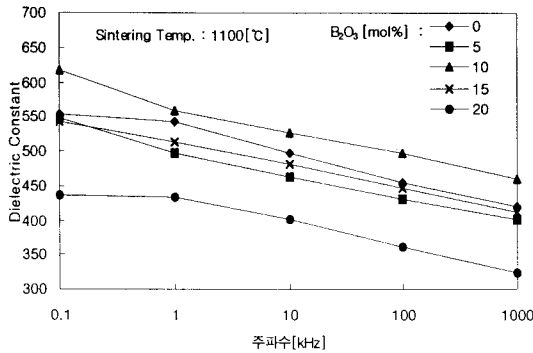


그림 2. 주파수 변화에 따른 PWM-PNN-PZT 세라믹의 유전상수(at 20°C)

그림 2는 소결 온도 1100[°C]에서 0.1~1000[kHz]의 주파수 변화에 따른 PWM-PNN-PZT 세라믹의 유전상수를 나타낸 것이다. 주파수가 상승함에 따라 유전상수가 완만히 감소하였으며 100[kHz]이상의 고주파 대역에서는 공간전하 분극이 억제되어 배향분극, 이온 분극, 전자분극만이 발생하기 때문이다. B₂O₃의 첨가량이 20[mol%]인 경우 유전상수의 변화가 $1.32 \times 10^{-1}/\text{kHz}$ 의 가장 우수한 특성을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 $0.03\text{Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3-0.12\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.85\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3+10[\text{mol}\%]\text{CuO} + \text{X}[\text{mol}\%]\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20[\text{mol}\%]$)계 세라믹을 일반 소성법으로 시편을 제작한 후 소결 온도 및 PSS 고용량에 따른 저온 소결 및 유전 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. B₂O₃를 첨가함에 따라 밀도는 점차 증가하였으며 10[mol%] 이상 첨가시 점차 감소하였다. 밀도 최대값은 소결 온도 1100[°C]에서는 B₂O₃ 첨가량이 0[mol%]인 경우 7.4576[g/cm³]으로 나타났다.
2. B₂O₃의 첨가량이 20[mol%]인 경우 유전상수의 변화가 $1.32 \times 10^{-1}/\text{kHz}$ 의 가장 우수한 특성을 나타내었다.

[참 고 문 헌]

[1] P. G. Lecuta, F. Constatinescu and D. Brab: J. am. Ceram. Soc. 68, p. 533, 1985
 [2] S.Takahashi: Jpn. J. Appl. Phys. 19, p. 771, 1980
 [3] G. Zhilun, L. Longtu, G. Sunhua, and Z. Xiaowen: J. Am. Ceram. Soc. 72, p.486, 1989
 [4] S. Y. Cheng, S. L. Fu, C. C. Wei and G. M. Ke: J. Mater. Sci. 21, p.571, 1986
 [5] T. Ogawa, Y. Iita and M. Toyoda, "Pyroelectric Characteristics of Lead Tinatate Zirconate Family Ceramics", Trans. IEEE of Japan., Vol.97, pp. 547-554, 1981.
 [6] 이성갑, 배선기, 이영희, "PSS-PT-PZ 적외선 센서의 초전계수 향상에 관한 연구", 대한전기 학회논문지, Vol41, pp.652-660, 1992
 [7] G. Slomenski(1960), "Ferroelectrics with Diffuse Phase Transition," Sov. Phys. Solid State, Vol.1, p.1429, 1966