

적층 압전변압기용 저온소결 PMN-PZT 압전세라믹의 Li_2CO_3 첨가에 따른 유전 및 압전특성

이창배, 류주현, 박창엽, 정광현¹, 정영호², 백동수³, 정희승⁴
세명대학교, 인하대학교¹, 한전전력연구원², 이투에스³, 주성대학⁴

Dielectric and piezoelectric properties of low temperature sintering PMN-PZT ceramics for multilayer piezoelectric transformer with Li_2CO_3 addition

Chang-Bae Lee, Ju-Hyun Yoo, Chang-Yub Park, Kwang-Hyun Chung¹, Yeong-Ho Jeong², Dong-Soo Paik³, Hoy-Seung Jeong⁴
Semyung Uni., Inha Uni.¹, KEPRI², E2S³, Juseong Col⁴.

Abstract

In this paper, in order to develop the low temperature sintering ceramics for multilayer piezoelectric transformer, PMN-PZT ceramics using Li_2CO_3 and Bi_2O_3 as sintering aids were manufactured, and their microstructural, dielectric and piezoelectric properties were investigated. The sintering aids were proved to lower the sintering temperature of piezoelectric ceramics due to the effect of LiBiO_2 liquid phase. At 0.1wt% Li_2CO_3 added specimen sintered at 970[°C], electromechanical coupling factor(K_p), mechanical quality factor(Q_m) and dielectric constant showed the optimum values of 0.50, 2,413 and 1,245, respectively, for multilayer piezoelectric transformer application.

Key Words: low temperature sintering ceramics, dielectric properties, mechanical quality factor(Q_m)

1. 서 론

최근들어, LCD Back light inverter, DC-DC converter, AC-DC converter 등으로에 압전변압기의 응용이 확대됨에 따라 실용화를 위한 연구가 여러 기업체 및 학교에서 활발히 진행되고 있다. 압전변압기는 기존의 전자식변압기에 비하여 전자기적 노이즈의 발생이 없고, 부피와 소비전력이 작아 효율이 높고, 소형화, 슬립화가 가능하다.

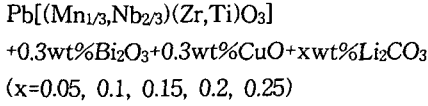
또한, 높은 승압비와 고출력을 위해 적층 구조를 갖는 압전변압기가 제안되었다. 기본조성으로써, PZT계 세라믹스가 높은 유전상수와 압전특성 때문에 여러분야에서 사용되어지고 있지만, 1200[°C]

이상의 높은 소결온도 때문에 PbO의 휘발로 인한 환경오염이 우려되고, 조성의 변화가 생기게 된다. 그리고, 적층형 압전 변압기는 그 구조적 특성상 내부전극과 함께 소결해야 하는데, 용점이 약 960 [°C] 정도로 낮은 Ag전극대신에 값비싼 Ag/Pd전극이 사용되고 있어 경제적인 문제가 발생하게 된다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해서는 저온 소결 압전세라믹스의 개발은 필수적이라 하겠다.

따라서, 본 연구에서는 높은 압전특성을 나타내는 PZT계 세라믹스에 소결촉진제를 첨가함으로써 적층형 압전변압기로 사용하기 위한 저온소결 세라믹스에 관하여 연구하였다.

2. 실험

본 연구에서는 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였으며, 실험에 사용된 조성식은 다음과 같다.



조성에 따른 시료의 정확한 몰비를 10^{-4} 까지 평량하였고, 아세톤을 분산매로 불밀을 사용하여 24시간동안 혼합 분쇄, 건조 후 $850[^\circ\text{C}]$ 에서 2시간동안 하소하였고, 첨가제를 넣고 재혼합분쇄후 PVA (5wt%수용액)을 5wt%첨가하여 Kp mode로써 제작하기 위해 직경 21[mm Φ] 몰더로 1[ton/cm 2]의 압력을 가하여 성형하였다. $930\sim 1030[^\circ\text{C}]$ 까지 각각 1시간동안 소결한 후 특성 측정을위해 1[mm] 두께로 연마, Ag전극을 입혀 $650[^\circ\text{C}]$ 에서 10분간 열처리하였다. 전극이 형성된 시편은 $120[^\circ\text{C}]$ 실리 콘유 속에서 30[kv/cm]의 전계를 30분동안 인가하여 분극하였다. 24시간이 지난후에, 공진 및 반공진법에 따라 impedance analyzer(Agilent4294A)를 사용하여 유전 및 압전특성을 측정하였다. 그리고 유전상수의 온도에 따른 특성을 조사하기 위해 LCR meter(ANDO AG-4304)를 사용하여 1KHz에서 $20\sim 400[^\circ\text{C}]$ 의 온도범위에 걸쳐 측정하였다. 또한 미세구조를 관찰하기 위해 주사전자현미경(SEM)으로 시편의 파단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 소성온도와 첨가제 양의 변화에 따른 밀도의 변화를 나타낸것이다. $930[^\circ\text{C}]$ 의 소성온도에서는 $0.15\text{wt}\% \text{Li}_2\text{CO}_3$ 첨가시까지 밀도가 올라가는 경향을보이면서 피크를 보인 후 점차 감소하는 경향을 나타냈고, $940[^\circ\text{C}]$ 소성시에는 $0.15\text{wt}\% \text{Li}_2\text{CO}_3$ 에서 최고값을 나타내었고, $970[^\circ\text{C}]$ 소성시에 $0.1\text{wt}\% \text{Li}_2\text{CO}_3$ 와 $0.15\text{wt}\% \text{Li}_2\text{CO}_3$ 에서 최고값을 나타내었다. 그리고, $1000[^\circ\text{C}]$ 와 $1030[^\circ\text{C}]$ 소성시에는 $0.1\text{wt}\% \text{Li}_2\text{CO}_3$ 에서 최고값을 나타냈고, 첨가량이 증가해도 큰 변화를 보이지는 않았다.

그림 2는 $970[^\circ\text{C}]$ 의 소성온도에서 Li_2CO_3 의 첨가량에 따라 제작된 시편의 X선회절 분석을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 Li_2CO_3 의 첨가량에 관계없이 제작된 시편은 모두 [002],[200]피크가 분리된 정방정상의 상특성을 보였고, $0.15\text{wt}\% \text{Li}_2\text{CO}_3$

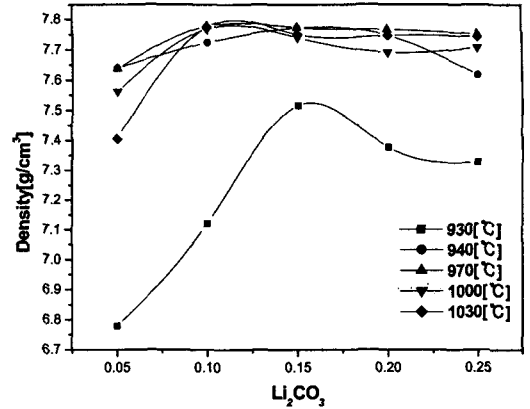


그림.1 Li_2CO_3 첨가량에 따른 밀도.

첨가시의 Tetragonality는 1.022456의 최대값을 나타내었다.

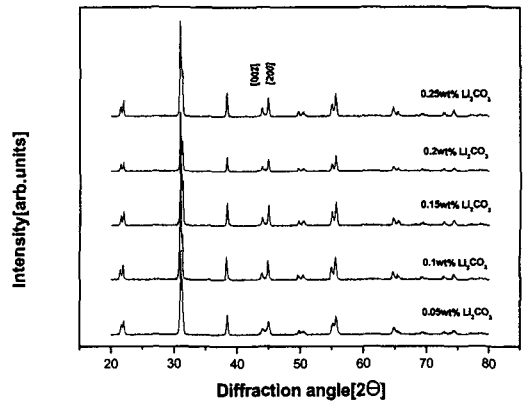
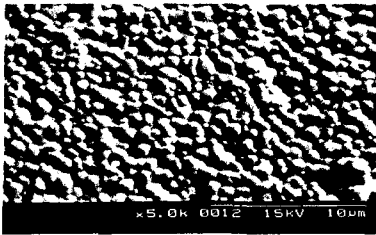


그림.2 Li_2CO_3 첨가량에 따른 XRD ($970[^\circ\text{C}]$)

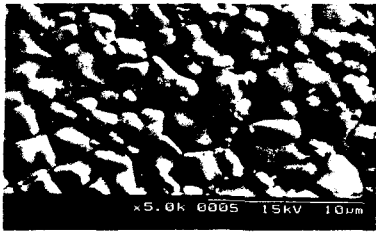
그림 3은 $970[^\circ\text{C}]$ 소성에서 Li_2CO_3 량 변화에 따른 시편의 미세구조를 주사전자현미경으로 나타낸것이다. 그림에서 보여진 것처럼 $0.1\text{wt}\%$ 까지 그래인의 크기가 증가하면서 $3.647[\mu\text{m}]$ 의 값을 보인후 점차 감소하는것을 볼 수 있다.

이러한 미세구조와 밀도의 측정결과는 CuO가 PbO와 반응하여 PbO량의 증가에 따라 액상형성온도가 감소되는 것과 저융점산화물($825[^\circ\text{C}]$)인 Bi_2O_3

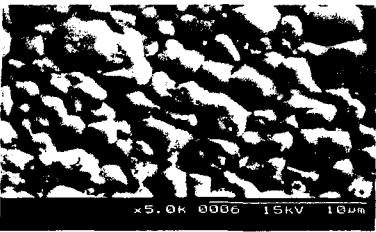
가 Li_2CO_3 와 반응하여 약 $690[^\circ\text{C}]$ 부근에서 액상을 형성하는 특성으로 볼때, Li_2CO_3 첨가에 의한 Bi_2O_3 와의 반응으로 더 낮은 온도에서 액상을 형성하여 밀도화를 촉진시키고, 그레인 성장을 유도한 것으로 사료되며, 각 소성온도에서 최대값 이후의 감소는 과잉치환으로 인한 미반응물이 그레인경계에 편석



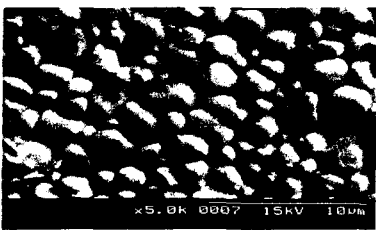
(a) 0.05wt% Li_2CO_3



(b) 0.1wt% Li_2CO_3



(c) 0.15wt% Li_2CO_3



(d) 0.2wt% Li_2CO_3

그림.3 Li_2CO_3 첨가량에 따른 시편의 미세구조 (970 $^\circ\text{C}$)

되어 그레인 성장을 억제하고 밀도를 감소시킨 것으로 사료된다. 또한, 고온소성시 고용한계의 증가로 인하여 밀도가 줄어들지 않고 거의 일정하게 나타난 것으로 사료된다.

그림 4는 Li_2CO_3 첨가량과 소성온도 변화에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. 유전상수의 변화는 전기기계결합계수의 변화와 일치하였다. 즉, 이는 Li_2CO_3 의 첨가량에 따른 소결밀도의 상승에 의해 유전상수가 증가한 것이다.

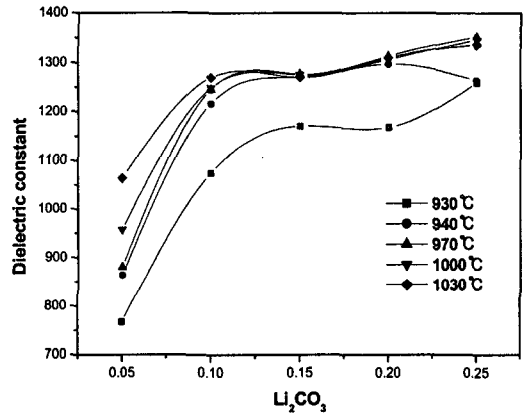


그림.4 Li_2CO_3 첨가량에 따른 유전상수

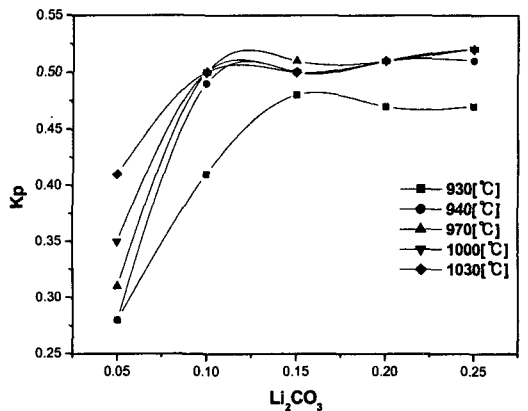


그림.5 Li_2CO_3 첨가량에 따른 전기기계 결합계수

그림 5는 Li_2CO_3 첨가에 따른 전기기계결합계수 (K_p)의 변화를 나타냈다. 930[°C]소성시 0.15wt% Li_2CO_3 첨가에서 0.48의 최고값을 보인 후 약간 감소하였고, 940, 970, 1000, 1030[°C]소성온도에서는 0.25wt% Li_2CO_3 첨가시까지 조금씩 증가하는 경향을 나타내지만 큰 변화는 없었다. 이는 그림 1에서 나타낸 밀도의 변화와 일치하고 있다.

그림 6은 Li_2CO_3 첨가량과 소성온도 변화에 따른 기계적품질계수(Qm)를 나타낸다. 930[°C]소성시에는 0.2wt%에서 1792의 최고값을 보인 후 감소하였고, 940, 970, 1000[°C] 소성시에는 0.1wt% Li_2CO_3 첨가에서 각각 2263, 2413, 2248의 최대값을 나타내었고, 1030[°C] 소성시에는 0.15wt% Li_2CO_3 첨가에서 1999의 최대값을 나타내었다. 모든 시편이 최대값을 보인 이후 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다. 표 1은 Li_2CO_3 첨가에 따른 시편의 물성 및 유전, 압전 특성을 나타낸 것이다

표 1. Li_2CO_3 첨가량에 따른 시편의 물성 측정

Te mp. [°C]	Li_2CO_3 [wt%]	Density [g/cm ³]	D.C	Grain		Tetrag	
				size [µm]	Kp	Qm	onality (c/a)
930	0.05	6.78	767		0.28	234	
	0.1	7.12	1073	1.84	0.41	1052	
	0.15	7.52	1169		0.48	1719	
	0.2	7.38	1167		0.47	1792	
	0.25	7.33	1258		0.47	1361	
940	0.05	7.64	863	1.08	0.28	1037	1.021
	0.1	7.72	1216	2.37	0.49	2263	1.022
	0.15	7.77	1271	2.79	0.50	2013	1.021
	0.2	7.75	1296	3.04	0.51	1936	1.020
	0.25	7.62	1263	2.57	0.51	1812	1.022
970	0.05	7.64	880	1.31	0.31	1080	1.021
	0.1	7.78	1245	3.65	0.50	2413	1.020
	0.15	7.77	1276	3.30	0.51	2114	1.022
	0.2	7.77	1313	3.08	0.51	2078	1.021
	0.25	7.75	1351	4.59	0.52	2002	1.020
1000	0.05	7.56	957		0.35	1272	
	0.1	7.77	1248	2.39	0.50	2248	
	0.15	7.74	1275		0.50	2020	
	0.2	7.69	1306		0.51	1961	
	0.25	7.71	1345		0.52	1920	
1030	0.05	7.40	1063		0.41	1293	
	0.1	7.78	1269	2.68	0.50	1995	
	0.15	7.75	1270		0.50	1999	
	0.2	7.75	1310		0.51	1753	
	0.25	7.74	1336		0.52	1721	

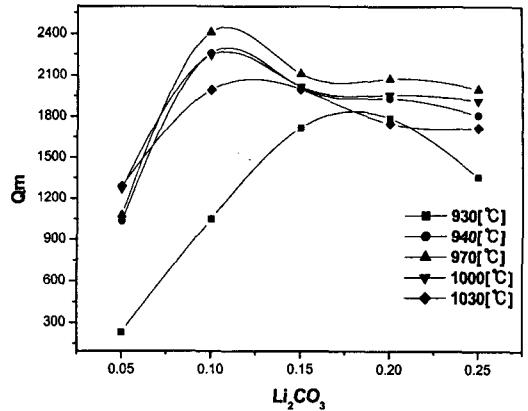
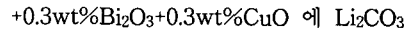
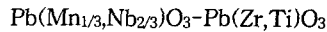


그림.6 Li_2CO_3 첨가량에 따른 기계적 품질계수

4. 결론

본 연구에서는 적층형 압전변압기조성 저온소결 세라믹스를 개발하기 위해



를 첨가량과 소성온도를 930~1030[°C]까지 변화를 주면서 시편을 제작하여 그에 관한 구조적, 유전적, 압전특성을 조사하여, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 밀도는 모든 온도에서 Li_2CO_3 가 0.1~0.15wt% 첨가할 때 가장 높게 나타났으며, 결정구조는 첨가량에 관계없이 모두 정방정계를 나타내었다.,
2. 전기기계 결합계수는 930[°C]소성시 첨가량 0.15wt%에서 0.48의 최고값을 나타낸 후 다소 감소하였고, 940[°C]이상의 소성온도에서는 첨가량에 따라 계속 증가하는 경향을 나타내었다. 기계적 품질계수는 930[°C]소성시 첨가량 0.2wt%에서 1792의 최고값을 나타내었고, 940, 970, 1000 [°C]소성시 0.1wt%에서 각각, 2263, 2413, 2248의 최고값을 나타내었으며, 1030[°C]소성시에는 첨가량 0.15wt%에서 1999의 최고값을 나타낸 후, 모두 첨가량의 증가에 따라 점차 감소하는 경향을 나타내었다.
3. 소성온도 970[°C], 0.1wt% Li_2CO_3 첨가에서 전기기계 결합계수 0.50 기계적 품질계수 2413, 밀도 7.78g/cm³ 유전상수 1245를 나타냄으로써 적층형 압전변압기를 위한 저온소결세라믹스로서의 응용

가능성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 전력산업연구개발사업(과제번호:R-2004-0-114)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] J. H. Yoo, K. H. Yoon, Y. W. Lee, S. S. Suh, J. S. Kim, C. S. Yoo, Electrical Characteristics of the Contour-Mode Piezoelectric Transformer with Ring/Dot Electrode area ratio, Jpn. J. Appl. Phys., 2000, 39, 2680-2684.
- [2] J. Hu, Y. Fuda, M. Katsuno, T. Yoshida, A study on the Rectangular-Bar-Shaped Multilayer Piezoelectric Transformer Using Length Extensional Vibration Mode, Jpn. J. Appl. Phys., 1999, 38, 3208-3212.
- [3] Y. Sasaki, M. Yamamoto, A. Ochi, T. Inoue, S. Takahashi, Small Multilayer Piezoelectric Transformers with High Power Density-Characteristics of Second and Third-Mode Rosen-Type Transformers, Jpn. J. Appl. Phys., 1999, 38, 5598-5602.
- [4] N. Y. Wong, Y. Zhang, H. L. W. Chan, C. L. Choy, A bilayer piezoelectric transformer operating in a bending vibration mode, Mat. Sci. Eng., 2003, B99, 164-167.
- [5] R. Zuo, L. Li, Z. Gui, Modified firing behaviors between PMN-PNN-PZT piezoelectric ceramics and PZT-doped 70Ag-30Pd alloy metallization, Mat. Sci. Eng., 2002, A326, 202-207.
- [6] T. Hayashi, T. Hasegawa, J. Tomizawa, Y. Akiyama, Low-Temperature Sintering of LiBiO₂-Coated Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ Powers Prepared by Surface Chemical Modification Method and Their Piezoelectric Properties, Jpn. J. Appl., 2003, 42, 6074-6080.