

PMN 치환량에 따른 저온소결 PMN-PZT 세라믹스의 유전 및 압전특성

김국진, 류주현, 이창배, 이상호, 홍재일*
세명대학교, 동서울대학*

Piezoelectric and Dielectric Characteristics of Low Temperature Sintering PMN-PZT ceramics with the amount of PMN substitution

Kook-Jin Kim, Ju-Hyun Yoo, Chang-Bae Lee, Sang-Ho Lee and Jae-Il Hong*
Semyung Univ, Dongseoul Coll*

Abstract : In this study, in order to develop multilayer low temperature sintering piezoelectric transformer, $Pb_{0.97}Sr_{0.03}[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_x(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{1-x}O_3] + 0.25wt\% CeO_2 + 0.3 wt\% Nb_2O_5$ system ceramics were fabricated using $Li_2CO_3-CaCO_3$ and CuO as sintering aids and their piezoelectric and dielectric characteristics were investigated with the amount of PMN substitution. With increasing PMN substitution, electromechanical coupling factor k_p and dielectric constant were increased.

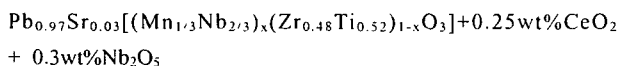
Key Words : Low temperature sintering, Multilayer piezoelectric transformer, PMN substitution

1. 서 론

1950년대에 미국 G.E사의 C.E.Rosen이 압전변압기 원리를 최초로 제시한 이래 1970년대에 PZT계의 압전재료 개발이 활발해지면서 TV, 전자복사기등의 고압전원용으로 활용되고, 90년대부터 LCD Back light inverter, AC-DC convertor, PDA, 휴대용 고주파통신기기의 switching power supply 등으로의 활용이 활발해지고 있다. PZT계 조성 세라믹은 유전 및 압전특성이 매우 뛰어나지만, 1200°C 이상의 높은 소성온도를 필요로하기 때문에 그 소성과정에서 PbO의 휘발이 생기게 된다. 이는 환경오염을 야기시키고, 조성의 변화를 가져오게 된다. 따라서, PZT계 조성 세라믹을 사용할 때는 PbO의 휘발을 억제하는 것이 매우 중요한데, PbO의 휘발을 억제하는 가장 좋은 방법중의 하나가 소성온도를 낮추는 것이다. 또한, 높은 승압비와 고출력을 얻기 위해 적층 압전변압기가 제안되었다. 이는 제작시 그 구조적 특성상 내부전극이 필요하게 되며 높은 소결온도에서 용해되지 않는 Pd나 Pt가 함유된 값비싼 전극을 사용하여야 한다. 그러나 세라믹스의 온도를 950°C 이하에서 저온소결 할 경우 값싼 Ag 전극을 사용하여 가격경쟁력을 높일 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 적층형 압전변압기로 사용하기 위한 저온소결 압전세라믹스를 개발하기 위해 PMN-PZT계 세라믹스에 PMN [mol%]의 치환량 변화에 따른 시편의 미세구조 및 압전, 유전특성을 관찰하였다.

2. 실험

본 실험에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 제작하였으며, 실험에 사용된 조성식은 다음과 같다.



($x = 0.055, 0.06, 0.065, 0.07, 0.075, 0.08$)

조성에 따른 시료의 정확한 몰비를 10^{-4} 까지 평량 하였으며, 아세톤을 분산매로 불밀을 사용하여 24시간동안 혼합 분쇄하였고, 850°C에서 2시간동안 하소하였다. 24시간동안 재혼합 분쇄 후 PVA(0.5wt% 수용액)를 5wt%첨가하여 Kp mode로써 제작하기 위해 직경 21[mmΦ] 몰더로 1[ton/cm²]의 압력을 가하여 성형하였다. 성형한 시편을 600°C의 온도로 3시간동안 Burn out 과정을 거치고, 970°C에서 소성하였다. 소성을 마친 후 특성 측정을 위해 1[mm] 두께로 연마하여 전극을 입혀 650°C에서 10분간 열처리를 하였다. 전극이 형성된 시편을 120°C의 실리콘유속에서 30분 동안 30[kV/cm]의 전계를 인가하여 분극하였다. 24시간이 지난 후에 공진 및 반공진법에 따라 impedance analyzer (Agilent 4294A)를 사용하여 유전 및 압전특성을 측정하였다. 또한, 미세구조를 관찰하기 위해 주사전자현미경(SEM)으로 시편의 파단면을 관찰하였으며, XRD를 사용하여 시편의 결정구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 검토

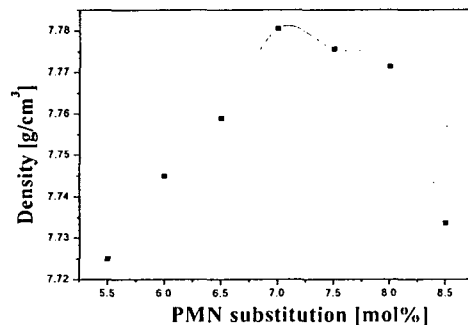


그림 1. PMN 치환량에 따른 밀도

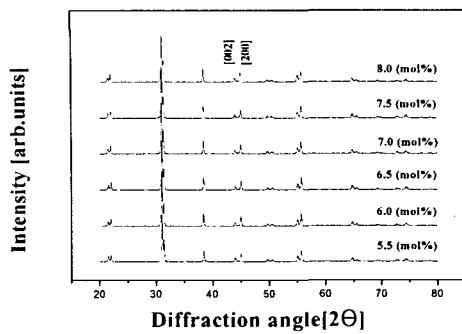


그림 2. PMN 치환량에 따른 X 선 회절패턴

970°C에서 소성한 시편의 밀도를 그림 1.에 나타내었다. PMN을 소량 치환시, PMN 증가에따라 소결성 상승과 더불어 밀도가 증가하였고, PMN 치환량 7.0[mol%]에서 피크를 보인 후 차츰 감소하였다. 그림 2.에 PMN 치환량에 따른 시편의 결정구조를 나타내었다. Pyrochlore phase, 상전이는 발견되지 않았으며, 모든 조성의 x 선 회절모양에서 (002)면과 (200)면이 분리된 Tetragonal phase를 보였다.

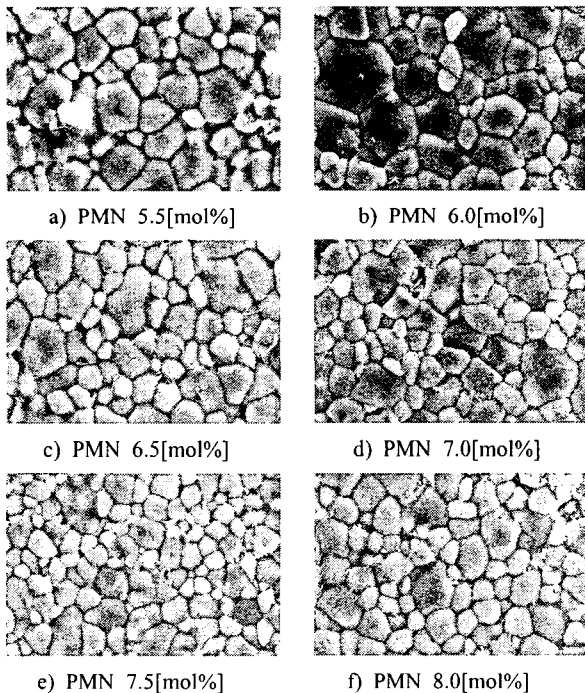


사진 1. PMN 치환량에 따른 미세구조

사진 1.은 PMN 치환량에 따른 시편의 미세구조 변화를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 것이다. 소량의 PMN 치환시, Grain size가 매우 불규칙하고 기공이 다소 존재하였다. 하지만, PMN 치환량 증가에 따라 Grain size가 규칙적이고, 기공이 감소하였으며, 7.5[mol%] 이상의 PMN 과잉 치환시, Grain size는 계속 규칙적이지만, 치환되지

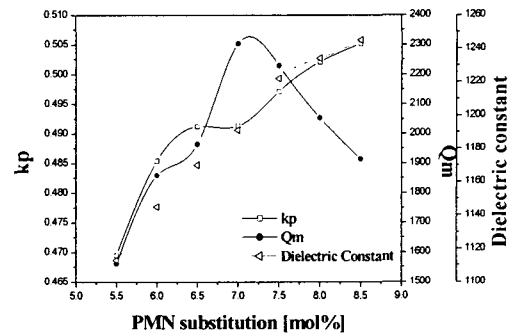


그림 3. PMN 치환량에 따른 전기기계결합계수, 기계적 품질계수 및 유전상수

못한 PMN이 그레인 경계에 편석되어 그레인 크기가 감소되고 있는것을 확인하였다. 그림 3.은 PMN 치환량에 따른 특성 비교를 위해 전기기계 결합계수, 기계적 품질계수 및 유전상수를 나타낸 것이다. 소량의 PMN 치환시, 밀도와 소결성이 증가하고 Grain이 균일해지면서 기공이 사라져 기계적 품질계수가 증가하였다. 하지만, 7.5[mol%]이상 치환시 과잉치환된 PMN의 그레인 경계에서의 편석으로인해 소결성이 감소하여 차츰 감소하였다. 전기기계 결합계수 및 유전상수는 PMN 치환량의 증가에 따라 지속적으로 증가하였다. 따라서, 본 연구에서 실험한 5.5~8.5[mol%] PMN 치환에서는 상경계(MPB) 영역이 나타나지 않았으며, 전기기계 결합계수 및 유전상수값이 상경계 영역쪽으로 가면서 지속적으로 상승한 것으로 사료된다.

표 1.에 PMN 치환량에 따른 시편의 물성을 나타내었다.

표 1. 시편의 물성

Sintering temp. [°C]	PMN [mol%]	Density [g/cm ³]	Dielectric constant	Kp	Qm	Grain size[μm]
970	5.5	7.72	1113	0.469	1560	3.15
	6.0	7.74	1145	0.485	1858	3.47
	6.5	7.75	1170	0.485	2005	3.41
	7.0	7.78	1191	0.486	2295	3.10
	7.5	7.77	1222	0.493	2187	2.65
	8.0	7.77	1234	0.498	2043	2.39
	8.5	7.73	1245	1245	0.505	1914

4. 결 론

본 연구에서는 적층형 압전변압기 제작을 위한 저온소성 압전세라믹스를 개발하기 위해, PMN-PZT 상성분계 시스템을 기반으로 PMN의 치환량을 변화주어 실험하였으며, 미세구조, 유전 및 압전특성을 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. PMN 치환에 의해 Grain size가 균일해지고 밀도가 증가하였다. PMN 치환량에 따라 증가하던 밀도는 7.0[mol%] 치환시 7.78[g/cm³]의 최대값을 보인 후 차츰 감소하였다.
2. XRD 패턴결과 모든 조성에서 (002)면과 (200)면이 분리된 Tetragonal phase를 보였다.
3. PMN 치환량이 증가함에 따라 소결성이 증가하여 Qm이 증가하였고, 7.0[mol%] PMN 치환시 2295의 최대값을 보인 후 차츰 감소하였다.
4. PMN 치환량이 증가함에 따라 상경계(MPB) 영역쪽으로 이동하면서 전기기계 결합계수와 유전상수값이 지속적으로 증가하였으며, 8.5[mol%] 치환시 0.505 와 1245의 최대값을 각각 나타내었다. 7.0[mol%]PMN 치환시 밀도 7.78[g/cm³], 유전상수 1181, 전기기계 결합계수 0.486, 기계적 품질계수 2295의 값을 나타냄으로써 적층 압전변압기로의 응용가능성을 확인하였다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] 류주현, 이창배, 정광현, 이충호, 정영호, 백동수 “저온소성 적층 압전변압기용 PMN-PZT계 세라믹스의 CaCO₃ 첨가에 따른 압전 특성”, 대한전기학회 총회지회, p.54, 2004.
- [2] 류주현, 이창배, 이상호, 백동수, 정영호, 윤현상, 임인호 “적층 압전변압기용 저온소결 PMN-PZT 압전세라믹의 소성시간에 따른 미세구조 및 압전특성, KIEEME(in korean), vol.17, NO. 30, p.425, 2004.