

소결온도에 따른 PMN-PNN-PZT 세라믹스의 압전 및 유전 특성

이유형, 류주현, 이상호, 윤현상*, 류성림**

세명대학교, *국제대학, **충주대학교

Piezoelectric and Dielectric Properties of PMN-PNN-PZT with the Sintering Temperature

Yu-hyong Lee, Ju-hyun Yoo, Sang-ho Lee, Hyun-sang Yoon*, Sung-lim Ryu**

Semyung Univ., *Kookje Coll., **Chungju Univ.

Abstract : In this study, in order to develop low temperature sintering ceramics for multilayer piezoelectric actuator, sensors, transducers, PMN-PNN-PZT ceramics were manufactured with the sintering temperature, and their piezoelectric and dielectric properties were investigated. At the composition ceramics sintered at 900°C, density, dielectric constant(ϵ_r), electromechanical coupling factor(kp), piezoelectric constant(d_{33}) and mechanical quality factor(Qm) showed the optimal value of 7.86g/cm³, 1417, 0.634, 410pC/N and 1138, respectively.

Key Words : Two-stage calcination, Low temperature sintering, Multilayer piezoelectric atuator

1. 서 론

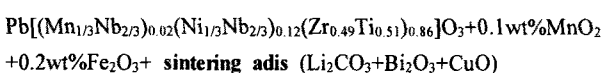
1990년대 이후 high power device나 수동형 전자부품 등에 사용될 압전세라믹스가 주목받기 시작하면서 압전 액츄에이터 및 초음파 진동자, 압전 변압기, 압전 모터, 필터 및 레조네이터 등의 연구가 활발히 이루어지고 있다.

Jaffe에 의해서 발견된 PZT계 압전 세라믹스가 뛰어난 압전 및 유전 특성을 보이면서 압전 액츄에이터, 센서 그리고 변환기 등에 널리 응용되고 있는 실정이며, [1-2] 응용범위가 넓어짐에 따라 전기기계결합계수 Kp, 전기기계 품질계수 Qm, 및 압전 d상수가 종전보다 큰 재료가 필요하다. 하지만 1200°C 이상의 높은 소성온도를 가지는 PZT계 세라믹스는 1000°C 이상의 소성온도에서 PbO의 급격한 휘발로 인하여 환경오염뿐만 아니라 조성의 변동을 가져와 조성의 재현성이 떨어지는 문제가 발생하고 있다. 그 뿐만 아니라 적층형 세라믹스의 제작 시 높은 소결온도는 내부전극으로써 값비싼 Pd가 많이 함유된 Ag/Pd전극을 사용하기 때문에 경제적인 부담을 주기 때문에 이보다 용점(약 960°C)이 낮고, 값싼 순수한 Ag전극을 사용하기 위해서는 저온소결 개발이 필수적이라 하겠다.[3]

본 연구에서는 소결온도가 낮을 뿐만 아니라 저손실 적층형 액츄에이터에 응용 가능한 압전 세라믹스를 개발하기 위해서 PMN-PNN-PZT 조성을 가지고 2단계 하소법과 온도변화를 주어 유전 및 압전 특성을 조사하였다.

2. 실험

본 실험에서는 다음과 같은 조성식을 사용하여 실험하였다.



조성에 따라 PbO를 제외한 MnO₂, Nb₂O₅, NiO, ZrO₂, TiO₂, Fe₂O₃의 B-Site몰질을 10⁻⁴까지 칭량하여 24시간동안

불밀하였다. 건조된 혼합시료를 1100°C에서 4시간 하소하였으며, 하소된 혼합시료에 PbO를 칭량에 따라 첨가하여 불밀한 뒤 750°C에서 2시간 하소하였다. 하소된 시료에 Li₂CO₃, Bi₂O₃, CuO를 소결제로 첨가하여 24시간동안 불밀하였으며, 건조한 후 PVA(0.5wt% 수용액) 0.5wt%를 첨가하고 21mmφ 몰더에서 1ton/cm²압력으로 성형하였다. 성형된 시편을 600°C에서 3시간동안 번아웃 한 후에 승하강온도 3°C/min로 소결온도를 870°C~960°C로 변화하여 2시간 소결하였다. 시편의 전기적인 특성을 측정하기 위하여 1mm의 두께로 연마한 시편에 Ag전극을 도포한 뒤, 120°C 실리콘유에서 30kv/cm의 전계를 가해 30분간 분극 하였으며 24시간 후 측정하였다. 분극된 시편을 24시간 경과 후 Impedance analyzer (Agilent 4294A)를 사용하여 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCR meter (ANDO AG-4304)를 사용하여 유전특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전특성은 공진 및 반공진법을 이용하여 계산 하였으며, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 주사전자현미경(SEM)과 XRD (X-Ray Diffraction)를 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 소결온도 변화에 따른 시편의 밀도를 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 밀도는 930°C까지 증가하고 이후에는 감소하였다. 이러한 결과는 930°C가 최적의 소성온도로 사료되며, 이후에는 과소성으로 인하여 감소하였다.

그림 2은 소결온도 변화에 따른 시편의 유전상수 및 압전 상수를 나타낸 것이다. 960°C에서 소결한 시편의 유전 및 압전상수의 값이 각각 1590, 453pC/N으로 최대값을 보였다. 이러한 결과는 소결온도의 증가로 인하여 소결성이 증가하기 때문으로 사료된다.

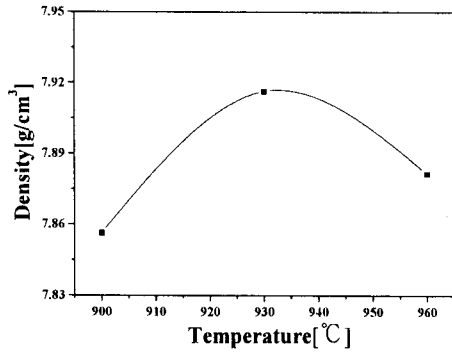


그림 1. 소결온도 변화에 따른 시편의 밀도

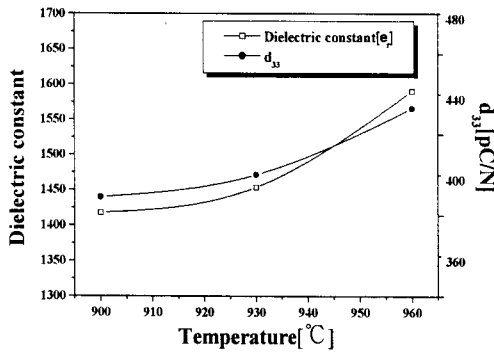


그림 2. 소결온도 변화에 따른 유전 및 압전 상수

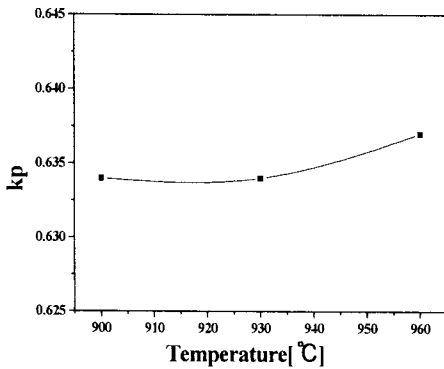


그림 3. 소결온도 변화에 따른 전기기계결합계수

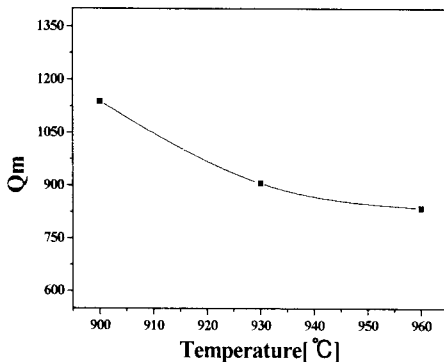


그림 4. 소결온도 변화에 따른 기계적품질계수

그림 3과 4는 소결온도 변화에 따른 시편의 전기기계결합계수 및 기계적품질계수를 나타내었다. 전기기계결합계수는 960°C에서 0.637로 최대값을 보였으며, 기계적품질계수는 900°C에서 1138로 최대값을 나타내고, 그 이후에 감소하였다. 이러한 결과는 소결온도의 증가로 인하여 소결성을 증가시킬 뿐만 아니라 그레인 사이즈 역시 증가시키기 때문으로 사료되며, 기계적품질계수의 경우는 소결온도의 증가로 인한 그레인 사이즈 증가와 과소성 때문으로 사료된다.

표1. 소결온도 변화에 따른 물성

Sintering Temp.[°C]	Density [g/cm³]	kp	Qm	Dielectric constant	d ₃₃ [pC/N]
900	7.86	0.634	1138	1418	410
930	7.92	0.634	906	1454	420
960	7.88	0.637	836	1590	453

4. 결론

본 연구에서는 저손실용 저온소결 적층형 압전 액추에이터, 센서 그리고 변환기를 개발하기 위하여 PMN-PNN-PZT 세라믹스에 Li₂CO₃, Bi₂O₃ 및 CuO를 소결조제로 사용하여 소결온도 변화를 주어 그에 따른 압전 및 유전 특성을 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 밀도는 930°C 소결온도에서 7.92g/cm³ 최대값을 나타내었다.
2. 유전 및 압전상수는 소결온도 960°C일때, 각각 1590, 453pC/N으로 최대값을 나타내었다.
3. 전기기계결합계수는 소결온도 960°C에서 0.637으로 최대값을 나타내었다.
4. 750°C에서 하소하고 900°C에서 소결된 시편에서 밀도, kp, Qm, 유전상수, d₃₃,은 각각 7.86g/cm³, 0.634, 1138, 1418, 410[pC/N]으로 적층형 압전 액추에이터, 센서 그리고 변환기에 응용하기에 가장 적합한 특성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 학술진흥재단 선도연구자지원사업 (과제번호 : KRF-2005-041-D00307)의 연구비로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] 박창엽, “壓電 세라믹스”
- [2] B. Jaffe., W.G.Cady., H. Jaffe., "Piezoelectric ceramics", Academic press, 1971
- [3] 류주현, 우원희, 오동언, 정영호, 정광현, 정문영, 정희승 “CuO가 PSN-PZT세라믹스의 저온소결 특성에 미치는 영향”, KIEEKE, Vol.16, No.12S, p.1200, 2003