

## 저온소결한 PSN-PZT 세라믹스의 Zr/Ti 비에 따른 압전 특성

### Piezoelectric Characteristics of Low-temperature Sintered PSN-PZT Ceramics as a Function of Zr/Ti Ratio

류주현\*, 우원희\*, 오동언\*, 정영호\*\*, 정광현\*\*\*, 류성림\*\*\*\*

(Ju-Hyun Yoo\*, Won-Hee Woo\*, Dong-On Oh\*, Yeong-Ho Jeong\*\*, Kwang-Hyun Chung\*\*\*, and Sung-Lim Ryu\*\*\*\*)

#### Abstract

In this study, in order to develop the low temperature sintering ceramics for multilayer piezoelectric transformer, dielectric and piezoelectric properties of PSN-PZT[0.91Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)<sub>0.03</sub>(Zr<sub>0.495</sub>Ti<sub>0.505</sub>)<sub>0.97</sub>O<sub>3</sub>-0.04Pb(Ni<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>+0.05BiFeO<sub>3</sub>+0.3wt%MnO<sub>2</sub>+0.6wt%CuO]ceramics were investigated according to Zr/Ti ratio. As Zr/Ti ratio is increased, electromechanical coupling factor(k<sub>p</sub>) and dielectric constant increased and then decreased after the ratio of Zr/Ti=50/50. Also, mechanical quality factor(Q<sub>m</sub>) decreased and then increased after the ratio of Zr/Ti=50/50.

**Key Words** : Multilayer piezoelectric transformer, Zr/Ti ratio, PSN-PZT ceramics

#### 1. 서론

최근들어, 압전세라믹재료의 응용이 압전트랜스포머, 초음파모터 등으로 확대됨에 따라, 고전력화, 기계적 강도 등을 개선시키기 위하여 각 기업체 및 연구소, 대학에서 많은 연구가 진행되어지고 있다[1,2]. 또한, 환경친화적인 신소재개발에 대한 요구가 증가됨에 따라, 비납계(Pb-free) 압전세라믹스에 관한 연구도 일본을 비롯한 선진국에서 활발히 진척되고 있으며, 1000℃ 미만의 저온소결은 PbO의 함유량이 70%이상을 차지하는 대부분의 PZT계 세라믹스에서 PbO의 휘발을 줄여, 이로 인한 환경 오염을 줄일 수 있고, 소결시 에너지 절감의 효과도 얻을 수 있기 때문에 저온소결에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다. 예를 들어, 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 공진주파수의 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 소결하여야 한다. 고온에서 소결시에 낮은 용점을 갖는 Ag전극보다는 높은 용점을 갖는 Pd전극이 다량으로 함유된 Ag/Pd 내부전극을 사용해야 하지만, Pd 전극의 가격이 비싸 경제성이 떨어지게 된다. 따라서 Pd 전극의 함유량을 줄인 비교적 저가의 내부전극을 사용하거나, 약 960℃의 용점을 갖고 있는 순수한 Ag내부전극을 사용하기 위해서는 960℃ 이하의 낮은 온도에서 소결 가능한 디바이스가 경쟁력을 갖기 때문에 이에 대한 연구개발이 필요한 실정이다.

PZT계 세라믹스를 저온소결하는 방법에는 용점이 낮은 glass나 oxides 등을 첨가하는 방법, 출발원료를 미세한 분말로 만들어 소결반응을 촉진시키는 방법, 소결온도가 낮은 복합산화물을 첨가하

\* : 세명대학교 전기공학과  
(충북 제천시 신월동 산 21-1)  
Fax: 043-648-0868  
Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr  
\*\* : 한전전력연구원  
\*\*\* : 인하대학교 전기공학과  
\*\*\*\* : 충주대학교 재료공학과  
2003년 8월 6일 접수, 2003년 8월 28일 1차 심사완료,  
2003년 9월 18일 최종 심사완료

여 소결 온도를 낮추는 방법, 그리고 Hot Pressing 방법 등이 있다.

이전 연구에서는, 저온소결에 효과가 있다고 알려진 BiFeO<sub>3</sub>[1,2]와 상온에서 반강유전상인 PNW를 치환하고, 용점이 비교적 높지만 PbO와의 반응으로 680°C의 용점을 가지는 물질로 쉽게 액상을 형성하여 액상소결을 유도하는 CuO를[3] 첨가하여, 다음과 같은 조성을 사용하여 실험하였다. 0.91Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)<sub>0.03</sub>(Zr<sub>0.495</sub>Ti<sub>0.505</sub>)<sub>0.97</sub>O<sub>3</sub>-0.04Pb(Ni<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>+0.05BiFeO<sub>3</sub>+0.3wt%MnO<sub>2</sub>+0.6wt%CuO. 이 조성에서, 위 조성의 기본조성인 Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)(Zr,Ti)O<sub>3</sub>의 상경계 영역(Morphotropic Phase Boundary : MPB)[4,5]이 저온 소결용 산화물 첨가 및 치환에 의해 상경계 영역이 이동하였다고 판단된다. 따라서 본 연구에서는 위 조성의 Zr/Ti 비에 변화를 주어 시편을 제작하고 구조적, 유전적, 압전특성을 측정하여 위 조성의 상경계 영역을 결정하여 이를 이용한 적층형 압전트랜스포머로서의 응용 가능성을 조사하고자 한다.

## 2. 실험

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.

0.91Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)<sub>0.03</sub>(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)<sub>0.97</sub>O<sub>3</sub>-0.04Pb(Ni<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>+0.03BiFeO<sub>3</sub>+0.3wt%MnO<sub>2</sub>+0.6wt%CuO. x값은 0.51, 0.505, 0.5, 0.495, 0.49, 0.485, 0.48로 변화를 주었고 PNW는 880°C에서 미리 복합화합물로 만든 뒤 평량하였으며 CuO는 하소후 첨가하였다. 조성에 따른 시료는 10<sup>4</sup>g까지 평량하여 아세톤을 분산매로 3mm zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미늄 도가니에 넣고 850°C에서 2시간 하소하였다. 하소 후 CuO를 첨가하여 24시간동안 재 혼합, 분쇄 후 건조하여, PVA(5% 수용액) 8%를 첨가하고 21mm ϕ 몰더로 1 [ton/cm<sup>2</sup>]으로 성형하였다. 이 성형된 시편을 600°C에서 3시간동안 결합제를 태워버린 뒤, 승하강온도 3[°C/min]로 하여 920[°C]의 온도로 1시간 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1mm의 두께로 연마한 시편에 Ag전극을 도포한 뒤, 650°C에서 10분간 전극을 열처리하고 130°C의 절연유 속에서 30[kV/cm]의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후에 제 특성을 측정하였다. 유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter (ANDO AG-4304)로 1kHz에서의 정전용량을 측정하여 유전 상수를 산

출하였고, 결정구조는 X선 회절기를 통해 분석하였으며, IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer (Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진 저항을 측정하여 전기기계결합계수(k<sub>p</sub>)와 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)를 산출하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 Zr/Ti 변화에 따른 XRD 패턴이다. Zr/Ti 비가 증가함에 따라 002, 200 면이 둔화되는 경향을 보였는데 이는 BiFeO<sub>3</sub>와 PNW 등에 의해 상경계가 PZT계 세라믹에 비해 Ti-rich 쪽으로 이동된 것이라 생각된다. 즉, Zr/Ti 비가 증가함에 따라 결정구조가 정방정상에서 상경계 영역으로 변화됨을 나타내었다.

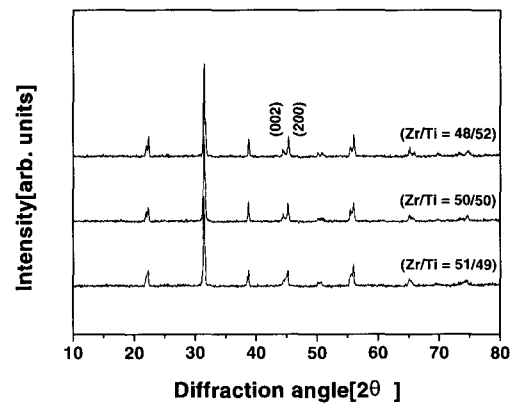


그림 1. Zr/Ti비에 따른 X선 회절 패턴.  
Fig. 1. XRD pattern with the Zr/Ti ratios.

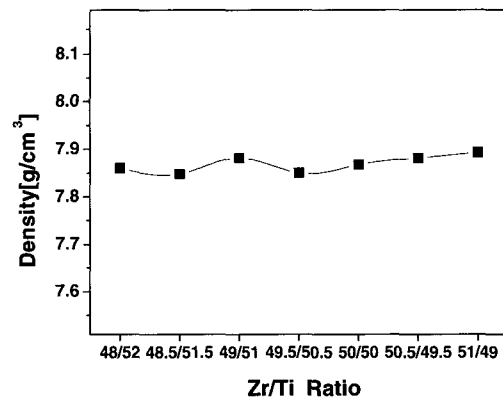
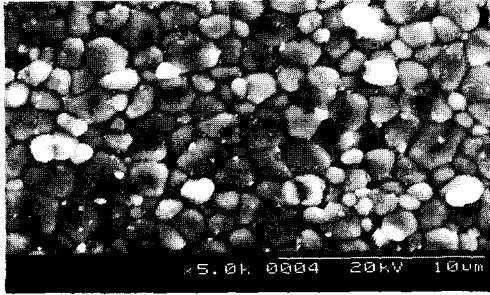
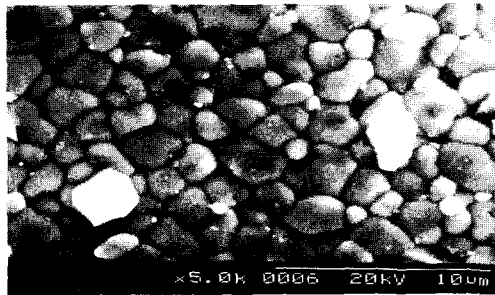


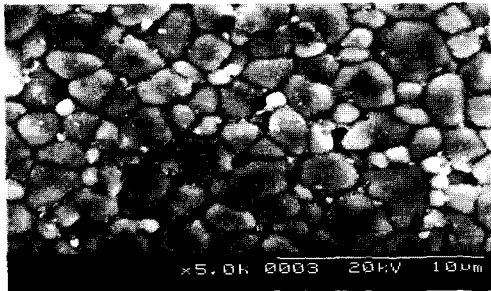
그림 2 Zr/Ti 비에 따른 밀도.  
Fig. 2 Density with the Zr/Ti ratios.



(a) Zr/Ti=50.5/49.5



(b) Zr/Ti=49.5/50.5



(c) Zr/Ti=48.5/51.5

그림 3. Zr/Ti 비에 따른 시편의 미세구조.  
Fig. 3. Microstructures of specimen with the Zr/Ti ratios.

그림 2와 3은 Zr/Ti 변화에 따른 밀도와 미세구조를 각각 나타낸 것이다. 그림에서 보여진 것처럼 Zr/Ti 비가 변함에 따라서 밀도와 미세구조는 거의 변하지 않았다. 이것은 이전 연구[7]에서 보고한 특성과 일치한 것으로서, 밀도와 미세구조는 Zr/Ti 비에 무관함을 다시 한번 입증하였다. 그림 4와 5는 Zr/Ti 비에 따른 전기기계결합계수( $k_p$ )와

품질계수( $Q_m$ )이며, 그림 6은 유전상수이다. XRD 패턴과 비교하여 Zr/Ti 비가 증가함에 따라 전기기계결합계수는 증가하다가 감소하는 경향이 나타났는데, 이는 Zr/Ti 비가 증가함에 따라 상경계 영역을 거치 점차 상경계 영역에서 멀어지는 특성을 나타낸 것으로 생각되며 Zr/Ti 비가 50/50일 때가 상경계로 추정된다.

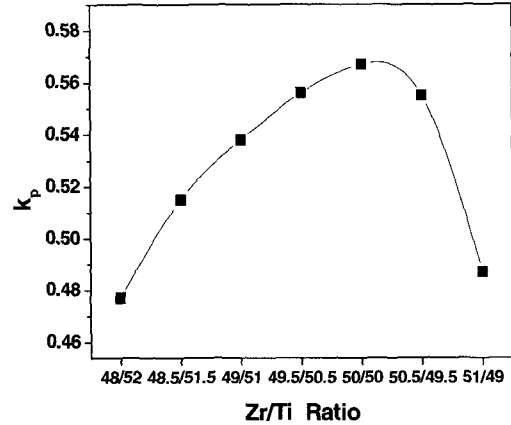


그림 4. Zr/Ti 비에 따른 전기기계결합계수( $k_p$ ).  
Fig. 4. Electromechanical coupling factor with the Zr/Ti ratios.

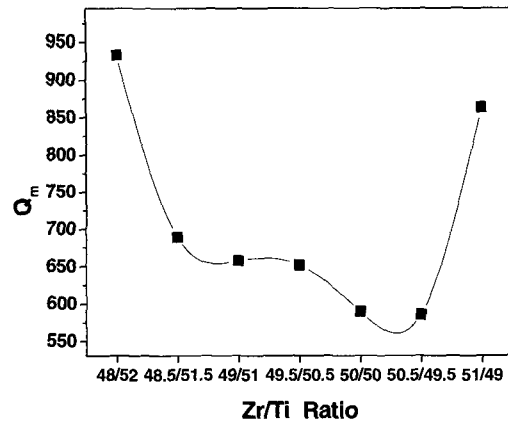


그림 5. Zr/Ti 비에 따른 기계적품질계수.  
Fig. 5. Mechanical quality factor with the Zr/Ti ratios.

그림 5와 6에서 알 수 있듯이 Zr/Ti 비가 증가함에 따라 기계적 품질계수는 감소하다가 크게 증가하고, 유전상수는 증가하다가 감소하는 경향을 보인다. 이것은 Zr/Ti 비가 50/50일때 전기기계 결합계수가 최대로 나타난 그림 4와 일치하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서, PZT계는 Zr/Ti비가 53/47영역에서 상경계 영역인데 반하여 본 실험에서 제작한 조성은 반강유전상인 PNW의 치환 및 PSN, BiFeO<sub>3</sub>치환, MnO<sub>2</sub>, CuO첨가에 의해 Ti비율이 큰 영역, Zr/Ti=50/50으로 상경계 영역(Morphotropic Phase Boundary : MPB)이 크게 이동된 것으로 생각된다.

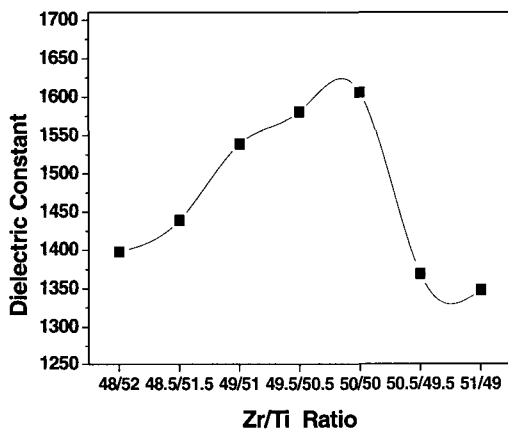


그림 6. Zr/Ti 비에 따른 유전상수.  
Fig. 6. Dielectric constant with the Zr/Ti ratios.

표 1. Zr/Ti 비에 따른 시편의 물성.  
Table 1. Physical properties of specimen with the Zr/Ti ratios.

(Zr/Ti) Ratio	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	Grain size[ $\mu$ m]	kp	Qm	Dielectric constant
51.0/49.0	7.893	3.22	0.487	863	1348
50.5/49.5	7.881	2.86	0.555	586	1369
50.0/50.0	7.867	3.97	0.567	590	1606
49.5/50.5	7.850	3.33	0.556	652	1581
49.0/51.0	7.881	2.75	0.538	658	1539
48.5/51.5	7.848	3.62	0.515	689	1439
48.0/52.0	7.860	2.97	0.477	933	1398

본 연구에서, 일반 PZT계보다 기계적품질계수 Qm이 Zr/Ti 비율이 증가함에도 불구하고 크게 증가하지 않았는데, 이는 PbO, CuO액상이 비정질(amorphous)층으로 형성되어 손실이 크게 발생했기 때문으로 생각된다. 결론적으로, Zr/Ti=48/52에서 유전상수 1398, 전기기계결합계수 0.477, 기계적품질계수 933을 나타내어 순수한 Ag내부전극을 채용 가능한 적층형 압전트랜스포머로서 응용 가능성을 나타내었다. 표 1에 Zr/Ti 변화에 따른 시편의 압전 및 유전특성을 정리하여 나타내었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 적층형 압전트랜스포머용 저온소결세라믹스를 개발하기 위하여 다음의 조성, 0.91Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)<sub>0.03</sub>(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)<sub>0.97</sub>O<sub>3</sub>-0.04Pb(Ni<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>+0.03BiFeO<sub>3</sub>+0.3wt%MnO<sub>2</sub>+0.6wt%CuO에서 x값을 0.51, 0.505, 0.5, 0.495, 0.49, 0.485, 0.48로 변화시켜 920[°C]에서 소결하여 시편을 제작한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Zr/Ti=50/50일 때, 전기기계결합계수 및 유전상수가 최대크기의 값을 갖는 것으로 보아 상경계(MPB)임을 확인하였다.
2. Zr/Ti=48/52에서 유전상수 1398, 전기기계결합계수 0.477, 기계적품질계수 933을 나타내어 약 960°C의 융점을 갖고 있는 순수한 Ag내부전극채용이 가능한 적층형 압전트랜스포머로서의 응용 가능성을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2002년도 산자부 전력산업연구개발사업(과제번호 : R-2002-B-249)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

[1] 윤광희, 민석규, 류주현, 박창엽, 정희승, "PSN 치환이 PNN-PZT 세라믹스에 미치는 영향", 전기전자재료학회논문지, 14권, 5호, p. 356, 2001.

[2] 윤광희, 오동언, 류주현, 윤현상, "Adaptor용 압전트랜스포머조성 Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Ni<sub>1/3</sub>

- $Nb_{2/3}$ )  $O_3$ - $Pb(Zr,Ti)O_3$  세라믹스의 전기적 특성”, 전기전자재료학회논문지, 15권, 6호, p. 499, 2002.
- [3] K. Murakami, D. Mabuchi, T. Kurita, Y. Niwa, and S. Kaneko, "Effects of adding various metal oxides on low-temperature sintered  $Pb(Zr,Ti)O_3$  ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, No. 9B, p. 5188, 1996.
- [4] K. Murakami, D. Mabuchi, H. Suzuki, and S. Kaneko, "Microanalysis of grain boundary on low-temperature sintered  $Pb(Zr,Ti)O_3$  ceramics with complex oxide additives", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, No. 9B, p. 5457, 1995.
- [5] D. L. Corker, R. W. Whatmore, E. Ringgaard and W. W. Wolny, "Liquid-phase sintering of PZT ceramics", J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 20, p. 2039, 2000.
- [6] Y. Kawamura and H. Ohuchi, "Electric properties of  $Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$  ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, No. 9B, p. 5332, 1994
- [7] 류주현, 윤광희, 민석규, 이명수, 서성재, "PSN-PMN-PZT 세라믹스의 Zr/Ti 비에 따른 전기적 특성과 공진주파수의 온도안정성", 전기전자재료학회논문지, 13권, 8호, p. 675, 2000.