

## CuO가 PSN-PZT세라믹스의 저온소결 특성에 미치는 영향

### Effects of CuO on Low-temperature Sintering Characteristics of PSN-PZT System Ceramics

류주현\*, 우원희\*, 오동언\*, 정영호\*\*, 정광현\*\*\*, 정문영\*\*\*\*, 정희승\*\*\*\*\*  
(Ju-Hyun Yoo\*, Won-Hee Woo\*, Dong-On Oh\*, Yeong-Ho Jeong\*\*, Kwang-Hyun Chung\*\*\*,  
Moon-Young Jung\*\*\*\*, and Hoy-Seung Jeong\*\*\*\*\*)

#### Abstract

In this study, in order to develop the low temperature sintering ceramics for multi-layer piezoelectric transformer, PSN-PZT system ceramics were manufactured as a function of CuO addition and their dielectric and piezoelectric characteristics were investigated. CuO addition facilitated densification at low temperature due to the effect of Cu<sub>2</sub>O-PbO liquid phase. Through the X-ray diffraction pattern study, absence of second phase unwanted was confirmed. Among the specimen to which CuO was added, the 0.6wt% CuO added specimen sintered at 900°C and 920°C showed the most excellent mechanical quality factor and electromechanical coupling factor, respectively. Besides the densification accelerator, CuO acted as a acceptor and increased mechanical quality. Compared with the specimen with no addition sintered at 1150°C, the 0.6wt% CuO added specimen sintered at 920°C showed the appropriate dielectric and piezoelectric characteristics for multi-layer piezoelectric transformer.

**Key Words** : Multi-layer transformer, Piezoelectric, CuO addition, PSN-PZT system ceramics

#### 1. 서론

최근 전자부품의 소형 경량화 추세에 따라 많은 전자 부품의 소형, 경량화를 위한 노력이 이루어지고 있다. 이중 코일의 자기력을 이용한 권선형 트랜스포머는 소형화의 어려움, 전자노이즈 발생 등의 여러 문제점이 있어 세라믹스의 기계적 진동을 이용한 압전트랜스포머에 많은 관심이 기울어

지고 있다[1,2]. 이중 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 공진 주파수의 이동 등과 같은 문제점이 발생된다. 따라서 낮은 입력 전압을 갖고 높은 승압비를 얻을 수 있으며 또한 상대적으로 높은 전력밀도를 가지는 적층형 압전트랜스포머의 개발이 필요하게 되었다. 적층형 압전트랜스포머의 경우 층간의 내부 전극이 도포된 상태에서 소결하기 때문에 낮은 용점을 갖는 Ag 전극 보다는 높은 용점을 갖는 Pd 전극이 다량으로 함유된 Ag/Pd 내부전극을 사용해야 하지만 Pd 전극의 가격이 비싸 경제성이 떨어지게 된다. 따라서 Pd전극의 함유량을 줄이고, 또한 PbO의 함유량이 70%이상을 차지하는 대부분의 PZT계 세라믹스에

\* : 세명대학교 전기공학과  
(충북 제천시 신월동 21-1,  
Fax: 043-648-0868  
Corresponding : juhyun57@semyung.ac.kr)  
\*\* : 한전전력연구원  
\*\*\* : 인하대학교 전기공학과  
\*\*\*\* : 세명대학교 자원환경공학과  
\*\*\*\*\* : 주성대학 전자신소재공학과  
2003년 9월 15일 접수, 2003년 10월 1일 1차 심사완료,  
2003년 10월 13일 최종 심사완료

서 PbO의 휘발을 줄일 수 있어 이로 인한 환경 오염을 줄일 수 있고 소결시 에너지 절감의 효과도 얻을 수 있는 저온소결 압전세라믹스 개발이 필요하다. PZT계 세라믹스를 저온소결하는 방법에는 용점이 낮은 glass나 oxides 등을 첨가하는 방법, 출발원료를 미세한 분말로 만들어 소결반응을 촉진시키는 방법, 소결온도가 낮은 복합산화물을 첨가하여 소결 온도를 낮추는 방법 Hot Pressing 등이 있다.

본 연구에서는  $Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})_{0.03}(Zr_{0.495}Ti_{0.505})O_3$ [1] 기본 조성식에 저온소결에 효과가 있다고 알려진  $BiFeO_3$ [3]와 상온에서 반강유전상인 PNW를 첨가 및 치환시킨 조성에 액상소결을 유도하여 일반적인 PZT 소결온도 보다 낮은 온도에서 소결이 가능하게 하는  $CuO$ [4]의 양을 변화시킴과 동시에 소결온도를 변화시켜 압전 세라믹스를 제조하였으며, 제조된 시편의 유전 및 압전특성을 고찰하였다.

### 2. 실험

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.

$0.91Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})_{0.03}(Zr_{0.495}Ti_{0.505})_{0.97}O_3 - 0.04Pb(Ni_{1/2}W_{1/2})O_3 + 0.05BiFeO_3 - 0.3WT\%MnO_2 + xWT\%CuO$  x값은 0, 0.4, 0.6, 1로 변화를 주었고 PNW는 880℃에서 미리 복합화합물로 만든 뒤 평량하였으며  $CuO$ 는 하소 후 첨가하였다. 조성에 따른 시료는 10<sup>4</sup>g까지 평량하여 아세톤을 분산매로 지름이 3mm인 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 동안 혼합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미늄 도가니에 넣고 850℃에서 2시간 하소하였다. 하소 후  $CuO$ 를 첨가하여 24시간동안 재 혼합, 분쇄 후 건조하여, PVA(5wt% 수용액) 8wt%를 첨가하여 지름이 21mm 몰더로 1[ton/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 성형하였다. 승하강 온도를 3[℃/min]로 하여 870~1150℃의 온도범위에서 각각 1시간 소결하였다. 시편의 특성을 측정하기 위하여 1mm의 두께로 연마한 시편에 Ag전극을 도포 하였으며, 130℃의 절연유에서 30[kV/cm]의 직류전계로 30분 동안 분극처리 하였으며 24시간 후에 제 특성을 측정하였다. 유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter(ANDO AG-4304)로 1kHz에서의 정전용량을 측정하여 유전상수를 산출하였고, IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer(Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진 저항을 측정하여 전기기계결합계수와 기계적 품질계수를 산출하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 0.6wt%  $CuO$ 가 첨가된 시편과 첨가되지 않은 시편의 소결온도에 따른 XRD 패턴이다.  $CuO$ 가 0.6wt% 첨가된 시편의 경우 소결온도가 증가함에 따라 (200)면의 peak가 증가하여 정방정상이 증가하였다.  $CuO$ 가 첨가되지 않은 1150℃에서 소결한 시편과 비교하여  $CuO$ 가 첨가된 시편에서는 원하지 않는 second phase이 발생하지 않았다. 이는 액상소결을 유도하여 저온에서 소결이 가능

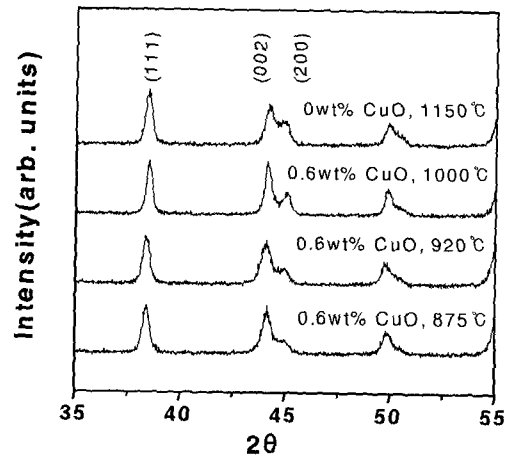


그림 1. 소결온도 변화에 따른 XRD 패턴.  
Fig. 1. X-ray diffraction pattern as a function of sintering temperature.

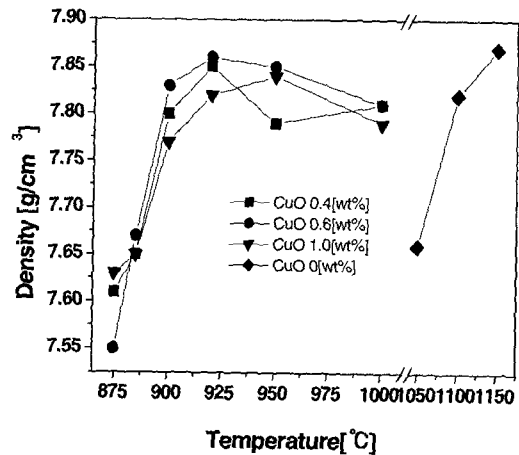
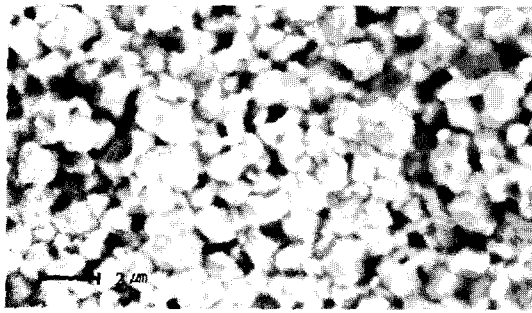
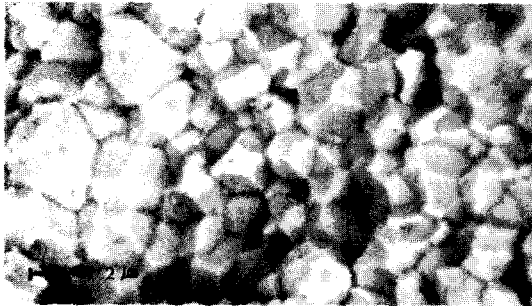


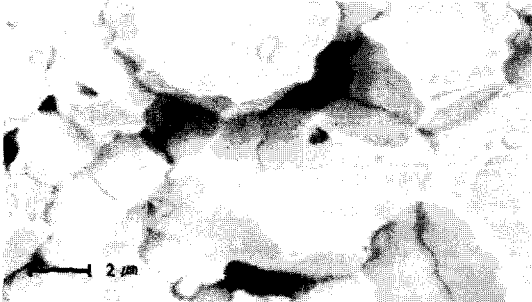
그림 2.  $CuO$ 첨가와 소결온도에 따른 밀도.  
Fig. 2. Density as a function of  $CuO$  addition and sintering temperature.



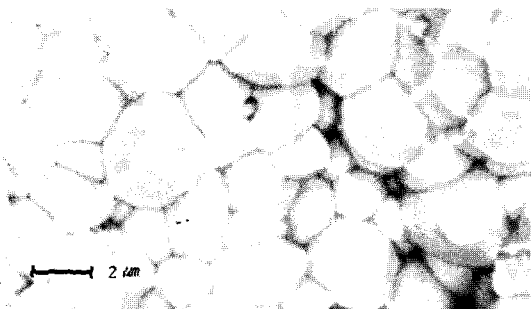
(a) 0.6wt% CuO, 850°C



(b) 0.6wt% CuO, 920°C



(c) 0.6wt% CuO, 1000°C



(d) 0wt% CuO, 1100°C

그림 3. 소성온도에 따른 미세구조.  
Fig. 3. Microstructure as a function of sintering temperature.

케 하는 저융점 산화물에서 second phase 생성은 압전 및 유전특성을 저하시키므로 위 결과는 매우 이상적인 작용이다. 그림 2는 CuO 첨가 및 소결 온도에 따른 밀도이다. CuO 첨가는 저온에서 치밀화를 가능하게 하였으며 0.6wt% CuO가 첨가된 920°C에서 소결한 시편에서 가장 큰 밀도를 얻었다. 이는 680°C 부근에서  $Cu_2O$ -PbO의 비정질 액상이 입경과 입경 사이에서 유효유 작용을 하여 상대적으로 저온에서 치밀화를 유도한 것이다. 소결온도가 920°C까지는 밀도가 일반적으로 급격히 증가하고 그 이후로는 서서히 감소함을 알 수 있었다. 따라서, 적정 소결온도가 920°C부근으로 사료된다. 또한 CuO 첨가량이 1wt%에서는 다른 시편에 비해 낮은 밀도를 나타냄을 알 수 있는데 이는 과잉으로 첨가되어 입계에 CuO 등의 amorphous상의 존재로 생각되어진다. 그림 3은 적정 소결을 보인 0.6wt% CuO가 첨가된 시편과 첨가되지 않은 시편의 SEM 사진이다. 소결온도가 증가함에 따라 그레인 성장에 필요한 열적 에너지를 많이 받아 입경의 크기는 증가하였다. 밀도특성과 유사하게 1000°C에서 소결한 시편은 큰 입경을 보였으나, CuO의 비정질 액상의 휘발로 기공(porosity) 많이 존재하였다. CuO가 첨가되지 않은 시편의 SEM과 비교하여 0.6wt% CuO가 첨가된 시편에서 비슷한 입경의 크기를 가지는 치밀한 미세구조를 보였다.

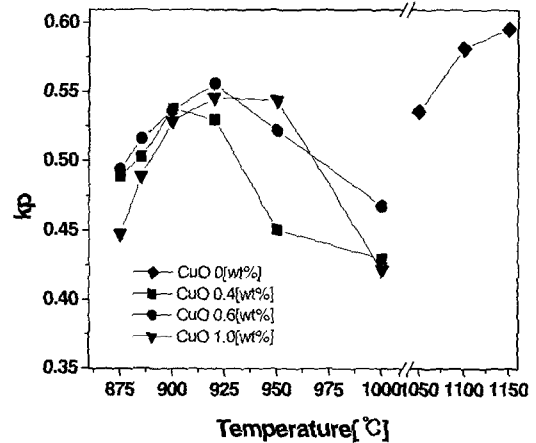


그림 4. CuO첨가와 소결온도에 따른 전기기계 결합계수.

Fig. 4. Kp as a function of CuO addition and sintering temperature.

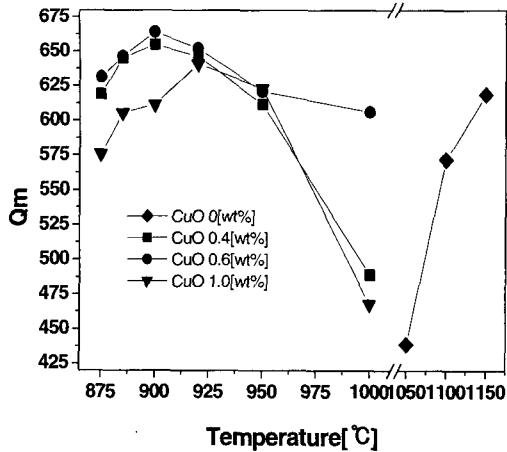


그림 5. CuO첨가와 소결온도에 따른 품질계수.  
Fig. 5. Quality factor as a function of CuO addition and sintering temperature.

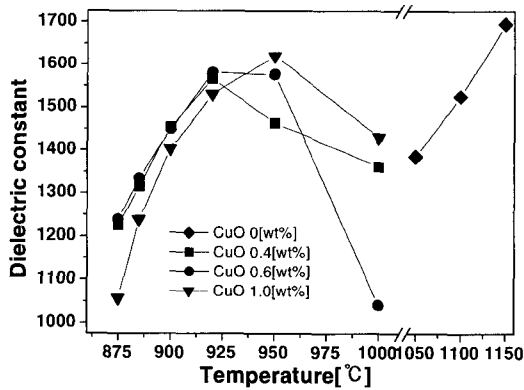


그림 6. CuO첨가와 소결온도에 따른 유전상수.  
Fig. 6. Dielectric constant as a function of CuO addition and sintering temperature.

그림 4와 5는 CuO 첨가 및 소결 온도에 따른 전기기계 결합계수와 품질계수이다. 밀도특성과 유사하게 CuO를 첨가하지 않은 시편을 제외하고는 920°C에서 소결한 0.6wt% CuO가 첨가된 시편에서 가장 큰 전기기계 결합계수를 보였으며, CuO 첨가가 없는 1150°C에서 소결된 시편의 값보다 작았다. 그러나 품질계수는 CuO가 첨가된 시편이 그렇지 않은 시편보다 다소 크게 나타났다. 일반적으로 불순물이 Donor의 역할로서 A-Site에 치환되면 상전이온도가 감소하고 유전율과 전기기계결합계수가 증가되는 반면, acceptor의 역할로서 B-site에

치환되면 상전이온도와 기계적품질계수는 증가되는 경향을 나타낸다고 알려져 있다[6]. 그림 5에서 알 수 있듯이 CuO가 0.6wt%일 때 기계적품질계수 Qm이 0wt%보다 다소 증가하였는데, 이는 일부의 CuO는 PbO와 반응하여 액상소결을 유도하는 반면 일부는 B-site에 치환되어 기계적품질계수 Qm를 향상시킨 것으로 생각되어진다. 그림 4와 6에서 920°C에서 전기기계결합계수, 유전상수가 가장 좋게 나타났으며, 그 이상에 온도에서는 현격히 값들이 감소하는 데, 이 역시 적정 소결온도를 넘었기 때문으로 생각된다

표 1은 대표적인 특성을 정리 한 것이다. 위 표에서 알 수 있듯이 소성온도가 230°C의 차이가 생김에도 불구하고 큰 특성의 차이는 생기지 않았다. 향후 Qm 향상의 보완점을 해결한다면 적층형 압전트랜스포머 조성으로 사용 가능하리라 생각된다.

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical properties of specimen.

CuO wt[%]	Sintering temperature [°C]	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	kp	Qm	Dielectric constant
0	1150	7.87	0.596	618.8	1695
0.6	920	7.85	0.556	652.0	1581
1	920	7.82	0.546	640.7	1530

#### 4. 결론

본 연구에서는 적층형 압전트랜스포머로 활용하고자 PSN-PZT세라믹에 PNW를 치환시킨 조성에서 CuO 첨가 및 소성온도의 변화에 따라 시편을 제조하였으며, 그에 따른 유전 및 압전특성을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. CuO 첨가는 PbO와 반응하여 액상소결을 유도하여 저온에서 밀도화를 촉진시켰다.
2. CuO가 첨가된 조성 중, 0.6wt%의 CuO가 첨가되어 920°C에서 소결한 경우 가장 높은 전기기계 결합계수를 얻을 수 있었고, 소성온도 900°C, 0.6wt% CuO가 첨가하였을 때 가장 높은 기계적 품질계수를 얻을 수 있었다.
3. 일부 CuO는 B-site에 치환되어 기계적품질계수를 향상시켰다.
4. 920°C에서 소결한 0.6wt% CuO가 첨가된 시편

은 1150℃에서 소결된 CuO가 첨가되지 않은 시편과 비교하여 비슷한 특성을 얻을 수 있었다.

### 감사의 글

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

### 참고 문헌

- [1] 류주현, 오동연, "PNW-PMN-PZT 세라믹스를 이용한 윤표진동모드 압전트랜스포머의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 7호, p. 602, 2002.
- [2] 민석규, 윤광희, 류주현, "압전특성 및 부하변화에 따른 압전트랜스포머의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 14권, 4호, p. 289, 2001.
- [3] 이용우, "Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>계 세라믹을 이용한 고출력 압전트랜스포머의 전기적 특성", 세명대학교 전기공학과 대학원, 2000.
- [4] D. Dong, K. Murakami, S. Kaneko, and M. Xiong, "Piezoelectric properties of PZT ceramics sintered at low temperature with complex-oxide additives", J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 101, No. 10. p. 1090, 1993.
- [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] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, "Piezoelectric ceramics", Academic Press London, p. 154, 1971.