

MnO₂ 첨가에 따른 저온소결 PCW-PMN-PZT 세라믹스의 유전 및 압전특성에 관한 연구

정광현¹, 이덕출¹, 류주현², 박창엽², 정영호³
¹인하대학교, ²세명대학교, ³한전전력연구원

A Study on the Dielectric and Piezoelectric properties of Low temperature sintering PCW-PMN-PZT Ceramics according to the amount of MnO₂ addition

Kwang-Hyun Chung¹, Duck-Chool Lee¹, Ju-Hyun Yoo², Chang-Yub Park², Yeong-Ho Jeong³
¹Inha Univ., ²Semyung Univ., ³KEPRI

Abstract - In this study, in order to increase piezoelectric properties of the low temperature sintering ceramics for multilayer piezoelectric transformer, PCW-PMN-PZT ceramics added with Li₂CO₃, Bi₂O₃ and CuO as sintering aids were manufactured according to the amount of MnO₂ addition, and their microstructural, dielectric and piezoelectric properties were investigated. When the sintering aids was added, specimens could be sintered at 950℃. However, sintering aids added specimens showed lower piezoelectric properties than those of non-added specimens. 0.1wt%MnO₂ added specimen at 950℃ showed ε_r of 1503, k_p of 0.57 and Q_m of 1502 were shown, respectively, and showed optimum properties for multilayer piezoelectric transformer.

1. 서 론

PZT계 압전세라믹스는 우수한 압전특성 및 유전특성으로 압전변압기, 액추에이터, 초음파모터, 필터 및 레조데이터 등의 여러 응용분야에서 폭넓게 사용되어지고 있다[1-3]. 그러나, PZT계 압전세라믹스는 소성온도가 1200℃이상이기 때문에 1000℃부근에서 급격하게 휘발특성을 보이는 PbO로 인한 압전특성의 저하와 에너지 손실 및 이로 인한 환경오염의 문제가 크게 대두되고 있으며, 적층형구조에 있어서 내부전극으로 사용하는 Ag/Pd전극 중 Pd함량의 증가로 제조비용이 증가하게 된다[4]. 따라서, 고성능의 압전특성을 나타내는 PZT계열의 압전세라믹스를 사용하기 위해서는 1000℃이하의 낮은 온도에서 소결 가능한 압전세라믹스 조성이 필요하며 특히, 적층형 구조에서 순수한 Ag전극만을 사용하기 위해서는 950℃이하의 온도에서 소결가능하고 압전특성이 우수한 압전세라믹를 개발하는 것이 요구된다. 저온소성에 관한 연구는 액상을 형성하는 첨가제를 첨가, 초기 시료로서 매우 미세한 파우더를 사용, 그리고 핫 프레스링 등과 같이 다양한 종류의 방법들을 통해 이루어지고 있다. 특히, 액상소결은 소성온도를 감소시키는 방법중 가장 효과적인 방법으로 알려져 있다. 이 방법은 첨가제들의 공정점에 의한 액상이 소성초기에 형성되기 때문에 일반적으로 1200℃의 소성온도를 갖는 PZT계 세라믹스의 소성온도보다 낮은온도에서 액상에 의한 그레인 경계에서의 융합작용으로 밀도화를 촉진시키는 방법이다[5]. 본 연구자들은 이전 연구에서 CuO첨가에 의한 PbO와의 반응으로 680℃에서 액상을 형성하여 980℃로 소성온도를 낮추고, 이 조성에 Bi₂O₃와 Li₂CO₃를 복합 첨가하여 690℃의 공융점에 의한 액상효과에 의하여 950℃에서 최적의 밀도를 보이는 압전세라믹를 개발하였다. 그러나, 무첨가시와 비교해 전기기계결합계수는 증가했지만, 압전변압기의 안정적인 동작을 위한 기계적품질계수는 다소 감소하는 특성을 나타냈다. 따라서, 소결조제에 의한 저온에서 소결성의 증

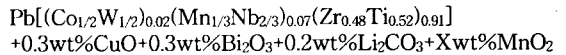
가와 더불어 압전특성을 향상시키고자 고상반응으로 하드너효과를 나타내는 MnO₂를 과잉첨가하여 소결조제에 의해 최적특성을 보인 950℃의 소성온도에서 MnO₂의 첨가량에 따른 소결성의 변화와 압전 및 유전특성을 측정하여 적층형 압전변압기용 저온소결 세라믹스의 개발을 목표로 연구를 하였다.

2. 본 론

2.1 실험 및 측정

2.1.1 시편제조 및 실험방법

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



X 값은 0, 0.1, 0.15, 0.2[wt%]로 변화를 주었고 CuO, Bi₂O₃ 와 Li₂CO₃는 하소후 첨가하였다. 조성에 따른 시료는 10⁻⁴g까지 평량하여 아세톤을 분산매로 3mm zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미늄 도가니에 넣고 850℃에서 2시간 하소하였다. 하소후 첨가제를 첨가하여 24시간동안 재 혼합, 분쇄 후 건조하여, PVA(5%수용액) 8%를 첨가하고 21mm φ 몰더로 1[ton/cm²]으로 성형하였다. 이 성형된 시편을 600℃에서 3시간동안 결합체를 태워버린 뒤, 승하강온도 3[℃/min]로 하여 950[℃]의 온도에서 1시간 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1mm의 두께로 연마한 시편에 Ag전극을 도포한 뒤, 650℃에서 10분간 열처리하고 120℃의 절연유 속에서 30[kV/cm]의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후에 제 특성을 측정하였다.

2.1.2 측정방법

유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter(ANDO AG-4304)로 1kHz에서의 정전용량을 측정하여 유전 상수를 산출하였고, 시편의 미세구조와 결정구조는 각각 SEM(Hitachi, S-2400)과 XRD(Rigaku, D/MAX-2500H)를 통해 분석하였으며, 또한 IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer (Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 산출하였다.

2.2 실험 결과

2.2.1 밀도 및 미세구조

그림 1은 PCW-PMN-PZT 세라믹스의 기본조성에 MnO₂를 과잉첨가하고, 950℃의 소결온도에서 최적의 밀도특성을 보인 0.3wt%의 CuO와 Bi₂O₃, 0.2wt%의 Li₂CO₃를 복합첨가하여 MnO₂의 첨가량에 따른 밀도변화를 나타낸 것이다. 0.1wt%의 MnO₂를 첨가시, 밀도

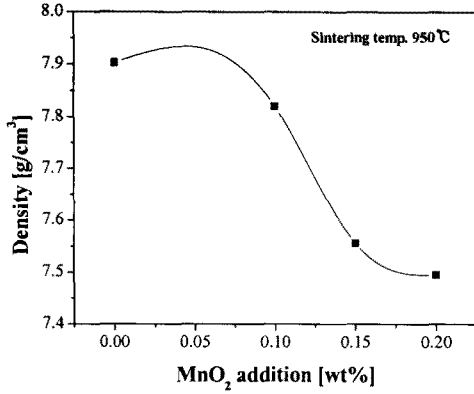


그림 1. MnO₂ 첨가량에 따른 밀도
Fig. 1. Density according to the amount of MnO₂ addition

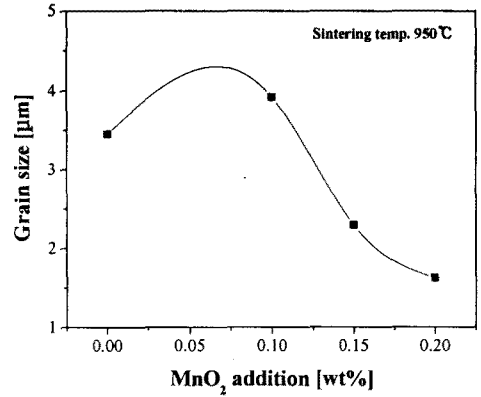


그림 2. MnO₂ 첨가에 따른 시편의 결정립 크기
Fig. 2. Grain size of specimens according to MnO₂ addition

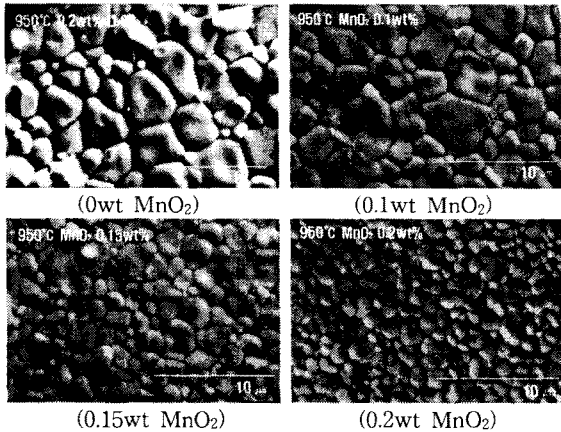


사진 1. 950°C에서 MnO₂ 첨가에 따른 시편의 미세구조
Photo 1. Microstructure of specimens according to the amount of MnO₂ addition at 950°C

는 다소 감소하는 특성을 보였고 그 이상 첨가시에는 급격하게 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 MnO₂의 과잉첨가에 의하여 기본조성이 다소 변화되어 소결조제에 의한 액상효과가 감소한 것으로 사료되며, 0.15wt% 이상의 첨가시에 밀도가 급격히 감소하는 특성으로 볼때 0.1wt%의 MnO₂ 첨가가 고용한계로 생각된다. 사진 1은 PCW-PMN-PZT 세라믹스의 기본조성에 MnO₂를 과잉첨가하고, 950°C의 소결온도에서 최적의 밀도특성을 보인 0.3wt%의 CuO와 Bi₂O₃, 0.2wt%의 Li₂CO₃를 복합첨가하여 MnO₂의 첨가량에 따른 미세구조를 나타낸 것이다. 0.1wt%의 MnO₂를 첨가시 결정립의 크기는 증가하며, 그 이상 첨가시 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 0.1wt% 첨가시 측정된 밀도의 감소와 다른 경향을 나타내는데, 이것은 결정립의 과대증가로 인한 치밀도의 감소에 의하여 발생한 것으로 사료된다. 또한, 0.15wt% 이상의 첨가시에는 과잉첨가로 인한 저온소결제의 액상형성을 방해하여 소결성을 저하시킨 것으로 사료된다. 그림 2는 MnO₂의 첨가량에 따른 결정립 크기를 나타낸 것으로 950°C의 소결온도에서 MnO₂는 0.1wt% 첨가시 3.91μm의 크기로 최대값을 나타내었다.

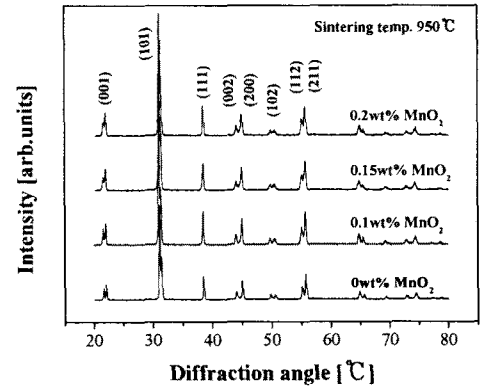


그림 3. MnO₂ 첨가량에 따른 X선 회절 모양
Fig. 3. X-ray diffraction patterns according to the amount of MnO₂ addition

2.2.2 X선 회절분석

그림 3은 0.3wt%의 CuO와 Bi₂O₃ 및 0.2wt%의 Li₂CO₃를 첨가한 분말에 MnO₂를 첨가하여 MnO₂의 첨가량에 따른 X선 회절모양을 나타낸 것이다. 제작된 모든 시편은 (002), (200) 피크를 나타내며 정방정상의 상특성을 나타냈고, 상전이는 발생하지 않았으며 2차상은 발견되지 않았다. MnO₂ 첨가량이 증가함에 따라 정방성(tetragonality)은 다소 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 MnO₂의 첨가에 의해, 소결조제에 의한 액상효과가 감소하여 소결성이 저하함으로써 정방성이 약화된 것으로 사료된다.

2.2.3 유전특성

그림 4와 5는 0.3wt%의 CuO와 Bi₂O₃ 및 0.2wt%의 Li₂CO₃를 첨가한 분말에 MnO₂를 첨가하여 950°C의 소결온도에서 MnO₂의 첨가량에 따른 유전상수와 유전상수의 온도의존성을 나타낸 것이다. 밀도특성에서 알 수 있듯이, MnO₂의 첨가량이 증가함에 따라 소결조제에 의한 액상효과가 감소하고 이에 따라 밀도가 감소하여 유전상수는 감소하는 특성을 나타내었다. 또한, MnO₂의 첨가량이 증가함에 따라, 상온에서의 유전상수에 비례하여 큐리온도 부근에서의 유전상수는 감소하는 특성을 나타냈

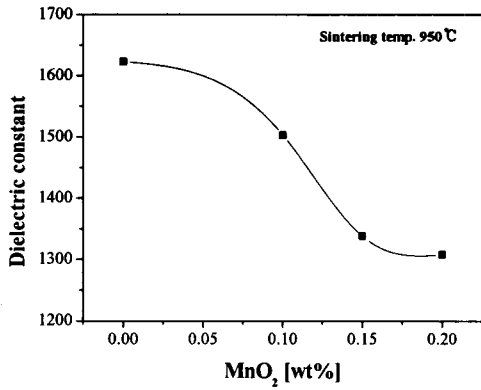


그림 4. MnO₂ 첨가량과 소결온도에 따른 유전상수
Fig. 4. Dielectric constant according to the amount of MnO₂ addition and sintering temperature

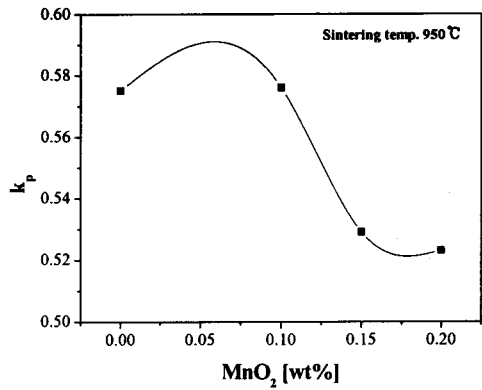


그림 6. MnO₂ 첨가량에 따른 전기기계결합계수
Fig. 6. Electromechanical coupling factor according to the amount of MnO₂ addition

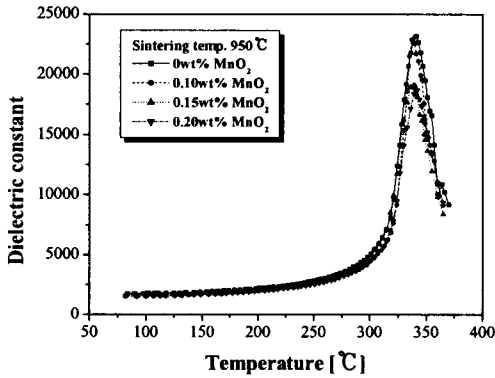


그림 5. MnO₂ 첨가량에 따른 유전상수의 온도의존성
Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant according to the amount of MnO₂ addition

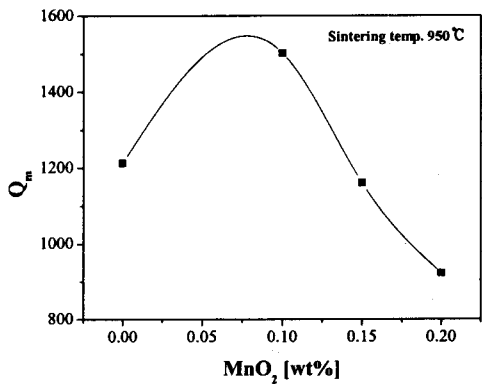


그림 7. MnO₂ 첨가량에 따른 기계적품질계수
Fig. 7. Mechanical quality factor according to the amount of MnO₂ addition

으며, 0.1wt% 첨가시에는 무첨가시에 측정된 큐리온도 (340°C)보다 다소 낮은 값(337°C)을 나타냈지만 거의 일정한 크기를 보였다.

2.2.4 압전특성

그림 6과 7은 0.3wt%의 CuO와 Bi₂O₃ 및 0.2wt%의 Li₂CO₃를 첨가한 분말에 MnO₂를 첨가하여 950°C의 소결 온도에서 MnO₂의 첨가량에 따른 전기기계결합계수(k_p)와 기계적품질계수를 나타낸 것이다. 0.1wt%의 MnO₂를 첨가시 전기기계결합계수는 거의 변화를 나타내지 않았고, 그 이상 첨가시 첨가량이 증가함에 따라 급격히 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 밀도와 미세구조의 측정에서 알 수 있듯이, MnO₂의 첨가에 의해 소결성이 저하하여 에너지 변환효율이 감소한 것으로 사료되며 0.1wt% 첨가시에서는 결정립의 성장에 의한 잔류분극의 증가와 이로 인한 분극효율이 증가하여 밀도의 감소에도 불구하고 전기기계결합계수는 저하되지 않은 것으로 사료된다. 또한 기계적품질계수는 첨가량이 증가함에 따라 0.1wt% 첨가시 최대값을 나타내었고 그 이상 첨가시에는 과잉첨가에 의한 소결성의 저하로 점차 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 MnO₂첨가에 의하여 0.67Å의 이온반경을 갖는

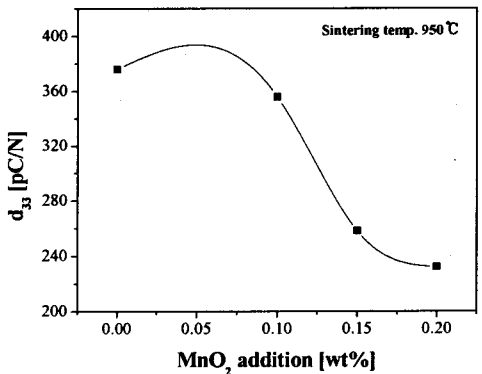


그림 8. MnO₂ 첨가량에 따른 압전상수
Fig. 8. Piezoelectric constant according to the amount of MnO₂ addition

Mn³⁺이온이 ABO₃의 페로브스카이트(perovskite)구조에서 B위치에 있는 0.68Å의 이온반경을 갖는 Ti⁴⁺이온에 치환되어 산소공공(O-vacancy)을 발생시키고 분역벽의 이동을 억제하여 기계적품질계수를 증가시키는 하드너(hardner)로 작용한 것으로 사료된다.

그림 8은 MnO₂의 첨가에 의한 압전상수의 변화를 나타낸 것이다. 첨가량의 증가에 따라 압전상수는 감소하는 특성을 나타냈으며, 이 같은 결과는 압전상수가 일반적으로 전기기계결합계수와 유전상수에 비례한다는 것과 비교해 볼때 전기기계결합계수는 결정립 크기의 증가에 의해 일정한 값을 보이지만, 유전상수의 감소로 인해, 압전상수는 전기기계결합계수와는 다른 경향을 나타낸 것으로 사료된다. MnO₂의 첨가에 의한 물성을 표 1에 나타내었다.

표 1. MnO₂첨가에 의한 시편의 물성
Table 1. Physical properties of specimen with MnO₂

MnO ₂ [wt%]	Density [g/cm ³]	k _p	Q _m	Dielectric constant	d ₃₃ [pC/N]	T _c [°C]
PCW-PMN-PZT +0.3(CuO+Bi ₂ O ₃) +0.2Li ₂ CO ₃	7.90	0.57	1213	1623	376	340
+ 0.1	7.75	0.57	1502	1503	356	337
+ 0.15	7.55	0.53	1160	1338	258	339
+ 0.2	7.49	0.52	922	1308	232	340

3. 결 론

본 연구에서는 적층형 압전변압기용 저온소결 세라믹스의 압전 및 유전특성을 향상시키기 위한 목적으로 다음의 조성,

Pb[(Co_{1/2}W_{1/2})_{0.02}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.07}(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{0.91}]
+0.3wt%CuO+0.3wt%Bi₂O₃+0.2wt%Li₂CO₃+Xwt%MnO₂
에서 X값을 0-0.2로 변화시키고 950°C의 소성온도에서 시편을 제작한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MnO₂ 첨가에 따라 제작된 시편은 모두 정방정상의 결정구조를 나타내었으며 정방성은 거의 같은 크기를 나타내었고, 2차상은 나타나지 않았으며, 큐리온도는 변하지 않았다.
2. MnO₂ 첨가량이 증가함에 따라 액상에 의한 저온소결을 억제하여 밀도는 감소하였고, 0.1wt%첨가시 그래인을 성장시켰다.
3. MnO₂ 첨가에 따라 압전상수 및 유전상수는 감소하였고, 기계적품질계수(Q_m)는 증가하는 특성을 나타내었으며, 전기기계결합계수(k_p) 0.1wt%첨가시 그래인성장 에 의해 일정한 값을 유지하였다.
4. 저온소결된 PCW-PMN-PZT세라믹스에 0.1wt%MnO₂의 첨가는 950°C의 소결온도에서 k_p = 0.57, Q_m = 1502, ε_r = 1503의 값을 나타내며 저온소결된 압전세라믹스의 압전특성을 향상시켰고 적층형 압전변압기로의 응용 가능성을 나타냈다.

[참 고 문 헌]

- [1] 류주현, 오동연, "PNW-PMN-PZT 세라믹스를 이용한 윤곽진동모드 압전트랜스포머의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 7호, p.602, 2002.
- [2] Junhui Hu, Yoshiaki Fuda et al. "A study on the Rectangular-Bar-Shaped Multilayer Piezoelectric Transformer Using Length Extensional Vibration Mode", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.33, No.5B, p.3208, 1999.
- [3] 민석규, 오동연, 윤광희, 류주현, 박창엽, 김종선, "Pb(La,Ce)TiO₃계 세라믹스의 길이와 두께비(l/t)에 따른 공진특성", 전기전자재료학회논문지, 14권, 9호, p.720, 2001.

- [4] D. Dong, K. Murakami, S. Kaneko and M. Xiong, "Piezoelectric Properties of Ceramics Sintered at Low Temperature with Complex-Oxide Additives", J. Ceramic Society 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.