

PMW-PNN-PZT계 세라믹의 저온 소결 및 압전특성에 관한 연구

신혜경^{*}, 박성우^{*}, 성낙진^{**}, 배선기^{**}
인천대학교^{*}, 인천전문대학^{**}

Low-Temperature Sintering and piezoelectric Properties of PMW-PNN-PZT ceramics

Shin Hye-gyeong^{*}, Bak Seong-u^{*}, Seong Nak-jin^{**}, Bae Seon-gi^{*}
Incheon Uni.^{*} Incheon College^{**}

Abstract - In this study, in order to develop the low temperature sintering ceramics, PMW-PNN-PZT ceramics adding CuO, B₂O₃ were manufactured, and their piezoelectric properties is investigated. The results of this study were gotten such as follows. The electromechanical coupling coefficient(kp) showed good properties on the whole, showed its maximum value 36.88 in specimens sintered at 900[°C], 10[mol%] B₂O₃. The mechanical quality coefficient(Qm) showed its maximum value 161.601 in specimens sintered at 1100[°C], 15[mol%] B₂O₃.

1. 서 론

LCD Back light inverter, DC-DC converter, AC-DC converter 등 압전 변압기의 용용이 확대됨에 따라 압전 세라믹스의 연구가 활발해지고 있다. 기본조성으로 사용되는 PZT계 세라믹스는 압전 특성이 우수하며 유전상수가 높으나, 1200[°C] 이상의 높은 소결온도에서의 PbO의 휘발로 인한 환경오염과 값비싼 Pt, Pd 전극 사용에 따른 경제적인 부담이 문제점으로 지적된다.

이를 줄이기 위하여 전기전도도가 우수하고 상대적으로 값이싼 Ag나 Cu를 내부전극으로 사용하기 위한 저온 소결이 요구된다.[1]-[4] PNN계는 낮은 저온에서 소결되는 장점이 있으며, 낮은 온도에서의 소결에도 불구하고 매우 높은 압전상수(Piezoelectric Constant)와 전기기계 결합계수를 나타낸다.[5]

본 연구에서는 PMW-PNN-PZT계 세라믹을 기본 조성으로 선정하여 일정량의 CuO를 첨가 후, 저온 용융점을 가진 B₂O₃를 첨가하여 이에 따른 저온소결 및 결정구조, 주파수 변화에 따른 유전 상수 및 유전손실, 전기기계 결합계수, 기계적 품질 계수 등에 미치는 영향에 대해 연구한다.

2. 실험

본 연구는 고순도의 시료를 산화물 혼합법으로 합성하였으며, 아래와 같은 조성을 사용하여 실험하였다.

$$0.03\text{Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3-0.12\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.85\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3+10[\text{mol}\%]\text{CuO} + X[\text{mol}\%]\text{B}_2\text{O}_3 \\ x = 0, 5, 10, 15, 20[\text{mol}\%]$$

시편의 조성에 따른 시료의 [mol%]를 구하기 위하여 전자 천평을 사용하여 평량한 후 볼밀에서 아세톤을 분산매로 하여 24시간 동안 140[rpm]으로 혼합 분쇄하였다. 100[°C]에서 건조시킨 후 완료된 시료는 알루미나 도자기에 넣어 전기로(Motoyama co, su-2025NP)에서 850[°C]로 2시간 동안 1차 하소하였다. 1차 하소가 끝난 시료를 재분쇄한 후 200mesh로

sieving 하여 입도를 균일하게 한 다음 알루미나 도자기에 넣어 전기로에서 850[°C], 2시간 동안 2차 하소하였다. 이 후 시료를 유발로 분쇄하여 200mesh로 sieving 하여 입도를 균일하게 한 후 바인더로 PVA용액을 2[wt%] 혼합한 다음 원통형 금형(Φ12mm)에 1.5[g]씩 넣고 1[ton/cm²]의 압력으로 성형하였다. 3중 도자기 구조를 사용하여 1000, 1100[°C]에서 2시간 동안 소결하였다.

소결이 끝난 시편은 사포로 연마한 후 polishing 처리를 하여 초음파 세척기로 세척한다. 세척한 시편은 완전 건조시킨 후 실버베이스트를 균일하게 도포하여 열처리한다. 전극이 형성하여 DC 30[kV/mm]의 전압을 40분간 인가하여 분극시킨 후 impedance analyzer (HP-4194A)를 사용하여 압전 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1과 그림 2는 B₂O₃ 첨가에 따른 전기기계 결합계수(kp)와 기계적 품질계수(Qm)를 나타낸 것이다. 그림 1에서 전기기계결합계수는 B₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 증가하다가 10[mol%] 이후에는 감소하는 경향을 나타냈으며, 소결온도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타낸다. 소결온도 900[°C], B₂O₃ 10[mol%]인 시편에서 전기기계 결합계수는 36.88[%]로 최대값을 나타낸다. 그림 2에서 기계적 품질계수는 B₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 점차 증가하다가 15[mol%] 이후에 감소하는 경향을 나타냈으며, 소결온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타낸다. 소결온도 1100[°C], B₂O₃ 15[mol%]인 시편에서 161.601로 최대값을 갖는다.

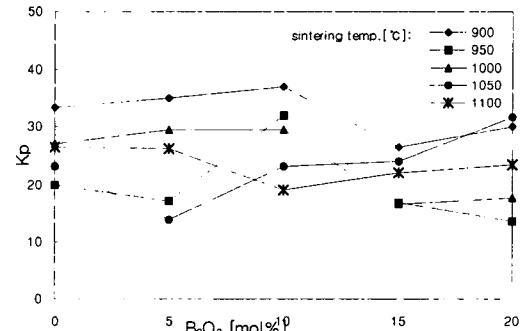


그림 1. B₂O₃ 첨가에 따른 전기기계 결합계수(kp)

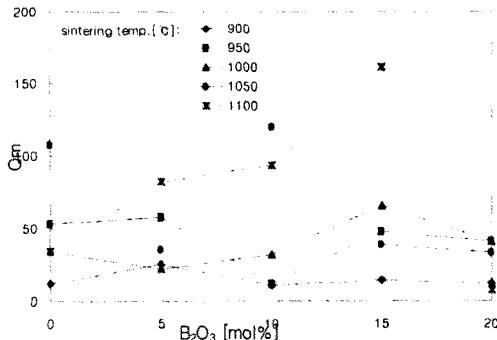


그림 2. B_2O_3 첨가에 따른 기계적 품질계수(Qm)

그림 3과 그림 4는 B_2O_3 첨가에 따른 유전손실 및 유전상수를 나타낸 것이다. 그림 3에서 유전손실은 첨가량이 증가함에 따라 감소하다가 10[mol%] 이상 첨가할 경우 유전손실이 점차 증가하였다. 소결온도 900[°C], B_2O_3 첨가량이 15[mol%]인 경우 최소값 1.99를 갖는다. 그림 4에서 유전상수는 B_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 나타냈으며, 소결온도 900[°C], B_2O_3 0[mol%]의 시편에서 최대값 1068.427을 갖는다.

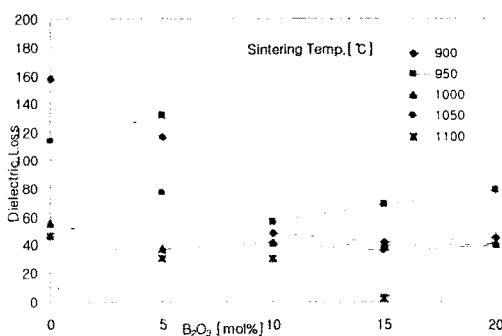


그림 3. B_2O_3 첨가에 따른 유전손실

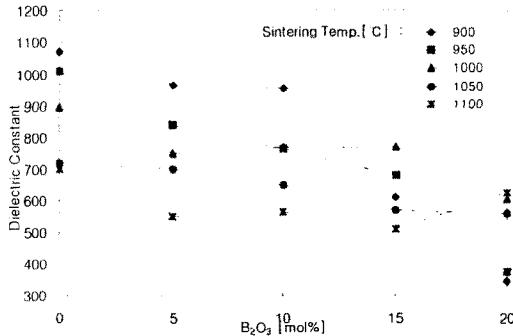
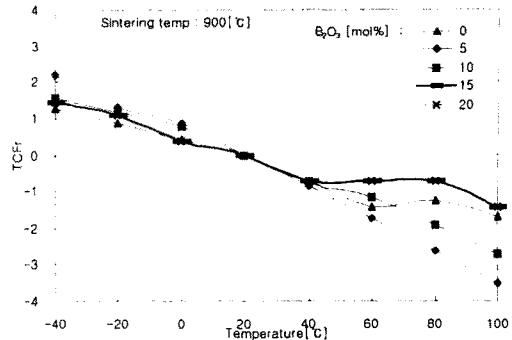
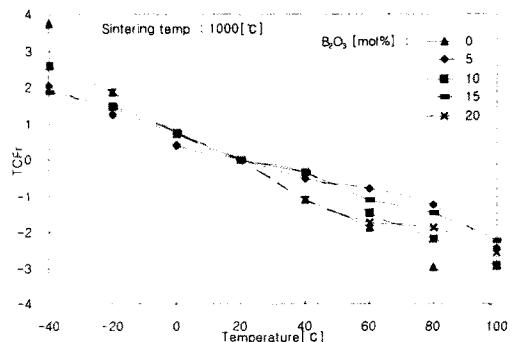


그림 4. B_2O_3 첨가에 따른 유전상수

그림 5는 온도변화에 따른 공진주파수의 온도계수(TCFr)를 나타낸 것이다. 전반적으로 B_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 TCFr은 변화폭이 점점 작아지며 소결온도 900[°C], B_2O_3 첨가량이 0[mol%]인 경우 변화폭이 0.4267로 가장 적은 것으로 나타났다. 소결온도가 높아질수록 TCFr은 변화폭이 점차 커지는 것으로 나타났다.

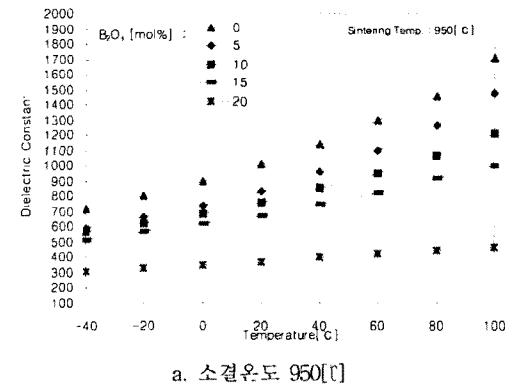


a. 소결온도 900[°C]

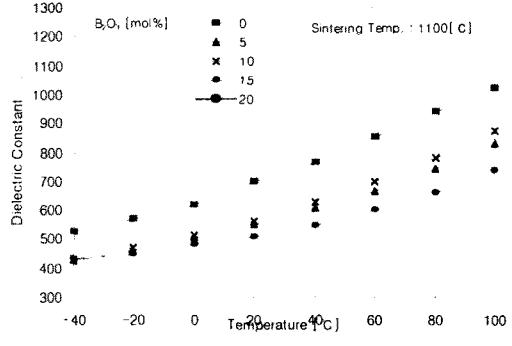


b. 소결온도 1000[°C]

그림 5. 온도변화에 따른 공진주파수의 온도계수(TCFr)

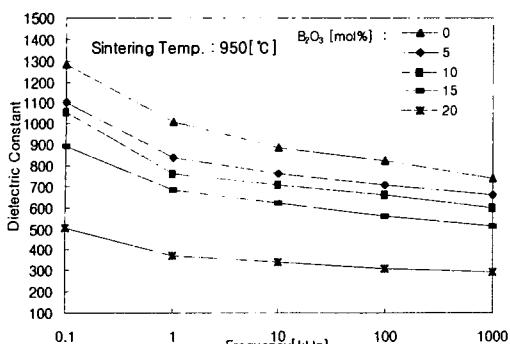


a. 소결온도 950[°C]

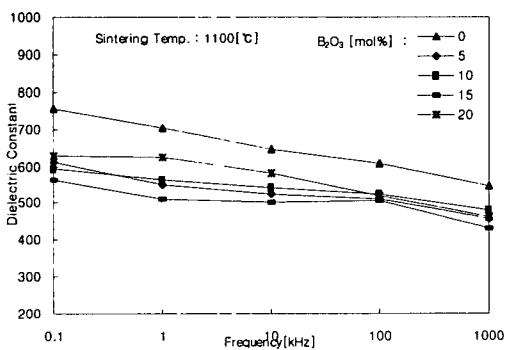


b. 소결온도 1100[°C]

그림 6. 온도변화에 따른 유전상수(at 1kHz)



a. 소결온도 950[°C]



b. 소결온도 1100[°C]

그림 7. 주파수변화에 따른 유전상수(at 20°C)

그림 6과 그림 7은 온도변화 및 주파수변화에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. 대체적으로 소결온도가 감소할수록 유전상수가 증가하며 첨가량이 증가함에 따라 주파수 및 온도에 대한 변화폭이 커지는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 $0.03\text{Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3 - 0.12\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.85\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3 + 10[\text{mol}\%]\text{CuO} + X[\text{mol}\%]\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20[\text{mol}\%]$)계 세라믹을 일반 소성법으로 시편을 제작한 후 소결 온도 및 PSS 고용량에 따른 저온 소결 및 압전 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. B_2O_3 를 첨가함에 따라 전기기체 결합계수(k_p)와 기계적 품질계수는 점차적으로 증가하였으며 일정 첨가량 이상일 경우 감소하는 경향을 보였다. 소결온도가 증가함에 따라 특성이 감소하므로 전반적으로 저온소결 특성이 좋은 것으로 나타난다.

2. 유전손실은 첨가량이 증가함에 따라 감소하다가 $10[\text{mol}\%]$ 이상 첨가할 경우 유전손실이 점차 증가하였다. 소결온도 900[°C], B_2O_3 첨가량이 15[mol%]인 경우 최소값 1.99를 갖는다. 유전상수는 소결온도 900[°C], B_2O_3 0[mol%]의 시편에서 최대값이 1068.427으로 나타난다.

3. B_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 온도변화에 따른 공진주파수의 온도계수(TCFr)은 소결온도 900[°C], B_2O_3 첨가량이 0[mol%]인 경우 변화폭이 0.4267로 가장 적은 것으로 나타났다.

[참 고 문 헌]

- [1] P. G. Lecuta, F. Constatinescu and D. Brab: J. am. Ceram. Soc. 68, p. 533, 1985
- [2] S. Takahashi : Jpn. J. Appl. Phys. 19, p. 771, 1980
- [3] G. Zhilun, L. Longtu, G. Sunhua, and Z. Xiaowen : J. Am. Ceram. Soc. 72, p.486, 1989
- [4] S. Y. Cheng, S. L. Fu, C. C. Wei and G. M. Ke: J. Mater. Sci. 21, p.571, 1986
- [5] Banno, H., Tsunooka, T., Shimano, I: Article on PP.339 in [77d]
- [6] T. Ogawa, Y. Itaya and M. Toyoda, "Pyroelectric Characteristics of Lead Tinate Zirconate Family Ceramics", Trans. IE EE of Japan., Vol.97, pp. 547-554, 1981.
- [7]. G. Slomenski(1960), "Ferroelectrics with Diffuse Phase Transition," Sov. Phys. Solid State, Vol.1, p.1429, 1966