

PNN 변화에 따른 저온소결 PMN-PNN-PZT 세라믹스의 유전 및 압전특성

김국진, 이갑수, 김도형, 류주현
세명대학교

Piezoelectric and Dielectric Characteristics of Low Temperature Sintering PMN-PNN-PZT Ceramics with the amount of PNN substitution

Kim Kookjin, Lee Gapsoo, Kim Dohyung, Yoo Juhyun
Semyung University

Abstract - In this study, in order to develop low temperature sintering ceramics for multilayer piezoelectric actuator, 0.07Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(0.93-x)Pb(Zr,Ti)O₃ ceramics system were fabricated using Li₂CO₃-Bi₂O₃-CuO sintering aids and the specimens were sintered at 930°C. Thereafter their piezoelectric and dielectric characteristics were investigated with the amount of PNN substitution. At 9[mol%] PNN substitution, electromechanical coupling factor (kp), mechanical quality factor (Qm) and piezoelectric constant (d₃₃) showed the optimum value of 0.60, 1323 and 387pC/N, respectively.

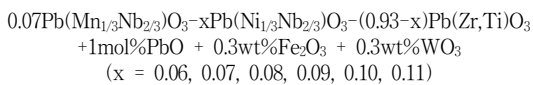
은 600°C에서 3시간동안 burn out 과정을 거치고, 온도구배를 3°C/min 로 하여 930°C에서 2시간동안 소결하였다. 소결된 시편을 1mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 스크린 프린트법으로 도포한 후 600°C에서 10분간 열처리 하였다. 전극이 형성된 시편을 120°C의 실리콘유 속에서 30kV/cm 를 30분동안 인가하여 분극하였다. 분극된 시편을 24시간 경과 후 Impedance analyzer (Agilent 4294A)를 사용하여 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCR meter(ANDO AG-4304)를 사용하여 유전특성을 측정하였다. 또한, 시편의 결정구조는 X-ray Diffraction 을 사용하여 관찰하였다. 시편의 압전 및 유전특성은 공진 및 반공진법을 이용하여 계산하였다.

1. 서 론

정보 통신 산업의 발달에 따라 전자부품은 점점 소형화 되고있으며, 레이저나 카메라등의 광학기기를 정밀하게 제어하고 메가램과 같은 반도체 소자를 제조하는데 있어서 미세변위 소자의 필요성은 더욱 증가되고 있다. 압전 액츄에이터는 압전 역효과에 따라 전기적 입력을 기계적 출력으로 변환하는 소자로서 기존의 액츄에이터에 비하여 변위가 작고, 빠른 응답속도 및 μm단위까지 미세제어가 가능한 장점이 있다. 또한, 전자 구동 액츄에이터에 비하여 소비전력, 발열량, 소음이 적고 소형의 장점이 있어 수요가 늘어나고 있는 추세이다.[1-4] 압전 액츄에이터는 변위량, 출력등을 크게하기 위하여 전기기계결합계수 kp 및 압전 d상수가 큰 재료가 요구되고 있으며, 열손실을 줄이기 위하여 높은 기계적품질계수 Qm을 가지는 재료가 필요한 실정이다.[5] PZT계 조성 세라믹스는 1200°C이상의 높은 소결온도를 필요로 하기 때문에 그 소결과정에서 PbO의 휘발이 생겨 환경문제나 조성의 변화를 가져오게 된다. 따라서 PbO의 휘발을 억제하는 것이 매우 중요한데 PbO의 휘발을 억제하는 가장 좋은 방법중의 하나가 소결온도를 낮추는 것이다.[6] 따라서, 소결 온도를 최대한 감소시키고 저온소결시 나타나는 압전 및 유전특성의 저하를 억제하는 고품성 저온소결 압전세라믹스의 조성 개발이 필요하다. 또한, 더 낮은 구동전압에서 큰 변위를 얻기 위하여 최근 테일 캐스팅 공정을 이용한 적층형 압전 액츄에이터의 연구가 활발히 연구되고 있다. 적층형 압전세라믹스는 제작시 그 구조적 특성상 내부전극이 필요하게 되는데, 고온에서 소결하게 되면 약 960°C의 낮은 용점을 갖는 Ag의 비율보다 높은 용점을 갖지만 값이 비싼 Pd나 Pt의 함유량이 많아져 경제성이 떨어지게 된다. 그러나 소결온도를 900°C이하로 낮출 경우 값싼 순수 Ag전극을 사용하여 가격경쟁력을 높이고, 환경오염에도 대비할 수 있어 저온소결 기술의 개발은 필수적이라 하겠다. 따라서 본 연구에서는 적층형 압전 액츄에이터의 제작에 앞서 저온소결 압전세라믹스의 개발을 위해 PMN-PZT 세라믹스에 PNN 치환량의 변화를 주고 저온소결 하여 그 압전 및 유전특성을 조사하였다.

2. 실험

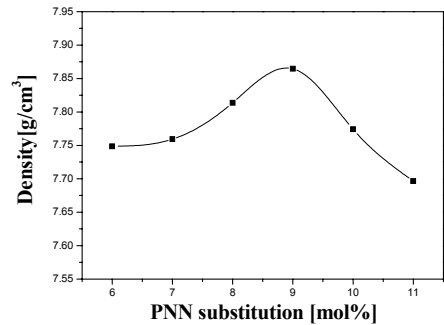
본 실험은 다음의 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



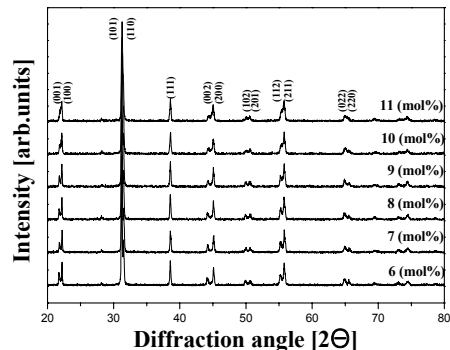
조성에 따른 정확한 시료의 몰비를 10⁻⁴g까지 평량하였으며, 24시간동안 혼합분쇄 후, 850°C에서 2시간동안 가소하였다. 하소가 끝난 시료에 Li₂CO₃-Bi₂O₃-CuO를 첨가후 24시간동안 재 혼합분쇄 하였다. 건조된 시료에 PVA(5wt% 수용액)를 5wt% 첨가하여 kp mode로 제작하기 위하여 직경 21mm의 몰더로 1,000kgf/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형한 시편

3. 본 론

PNN 치환량에 따른 시편의 밀도를 그림 1에 나타내었다. PNN 치환량이 증가함에 따라 밀도도 증가하였으며 9mol% 치환시 7.86g/cm³의 가장 높은 값을 보이고 감소하였다. 930°C의 낮은 소결온도에서도 치밀하게 소결된 것은 저용점을 갖는 CuO(1064°C)-Bi₂O₃(820°C)-Li₂CO₃(735°C)가 서로 반응하여 액상을 형성하였기 때문에 저온에서 시편의 밀도를 촉진시킨 것으로 사료된다.

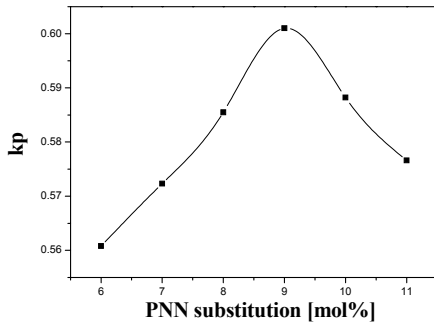


〈그림 1〉 PNN 치환량에 따른 밀도

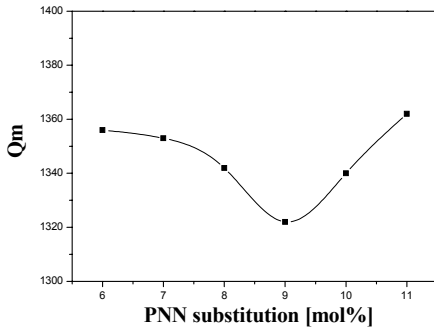


〈그림 2〉 PNN 치환량에 따른 시편의 XRD패턴

PNN 치환량에 따른 XRD 패턴을 그림 2에 나타내었다. 모든 시편에서 (002), (200) 피크가 분리된 정방정상을 나타내었으며, 이차상은 나타나지 않았다. PNN의 치환량이 증가함에 따라 정방성(c/a)이 1.021 ~ 1.012까지 감소하였다.

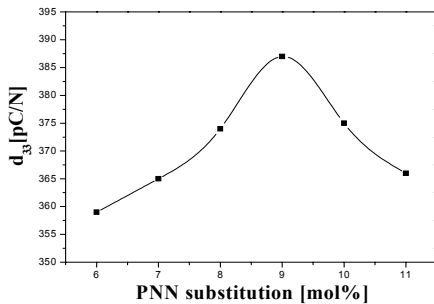


〈그림 3〉 PNN 치환량에 따른 전기기계결합계수(kp)

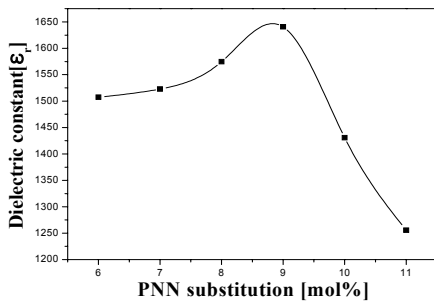


〈그림 4〉 PNN 치환량에 따른 기계적품질계수(Qm)

그림 3에 PNN 치환량에 따른 전기기계결합계수를 나타낸 것이다. PNN 치환량이 증가하면서 kp값도 증가하는 특성을 보이고 9mol%치환시 0.60의 최대값을 보인 후 감소하는 특성을 보였다. 그림 4는 PNN치환량에 따른 기계적품질계수를 나타낸 것으로 PNN 치환량이 증가할수록 Qm의 값은 감소하였으며, 9mol% 치환시 1323의 최소값을 보인 후 증가하였다. PNN의 치환량이 9mol%일 때, 상경계 영역이기 때문에 이러한 특성을 보인 것으로 사료된다.



〈그림 4〉 PNN 치환량에 따른 압전 d33상수



〈그림 5〉 PNN 치환량에 따른 유전상수

그림 4는 PNN 치환량에 따른 압전 d₃₃상수를 나타낸 것이다. 압전 d₃₃상수는 전기기계결합계수와 비슷하게 PNN 치환량의 증가와 함께 증가하였으며, 9mol% 치환시 387pC/N의 최대값을 보인 후 감소하였다.

그림 5는 PNN 치환량에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. 시편의 유전상수 또한 PNN 치환량의 증가와 함께 증가하였으며, 9mol% 치환시 1640의 최대값을 보인 후 감소하였다.

표 1에 PNN 치환량에 따른 시편의 물성특성을 나타내었다.

〈표 1〉 PNN 치환량에 따른 시편의 물성특성

Sintering Temp.[℃]	PNN [mol%]	Density [g/cm ³]	Dielectric constant[ε _r]	kp	Qm	d ₃₃ [pC/N]
930	6	7.75	1507	0.56	1356	359
	7	7.75	1522	0.57	1354	365
	8	7.81	1574	0.58	1342	374
	9	7.86	1640	0.60	1323	387
	10	7.77	1430	0.59	1340	375
	11	7.70	1255	0.57	1362	366

4. 결 론

본 연구에서는, 적층형 압전 액츄에이터로의 사용을 위한 저손실 저온 소결 압전세라믹스를 개발하기 위하여 PMN-PZT 삼성분계 시스템을 기반으로 PNN 치환량의 변화를 주어 실험하여 유전 및 압전특성을 관찰하여 다음과 같은 특성을 얻었다.

1. PNN 치환량이 증가할수록 시편의 밀도특성은 좋아졌으며, 9mol% 치환시 7.86g/cm³의 최대값을 보인 후 감소하였다.
2. XRD 패턴 결과 (002), (200)피크가 분리된 Tetragonal phase를 나타내었고 PNN 치환량이 증가함에 따라 정방성(c/a)은 감소하였다.
3. PNN 치환량의 증가함에 따라 전기기계결합계수, 유전상수 및 압전 d₃₃상수는 증가후 9mol%치환시 최대값을 보이고 감소하였으며, 기계적품질계수는 9mol% 치환시 최소값을 보인 후 증가하는 특성을 보였다.

930℃의 낮은 소결온도에서도 우수한 밀도특성을 나타내었으며, PNN 치환량이 9mol%일때, 전기기계결합계수, 기계적품질계수, 유전상수, 압전 d₃₃상수는 각각 0.60, 1323, 1640, 387로써 적층형 압전 액츄에이터로의 응용 가능성을 확인하였다.

[참 고 문 헌]

- [1] 정광현, 이덕출, 이창배, 이상호, 류주현, 이형규, 강형원 "MnO₂ 첨가에 따른 저온소결 PCW-PMN-PZT세라믹스의 유전 및 압전특성" 전기전자재료학회논문지 18권, 2호, 2005.
- [2] 정광현, 이덕출, 류주현, "소결조제 변화에 따른 PCW-PMN-PZT세라믹스의 저온소결 및 압전특성" 전기전자재료학회논문지 17권, 12호, 2004.
- [3] H. Li, Z. Yanh, X. Zong, Y. Chang, "High electrical properties of W-additive Mn-modified PZT-PMS-PZN ceramics for high power piezoelectric transformer, J. of The Materials Science and Engineering, B 130, p.288, 2006.
- [4] X. Zonh, Z. Yang, H. Li, M. Yuan, "Effects of WO₃ addition on the structure and electrical properties of Pb₃O₄ modified PZT-PFW-PMN piezoelectric ceramics" J. of Materials Research Bulletin. p.1447, 2006
- [5] B. Li, G. Li, W. Zhang, A. Ding, "Influence of particle size on the sintering behavior and high-power piezoelectric properties of PMnN-PZT ceramics" J. of Materials Science and Engineering B 121, p.92, 2005.
- [6] C. Y. Chen, H. L. Lin, "Piezoelectric properties of Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ ceramics with sintering aid of 2CaO-Fe₂O₃ compound" Ceramics International 30, p.2075, 2004.