

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

Piezoelectric and Dielectric Characteristics of Low Temperature Sintering PMN-PNN-PZT Ceramics According to the amount of PbO

류주현^{1,a}, 이석태², 김도형¹, 이상호¹, 김국진¹
(Ju-Hyun Yoo^{1,a}, Seoktae Lee², Do-Hyung Kim¹, Sangho Lee¹, and Kook-Jin Kim¹)

Abstract

In this study, in order to develop multilayer ceramics vibrator for ultrasonic nozzle, PMN-PNN-PZT ceramics were fabricated using $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ as sintering aids and their piezoelectric and dielectric characteristics were investigated according to the amount of PbO. With increasing PbO contents, secondary phases were increased and phase structure was changed from tetragonal structure to rhombohedral structure and also electromechanical coupling factor was linearly decreased. At the composition ceramics with the sintering temperature of 870 °C and 1 mol% excess PbO, density, electromechanical coupling factor, dielectric constant, piezoelectric d constant and mechanical quality factor showed the optimum value of 7.879 g/cm³, 0.55, 1149, 328 pC/N, 1224, respectively for multilayer ceramics vibrator application for ultrasonic nozzle.

Key Words : Multilayer ultrasonic nozzle, Sintering aids, Electromechanical coupling factor, Mechanical quality factor

1. 서론

고상 소결한 PZT계 세라믹스는 PbO의 휘발로 인한 A-site 공공이 발생되고 이로 인한 재현성에 문제가 발생한다[1]. A-site의 공공은 도메인의 움직임을 쉽게하여 전기기계결합계수, 유전상수 등을 개선시키고 항전계, 기계적품질계수 등을 감소시키는 효과를 보인다[2]. 또한 PZT계 세라믹스는 우수한 압전 및 유전 특성을 가지고 있어 압전트랜스포머, 초음파진동자, 초음파 모터 및 액추에이터, 필터 및 레네이터등에 널리 응용되고 있다[3,4]. 그러나 압전초음파 진동자용 조성의 60~70 %정도가 PbO로 구성되어 있고 소성온도가 1200 °C 이상

이기 때문에 1000 °C부근에서 급격하게 휘발특성을 보이는 PbO로 인한 환경오염문제가 전세계적으로 대두되고 있으며 그 규제가 심화되고 있다. 따라서, 고성능의 압전특성을 나타내는 PZT계열의 압전초음파 진동자를 사용하기 위해서는 1000 °C이하의 낮은 온도에서 소결 가능한 세라믹스 조성은 환경오염문제를 해결할 수 있고, 저가격화가 가능하기 때문에 연구가 필요한 실정이다.

저온 소결법은 PbO의 휘발을 억제시키는 가장 효과적인 방법중 하나이다. PbO는 약 889 °C의 융점을 가져 파잉 첨가 시 액상으로 작용하여 소결 조제의 역할을 하기도 하지만 PZT계 세라믹스의 소성 시 약 800 °C 부근에서 부터 약간의 휘발이 발생한다고 알려져 있다. 따라서 900 °C부근의 온도에서 소성하여도 PbO의 휘발은 발생하게 된다[5].

본 연구에서는 저온소결 저손실 적층 초음파 진동자를 개발하기 위하여 저온소결에서 PbO량이 압전 및 유전특성에 미치는 영향을 조사하고자 한

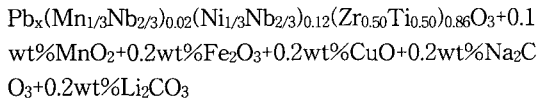
1. 세명대학교 전기공학과
(충북 제천시 신월동 산21-1)
2. 세명대학교 전자공학과
a. Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr
접수일자 : 2006. 10. 27
1차 심사 : 2006. 11. 9
심사완료 : 2006. 12. 13

다. 따라서 이전연구에서 우수한 압전 특성을 보인 PMN-PNN-PZT 세라믹스에 Li_2CO_3 - Na_2CO_3 를 소결조제로 첨가하고 PbO의 결핍 및 과잉에 따른 특성을 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1 시편제조 및 실험방법

본 실험은 다음의 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



(X = 0.99, 0.995, 1, 1.005, 1.01, 1.015)

99 %이상의 순도를 가지는 원료를 조성에 따라 칭량 하였고 아세톤을 분산매로 하여 3 ϕ zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 하였다. 혼합 분쇄된 시료는 850 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 하소하였다. 하소된 시료는 Li_2CO_3 - Na_2CO_3 를 소결조제로 첨가하여 24시간동안 재 혼합분쇄 하였다. 건조된 시료에 PVA(5 wt%수용액) 5 wt%를 첨가하고 100 mesh로 조립하여, 21 ϕ 의 몰더로 1 ton/cm^2 의 힘을 가해 성형하였다. 성형된 시편은 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간동안 결합제를 태워버린 뒤, 승 하강 온도구배를 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 하여 870~930 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 2시간 소결하였다. 소결된 시편을 1 mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 스크린 프린트법으로 도포한 뒤, 650 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 열처리하였고 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 실리콘 유속에서 30 kV/cm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극 하였다.

분극 된 시편을 24시간 경과 후 Impedance analyzer (Agilent 4294)를 이용하여, 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCR meter(ANDO AG 4304)를 사용하여 1 kHz의 주파수로 유전특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전 특성은 IRE에서 규정에 따라 공진 반공진법을 이용하여 계산 하였으며, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM (Scanning Electron Microscope)과 XRD (x-ray Diffraction)를 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 PbO 첨가량에 따른 밀도를 나타내었다. PbO의 첨가량이 증가함에 따라 밀도가 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는

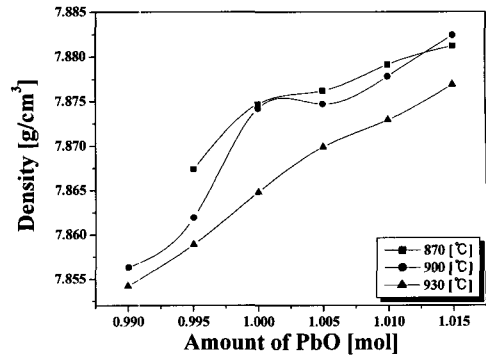


그림 1. PbO량에 따른 밀도.

Fig. 1. Density with the amount of PbO.

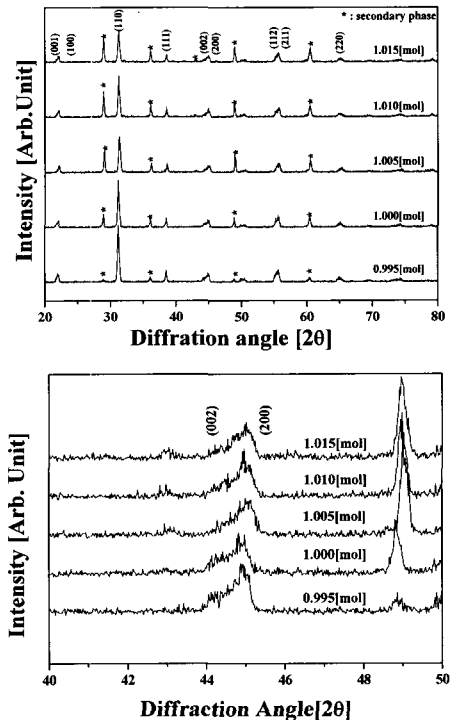
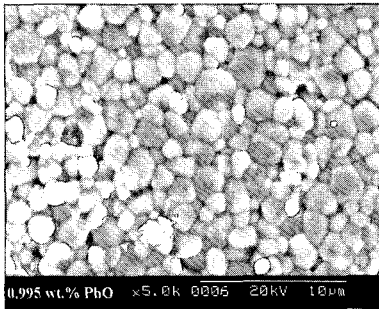


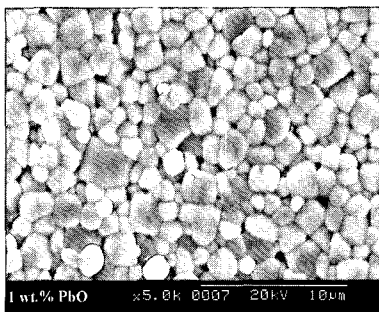
그림 2. PbO량에 따른 X 선 회절 패턴.

Fig. 2. XRD pattern with the amount of PbO.

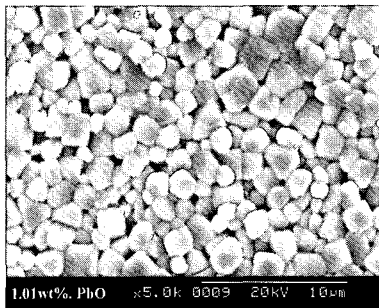
PbO가 액상으로 작용하여 시편의 소결성을 개선시키기 때문이다. 또한 930 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결된 시편의 밀도는 다른 소성온도에서 보다 PbO량에 관계없이 전체적으로 감소하였다. 이는 과소성으로 인한 결과로 사료된다.



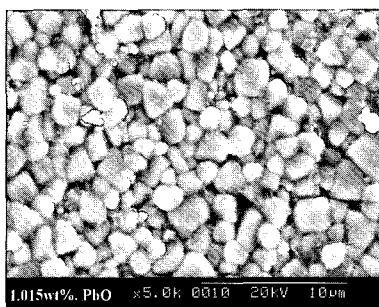
(a) PbO 0.995 mol



(b) PbO 1 mol



(c) PbO 1.01 mol



(d) PbO 1.015 mol

그림 3. PbO량에 따른 미세구조.
Fig. 3. Microstructure with the amount of PbO.

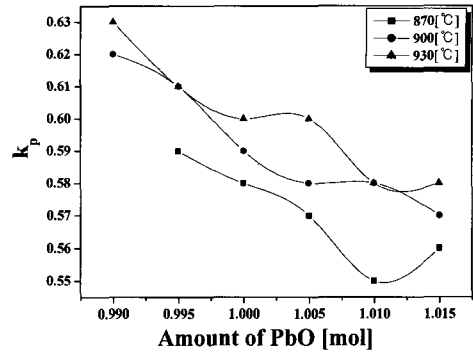


그림 4. PbO량에 따른 전기기계결합계수 k_p .
Fig. 4. Electromechanical coupling factor k_p with the amount of PbO.

그림 2에 870 °C의 소성온도에서 PbO양에 따른 X-ray 회절 패턴을 나타내었다. PbO의 첨가량이 증가할수록 이차상이 증가하는 것을 볼 수 있다.

이러한 결과는 PbO가 과잉으로 그레인 경계에 편석됨과 더불어 다른 소결조제와 반응하기 때문으로 사료된다. 또한, PbO의 첨가량이 증가함에 따라 정방정상의 결정구조에서 삼방정상의 결정구조로 전이 되는 특성을 보이고 있다. 이는 PbO의 첨가량이 증가함에 따라 A-site의 공공이 채워지면서 나타나는 상전이 효과로 사료된다.

그림 3은 870 °C의 소성온도에서 PbO 첨가량에 따른 세라믹스의 미세구조를 나타낸 것이다. PbO의 첨가량이 증가함에 따라 그레인 사이즈가 미세하게 증가하는 것을 확인하였다. 즉, PbO의 양이 각각 0.995, 1, 1.005, 1.010, 1.015 mol 일 때 평균 결정립의 크기는 1.622, 1.796, 1.859, 1.943, 2.007 μm 의 값을 보였다.

이러한 결과는 PbO의 액상이 증가하기 때문으로 PbO에 의한 액상소결의 결과로 사료된다.

그림 4에 PbO첨가량에 따른 시편의 전기기계결합계수 k_p 를 나타내었다. PbO의 첨가량이 증가할수록 k_p 가 감소하는 경향을 볼 수 있다. 일반적인 PZT계 세라믹스는 소성 시 발생되는 PbO의 휘발로 인한 A-site의 공공이 형성된다. 이러한 A-site 결핍은 원자의 이동 및 도메인의 움직임을 쉽게 하여 탄성계수 전기기계결합계수 및 유전상수, 벌크저항 등을 개선시키고, 항전계 및 기계적품질계수 등의 특성을 감소시키는 작용을 한다. 따라서 PbO의 첨가량이 증가함에 따라 Pb공공이 적어지고 k_p 는 감소하는 특성을 보이는 것으로 사료된다.

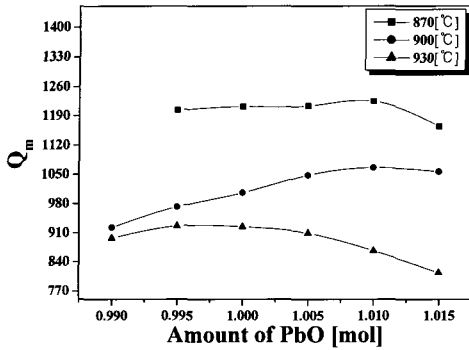


그림 5. PbO량에 따른 기계적 품질계수 Qm.
 Fig. 5. Mechanical quality factor Qm with the amount of PbO.

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical characteristics of specimens.

Sintering Temp.[°C]	PbO [mol]	Density [g/cm ³]	k _p	Q _m	Dielectric constant ε _r	d ₃₃ [pC/N]	Grain Size[μm]
870	0.995	7.8674	0.592	1203	1139	342	1.622
	1.000	7.8747	0.576	1211	1177	337	1.796
	1.005	7.8762	0.567	1213	1158	328	1.895
	1.010	7.8791	0.552	1224	1149	328	1.943
	1.015	7.8812	0.560	1165	1152	322	2.007
900	0.990	7.8563	0.617	922	1205	371	
	0.995	7.8619	0.607	972	1203	360	
	1.000	7.8742	0.589	1006	1182	350	
	1.005	7.8747	0.584	1047	1202	347	
	1.010	7.8778	0.583	1066	1204	347	
1.015	7.8824	0.573	1056	1199	344		
930	0.990	7.8542	0.631	897	1373	416	
	0.995	7.8589	0.614	926	1292	385	
	1.000	7.8648	0.601	924	1270	374	
	1.005	7.8699	0.596	909	1265	364	
	1.010	7.8729	0.584	866	1265	360	
1.015	7.8769	0.578	814	1242	357		

그림 5에 PbO 첨가량에 따른 기계적품질계수 Qm을 나타내었다. 930°C에서 소결한 시편의 경우 과소성으로 인해 PbO의 양이 0.995일 때 최대값을 보이고 이후에 감소하는 경향을 보였다. 900°C 소결온도에서는 PbO의 양이 증가함에 따라 Qm이 증가하는 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 Pb 공공의 감소로 인한 결과로 사료된다. 870°C에서 소결된 시편은 PbO의 양이 증가함에 따라 1 mol% excess에서 1224의 최대값을 보이고 그 후에 감소하는 경향을 보였다.

표 1에 시편의 물성을 정리하여 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 PMN-PNN-PZT 세라믹스에 Li₂CO₃-Na₂CO₃를 소결조제로 첨가하고 PbO의 결핍 및 과잉에 따른 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PbO의 첨가량이 증가할수록 이차상은 증가하였으며 정방정상에서 삼방정상으로 상전이하였고 그레인 사이즈는 증가하였다.
2. PbO의 첨가량이 증가함에 따라 밀도는 선형적으로 증가하였다.
3. PbO의 첨가량이 증가할수록 전기기계결합계수는 감소하는 경향을 나타내었다.
4. 870°C에서 소결하고, PbO양이 excess 1 mol% 과잉 첨가된 시편에서 밀도, 전기기계결합계수, 유전상수, 압전d상수, 기계적품질계수는 각각 7.879 g/cm³, 0.55, 1149, 328 pC/N, 1224로 초음파노즐용 저온소결 저손실 액추에이터 조성으로서 응용가능한 특성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단에서 시행하는 특정기초 연구사업(과제번호 : R01-2006-000-10120-0) 연구비로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] Y. Xu, "Ferroelectric materials and their application", North-Holland, p. 135, 1991.
- [2] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, p. 156, 1971.
- [3] 류주현, 이상호, 백동수, "Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 치환에 따른 저온소결 Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 세라믹스의 압전 및 유전 특성", 전기전자재료학논문지, 19권, 1호 p. 35, 2006.
- [4] 이수호, 박정학, 사공진, "압전진동자 재료와 응용기술:초음파 발진용 압전진동자와 응용기술", 전기전자재료학회지, 14권, 4호, p. 1, 2001.
- [5] 岡崎 清, "세라믹 유전체공학" 대광출판사, 2002.