

Post-annealing 방법으로 제작된 저온소결 Pb(Zn_{1/2}W_{1/2})O₃-Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O₃ 세라믹의 압전 및 유전특성

Piezoelectric and Dielectric Properties of Low Temperature Sintering Pb(Zn_{1/2}W_{1/2})O₃-Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O₃ Ceramics Manufactured by Post-annealing Method

류주현^{1,a}, 이갑수¹
(Ju-hyun Yoo^{1,a} and Kab-Soo Lee¹)

Abstract

In this study, in order to improve the electrical properties of low temperature sintering piezoelectric ceramics, $[0.05\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{W}_{1/2})-0.07\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-0.88\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})]\text{O}_3$ (abbreviated as PZW-PMN-PZT) ceramic systems were fabricated using Bi₂O₃, CuO and Li₂CO₃ as sintering aids and then their piezoelectric and dielectric properties were investigated according to the amount of Li₂CO₃ and post-annealing process. Post-annealing process enhanced all physical properties except for mechanical quality factor (Q_m). 0.2 wt% Li₂CO₃ added and post-annealed specimen showed the excellent values suitable for low loss piezoelectric actuator application as follow: the density = 7.86 g/cm³, electromechanical coupling factor (k_p) = 0.575, piezoelectric constant d₃₃ = 370 pC/N, dielectric constant (ε_r) = 1546, and mechanical quality factor (Q_m) = 1161, respectively.

Key Words : Piezoelectric actuator, Post-annealing, Electromechanical coupling factor, Mechanical quality factor

1. 서론

초음파모터는 압전 세라믹스의 초음파 진동을 이용하여 회전자와 고정자의 마찰력을 매개로 하여 기계적인 출력을 얻는다. 압전소자를 이용한 초음파모터는 기존의 전자석모터에 비해 저속에서 고토코를 내고, 단위 중량당 기계적 출력이 크며, 높은 자기장과 전기장에도 영향을 받지 않고[1,2], 또한 소형 경량이며 구조가 간단하고 정밀 위치 제어가 가능한 장점이 있다. 이러한 초음파모터에서 가장 중요한 소자인 압전 세라믹스의 진동변위

를 크게 야기 시키기 위하여 전기기계 결합계수(k_p)와 압전상수(d₃₃)가 커야한다[3,4]. 또한, 압전세라믹스의 구동전압은 낮추고, 고효율 소자에 적용하기 위해 적층형 구조의 디바이스가 필수적이다. 적층형 구조의 디바이스 제작 시 그 구조적 특성상 내부전극과 함께 세라믹스를 소결시키므로 세라믹의 소결온도에 견디는 내부전극을 사용해야 한다. 소결온도가 높으면 순수한 Ag(용점 960 °C) 전극을 사용할 수 없고, 값이 매우 비싼 고용점의 Pt, Pd가 함유된 Ag-Pd, Ag-Pt 등의 전극을 사용해야 하므로 대량 생산 시 경제적인 손실이 문제 시되고 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 900 °C 이하의 온도에서 소결 가능한 저온 동시소성세라믹(LTCC : Low Temperature Co-fired Ceramic) 개발이 필요한 실정이다[5-8].

본 연구에서는 저손실 적층 압전액츄에이터 제작에 이용할 저온소결 압전세라믹스를 개발하기위

1. 세명대학교 전기공학과
(충북 제천시 신월동 579)

a. Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr

접수일자 : 2007. 11. 15

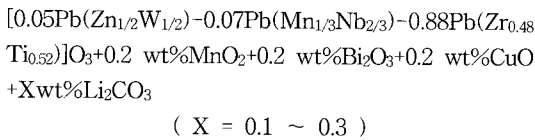
1차 심사 : 2008. 2. 22

심사완료 : 2008. 2. 25

하여 post-annealing 방법으로 시편은 제작하여 압전 및 유전 특성을 조사하였다.

2. 실험

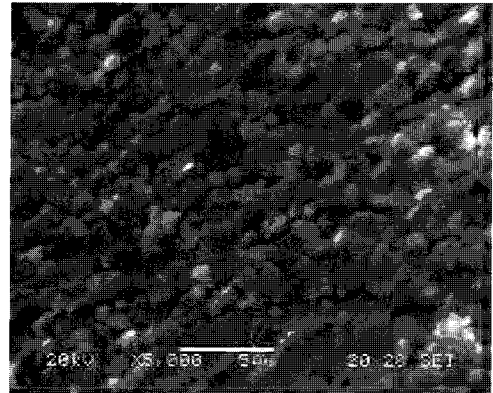
본 실험에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조 하였으며, 실험에 사용 된 조성식은 다음과 같다.



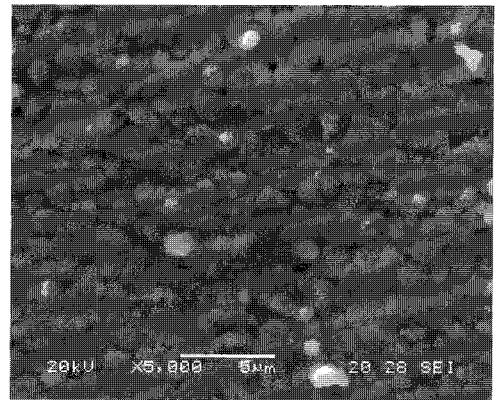
PbO와 소결첨가제를 제외한 나머지를 조성에 따른 시료의 정확한 몰비를 10^{-4} 까지 평량하였고, 아세톤을 분산매로 불밀을 사용하여 24시간동안 1차 혼합 분쇄하였으며, 80 °C의 항온조에서 12시간 이상 건조 후 1100 °C에서 4시간동안 1차 하소하였다. 하소한 파우더에 PbO를 넣고 2차 혼합 분쇄를 하였고, 건조 후 750 °C에서 2시간동안 2차 하소를 하였다. 하소한 파우더에 각각의 소결첨가제를 넣고 재 혼합분쇄 후 PVA(5 wt% 수용액)를 5 wt%첨가하여 21 mmφ 몰더로 1 ton/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편을 600 °C에서 3시간동안 결합제를 휘발시킨 뒤, 900 °C의 온도에서 2시간 소결한 후, 900 °C에서 90분간 post-annealing 하였으며, 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1 mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 도포한 뒤, 열처리 후 120 °C의 절연유 속에서 3 kV/mm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후에 제 특성을 측정하였다. 유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter(ANDO AG-4304)를 사용하였고, 또한 IRE규정에 따라 Impedance Analyzer(Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계결합계수(kp)와 기계적품질계수(Qm)를 산출하였고, d₃₃-meter (APC)를 사용하여 압전상수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

사진 1은 900 °C 소결에서 0.2 wt% Li₂CO₃ 첨가된 시편의 post-annealing 전 후의 미세구조를 주사전자현미경(SEM)으로 나타낸 것이다. 그림에



(a) before



(b) after

사진 1. 0.2 wt% Li₂CO₃ 첨가된 시편의 post-annealing에 따른 미세구조.

Photo 1. Microstructure according to post-annealing process at the 0.2 wt% Li₂CO₃ added specimen.

서 보여진 것처럼 post-annealing 전과 후에 Grain size가 2.28 μm에서 2.514 μm까지 입성장을 이루었고, 기공이 감소하는 특성을 나타내었다. Grain size는 선형 간섭법을 이용하여 측정하였다.

그림 1은 900 °C 소결에서 0.2 wt% Li₂CO₃ 첨가된 시편의 post-annealing에 따라 제작된 시편의 소결상태와 결정구조를 알아보기 위하여 X-ray 회절패턴을 나타낸 것이다. post-annealing 전·후의 모든 시편에서 이차상이 존재하지 않았으며, 페로브스카이트 단일상을 나타내었고, 특성피크의 변화는 일어나지 않았다.

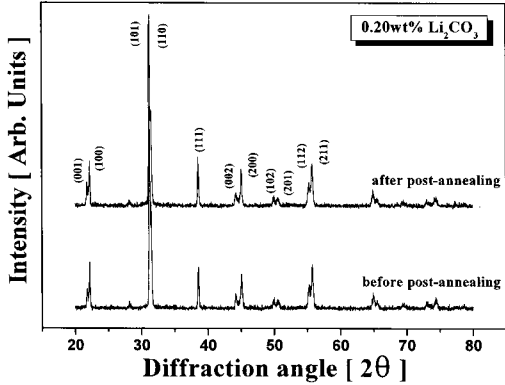


그림 1. 0.2 wt% Li_2CO_3 첨가된 시편의 post-annealing에 따른 X-ray 회절패턴.

Fig. 1. X-Ray diffraction pattern according to post-annealing process at the 0.2 wt% Li_2CO_3 added specimen.

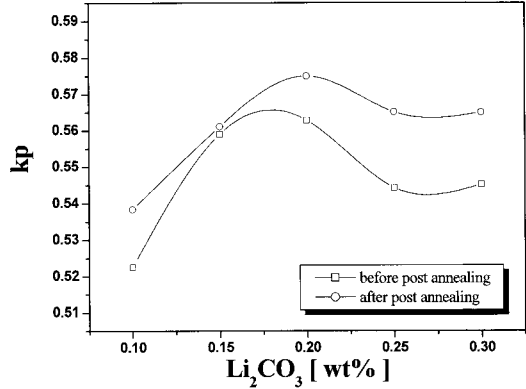


그림 3. Li_2CO_3 첨가량과 post-annealing에 따른 전기기계 결합계수.

Fig. 3. Electromechanical coupling factor according to the amount of Li_2CO_3 addition and post-annealing process.

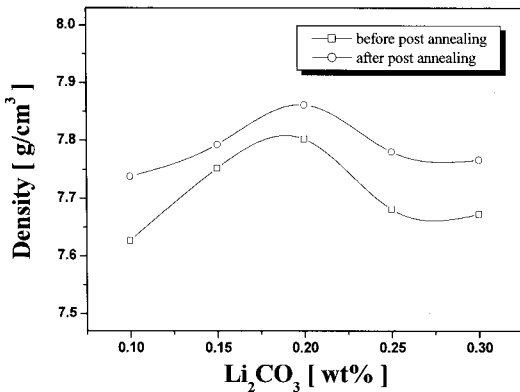


그림 2. Li_2CO_3 첨가량과 post-annealing에 따른 밀도.

Fig. 2. Density according to the amount of Li_2CO_3 addition and post-annealing process.

그림 2는 Li_2CO_3 첨가량 변화와 post-annealing에 따라 제작된 시편의 밀도변화를 나타낸 것이다. 900 °C 소결온도에서는 0.2 wt% Li_2CO_3 첨가 시 까지 시편의 밀도가 증가하다 0.2 wt% 이상 첨가 시 밀도가 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 Li_2CO_3 의 과잉첨가로 인한 미 반응물이 그레인 경계에 과잉 편석되어 소결성을 떨어뜨렸기 때문으로 사료된다. 또한, 모든 시편의 post-annealing 후의 특성에 대해서는 post-annealing 후의 시편이

하기 전의 시편에 비해 전체적으로 밀도가 증가하는 특성을 나타내었고, 0.2 wt% Li_2CO_3 가 첨가되었을 때, post-annealing을 하기 전 시편과 한 후의 시편은 각각, 7.80, 7.86 g/cm³의 최대 밀도를 나타내었다. 이러한 결과는 post-annealing을 통해 입계에 존재하는 액상이 휘발하여 소결성이 향상된 것으로 사료된다.

그림 3은 Li_2CO_3 첨가량 변화와 post-annealing에 따른 전기기계 결합계수(kp)의 변화를 나타낸 것이다. kp는 밀도와 같은 경향을 나타내었고, 0.2 wt% Li_2CO_3 가 첨가되었을 때, post-annealing을 한 후의 시편에서 0.575의 최대 전기기계결합계수(kp)를 나타내었다 이러한 결과는 post-annealing을 통해 소결성의 향상에 의한 밀도의 증가와 다소의 액상이 그레인 경계에서 역시 증발한 결과 그레인 성장이 용이해져 도메인 스위칭 및 분극이 용이해졌기 때문에 kp가 증가된 것으로 생각된다.

그림 4는 Li_2CO_3 첨가량 변화와 post-annealing에 따른 시편의 압전상수(d_{33})를 나타낸 것이다. 모든 시편의 d_{33} 는 kp와 유사한 경향을 나타냈었고, 0.2 wt% Li_2CO_3 가 첨가되었을 때, post-annealing 전·후의 시편에서 각각 360, 370 pC/N의 최대값을 나타내었다. 이러한 결과는 Li_2CO_3 가 첨가되면서 소결밀도가 증가함에 따라 d_{33} 가 증가한 것으로 사료되며, post-annealing 후의 시편에서 결과 값이 더 증가한 것은 post-annealing을 통해 소결성이 향상되고, 역시 kp증가와 같은 원인으로서, 액상이 그레인 경계에서 증발한 결과 그레인 성장이

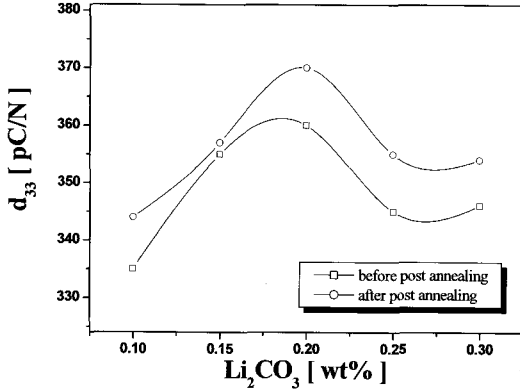


그림 4. Li_2CO_3 첨가량과 post-annealing에 따른 압전상수(d_{33}).

Fig. 4. Dielectric constant according to the amount of Li_2CO_3 addition and post-annealing process.

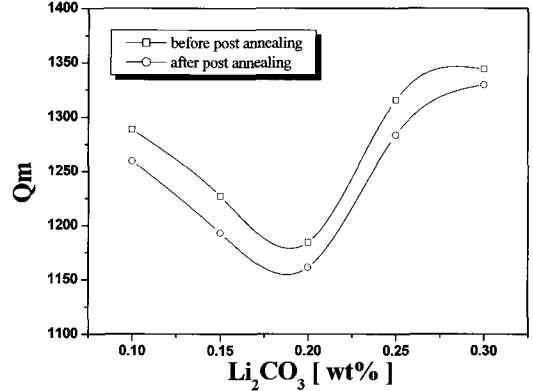


그림 6. Li_2CO_3 첨가량과 post-annealing에 따른 기계적 품질계수.

Fig. 6. Mechanical quality factor according to the amount of Li_2CO_3 addition and post-annealing process.

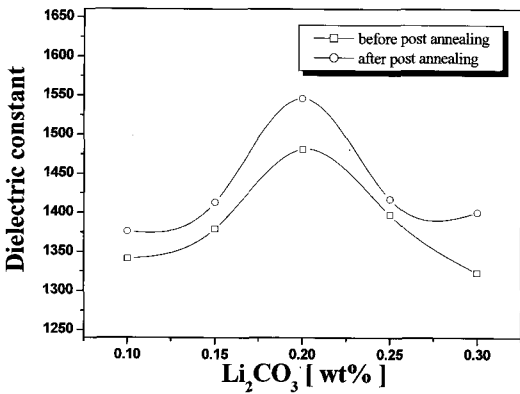


그림 5. Li_2CO_3 첨가량과 post-annealing에 따른 유전상수.

Fig. 5. Dielectric constant according to the amount of Li_2CO_3 addition and post-annealing process.

용이해져 도메인 스위칭 및 분극이 용이해졌기 때문인 것으로 사료된다. 그림 5는 Li_2CO_3 첨가량 변화와 post-annealing에 따른 유전상수(ϵ_r)를 나타낸 것이다. 유전상수는 밀도특성과 같은 경향을 나타내었다. 0.2 wt% Li_2CO_3 가 첨가되었을 때, post-annealing을 한 시편에서 1546의 최대 유전상수를 나타내었다. 유전상수가 증가하는 것은 소결밀도가 증가되면서 기공율이 감소되었기 때문으로 사료된다.

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical properties of specimens.

| Sintering temp. [°C] | post annealing | Li_2CO_3 | Density [g/cm ³] | Dielectric constant | kp | Qm | d_{33} [pC/N] |
|----------------------|----------------|--------------------------|------------------------------|---------------------|-------|------|-----------------|
| 900 | before | 0.1 | 7.62 | 1341 | 0.522 | 1288 | 335 |
| | | 0.15 | 7.75 | 1379 | 0.559 | 1226 | 355 |
| | | 0.2 | 7.80 | 1481 | 0.563 | 1184 | 360 |
| | | 0.25 | 7.68 | 1397 | 0.544 | 1315 | 345 |
| | | 0.3 | 7.67 | 1323 | 0.545 | 1343 | 345 |
| | after | 0.1 | 7.73 | 1376 | 0.538 | 1259 | 344 |
| | | 0.15 | 7.79 | 1413 | 0.561 | 1193 | 357 |
| | | 0.2 | 7.86 | 1546 | 0.575 | 1161 | 370 |
| | | 0.25 | 7.78 | 1417 | 0.565 | 1283 | 355 |
| | | 0.3 | 7.76 | 1400 | 0.565 | 1329 | 354 |

그림 6은 Li_2CO_3 첨가량 변화와 post-annealing에 따른 기계적 품질계수(Q_m)를 나타낸 것이다.

Q_m 은 Post-annealing을 하기전의 시편에서 높게 나타났다. Post-annealing 전에 Li_2CO_3 가 0.3 wt% 첨가된 시편에서 1343으로 최댓값을 나타내었고, Post-annealing 후에 시편에서 1329로 최댓값을 나타내었다. Q_m 은 다른 압전 특성들과 정반대의 경향을 나타내었다. Q_m 이 Li_2CO_3 가 0.2 wt% 첨가된 시편에서 최솟값을 갖는 원인은 시편의 입경이 증가하면 분역벽의 이동을 용이하게함으로 마찰손실을 증가시킨다. 따라서 손실의 역수로 정의 되는 Q_m 은 감소한다.

표 1은 Li_2CO_3 첨가량과 post-annealing에 따른 시편의 물성을 나타낸 것이다. 일반적으로 post-annealing process는 그레인 경계에 존재하는 미 반

응 물질을 제거하거나 재 반응시키는데 효과적인 방법으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서와 같이 첨가물, 소결조제 등이 많이 첨가되는 조성에서는 가장 효과적인 특성 개선 방법이라 할 수 있다. 본 논문의 전체적인 결과에서 확인 가능한 것처럼 post-annealing process는 미 반응 물질의 제거에 효과적임을 확인 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 저손실 적층 압전액츄에이터에 이용할 저온소결 압전세라믹스를 개발하기 위하여 post-annealing 방법으로 시편은 제작하여 압전 및 유전 특성을 측정된 결과 다음과 같은 결론은 얻었다.

1. Li_2CO_3 의 첨가와 post-annealing에 따른 모든 시편에서 이차상이 존재하지 않았으며, 페로브스카이트 단일상을 나타내었고, 각 피크의 변화는 일어나지 않았다.
2. Post-annealing을 통해 소결성이 향상되고, 액상이 그레인 경계에서 증발한 결과 그레인 성장이 용이해져 도메인 스위칭 및 분극이 용이해져 압전 및 유전 특성이 증가하는 경향을 나타내었다.
3. Li_2CO_3 가 0.2 wt% 첨가되고 post-annealing한 시편에서 밀도, 전기기계결합계수(kp), 압전상수(d_{33}), 기계적품질계수(Q_m)가 각각 7.86 g/cm³, 0.575, 370 pC/N, 1161의 값을 나타내었다.

따라서 저손실 압전액츄에이터용 재료로 사용하기 위해서는 높은 압전상수(d_{33}), 전기기계결합계수(kp)와 기계적품질계수(Q_m)가 높아 curie온도의 향상과 기계적 손실이 적은 재료가 필요하기 때문에 이 조성에서는 Li_2CO_3 가 0.2 wt% 첨가된 post-annealing된 시편이 최적이라 사료된다.

참고 문헌

- [1] T. Sashida and T. Kenjo, "An Introduction to Ultrasonic Motors", Oxford, Clarendon Press, 1993.
- [2] S. Ueha, Y. Tomikawa, M. Kurosawa, and N. Nakamura, "Ultrasonic Motors ; Theory and Applications", Oxford, Clarendon Press, 1993.
- [3] 박창엽, "압전세라믹스", 김영사, p. 101, 1987.
- [4] 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 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 19권, 1호, p. 35, 2006.
- [5] Y. Sato, L. Li, and Z. Gui, "Modified cofiring behaviors between PMN-PNN-PZT piezoelectric ceramics and PZT-doped 70Ag-30Pd alloy metallization", Mat. Sci. Eng., Vol. A326, p. 202, 2007.
- [6] 정광현, 이덕출, 류주현, "소결조제 변화에 따른 PCW-PMN-PZT 세라믹스의 저온소결 및 압전특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 12호, p. 1320, 2004.
- [7] 류주현, 이현석, 정광현, "Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃ 치환에 따른 저온소결 Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃-Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 세라믹스의 압전 및 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 19권, 5호, p. 417, 2006.
- [8] J. H. Yoo, K. H. Yoon, Y. W. Lee, S. S. Suh, J. S. Kim, and C. S. Yoo, "Electrical characteristics of the contour-mode piezoelectric transformer with ring/dot electrode area ratio", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 39A, No. 5A, p. 2680, 2000.