

논문 21-3-8

압전 액츄에이터에 활용할 저온소결 압전 세라믹스에 관한 연구

A Study on the Properties of the Low Temperature Sintered Piezoelectrics for Actuator Application

류성림<sup>1,a</sup>, 이상호<sup>2</sup>, 류주현<sup>2</sup>  
(Sunglim Ryu<sup>1,a</sup>, Sangho Lee<sup>2</sup>, and Ju-hyun Yoo<sup>2</sup>)

Abstract

In this study, in order to develop the composition ceramics for multilayer piezoelectric actuator, PMN-PNN-PZT ceramics were fabricated using Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ZnO as sintering aids and their piezoelectric and dielectric properties were investigated according to the Bi substitution. Bi substitution induced grain growth and increase of sinterability. And also, Bi substitution suppress secondary phase due to the liquid phase sintering effect. Bi substitution enhanced electromechanical coupling factor (k<sub>p</sub>) and dielectric constant (ε<sub>r</sub>). However, mechanical quality factor(Q<sub>m</sub>) was deteriorated. At the sintering temperature of 870 °C and Bi substitution of 1 mol%, density, electromechanical coupling factor (k<sub>p</sub>), mechanical quality factor (Q<sub>m</sub>), Dielectric constant (ε<sub>r</sub>) and piezoelectric constant (d<sub>33</sub>) of specimen showed the optimum values of 7.878 g/cm<sup>3</sup>, 0.608, 835, 1603 and 397 pC/N, respectively for multilayer piezoelectric actuator application.

Key Words : Electromechanical coupling factor (k<sub>p</sub>), Mechanical quality factor (Q<sub>m</sub>), Liquid phase sintering effect

1. 서론

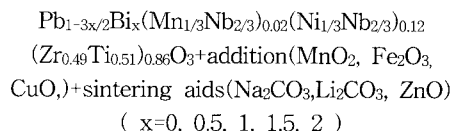
압전 액츄에이터는 기존의 액츄에이터에 비하여 변위가 작고, 빠른 응답속도 및 μm단위까지 미세제어가 가능한 장점이 있다. 또한, 전자 구동 액츄에이터에 비하여 소비전력, 발열량, 소음이 적고 소형의 장점이 있어 수요가 늘어나고 있는 추세이다 [1]. 압전 액츄에이터의 응용범위가 넓어짐에 따라 변위량이나 응력 등을 개선하기 위하여 전기기계 결합계수(k<sub>p</sub>) 및 압전 d상수가 큰 재료가 요구되고 있으며, 고전압에서 장시간 구동시 마찰에 의한 열손실을 감소시키기 위하여 높은 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)를 가지는 저 손실 압전 액츄에이터 재료가 필요한 실정이다. 적층형 압전세라믹스는 제작 시

그 구조적 특성상 내부전극이 필요하게 되며, 높은 소결온도에서도 용해되지 않는 Pd나 Pt가 함유된 값비싼 전극을 사용하여야 한다. 비교적 값싼 Ag 전극의 사용하기 위해서는 저온소결 기술개발이 필요한 실정이다[2].

따라서 본 연구에서는 저손실 적층형 초음파 진동자를 개발하기 위하여 우수한 압전특성을 보이는 PMN-PNN-PZT 세라믹스에 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ZnO를 소결조제로 첨가하여 저온소결 하였으며, 압전 및 유전특성을 개선하기 위하여 Bi를 A-site에 치환하여 그 결과를 관찰하였다.

2. 실험

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



1. 충주대학교 신소재공학과  
(충북 충주시 대학로 72)

2. 세명대학교 전기공학과

a. Corresponding Author : slyoo@cjnu.ac.kr

접수일자 : 2008. 1. 4

1차 심사 : 2008. 1. 24

심사완료 : 2008. 2. 19

조성에 따른 시료는  $10^{-4}$  g까지 평량하여 아세톤을 분산매로 3 mm 지르코니아볼을 사용하여 24 시간동안 혼합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미늄 도가니에 넣고 800 °C에서 2시간 하소하였다. 하소된 파우더에  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ 를 소결조제로 첨가하여 24 재 혼합, 분쇄 후 건조하여, PVA(5 % 수용액) 5 %를 첨가하고 21  $\phi$  몰더로 1  $\text{ton}/\text{cm}^2$ 으로 성형하였다. 이 성형된 시편을 600 °C에서 3시간동안 결합제를 태워버린 뒤, 승하강온도 3 °C/min로 하여 870 °C의 온도에서 2시간 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1 mm의 두께로 연마한 시편에 Ag전극을 도포한 뒤, 650 °C에서 10분간 열처리하고 120 °C의 절연유 속에서 30 kV/cm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후에 제 특성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 Bi치환에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. Bi 치환량이 증가함에 따라 시편의 입경은 성장하는 경향을 나타내었다. 이러한 입경의 성장은 Bi의 치환이 액상을 형성하기 때문으로 사료된다. 즉, 치환된 Bi는  $\text{PbO}$  또는  $\text{Li}_2\text{O}$ 와 반응하여 각각 825 °C, 690 °C부근의 온도에서 액상을 형성하여 소결성을 높이기 때문으로 사료된다[3,4].

그림 2는 Bi 치환에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다. 밀도는 Bi 치환량에 따라 큰 변화는 보이지 않았다. 이 1 mol%에서 최대값을 보이고 이후에 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 Bi 치환에 따른 액상소결의 결과이며 본조성에서는 1 mol%의 Bi 치환이 최적의 소결조건으로 사료된다.

그림 3은 Bi 치환에 따른 시편의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 모든 시편은 (002), (200) 특성 peak이 갈라져 나타난 정방정상의 구조를 나타내었다. 또한 Bi 치환량이 증가함에 따라 시편의 이차상도 점차 사라지는 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 Bi치환에 따른 액상소결의 효과로 사료된다. 또한 Bi 첨가량이 증가할수록 정방정성이 1.019에서 1.013으로 작아지는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Bi가 결정격자 안에 치환 되어 발생하는 격자의 뒤틀림에 의한 결과이다.

그림 4는 Bi 치환에 따른 시편의 전기기계결합계수를 나타낸 것이다. 전기기계결합계수는 Bi 치환량이 1 mol%일 때 0.608로 최대값을 보이고 이후에 감소하였다. 이러한 결과는 Bi 치환에 따른

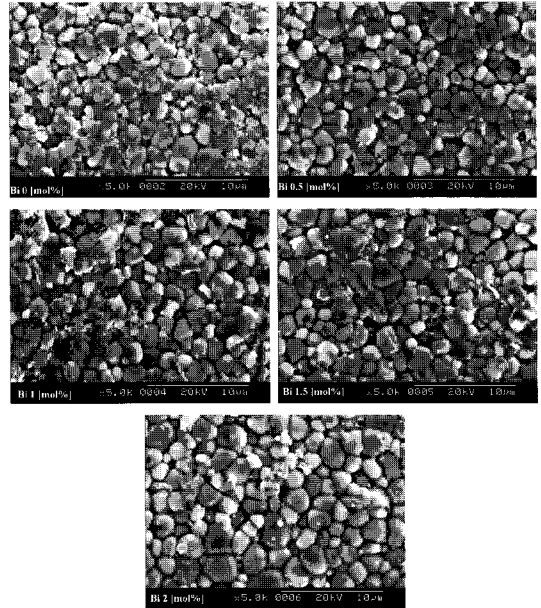


그림 1. Bi치환에 따른 시편의 미세구조.

Fig. 1. Microstructure of specimens according to the Bi substitution.

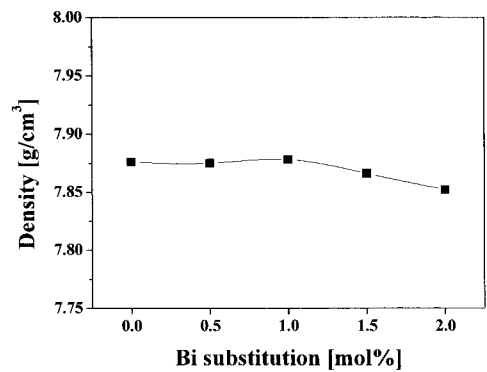


그림 2. Bi 치환에 따른 시편의 밀도.

Fig. 2. Density of specimens according to the Bi substitution.

이차상의 감소와 함께  $\text{Bi}^{3+}$ 이온이  $\text{Pb}^{2+}$ 이온의 자리인 A-site에 치환되어 소프트너로 작용하기 때문에 사료된다[5,6]. 또한 Bi 치환량이 1.5 mol% 이상에서의 전기기계결합계수의 감소는 밀도의 감소에 따른 결과로 사료된다.

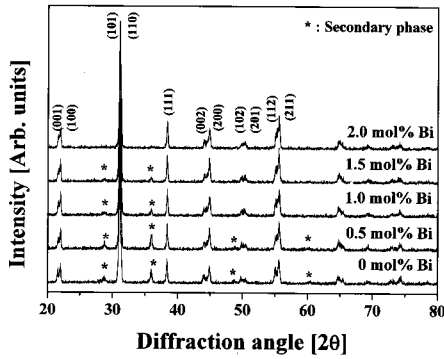


그림 3. Bi 치환에 따른 시편의 XRD 패턴.  
Fig. 3. XRD pattern of specimens according to the Bi substitution.

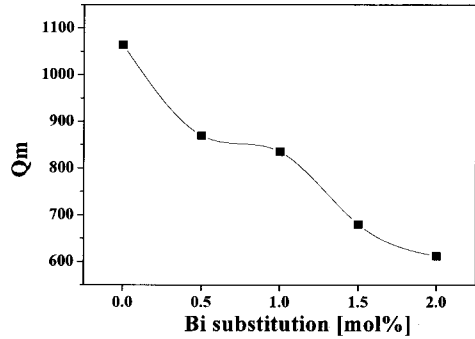


그림 5. Bi 치환에 따른 시편의 기계적품질계수.  
Fig. 5. Mechanical quality factor of specimens according to the Bi substitution.

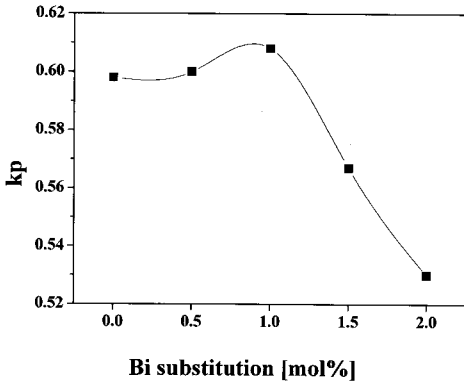


그림 4. Bi 치환에 따른 시편의 전기기계결합계수.  
Fig. 4. Electromechanical coupling factor of specimens according to the Bi substitution.

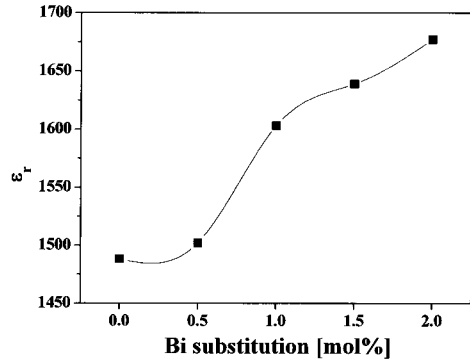


그림 6. Bi 치환에 따른 시편의 유전상수.  
Fig. 6. Dielectric constant of specimens according to the Bi substitution.

그림 5는 Bi 치환에 따른 시편의 기계적품질계수를 나타낸 것이다. 시편의 기계적 품질계수는 Bi 치환량이 증가함에 따라 계속 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 Bi 치환에 따른 소프트너 효과에 기인한 결과로 사료된다.

그림 6은 Bi 치환에 따른 시편의 유전상수를 나타낸 것이다. 유전상수는 Bi 치환에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 Bi 치환에 따른 소프트너 효과와 임정의 증가에 의한 결과로 사료된다.

그림 7은 Bi 치환에 따른 시편의 압전상수를 나타낸 것이다. 압전상수는 전기기계결합계수와 비슷한 경향을 나타내었다.

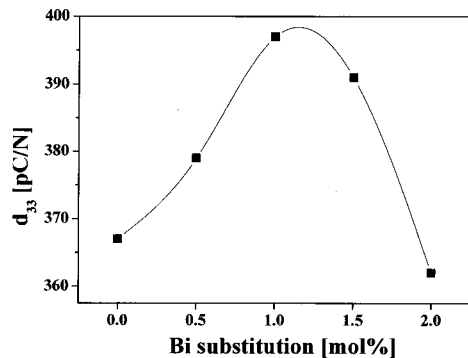


그림 7. Bi 치환에 따른 시편의 압전상수.  
Fig. 7. Piezoelectric constant of specimens according to the Bi substitution.

표 1에 시편의 물성을 정리하였다.

계결합계수=0.608, 기계적품질계수=835, 압전상수  $d_{33}$ =397pC/N으로 최적의 결과를 얻었다.

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical properties of specimens.

Sintering Temp. [°C]	Bi [mol%]	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	$\epsilon_r$	$k_p$	$Q_m$	$d_{33}$ [pC/N]
870	0	7.876	1488	0.598	1064	367
	0.5	7.875	1502	0.600	870	379
	1	7.878	1603	0.608	835	397
	1.5	7.866	1639	0.567	680	391
	2	7.852	1677	0.530	612	362

#### 4. 결 론

본 연구에서는 저손실 적층형 초음파 진동자를 개발하기 위하여 우수한 압전특성을 보이는 PMN-PNN-PZT 세라믹스에  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ZnO를 소결조제로 첨가하여 저온소결 하였으며, 압전 및 유전특성을 개선하기 위하여 Bi를 A-site에 치환하여 그 결과를 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 모든 시편은 870 °C의 소성온도에서 7.8 g/cm<sup>3</sup> 이상의 밀도를 나타내며 완전 소성 되었다.
2. Bi의 치환은 시편의 결정격자내에 침투하여 소프트너로 작용하였다.
3. Bi의 치환은 입경을 성장시켰으며 정방정성을 약화시켰다.
4. Bi치환량이 1 mol%이고 소성온도가 870 °C일 때 밀도=7.878 g/cm<sup>3</sup>, 유전상수=1603, 전기기

#### 감사의 글

이 논문은 2007학년도 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국대학교육협의회 대학교수 국내교류 연구비 지원에 의한 것입니다. 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] 정광현, 이덕출, 이창배, 이상호, 류주현, 이형규, 강형원, "MnO<sub>2</sub> 첨가에 따른 저온소결 PCW-PMN-PZT 세라믹스의 유전 및 압전특성", 전기전자재료학회논문지, 18권, 2호, p. 136, 2005.
- [2] 류주현, 이상호, 백동수, "Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 치환에 따른 저온소결 Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 세라믹스의 압전 및 유전 특성", 전기전자재료학회논문지, 19권, 1호, p. 35, 2006.
- [3] M. K. Raser, "Phase diagrams for ceramists", America ceramic society, Vol. 1, p. 126, 1964.
- [4] M. K. Raser, "Phase diagrams for ceramists", America ceramic society, Vol. 1, p. 322, 1964.
- [5] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, "Piezoelectric ceramics", Academic Press, p. 154, 1791.
- [6] Y. Xu, "Ferroelectric materials and their application", North-Holland, p. 135, 1991.