

PMN-PZT세라믹스의 저온소결 및 압전 특성

Low-Temperature Sintering and Piezoelectric Properties

of PMN-PZT Ceramics

이동균*, 신호순**, 윤석진**, 김현재**, 한득영*
(Dong-Kuun Lee*, Hyo-Soon Shin**, Seok-Jin Yoon**, Hyun-Jai Kim**, Deuk-Young Han*)

Abstract

With the variation of the sintering temperature and the amounts of B₂O₃, Bi₂O₃ and V₂O₅, the densification and the piezoelectric properties of the MnO₂-doped PMN-PZT were investigated. The additives decreased the sintering temperature of ceramics. In the case of 0.5wt% B₂O₃, the sintering density, the mechanical quality factor, the electromechanical coupling factor and the piezoelectric constant were 7.51 (g/cm³), 1397, 51.1% and 305 (X10⁻¹²C/N) respectively at 1050°C. And the addition of 1wt% Bi₂O₃, they were 7.59 (g/cm³), 833, 49.8% and 308 (X10⁻¹²C/N) respectively at 1000°C.

1. 서 론

최근 전자산업이 급속히 발전되면서 전자부품의 고성능화와 초소형화를 위한 적층화와 박막화가 이뤄지고 있다. 우수한 전기적 특성으로 인해 다양한 전자부품에 응용되는 PZT계 세라믹스의 적층화는 내부전극을 동시에 열처리해야하는 공정상의 문제와 세라믹스의 소결온도에서 전극으로 Ag-Pd 합금을 사용하였을 때 단가가 매우 높다는 문제점을 가지고 있기 때문에 저온소결에 대한 필요성이 증가되고 있다.¹⁻²⁾

저온소결을 위한 방법으로 미세한 원료분체를 이용하는 방법³⁾, 핫프레스에 의한 방법⁴⁾, 및 소결첨가제에 의한 방법 등이 보고되었다. 이중 첨가제 및 조성의 제어를 통한 PZT계 세라믹스의 저온소결은 압전 세라믹스의 입계에 액상을 생성시킴으로써 보다 낮은 온도에서도 물질의 확산을 용이하게 하여 낮은 온도에서도 소결이 가능하게 하는 것이다. 이 방법은 크게 산화물(Bi₂O₃, Nb₂O₅, MnO₂, V₂O₅), 불화물(PbF₂, NaF₂), 탄화물(LiCO₃+NaCO₃+B₂O₃+Bi₂O₃, LiCO₃+NaCO₃+Bi₂O₃)형태의 첨가제를 PZT계 페로브스카이트 화합물에 첨가하는 방법과 다른 페로브스카이트 화합물을 이용하여 고용상의 복합페

로브스카이트 화합물을 만드는 방법으로 나눌 수 있다. 그러나 실제 이들 첨가제는 복합적으로 사용되어지고 있으며 아직 첨가제 각각의 역할에 대한 규명은 미흡하다.

본 실험에서는 우수한 압전 특성을 나타내는 것으로 알려져 있는 Mn이 첨가된 PMN-PZT⁵⁾를 주 조성으로 선택하여 소결온도와 B₂O₃, Bi₂O₃, V₂O₅의 첨가량에 따른 소결성과 압전특성을 관찰하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 Pb[Zr_{0.25}Ti_{0.375}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.375}]O₃+0.5wt%MnO₂(PMN-PZT)계 세라믹스에 B₂O₃, Bi₂O₃, V₂O₅ 등의 첨가에 따른 소결특성 및 압전특성을 평가하였다.

원료분체로 PbO(99.9%, 고순도)와 ZrO₂(99.9%, Aldrich), TiO₂(99.9%, Aldrich), Nb₂O₅(99.9%, Aldrich), MgO(A.C.S. reagent, Aldrich), MnO₂(99.99%, Aldrich), B₂O₃(99.98%, Aldrich), Bi₂O₃(99.9%, Aldrich), V₂O₅(The British Drug Houses LTD.)등을 이용하였으며 산화물 혼합법으로 압전체 분체를 제조하였다.

정확한 조성의 원료분체를 제조하기 위해 전자저울을 이용하여 10⁻⁴g 까지 평량한 출발물질들을 에탄올을 분산매로 지르코니아 불교 첨가 플라스틱통에

* 건국대학교 전기공학과

** 한국과학기술연구원(KIST) 박막기술연구센터

주입한 후 24시간 습식 혼합, 분쇄하였다. 혼합된 원료는 완전히 건조한 후 알루미나 도가니에 넣어 850°C에서 2시간 하소하여 $Pb[Zr_{0.25}Ti_{0.375}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.375}]O_3+0.5wt\%MnO_2$ 을 합성하였다.

하소가 끝난 시료는 B_2O_3 , Bi_2O_3 , V_2O_5 등을 0.5~8wt%첨가하여 24시간 불밀링 하였다. 유발로 재분쇄한 후 결합조제 polyvinyl alcohol (217-C) 5wt% 수용액을 5wt%첨가하여 균일하게 섞은 후 $\phi 18mm$ mold로 700MPa의 압력을 가하여 성형하였다. 성형 시편의 결합조제를 600°C, 1시간 열처리하여 완전 연소시켰다. 탈지된 시편들은 PbO의 휘발을 억제하기 위해 시료조성과 동일한 분위기 분말을 사용하여 2중 알루미나 도가니에 넣고 900에서 1150°C까지 50°C간격으로 소결하였다.

소결이 끝난 시편은 1mm 두께로 연마한 후 silver paste (Dupont #7095)를 도포하고 600°C에서 10분간 열처리를 하였으며 전극이 형성된 시편은 120°C의 silicon oil속에서 3.5kV/mm의 직류전계를 30분간 가하여 분극을 하였으며 분극 후 24시간이 경과한 후 시편의 특성을 측정하였다.

압전특성은 EMAS(Electronic Material Manufacture Association Standard)-6003에 근거한 공진-반공진법에 의해서 Piezometer (Model CPDP 3300, Channel Products Inc.), Network Analyzer (HP3577A)와 LF Impedance Analyzer (HP4192A)를 사용하여 압전상수 (d_{33}), 전기-기계 결합계수 (k_p)와 기계적 품질계수 (Q_m)을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험의 목적은 PMN-PZT의 특성을 크게 저하시키지 않는 범위에서 소결온도를 저하시키는 첨가제의 조건을 찾고자하는 것이다. 표 I은 각 온도에서 소결한 주 조성 PMN-PZT의 특성 및 가장 양호한 특성을 갖는 B_2O_3 , Bi_2O_3 , V_2O_5 첨가 조건에 따른 PMN-PZT의 특성을 나타낸다.

첨가물에 따른 소결성의 평가 결과는 그림 1과 그림 2에 각각 나타내었다. 그림 1은 1wt% B_2O_3 ,

Bi_2O_3 , V_2O_5 의 온도변화에 따른 소결밀도의 변화를 보여주며 그림 2는 1000°C의 소결온도에서 첨가량의 변화에 따른 소결밀도를 나타낸다. 그림 1에서 B_2O_3 는 소결온도가 변화함에 따라 주 조성인 PMN-PZT보다 소결밀도의 증가가 크게 일어나지 않았으나 1000°C이하에서는 약간 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 그림 2에서 첨가량의 변화에 대해 소결밀도의 변화가 크게 일어나지 않았다. 이는 B_2O_3 의 첨가에 따라 액상이 형성되고 그 액상은 소결을 촉진시키지만 첨가량의 증가에 따라 치밀화 속도의 변화는 크게 일어나지 않는다는 것이다. 그림 1에서 Bi_2O_3 는 소결온도의 변화에 따라 소결밀도의 변화가 크게 나타났으나 1050°C이상에서는 약 $7.8g/cm^3$ 정도의 일정한 크기를 나타냈다. 그림 2에서 0.5wt%와 1wt% Bi_2O_3 의 경우 높은 소결밀도를 나타냈으나 2wt%의 경우 급격히 감소했다가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 소결시 소결기구의 변화에 기인한 것으로 사료되나 확인되지는 않았다. 그림 2에서 V_2O_5 는 미량의 첨가로 저온에서 향상된 소결성을 나타냈으며 특히 소결온도 1000°C, 0.5wt%의 첨가 조건에서 가장 높은 소결밀도를 나타내었다.

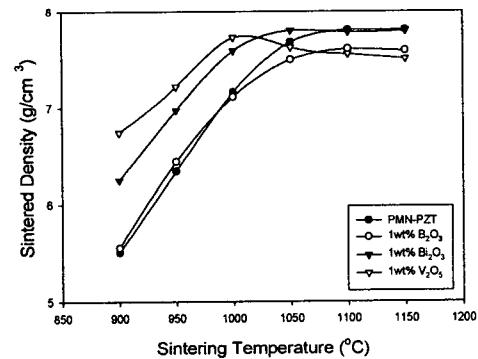


그림 1. 소결온도에 따른 소결밀도의 변화

표 I. PMN-PZT 및 첨가물에 따른 압전특성

Dopant	Sintering Temp.(°C)	d(g/cm ³)	tan δ (%)	ϵ'_{33}	k_p (%)	Q_m	$d_{33}(\times 10^{-12}C/N)$
Mn-doped PMN-PZT	1150	7.80	0.32	837	57.4	1331	296
B_2O_3 0.5wt%	1050	7.51	0.29	966	51.1	1397	305
Bi_2O_3 1.0wt%	1000	7.59	0.33	1121	49.8	833	308
V_2O_5 5.0wt%	900	7.41	1.03	422	10.7	1414	32

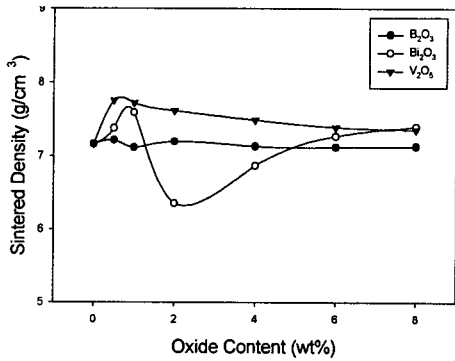


그림 2. 첨가량에 따른 소결밀도의 변화

그림 3은 1000°C의 소결온도에서 첨가량에 따른 유전상수의 변화를 보여준다. B₂O₃는 0.5~2wt% 첨가에 따라 유전상수는 증가하여 1000이상의 값을 나타내었으나 2~8wt% 첨가에 따라서는 감소하였다. Bi₂O₃는 1wt%에서 1100이상의 가장 높은 값을 나타내며 2wt%이상에서는 약 800정도의 일정한 특성을 나타냈다. V₂O₅는 소결밀도와 마찬가지로 0.5 wt%에서 가장 높은 유전상수가 나타났으며 첨가량의 증가에 따라 점차 감소하는 특성을 나타내었다.

그림 4는 1000°C의 소결온도에서 첨가량에 따른 전기-기계 결합계수의 변화를 보여준다. B₂O₃는 첨가량이 증가함에 따라 점차 감소함을 보여준다. Bi₂O₃는 1wt%가 첨가된 조건에서 50%이상의 비교적 높은 전기-기계 결합계수를 나타내었다. V₂O₅

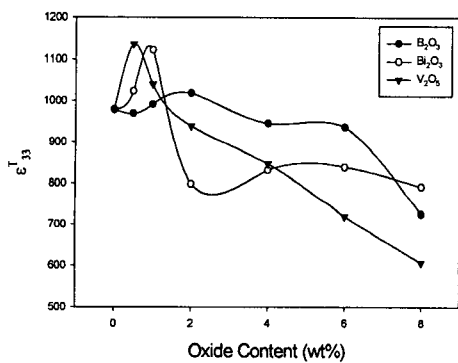


그림 3. 첨가량에 따른 유전상수의 변화

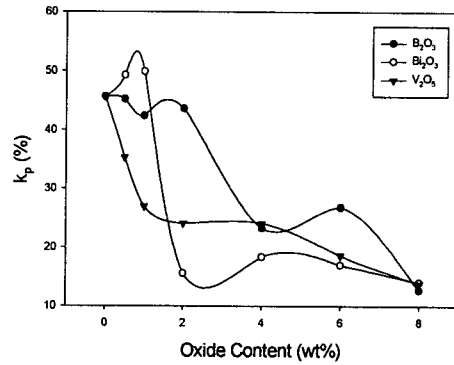


그림 4. 첨가량에 따른 전기-기계 결합계수의 변화

는 B₂O₃와 Bi₂O₃의 경우와 달리 첨가량의 증가에 따라 급격히 감소함을 볼 수 있다. 특히, 소결밀도가 비교적 높게 나타난 0.5wt%의 첨가 조건에서도 약 35%정도의 값이 나타났다.

그림 5는 1000°C의 소결온도에서 첨가량에 따른 기계적 품질계수의 변화를 보여준다. B₂O₃는 첨가량의 증가에 따라 높은 기계적 품질계수를 나타냈으나 시편의 소결이 충분히 이뤄지지 않아서 1100 정도의 값을 보였다. Bi₂O₃는 1wt%의 첨가조건에서 800정도의 값을 나타내었으며 그 외의 조건에서는 300정도의 기계적 품질계수를 나타내고 있음을 알 수 있다. V₂O₅는 첨가량의 증가에 따라 기계적 품질계수가 증가하는 경향을 나타내고 있다.

그림 6은 1000°C의 소결온도에서 첨가량에 따른

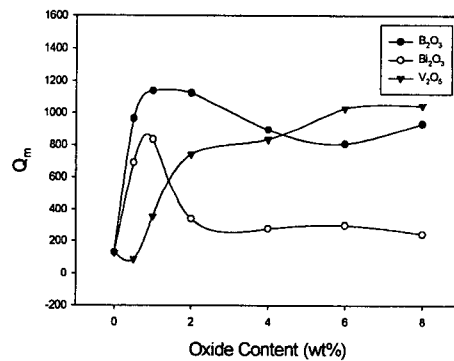


그림 5. 첨가량에 따른 기계적 품질계수의 변화

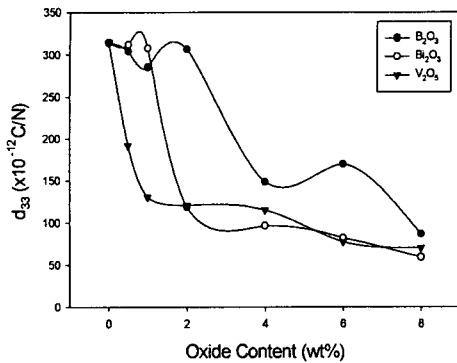


그림 6. 첨가량에 따른 압전상수의 변화

압전상수의 변화를 보여준다. B₂O₃는 2wt%이하 첨가하였을 때 큰 감소없이 약 300(X10¹²C/N)의 압전상수를 보였으나 첨가량의 증가에 따라 점차 감소하는 특성을 나타내었다. Bi₂O₃는 미량 첨가시 압전상수는 큰 저하가 나타나지 않았다. 또한 1wt% 첨가조건에서는 300(X10¹²C/N)의 비교적 높은 압전상수를 나타내었다. V₂O₅는 첨가량의 증가에 따라 압전상수가 급격히 감소하여 3wt%이상에서는 100(X10¹²C/N) 정도의 낮은 값을 나타내었다.

그림 7은 1000℃의 소결온도에서 첨가량에 따른 유전손실의 변화를 보여준다. B₂O₃, Bi₂O₃와 V₂O₅는 첨가량의 증가에 따라 유전손실이 점차적으로 증가하여 B₂O₃의 경우 1.5%까지 나타내었다. 유전손실의 이와 같은 경향은 그림 5의 기계적 품질계수의 변화와 반비례하는 것이다.

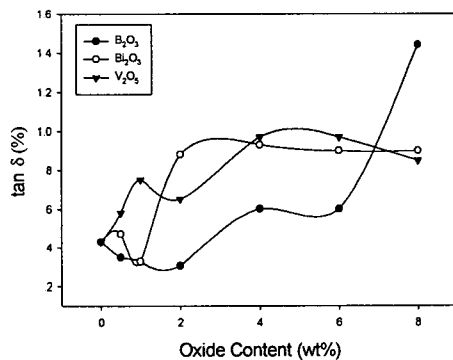


그림 7. 첨가량에 따른 유전손실의 변화

4. 결 론

1. B₂O₃의 첨가 결과 저온에서 소결성 증진이 나타났으나 소결밀도는 PMN-PZT 보다 낮게 나타났다.
2. 유전상수의 변화는 B₂O₃의 첨가에 따라 PMN-PZT 보다 높게 나타났으며 전기-기계 결합계수와 압전상수는 1050℃, 0.5wt% B₂O₃ 첨가 조건에서 51.1%와 305 (X10⁻¹²C/N)를 얻을 수 있었다.
3. Bi₂O₃는 0.5wt%와 1wt% 첨가시 1000℃에서 소결이 어느 정도 이뤄졌으며 이들 조건에서 물성의 저하도 크게 일어나지 않았다.
4. 1000℃, 1wt% Bi₂O₃ 첨가의 경우 소결밀도 7.59g/cm³, 유전율 1121, 전기-기계 결합계수 49.8%, 기계적 품질계수 833, 압전상수 308 (X10¹²C/N), 유전손실 0.33%의 특성을 나타냈다.
5. V₂O₅의 첨가 결과 900℃에서 7g/cm³이상의 높은 소결밀도를 나타냈으나 전체적으로 첨가량의 증가에 따라 압전특성이 급격히 감소함을 알 수 있었다. 이상의 결과에서 B₂O₃와 Bi₂O₃ 첨가시 압전 특성의 큰 저하없이 저온 소결의 가능성을 보여 주었다.

Reference

1. K. Murakami, D. Dong, H.Suzuki, and S.Kaneko, "Microanalysis of Grain Boundary on Low-Temperature Sintered Pb(Zr, Ti)O₃ Ceramics with Complex Oxide Additives", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34 part1 [9B] 5457-61 (1995).
2. S. Kaneko, D. Dong, and K. Murakami, "Effect of Simultaneous Addition of BiFeO₃ and Ba(Cu_{0.5}W_{0.5})O₃ on Lowering of Sintering Temperature of Pb(Zr,Ti)O₃ Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81[4] 1013-18 (1998).
3. E. Nieto, J. F. Fernandez, C. Moure, and P. Duran, Multilayer Piezoelectric Devices Based on PZT, *J. Mater. Sci. Mater. Elec.*, 7 55-60 (1996).
4. N. D. Patel and P. S. Nicholson, "Comparison of Piezoelectric Properties of Hot-Pressed and Sintered PZT", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65[5] 783-87 (1986).
5. H. Ouchi, M. Nishida, and S. Hayakawa, Piezoelectric Properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ Ceramics Modified with Certain Additives, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49[11] 577-82 (1966).