

## 첨가제에 의한 0.05PAN-0.95PZT계 세라믹의 유전 특성에 관한 연구

김현철, 신혜경, 김진섭, 윤현상, 배선기  
 인천대학교 전기공학과, 목포기능대학 전기과, 경문대학 전기과\*\*

## A study on the dielectric characteristics of 0.05PAN-0.95PZT ceramics with additive

Hyun-Chul Kim, Hyea-Koung Shin, Jean-Shop Kim, Hyun-Sang Yoon, Seon-Gi Bae

Electrical Engineering Dept., University of Incheon, Mokpo Polytechnic College, Kyungmoon College

**Abstract** - This study was to measure the dielectric characteristics of 0.05Pb( $Al_{0.5}Nb_{0.5}$ ) - 0.95Pb( $Zr_{0.52}Ti_{0.48}$ ) $O_3$ (PAN-PZT)system ceramics according to the variation of  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  addition amount, 0.0~1.2(wt%) and according to sintering temperature after creating the specimens with a general sintering way.

The results of this study were summarized as follows : the dielectric constant at 20(°C) reduced by increasing additive on the whole. The dielectric loss was minimum value of 12.77(%), sintered at 1200(°C), doped with  $Cr_2O_3$  0.3(wt%) and minimum value of 10.89(%), sintered at 1200(°C), doped with  $Fe_2O_3$  0.6(wt%). The variation rate of dielectric constant according to the change of frequency was decreased slowly by increasing frequency. The temperature coefficient of capacitance turned out increasing the stability of the temperature, decreased  $Cr_2O_3$  0.3wt% showed its minimum value 0.59(%/°C), the maximum value 0.9(%/°C) with  $Cr_2O_3$  0.3wt%.

## 1. 서 론

PZT계 세라믹스는 Zr/Ti비가 52/48인 상경계 영역(MPB : morpho trophic phase boundary)조성에서 고상 반응과 유전특성 및 압전 특성이 가장 우수함이 밝혀진 이래 PZT계 세라믹스에 대한 물성적인 특성과 병행하여 응용적인 면에 대하여 광범위한 연구가 진행되어오고 있다[1]. 또한, PZT계 세라믹스는 시편 제작 방법과 첨가물의 종류와 양, Zr/Ti의 조성비에 따라 특성이 변화된다. 그러나, 이러한 PZT계 세라믹스의 특성이 MPB부근의 Zr/Ti조성비에 크게 의존하며 유전상수 및 전기기계 결합계수의 극대치 이외에 다른 특성을 고려하기에는 어려운 점이 있었다.

그 이후 1960년초 G. Smolenski에 의해 제 2성분계 세라믹스에 또 다른 페로브스카이트 구조를 고용하는 제 3성분계 세라믹스가 개발됨으로써 폭 넓은 유전적, 압전적 특성을 갖는 세라믹스의 연구가 진행되고 있으며, 최근에 이르러 이동 통신산업의 중요성이 부각되면서 1970년대 이후 마이크로파용 유전체 공진기 재료에 대한 연구도 활발하게 진행되어 많은 재료가 개발되고 있다[2][3].

1980년대 이후에는 제3성분계 세라믹스에 대한 체계화를 위한 이론 및 제작 방법에 대한 연구와 유전적, 압전적 특성을 향상시키기 위해  $MnO_2$ ,  $NiO$ ,  $BaCO_3$ ,  $CoO$ ,  $MgO$ ,  $La_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  등의 불순물 첨가 효과에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 기본 조성으로 유전 및 압전 특성이 우수한 0.05Pb( $Al_{0.5}Nb_{0.5}$ ) - 0.95Pb( $Zr_{0.52}Ti_{0.48}$ ) $O_3$ 를 선택 한 후[3] 온도 안정성 재료로 알려진 안정화제

(stabilizer)  $Cr_2O_3$ 과 경화제(hardner)로 잘 알려진  $Fe_2O_3$ 를 각각 0.0~1.2wt% 첨가하고 소결 온도를 1150~1250°C로 변화시켜 시편을 제작하였다. 제작한 시편에 대하여 소결온도 및 첨가량에 따른 유전상수, 유전손실, 주파수의존성 및 온도의존성등의 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에 사용된 기본 조성은 0.05Pb( $Al_{0.5}Nb_{0.5}$ ) $O_3$  - 0.95Pb( $Zr_{0.52}Ti_{0.48}$ ) $O_3$ 계 세라믹스이며 첨가물로는  $Cr_2O_3$ 과  $Fe_2O_3$ 을 0.0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2wt% 첨가한 시편을 일반 소성법으로 제조하였다. 전자천평을 사용하여 평량한 후 불빛에서 아세톤을 분산매로 하여 24시간 동안 140rpm으로 혼합 분쇄하였다. 이 시료를 100°C로 유지된 오븐 속에 12시간 동안 건조하였다. 건조가 완료된 시료는 알루미늄 유발로 분쇄한 후  $Cr_2O_3$ 과  $Fe_2O_3$ 을 각각 0.0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2wt% 까지 0.3wt% 간격으로 첨가하여 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서 850°C로 2시간 동안 1차 하소하였다. 1차 하소가 끝난 시료를 재분쇄 한 후 200mesh로 sieving 하여 입도를 균일하게 한 다음 시료를 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서 850°C로 2시간 동안 2차 하소를 하였다. 2차 하소가 끝난 시료를 유발로 재분쇄 하여 200mesh로 sieving 하여 입도를 균일하게 한 후 바인더로 PVA용액을 2(wt%) 혼합한 다음 원통형 금형( $\phi$ 12mm)에 1.5(g)씩 넣고 1( $ton/cm^2$ )의 압력으로 성형한 후 3중 도가니 구조를 사용하여 1150, 1200, 1250(°C)에서 2간 동안 소결하였다. 이때 전기로의 온도 상승률은 시간당 300(°C)으로 하였다. 소결이 끝난 시편은 사포(#320, #600, #1500)로 연마한 후 polishing bed에 연마용  $Al_2O_3$ 분말(0.05 $\mu$ m)을 넣고 마무리 연마를 하여 시편 두께를 1.0(mm) 이내가 되게 하였다. 연마가 끝난 시편을 초음파 세척기로 세척하여 건조한 후 시편의 양면에 실크스크린 법으로 실베이스트를 균일하게 도포 하여 전기로에서 500(°C)으로 20분간 열처리하여 은전극을 프린팅하였다. 전극이 형성된 시편은 120(°C)의 실리콘 유에 담그고 DC 30(KV/cm)의 전압을 40분간 인가하여 분극 시킨 후 유전 특성을 측정하였다

## 3. 결과 및 고찰

## 3.1 유전특성

그림 1과 그림 2는 첨가제  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ 의 첨가량에 따른 0.05Pb( $Al_{0.5}Nb_{0.5}$ ) - 0.95Pb( $Zr_{0.52}Ti_{0.48}$ ) $O_3$  시편의 상온(20(°C))에서의 유전상수를 나타낸 것이다. 소결온도 1200°C에서  $Cr_2O_3$  0.3wt%를 첨가할 경우 유전상수가  $8.3 \times 10^2$ 로 최대값을 나타내었으며,  $Fe_2O_3$  0.3(wt%) 첨가하여 1150(°C)에서 소결한 시편의 경우 유전상수는  $8.5 \times 10^2$ 로 최대값을 나타내었다. 시편들이 첨가량에 따라 증가하다가 감소하는 경향을 나타냈다.

그림 3은  $Cr_2O_3$ 의 첨가량에 따른 상온(20(°C))에서의

유전손실을 나타낸 것이다.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0.3[wt%] 첨가하여 소결온도 1200[°C]에서 소결한 시편의 경우 12.77[%]로 최소값을 나타내었으며,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.6wt%를 소결온도

함에 따라 유전상수는 증가하였으며 첨가량 0.0~0.6(wt%)보다 첨가량 0.9~1.2(wt%)에서는 유전상수가 낮게 나타났다.

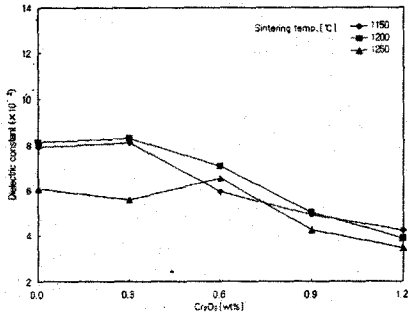


그림 3-1.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 첨가량에 따른 시편의 유전상수 (at 20°C, 1kHz)

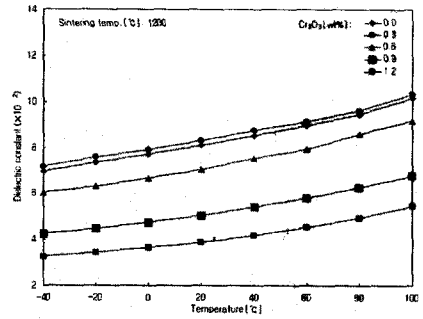


그림 3-4. 온도 변화 및  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 시편의 유전상수 (at 1kHz)

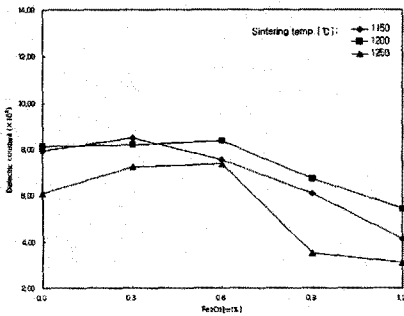


그림 3-2.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 첨가량에 따른 시편의 유전상수 (at 20°C, 1kHz)

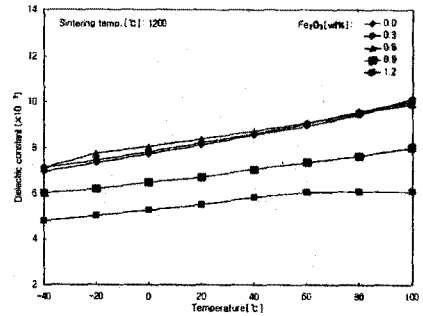


그림 3-5. 온도 변화 및  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 시편의 유전상수 (at 1kHz)

1200[°C]로 소결한 경우 10.89[%]로 최소값을 나타냈다. 대체적으로 첨가물이 증가함에 따라 유전손실은 감소하다가 증가하는 현상이 나타났다. 첨가물의 적당량 첨가는 소결시 결정립(grain)의 성장속도를 둔화시켜 균질한 결정립을 형성하고 결정립의 크기를 작게하여 유전손실을 감소시키거나 과잉첨가는 입계층에 편석되어 상 유전상을 형성하고 불순물로 작용하여 유전손실을 증가시킨 것으로 사료된다.

그림 6은 주파수 변화 및  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가량에 따른 상온(20[°C])에서의 유전상수를 나타낸 것이다. 주파수가 상승함에 따라 유전상수는 감소하였는데 이러한 현상은 주파수가 주로 유전체 자체의 계면 분극이나 공간전하 분극에 기인된 것으로 사료된다.

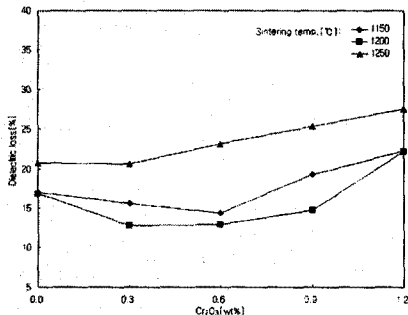


그림 3-3.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 첨가량에 따른 시편의 유전손실 (at 20°C, 1kHz)

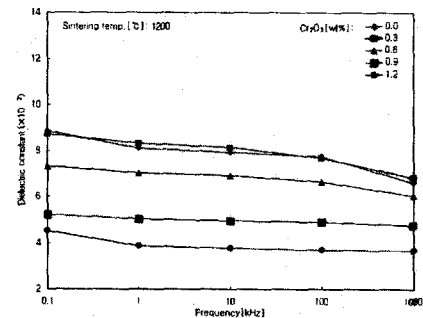


그림 3-6. 주파수 변화 및  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 시편의 유전 상수 (at 1kHz)

그림 4와 그림 5은 온도 변화 및  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가량에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. 온도가 상승

### 3.2 정전용량의 온도특성

그림 3-7은 온도 변화 및  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가량에 따른 정전용량의 온도계수(Temperature Coefficient of Capacitance : TCC)를 나타낸 것이다. 첨가량이 따라 온

도 안정성이 증대되다가 첨가량 0.3(wt%)를 기점으로 감소하였다. 첨가량 0.3(wt%)에서는 0.59(%/°C)이고 1.2(wt%)에서는 0.9(%/°C)로 각각 최소값과 최대값을 나타냈다. 첨가제 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하였을 때 약간 향상된 것으로 나타냈으며 그림 3-8은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하였을 때의 그림이다.

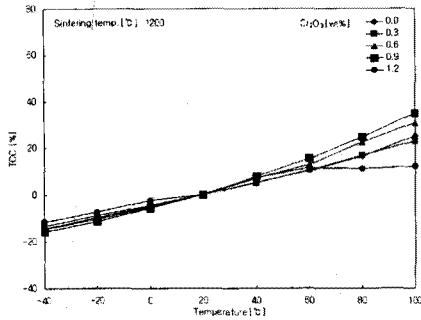


그림 3-7. 온도 변화 및 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 시편의 정전용량의 온도특성(at 1kHz)

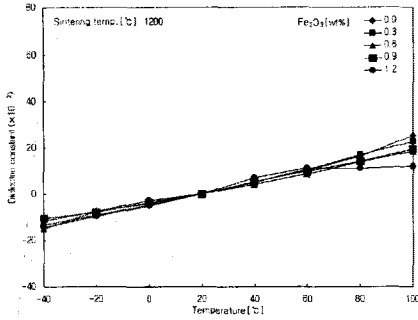


그림 3-8. 온도 변화 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 시편의 정전용량의 온도특성(at 1kHz)

### 3. 결 론

본 연구에서는 0.05Pb(Al<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>) - 0.95Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>계 세라믹에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 일반 소성법으로 시편을 제작한 후 소결온도 및 첨가량에 따른 유전상수, 유전손실, 주파수의존성 및 온도의존성 등의 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 상온(20°C)에서의 유전상수는 첨가량에 따라 증가하다가 감소하는 경향을 나타냈다. 1200°C에서 소결한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3wt%의 유전상수가 8.3×10<sup>2</sup>로 최대값을 나타내었으며, 소결온도 1150°C, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3(wt%)의 유전상수는 8.5×10<sup>2</sup>로 최대값을 나타내었다.
2. 유전손실은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3(wt%) 첨가하여 소결온도 1200°C에서 소결한 시편의 경우 12.77(%)로 최소값을 나타내었으며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.6wt%를 소결온도 1200°C로 소결한 경우 10.89(%)로 최소값을 나타냈다.
3. 온도가 상승함에 따라 유전상수는 증가하였으며 첨

가량 0.0~0.6(wt%)보다 첨가량 0.9~1.2(wt%)에서는 유전상수가 낮게 나타났다.

4. 주파수 변화에 따른 유전상수의 변화율은 주파수에 상승함에 따라 완만하게 감소하였다.

5. 정전용량의 온도계수는 첨가량이 따라 온도 안정성이 증대되다가 첨가량 0.3(wt%)를 기점으로 감소하였다. 0.3(wt%)에서는 0.59(%/°C)이고 1.2(wt%)에서는 0.9(%/°C)로 각각 최소값과 최대값을 나타냈다.

### (참 고 문 헌)

- [1] B. Jaffe, "Piezoelectric ceramics", Academic Press, pp. 140-142, 1971.
- [2] G. Slomenski, "Soviet Phys." Solid State, 1, p.150, 1959.
- [3] G. Slomenski, "Ferroelectrics with Diffuse Phase Transition," Sov. Phys. Solid State, Vol.1, p.1429, 1960.
- [4] 이홍렬, 윤석진, 김현재, 정형진, "xPb(Al<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>-(1-x)Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>계의 유전 및 압전 특성(1)", 전기전자재료학회지, 제5권 제2호, pp.207-214, 1992.