

## PSN-PMN-PZT 세라믹스의 미세구조에 따른 전기적 특성

### Electrical Characteristics of the PSN-PMN-PZT Ceramics with Microstructure

민석규\*, 윤광희\*, 류주현\*, 홍재일\*\*, 이수호\*\*\*, 임인호\*\*\*\*

(S. K. Min, K. H. Yoon, J. H. Yoo, J. I. Hong, S. H. Lee, I. H. Im)

#### Abstract

In this paper, the structural, dielectric and piezoelectric properties of the  $Pb[(Sb_{1/2}Nb_{1/2})_{0.035}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.065}(Zr_{0.49},Ti_{0.51})_{0.90}]O_3$  ceramics were investigated with respect to the variation of the milling time. Grain size was decreased as the increase of milling time. As the milling time is increased, the particle size of the powder was decreased. Dielectric constant and electromechanical coupling factor ( $Q_m$ ) were slowly increased with the increase of milling time. The highest value of  $Q_m$  was 1,497 at milling time 8 hour. Temperature coefficient of resonant frequency ( $TCF_r$ ) was moved to positive side with the increase of milling time.

**Key Words(중요 용어)** : Temperature coefficient of resonant frequency( $TCF_r$ ), Electro-mechanical coupling factor, Mechanical quality factor

#### 1. 서 론

압전 트랜스포머와 세라믹 레조네이터 및 필터등에 사용되는 압전 세라믹스는 높은 에너지 변환을 위해서 전기기계결합계수가 커야 되며, 발열에 의한 온도상승을 억제하기 위하여 높은 기계적 품질계수와 더불어, 공진주파수의 온도계수( $TCfr$ )가 0에 가까울수록 바람직하다. Takshashi 등[1]에 의해 처음 보고된  $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ - $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  3성분계는 적당한 전기기계결합계수( $k_p$ ) 및 매우 높은 기

계적 품질계수를 갖고 있다.  $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Pb(Zr,Ti)O_3$  3성분계 세라믹스에  $Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 계 세라믹스가 grain 성장을 억제하는데 효과적이라고 보고한 C. Tapaonoi[2]의 연구 결과를 토대로 압전 세라믹스의 grain 크기를 작게 만들어 밀도 및 기계적 강도를 증가시키기 위하여  $Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 를 고용시킨  $Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Pb(Zr,Ti)O_3$ 계 세라믹스를 Attrition milling 시간을 변화시켜 제작하였다. 그에 대한 제반 결정구조, 공진 주파수의 온도계수, 유전 및 압전 특성 등을 분석하여 압전 트랜스포머용 조성으로서의 응용가능성을 고찰하고자 한다.

\* : 세명대학교 전기공학과(충북 제천시 신월동 21-1, E-mail ; juhyun57@venus.semyung.ac.kr)

\*\* : 동서울대 전기과

\*\*\*: 경북대 전기전자공학부

\*\*\*\*: 삼화콘덴서 연구소

## 2. 실험

### 2.1 시편 제조

본 실험에서 사용된 조성식은 다음과 같다.  
 $Pb[(Sb_{1/2}Nb_{1/2})_{0.035}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.065}(Zr_{0.49},Ti_{0.51})_{0.90}]O_3$  ..... (1)

여기서, 시료의 정확한 mol 비를  $10^{-4}g$ 까지 평량하여 아세톤을 분산매로 볼밀을 이용하여 24시간 혼합 분쇄하였다. 건조된 시료는 알루미늄 도가니로  $850[^\circ C]$ 에서 2시간 유지하여 하소하였다. 하소가 끝난 시료를 attrition mill을 이용하여  $270(rpm)$ 으로 각각 1~9시간 동안 재분쇄하여 PVA(5wt% 수용액)를 첨가하고  $1kg/cm^2$  압력으로 성형한 후, 승하강 온도를  $300[^\circ C/h]$ 로 하여  $1,275[^\circ C]$ 에서 2시간 동안 소결하였다. 시편들은 특성 측정을 위해  $1[mm]$  두께로 연마하여 Ag 페이스트를 도포하고  $600[^\circ C]$ 에서 10분간 열처리하였다. 전극이 형성된 시편들은  $120[^\circ C]$  실리콘유 속에서  $30[kV/cm]$ 의 전계를 인가하여 분극 처리하였고 24시간 경과한 후 제특성을 측정하였다.

### 2.2 특성 측정

입도를 분석하기 위하여 (CILAS 1064 liquid)를 사용하였으며, 시편에 분산제 SANOP 5468을 소량 첨가한 후 초음파를 60초 동안 가해준 후 측정하였다. 미세구조를 조사하기 위하여 시편들의 파단면을 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰하였다. 유전상수의 온도의존성을 조사하기 위하여  $20\sim 400[^\circ C]$ 의 온도 범위에서 LCR meter(ANDO AG-4304)로  $1[kHz]$ 에서 정전용량을 측정하여 유전상수를 구하였다. 또한 압전 특성을 조사하기 위하여 전기기계결합계수 및 기계적 품질계수 등은 IRE 규정[3]에 따라 Impedance Analyzer(HP4194A)로 공진 및 반공진 주파수를 측정하여 산출하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 볼밀시간에 따른 시료 입자 크기의 변화이다. 볼밀 시간이 증가함에 따라 시료 입자의 크기는 하소후 상태  $3.55(\mu m)$ 에서 1, 4, 6시간 밀링시  $0.54, 0.48, 0.39(\mu m)$ 으로 감소하는 경향을 나타내었으나, 8, 9시간 밀링시에는 더욱 작아진 입자들 영김 현상 때문에 측정 오차로 정확한 데이터를 얻을수는 없었다. Milling 시간의 변화에 따른 미세구조를 관찰한 SEM 사진은 그림 2에 나타내었으며, milling 시간의 증가에 따라 그레인 크기는 감소하는 경향을 나타내었다. 미세구조의 확인시 milling

시간이 증가할수록 그레인 크기는 점차 감소하는 경향을 나타내었으나, milling 시간이 7시간 이상인 시편에서는 더욱 작아진 입자 때문에 소결성이 촉진되어 그레인 성장이 더 일어난 것으로 생각되어진다.

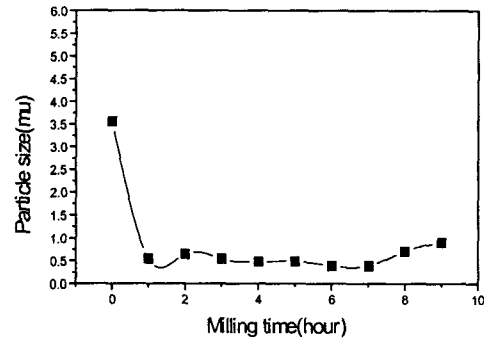


그림 1. Milling 시간에 따른 입자의 크기  
 Fig. 1. Particle size with milling time

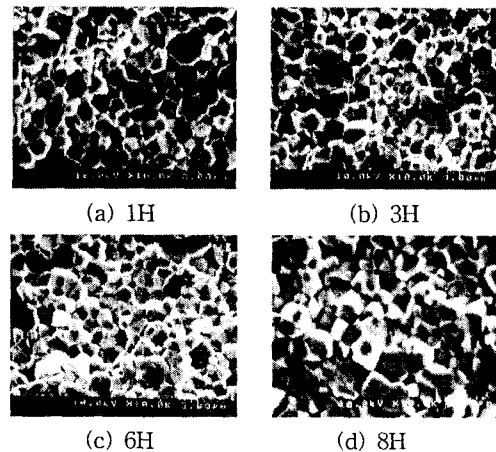


그림 2. Milling 시간 따른 미세구조(SEM)  
 Fig. 2. Microstructure(SEM) with with milling time

Milling 시간에 따른 각 시편의 밀도는 그림3에 나타내었으며, 볼밀 7시간인 시편에서 밀도  $7.92g/cm^3$  치밀한 소결체를 얻을수 있었다. 이는 입자의 크기가 작을수록 입자의 비표면적이 높아, 적은 소결에너지에서도 큰 소결 구동력을 얻을수 있었기 때문이며, 입자의 크기가 클수록 더 높은 열 에너지가 소결 구동력으로 필요하였기 때문이다.

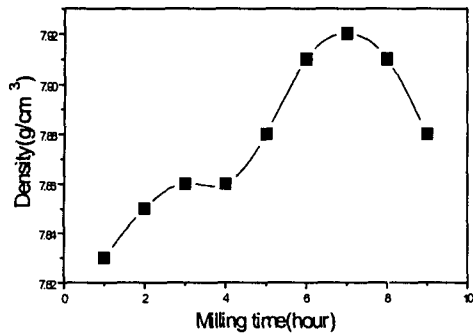


그림 3 밀링시간에 따른 밀도  
Fig. 3 Density with milling time

또한 입자의 크기에 따른 그레인 크기는 볼밀 시간이 증가하여 입자의 크기가 감소할수록 감소하여 소결전의 2차 시료 입자의 크기에 영향을 받고 있음을 알 수 있었다.

그림 4는 milling 시간에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. milling 시간이 증가함에 따라 유전상수는 증가하는 경향을 나타내었다. 그레인의 크기가 작을수록 유전상수는 커지는 경향이 나타났는데 이는 큰 입자끼리의 소결시 상대적으로 그레인의 성장이 급격히 진행됨에 따라 물질 내부의 기공이 고립되어 유전상수 저하의 원인이 된 것으로 판단되며, 볼밀 시간의 증가로 야기된 입자 크기의 감소는 고밀도와 향상된 유전특성을 얻을 수 있었으나, S8시편 즉, 8시간 밀링후 부터는 유전상수가 상대적으로 감소하였는데 이는 소결온도가 높아 PbO 휘발로 인한 밀도저하의 원인으로 생각된다.

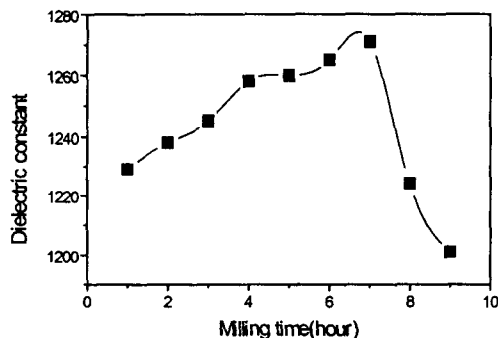


그림 4. Milling 시간에 따른 유전상수  
Fig. 4 Dielectric constant with milling time

그림 5와 6은 Milling 시간에 따른 전기기계결합 계수  $k_p$ 와 기계적 품질계수  $Q_m$ 을 나타낸 것이다.

밀링 시간의 증가에 따라 밀도의 증가와 더불어  $k_p$ 도 같이 증가하는 경향을 나타내었으며,  $Q_m$ 은 8시간 밀링시 1497로 가장 큰 값을 나타내었다.

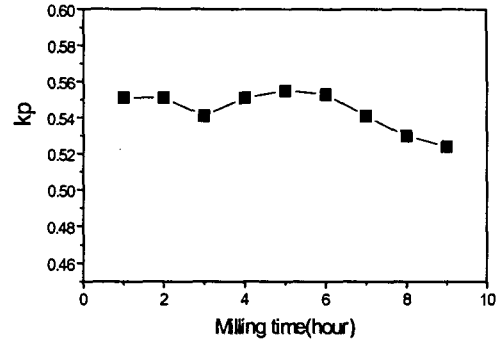


그림 5. Milling 시간 따른 전기기계결합 계수  $k_p$   
Fig. 5 Electromechanical coupling factor  $k_p$  with milling time

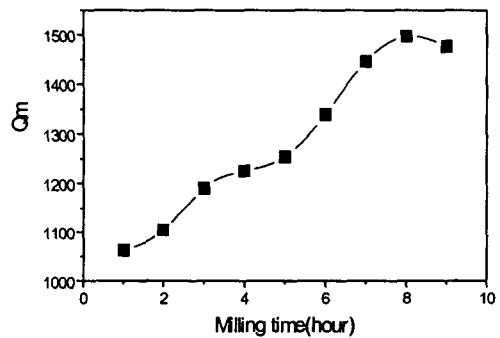


그림 6. Milling 시간 따른 기계적 품질계수  $Q_m$   
Fig. 6 Mechanical quality factor  $Q_m$  with milling time

-20~90°C의 온도범위에서 공진주파수를 측정하여 공진주파수 온도계수( $TCf_r$ [%])를 다음식으로 계산하여 그림 7에 나타내었다.

$$TCf_r = \frac{f_r(T^\circ\text{C}) - f_r(25^\circ\text{C})}{f_r(25^\circ\text{C})} \times 100 [\%] \quad (2)$$

여기서,  $f_r(T^\circ\text{C})$ 은 온도  $T$ [°C]에서의 공진주파수,  $f_r(25^\circ\text{C})$ 은 25[°C]에서의 공진주파수이다.

milling 시간이 1H, 3H, 6H로 증가할 경우 38, 62, 87[ppm/°C]로 밀링 시간이 증가할수록 공진주파수의 온도안정성이 더욱 양(+)으로 증가하는 경향을 나타내었다.

이상의 실험 결과를 요약하여 표 1에 나타내었다.

표 1. PSN-PMN-PZT 세라믹스의 유전 및 압전특성.

Table 1. Dielectric and piezoelectric properties of PSN-PMN-PZT ceramics.

Sample No.	milling Time[h]	Dielectric constant	Density [g/Cm <sup>3</sup> ]	kP	Qm	Grain size [μm]
S1	1	1229	7.83	0.551	1063	1.49
S2	2	1238	7.85	0.551	1104	1.39
S3	3	1245	7.86	0.540	1190	1.38
S4	4	1261	7.86	0.551	1225	1.28
S5	5	1260	7.88	0.555	1254	1.12
S6	6	1265	7.91	0.553	1339	1.12
S7	7	1271	7.92	0.541	1446	1.13
S8	8	1224	7.91	0.530	1497	1.19
S9	9	1201	7.88	0.524	1476	1.21

2. 그레인 사이즈는 밀링 시간의 증가함에 따라 조금씩 감소하였으며, 7시간 이후에는 다소 증가하였다.
3. 유전상수, 전기기계 결합계수 (kp) 역시 밀링 시간이 증가함에 따라 조금씩 증가하였으며, Qm은 8시간 밀링시 1497로 최고값을 나타내었다.
4. 공진주파수의 온도안정성은 밀링 시간이 증가할 때 더욱 양(+)으로 증가하는 경향을 나타내었다.

#### 감사의글

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구( 과제번호 : 1999-1-302-004-3 ) 연구비 및 에너지관리공단 1999 학진과제 연구비로 이루어졌으며 이에 감사드리며, 또한 측정에 도움을 주신 삼성전기에 감사드립니다.

#### 참고문헌

[1] M. Takahashi, N. Tsubochi and M. Yonezawa, T. Ohno and T. Akashi, NEC. Res. and Develop. Japan, Vol. 35, p57, 1978  
 [2] C. Tapaonoi, S. Tashiro and H. Igarashi, Jpn. J. Appl. Phys., Vol 33, p. 5336, 1994.  
 [3] EMAS-6001, 日本 電子材料 工業會, 1977.

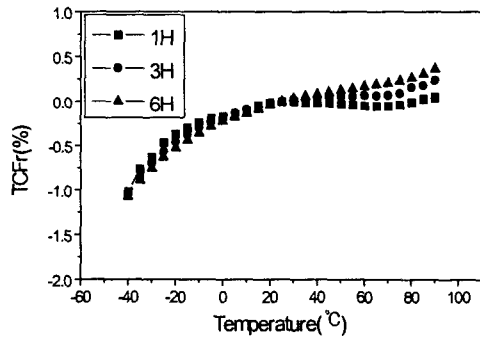


그림. 7. milling time 따른 공진주파수의 온도계수 TCF<sub>r</sub>[ppm/°C]

Fig. 7. Temperature coefficient of resonant frequency TCF<sub>r</sub>[ppm/°C] with milling time

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 조성 세라믹스의 attrition milling 시간을 변화시켜 시편을 제작하고, 그에 따른 유전 및 압전 특성과 공진주파수의 온도계수(TCF<sub>r</sub>) 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 밀링 시간이 증가함에 따라 시료 입자의 크기는 하소후 시료입자의 크기 3.55(μm)에서 1, 4, 6시간 밀링시 0.54, 0.48, 0.39(μm)으로 감소하는 경향을 나타내었다.