

임자분쇄 시간변화에 따른 압전세라믹스 제작공정과 특성 분석

박정호·배속희·김철수·송석천·허창희·이상렬
연세대학교 전기공학과

Processing and Characterization of Piezoelectric Ceramics Depending on Ball Milling Time

Jung Ho Park · Chuk Choel Bae · Chul Su Kim · Sang Yeol Lee
Department of Electrical Electronic Engineering, Yonsei University

Abstract - Piezoelectric ceramics of PZT have been developed to apply for transformers in notebook. Use of piezoelectric ceramics in applications like piezoelectric transformers was made possible by the development of new materials with high electromechanical coupling coefficients and high mechanical quality factor. "Hard" ferroelectric ceramics of complex composition based on lead zirconate titanate with Mn additive have been prepared. The perovskitic phase reaction of the oxides. The crucial role played by the intermediate mixing and grinding procedures in the assessment of the final properties of the material was investigated. Densification up to approximately the theoretical density value was achieved. The polarization was obtained by subjecting the samples at 30kVcm^{-1} poling electric field, in a silicon oil bath heated at 110°C . Their microstructural and morphological properties were checked by X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. The optimized samples presented very high quality and electromechanical coupling factors, together with small dielectric loss.

1. 서 론

1950년대 중반 Rosen에 의해 발표된 압전 세라믹 변압기는 고전압 발생용으로 응용 가능성이 주목을 받아, 70년대에 이르기 까지 주로 TV, CRT Monitor Display의 수평출력부분 고전압 발생장치에 응용하려는 연구가 활발히 전개 되었으나 압전재료의 특성상의 전력용량의 한계, 그에 따른 구동회로의 미비로 인하여 본격적인 실용화 적용까지는 가지 못 하였다. 그후 연구활동은 대전력용 압전재료의 개발, 대전력 및 고효율 구동회로의 개발등에 초점이 맞추어져 진행되었으며, 그 결과 압전재료의 특성개선 측면뿐만 아니라 구동회로면에서도 많은 발전을 이루워 졌다. 압전세라믹 변압기는 승압비가 높고 구조가 간단하고 소형화가 가능하므로 병원의 가슴기, 노트북전원, 전자복사기, 정전집진기, 전자복사기, 음이온발생기, 치환퇴치기, 초음파발생기, 액추에이터, 착화소자, 고주파변압기, 의료기기, sonar, 초음파모터, 세정기, 가공기, 유전체 박막, 필터 등에 응용되고 있으며, 최근 노트북 컴퓨터의 수요 증가에 따라 LCD 백라이트용 인버터에 활용하기 위한 연구가 PZT계를 중심으로 연구가 활

발히 진행 되어오고 있는 실정이다. PZT계 고용체는 정방정계의 PbTiO_3 와 사방정계의 PbZrO_3 의 고용체이고 금속산화물을 조성배향하고 혼합, 분쇄하여 온도를 올려 반응시키고 서서히 냉각시키는 다결정질의 물질이다. [1] 압전재료는 Jaffe 등이 온도안정성이 뛰어나며 정방전상과 능면체상의 상경계영역(MPB)에서 압전특성이 우수한 PZT계 세라믹스를 개발한 이후 PZT계 세라믹스에 다른 원소를 첨가하거나 ABO_3 형태의 페로브스카이트형 복합산화물을 결합시켜 압전특성, 유전특성을 향상시키려는 연구가 이루어지고 있다. 압전변압기는 권선형변압기에 비해 전류가 적고 부피가 작고 소형, 경량화가 가능하면 전자파에 대한 위험이 적고 전기적손실, 기계적손실이 적은 장점과 주파수 대역폭이 크다는 단점을 가지고 있다.

점차 화면이 대형화됨에 따라 고출력의 압전변압기 [2]가 요구되고 있으나 높은 주파수의 입력전압을 인가할 경우 소자에 열이 발생하게 되고, 이 열은 손실로 승압비 저하, 공진주파수의 변화, 유전손실 증대 등 압전특성을 저하시킨다. 압전변압기에 사용되는 압전재료는 전기-기계 결합계수(k_p)가 클 뿐만 아니라 전기-기계 변환 과정에서의 에너지 손실에 대한 척도가 되는 기계적 품질계수(Q_m)가 큰 재료를 선택해야 한다. 그러나 Q_m 은 그 값이 너무 크게되면 사용주파수의 범위가 협소해진다는 문제점이 있으므로 500이상이면 적당하다.

본 실험에서는 지르코니아불과 에틸알콜을 사용하여 습식분말법으로 분말을 미세하게 만들었다. 압전변압기용 강유전체 세라믹스는 높은 Q_m 값을 요구되며, 세라믹스의 기계적변위를 이용하기 때문에 높은 전기기계 결합계수와 온도안정성이 요구된다. [3] Mn를 첨가제로 한 Pb,Zr,Ti조성의 $x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3+\text{MnO}_2$ 압전세라믹스를 제작하였고, 상경계 부근에서 우수한 압전 및 유전 특성을 나타내었고, 결정구조는 사방정계(orthorombic)로 질서배열 구조를 나타내었다. 페로브스카이트 상은 산소와 반응된 고체상에서 관찰하였다. 분말의 분쇄와 혼합 과정 변화에 따른 특성변화를 관찰하였으며, 분극처리는 110°C 실리콘 오일 속에서 $2.5(\text{kV/mm})$ 로 샘플에 전계를 가하였다. 샘플의 구조적 물리적 특성은 X선 회절분석과 SEM, 임피던스 어널라이저으로 관찰하였다. 적당한 공정조건의 샘플은 적은 유전손실과 높은 기계적 품질계수를 나타내었다. [4-6]

2. 본 론

2.1 시편 준비의 출발 물질

도표 1에 사용된 시약의 순도와 제조 회사를 나타내었다.

도표 1. 실험조성 분말의 순도와 제조회사

Material	Purity(%)	Manufacturing Co.
PbO	99.5%	Junsei Chem. Co.
ZrO ₂	99.7%	Cerac Chem. Co.
TiO ₂	99.9%	Cerac Chem. Co.
NiO	99.5%	Junsei Chem. Co.
Nb ₂ O ₅	99.9%	Junsei Chem. Co.

2.1.1 제조 공정 및 실험 조성 분석

전기적-기계적 열화가 적고, 압전상수, 유전상수 등이 대체로 큰 값으로 알려진 $x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 계를 기본 조성으로 ABO₃ 페로브스카이트 결정구조, 즉 산소 팔면체의 중심을 B자리 이온이 차지하고 산소팔면체를 A자리 이온이 연결시키는 구조를 가지도록 하였다. 조성비에 따라 B-site에 해당하는 ZrO₂, TiO₂, NiO, Nb₂O₅ 와 A-site에 해당하는 PbO를 소정의 물비로 혼합시킨 후, 습식혼합법으로 24시간 혼합 후 항건조실에서 건조시켰다. 하소는 850°C, 90°C, 950°C에서 각각 4시간 반응시키고 X선 회절분석으로 결정성을 조사하였고 온도상승률은 200(°C/시간)으로 하였다. 이것을 다시 지르코니아 약사발에 분쇄하고 80mesh로 건조된 분말을 걸러낸 다음 에칠알콜, 증류수, 지르코니아볼(5φ, 10φ, 15φ)를 사용하여 기계적 ball mill를 명쾌한 볼 소리가 나는 속도(rpm)로 유지하고 24시간, 48시간, 72시간, 72시간 이상 시간 변화를 두고 입자의 입도분포를 관찰하였다. 결합제는 PVA를 사용하였고, 분말의 무게비로 2 (wt%) 섞었으며, 결합제의 혼합은 증류수에 온도를 가해서 분말을 섞는 방법과 기계적 ball mill 방법을 각각 사용하여 80mesh 망을 통과시켜 과립으로 만들었다. 이 고립상의 분말을 직경 17 (mm)의 성형기에 약 1200 (psi) 압력을 가하여 원판상 시편을 만들었다. 이 성형된 시편을 500°C에서 승온을 100(°C/시간)으로 하고 2시간동안 결합제를 태워버린 후에 alumina 도가니에 완전히 밀봉하여 넣고 1200(°C)에서 승온을 200(°C/시간)으로 3시간 소결하였다. 가로와 높이의 비를 15대 1로 맞추는 후 시편에 Ag 전극을 고무밀대를 사용하여 붙이고, 600°C에서 30분간 소부하여 휘발 성분을 태워 날려 보낸 후, 약 110°C의 실리콘 절연유 속에서 직류전압 2.5 (kV/mm)를 30분간 인가하여 분극 처리하였고, 시편을 24시간 이상 120°C 오븐에 에이징 시킨 후, 공진주파수, 반공진주파수, 임피던스 값을 각각 측정하여 기계적 품질계수, 압전상수, 유전상수, 전기-기계결합계수를 계산하였다.

도표 2. 실험조성 분말의 이온반경과 이온화에너지

이온	원자의 이온반경(A)	이온화에너지(eV)
Pb ⁺²	1.18	22.44
Ti ⁺⁴	0.61	20.46
Zr ⁺⁴	0.72	20.98
Ni ⁺²	0.69	21.22
Nb ⁺⁵	0.58	25.70

PZT세라믹스는 A자리에 +2가 이온인 Pb이온, B자리에 +4가 이온인 Zr과 Ti이온, O자리에 O이온이 점유하는 산소 면체 구조를 가지며, $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 세라믹은 B자리를 +2가 Ni이온 1/3, +5가의 Nb이온이

2/3씩 점유하여 원자가 보상을 동반한 복합 치환된 결정구조를 갖는다.

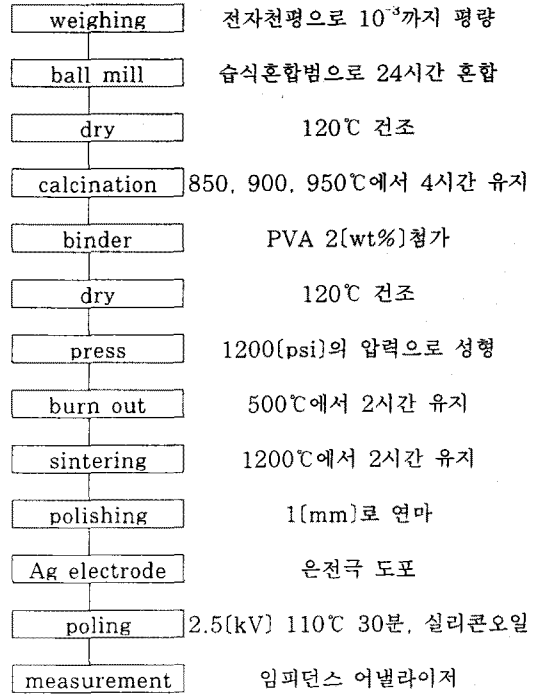
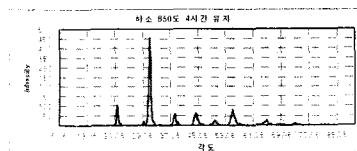


그림 1. 시편의 제작과정

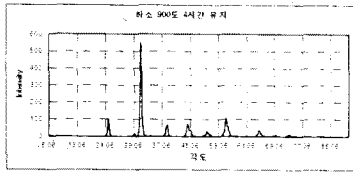
Buyanova에 의해 조사된 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 는 -120°C의 큐리온도를 가지는 강유전체로서 이것을 포함한 3성분계는 유전율 및 전기기계결합계수가 큰 특성을 가지고 있으며 비교적 저온에서 소결되는 것이 장점이다. Pb, Zr, Ti, Nb, Ni 등 주위의 +이온과 -로 대전된 A 자리에 발생한 공격자점 사이에 작용하는 쿨롱의 인력에 의하여 단위격자상의 쌍극자 모멘트가 증가하여, 유전상수와 압전 d상수가 증가하게 된다. (7) A자리 공격자가 발생하게 되면 분역벽 운동도가 증가하여, 분역벽 운동이 활발해짐에 따라 상전이 온도의 감소 및 상전이 온도에서의 최대유전상수가 감소하며, 낮은 전계에서도 도메인 스위칭이 쉽게 일어나서 재배열이 쉬워짐으로써 항전계가 감소하게 된다. $x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 3성분계는 비교적 유전상수와 전기기계 결합계수가 커서 재료특성의 선택 범위가 넓은 장점이 있다.

2.2 하소온도에 따른 결정성 변화

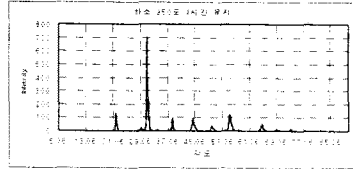
그림 2에 하소온도 850°C, 900°C, 950°C 변화에 따른 결정성을 XRD로 관찰한 내용을 나타내었다.



(a)



(b)



(c)

그림 2. 하소온도에 따른 XRD 분석

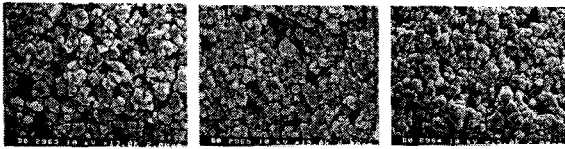
XRD분석에서 900°C에서 하소한 분말이 perovskite 상의 생성율($\alpha\%$)이 높게 나타났다.(8)

$$\alpha = \frac{I_{pv}}{I_{pv} + I_{py}} \times 100(\%)$$

여기서 pv는 perovskite 상의 주피크이고, py는 pyrochlore 상의 주피크를 나타낸다.

2.2.1 습식혼합법의 분쇄시간에 따른 입자분포

그림 3는 볼 밀링 시간 24시간, 48시간, 72시간 변화에 따른 SEM 사진을 나타내었다.



(a)24시간

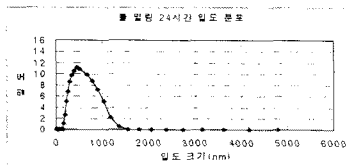
(b)48시간

(c)72시간

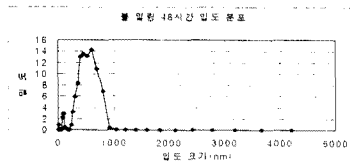
그림 3. 시간 변화에 따른 SEM 사진

하소 후에 지르코니아 볼을 사용하여 밀링한 결과 72시간까지 입자의 크기가 약간씩 작아지나 그 이후는 기계적 포화점에 도달하여서 변화가 없었다.

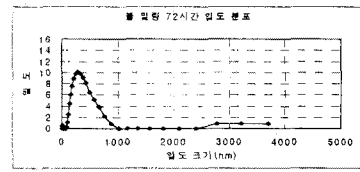
그림 4는 볼 밀링 시간 24시간, 48시간, 72시간 변화에 따른 입도분포를 나타내었다.



(a)



(b)



(c)

그림 4. 입자분쇄 시간변화에 따른 입도분포 (a)24시간 분쇄(b)48시간 분쇄(c)72시간 분쇄

습식혼합법으로 분쇄한 분말을 입도분석기로 분석한 결과 72시간동안 분쇄한 입도의 크기가 가장 작은 분포를 나타내었다.

3. 결 론

$x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3+\text{MnO}_2$ 압전세라믹스 시편을 제작하고 하소온도에 따른 결정성변화와 분쇄시간에 따른 입자분포를 조사하여 다음과 같은 결론을 내렸다.

- (1) PNN-PZT 조성에서 900°C 하소온도에서 결정성이 가장 높았다.
- (2) 습식혼합법으로 24시간, 48시간, 72시간, 72시간 이상 24시간 간격으로 하였을 때 미세하게 입자의 크기가 작아졌으나, 72시간 이상 지르코니아볼 밀링은 볼의 분쇄와 파쇄의 포화점에 도달하여 입자의 크기가 더 이상 작아지지 않았다.

[참 고 문 헌]

- [1] 박장엽, "전기전자용 세라믹스", pp. 58-187, 1997
- [2] 이동균,윤석진, "PMS-PZT, PMN-PZT계 세라믹스를 이용한 압전변압기 특성", 전기전자재료학회, Vol. 13, No. 3, pp. 220-226, 2000
- [3] 홍종국,이종섭, 채홍인 "PZ-PT-PMWS의 압전 및 전기기계적 특성", 전기전자재료학회, Vol. 13, No.3, pp. 257-232, 2000
- [4] B. Jaffe, W. R. Cook, "Piezoelectric Ceramic", Academic Press, pp. 135-170
- [5] Masao Kondo, Masaharu Hida, Randall, "Piezoelectric Properties of $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36, pp. 6043-6045, 1997
- [6] Bao, Y., Chen, A., Han, J. and Zhi, Y., A study of piezoelectric ceramics of $\text{Pb}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ system for transformer. In Proceeding of the Electroceramics V, Vol. 1, ed. J. L. Baptista, J. A. Labrincha and P. M. Vilarinho. University of Aveiro, pp. 237-240, 1996
- [7] C. Galassi, E. Roncari, "Processing and Characterization of High Q_m Ferroelectric Ceramics", Journal of the European Ceramic Society 19 pp. 1237-1241, 1999
- [8] 이계명, "압전 세라믹스 주파수 소자의 소개와 개발동향", 전기전자재료학회는문지, Vol. 10, No. 2, pp. 172-178, 1997