

## 저온소결 PSN-PZT세라믹스의 Zr/Ti 비에 따른 압전특성

우원희, 류성림\*, 류주현, 오동언, 홍재일\*\*,이상호

세명대학교, 충주대학교\*, 동서울대학\*\*

### Piezoelectric characteristics of Low temperature sintering ceramics according to Zr/Ti ratio

Won-Hee Woo, Sung-Lim Ryu\*, Ju-Hyun Yoo, Dong-Un Oh, Jae-Il Hong, and Sang-Ho Lee

Semyung Uni., Chungju Univ.\*, Dongseoul college \*\*

#### Abstract

In this study, in order to develop the low temperature sintering ceramics for multilayer piezoelectric transformer, dielectric and piezoelectric properties of PSN-PZT ceramics were investigated according to Zr/Ti ratio. As Zr/Ti ratio is increased, coupling factor(kp) and dielectric constant were increased and then decreased after the ratio of Zr/Ti=50/50. And also, mechanical quality factor were decreased and then increased after the ratio of Zr/Ti=50/50.

**Key Words :** multilayer piezoelectric transformer ,Zr/Ti Ratio, PSN-PZT Ceramics

#### 1. 서 론

최근들어, 압전재료의 응용이 확대됨에 따라, 대전력화, 기계적 강도개선 등의 개선을 위하여 많은 연구가 진행되어지고 있다. 또한, 환경친화적인 신소재개발에 대한 요구가 증가됨에 따라, 비납계(Pb-free) 압전세라믹스에 관한 연구도 일본을 비롯한 선진국에서 영구가 활발히 진척되고 있으며, 또한, 1000℃미만의 저온소결은 PbO의 함유량이 70%이상을 차지하는 대부분의 PZT계 세라믹스에 PbO의 휘발을 줄여, 이로 인한 환경 오염을 줄일 수 있고, 소결시 에너지 절감의 효과도 얻을 수 있기 때문에 저온소결에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다. 더불어, 저온소결은 적층형 압전트랜스포머 경우 층간의 내부 전극이 도포된 상태에서 소결하기 때문에 낮은 용점을 갖는 Ag 전극 보다는 높은 용점을 갖는 Pd 전극이 다량으로 함유된 Ag/Pd 내부전극을 사용해야 하지만 Pd 전극의 가격이 비싸 경제성 떨어지게 된다. 따라서 Pd전극의 함유량을 줄인 비교적 저가의 내부전극을 사용하기 위한 낮은 온도에서 소결 가능한 조성이 경쟁력을 갖기 때문에 이에 대한 연구개발이 필요한

실정이다.

PZT계 세라믹스를 저온소결하는 방법에는 용점이 낮은 grass나 oxides 등을 첨가하는 방법, 출발 원료를 미세한 분말로 만들어 소결반응을 촉진시키는 방법, 소결온도가 낮은 복합산화물을 첨가하여 소결 온도를 낮추는 방법 Hot Pressing 등이 있다.

본 연구에서는 920℃에서 소결이 가능하고 양호한 전기기계결합계수를 가지고 있지만 기계적품질 계수가 비교적 낮은 다음의 조성

$0.91\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.03}(\text{Zr}_{0.495}\text{Ti}_{0.505})_{0.97}\text{O}_3 - 0.04\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3 + 0.3\text{WT}\%\text{MnO}_2 + 0.6\text{WT}\%\text{CuO}$  [1]이 상온에서 반강유전상인 PNW[2]의 치환에 의해 상경계영역(Morphotropic Phase Boundary : MPB)이 이동하였다고 판단하여 Zr/Ti의 변화를 주어 MPB를 찾아 높은 Qm을 가지는 조성을 개발하고자 한다.

#### 2. 실험

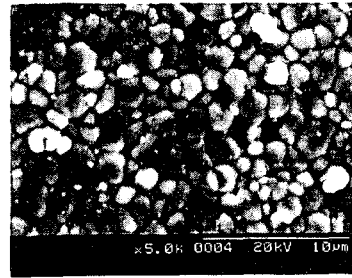
##### 2.1 시편제조 및 특성 측정

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.

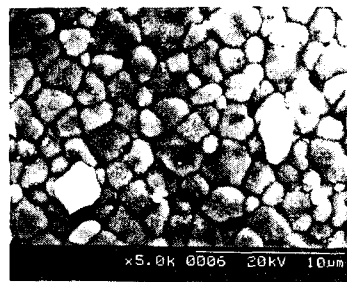
$0.91\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.03}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_{0.97}\text{O}_3 - 0.04\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3 + 0.3\text{wt}\%\text{MnO}_2 + 0.6\text{wt}\%\text{CuO}$   
 $x$ 값은 0.51, 0.505, 0.5, 0.495, 0.49, 0.485, 0.48로 변화를 주었고 PNW는 880°C에서 미리 복합화합물로 만든 뒤 평량하였으며 CuO는 하소후 첨가하였다. 조성에 따른 시료는  $10^{-4}\text{g}$ 까지 평량하여 아세톤을 분산매로 3mm  $\Phi$  Zirconia Ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미늄 도가니에 넣고 850°C에서 2시간 하소하였다. 하소 후 CuO를 첨가하여 24시간동안 재 혼합, 분쇄 후 건조하여, PVA(5% 수용액) 8%를 첨가하고 21mm  $\Phi$  물더로 1 [ton/cm<sup>2</sup>]으로 성형하였다. 이 성형된 시편을 600°C에서 3시간동안 동안 결합제를 태워버린 뒤, 승하강온도 3[°C/min]로 하여 각각의 온도로 1시간 소결하였다. 시편의 특성을 측정하기 위하여 1mm의 두께로 연마한 시편에 Ag전극을 도포한뒤, 650°C에서 10분간 전극을 열처리하고 130°C의 절연류 속에서 30[kv/cm]의 직류전계를 30분동안 인가하여 분극처리 하였으며 24시간 후에 특성을 측정하였다. 유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter (ANDO AG-4304)로 1kHz에서의 정전용량을 측정하여 유전 상수를 산출하였고, IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer(HP4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진 저항을 측정하여 전기기계결합계수와 기계적 품질계수를 산출하였다

### 3. 결과 및 고찰.

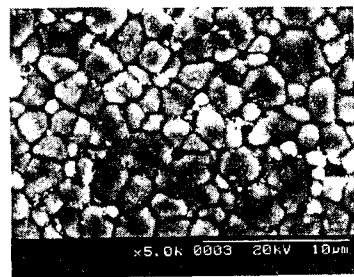
그림 1, 2는 Zr/Ti 변화에 따른 미세구조와 밀도를 나타낸 것이다. Zr/Ti 변화에 따라, 미세구조와 밀도는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 그림3은 Zr/Ti 변화에 따른 전기기계결합계수를 나타낸 것이다. Zr/Ti 가 증가함에 따라 전기기계결합계수가 증가하다가 감소하는 경향을 나타냈는데 이는 Zr/Ti=50/50일 때 가 상경계로 이 부근에서 유전상수가 증가하고, 기계적품질계수가 낮아지기 때문이다. 그림 4, 5는 이와 같은 특성을 나타내준 것이다.



(a) Zr/Ti=50.5/49.5



(b) Zr/Ti=49.5/50.5



(c) Zr/Ti=48.5/51.5

그림 1. Zr/Ti 비에 따른 시편의 미세구조.

PZT계는 Zr/Ti비가 53/47영역에서 상경계 영역인데 반하여 본 실험에서 제작한 조성은 반강유전상인 PNW의 치환 및 PSN치환, MnO<sub>2</sub>, CuO첨가에 의해 Ti비율이 큰 영역 Zr/Ti=50/50으로 상경계영역(Morphotropic Phase Boundary : MPB)이 크게 이동이 된 것으로 생각된다.

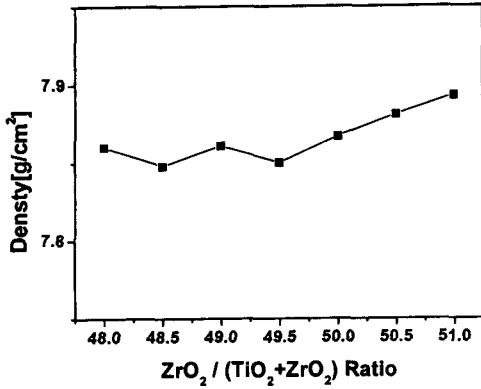


그림 2. Zr/Ti 비에 따른 밀도.

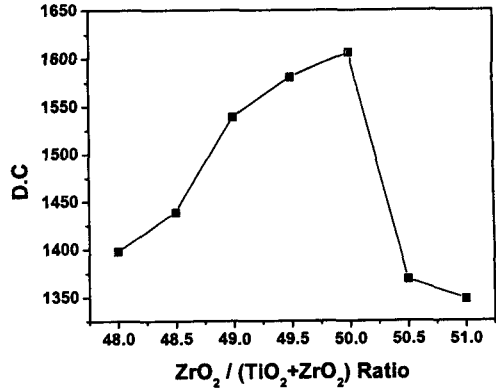


그림 5. Zr/Ti 비에 따른 유전상수.

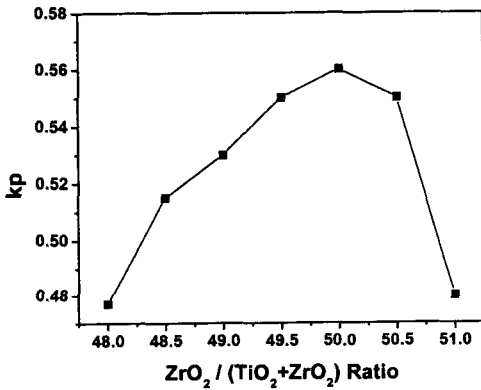


그림 3. Zr/Ti 비에 따른 전기기계결합계수.

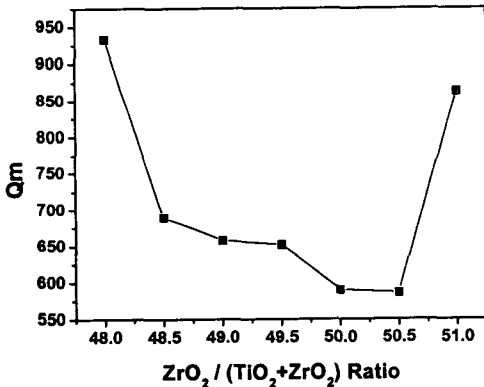


그림 4. Zr/Ti 비에 따른 기적품질계수.

본 연구에서 일반 PZT계보다 기계적품질계수 Qm이 Ti비율이 증가함에도 불구하고 크게 증가하지 않았는데, 이는 PbO, CuO액상이 비정질(amorphous)층으로 형성되어 손실이 크게 발생했기 때문으로 생각된다. 결론적으로, Zr/Ti=48/52에서 유전상수 1398, 전기기계결합계수 0.477, 기계적품질계수 933을 나타내어 적층형 압전트랜스포머로서 응용가능함을 나타내었다.

표 1. Zr/Ti 비에 따른 시편의 물성.

ZrO₂ / (ZrO₂ + TiO₂) Ratio	Density [g/cm³]	Grain size [μm]	Kp	Qm	Dielectric constant
51.0	7.893	3.22	0.487	863	1348
50.5	7.881	2.86	0.555	586	1369
50.0	7.867	3.97	0.567	590	1606
49.5	7.850	3.33	0.556	652	1581
49.0	7.881	2.75	0.538	658	1539
48.5	7.848	3.62	0.515	689	1439
48.0	7.860	2.97	0.477	933	1398

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $0.91\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.03}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_{0.97}\text{O}_3 - 0.04\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3 + 0.3\text{wt}\%\text{MnO}_2 + 0.6\text{wt}\%\text{CuO}$ 에 x값을 0.51, 0.505, 0.5, 0.495, 0.49, 0.485, 0.48로

변화 시켜 920℃에서 소결하여 시편을 제작한 결과 Zr/Ti=50/50일 때, 전기기계결합계수 및 유전상수가 증가한 것으로 보아 상경계임을 확인하였으며, Zr/Ti=48/52에서 유전상수 1398, 전기기계결합계수 0.477, 기계적품질계수 933을 나타내어 적층형압전트랜스포머로서 응용 가능성을 나타내었다.

### 감사의 글

본 연구는 2002년도 전력산업연구개발사업(과제번호 : R-2002-B-249)로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

- [1] 이용우, "Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>계 세라믹을 이용한 고출력 압전트랜스포머의 전기적 특성" 세명대학교 대학원. 2000
- [2] D. L. Corker, R. W. Whatmore, E. Ringgaard and W. W. Wolny, "Liquid-phase sintering of PZT ceramics", J. Euro. Ceram. Soc., Vo. 20, p. 2039, 2000.
- [3] D. L. Corker, R. W. Whatmore, E. Ringgaard and W. W. Wolny, "Liquid-phase sintering of PZT ceramics", J. Euro. Ceram. Soc., Vo. 20, p. 2039, 2000.
- [4] R. W. Whatmore and D. Corker, UK patent, No. 2353994, 2001