

CaCO₃ 첨가에 따른 저온소결 PNW-PMN-PZT 세라믹스의 압전 및 유전 특성

이상호, 이창배, 정광현*, 류주현, 박창엽, 정영호**
세명대학교, 인하대학교, 한전전력연구원*

Piezoelectric and Dielectric Characteristics of Low Temperature Sintering PNW-PMN-PZT Ceramics with the Amount of CaCO₃ Addition

Sang-Ho Lee, Chang-Bae Lee, Kwang-Hyun Chung*, Ju-Hyun Yoo, Chang-Yub Park and yeong-Ho Jeong**
Semyung Uni, Inha Uni*, KEPRI**

Abstract

In this study, in order to develop low temperature sintering ceramics for ultrasonic vibrator, PNW-PMN-PZT system ceramics were manufactured with the amount of CaCO₃ addition and their piezoelectric, dielectric and microstructural characteristics were investigated. CaCO₃ addition to PNW-PMN-PZT basic composition was proved to be capable of sintering the ceramics at temperature below 1000°C due to the effect of Li₂CO₃-CaCO₃ liquid phase. However, with increasing the amount of CaCO₃ addition, the second phase was appeared. As the results, electromechanical coupling coefficient (kp) and dielectric constant (ϵ_r) decreased. Taking into consideration electromechanical coupling coefficient (kp) of 0.49, mechanical quality factor (Qm) of 1396, dielectric constant (ϵ_r) of 1300 and density of 7.78[g/cm³], it was concluded that the 0.25wt% CaCO₃ addition composition ceramics sintered at 920°C was suitable for ultrasonic vibrator application.

Key Words : ultrasonic vibrator, sintering aids, liquid phase

1. 서론

Jaffe에 의해 발견된 PZT계 압전 세라믹스가 뛰어난 압전 및 유전 특성을 보이면서 많은 분야에 걸쳐 응용되어 왔다.[1][2] 그러나 1200°C 이상의 높은 소성온도를 가지는 PZT계 세라믹스는 1000°C 이상에서 급격하게 일어나는 PbO의 휘발로 인한 환경오염문제가 제기되면서, PZT계 세라믹스의 저온소결법이 많이 연구되고 있다. 또한 PbO의 휘발은 조성의 변동을 가져와 조성의 재현성이 떨어지는 문제도 발생시킨다. 이러한 문제를 해결할 수 있는 900°C 정도에서 소결하는 저온소결 방법은

내부전극이 같이 소결되는 적층형 세라믹스 제작 시 용점(약960°C)이 낮고, 가격이 싼 순수한 Ag전극을 사용할 수 있어 상대적으로 비싼 Pd가 많이 함유된 Ag/Pd 전극을 대체해 가격경쟁력을 높일 수 있기 때문에 저온소결기술 개발은 필수적이라 하겠다.[3]

저온소결 법에는 대표적인 방법으로 sintering aids로 용점이 낮은 glass frit나 oxides를 첨가하여 liquid phase를 생성시켜 저온에서의 소성을 촉진시키는 방법이 있다. 일반적으로 liquid phase를 이용한 저온소결 법은 밀도를 개선하고 저온에서 소결이 되는 장점이 있지만 고상소결 법에 의한 방법보다 특성이 떨어지는 단점이 있다. 이러한 이

유로 liquid phase를 이용한 저온소결에서는 소결 온도를 낮추는 것과 동시에 특성의 변화를 최소화 하는 것이 바람직하며, 이러한 문제점을 해결하기 위해 여러 가지 sintering aids 개발에 관한 연구가 필요한 실정이다.

따라서 본 논문에서는 초음파 발생 진동자용 저온소결 압전 세라믹스를 개발하기 위해 뛰어난 압전 및 유전특성을 가진 PNW-PMN-PZT 세라믹스에 sintering aids로 Li_2CO_3 - CaCO_3 를 첨가하여, 저온소결 하였으며, CaCO_3 첨가량에 따른 압전 및 유전 특성을 조사하였다.[4]

2. 실험

$\text{Pb}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})_{0.02}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.07}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})_{0.91}\text{O}_3+x \text{ wt}\% \text{CaCO}_3 + 0.2 \text{ wt}\% \text{Li}_2\text{CO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$)의 조성을 순도 99%이상의 파우더로 10^{-4}g 까지 칭량하였으며, 아세톤을 매질로 하여 지르코니아 볼을 이용해 24시간 볼밀하였다. 볼밀한 시료를 항온조에서 12시간 이상 건조하였으며, 건조된 시료를 850°C 에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 시료에 Li_2CO_3 - CaCO_3 를 조성에 따라 첨가하여 지르코니아 볼로 24시간 혼합 분쇄하였다. 볼밀한 시료를 항온조에서 12시간 이상 건조 후 binder로 PVA 0.5wt%수용액을 0.5wt%첨가하고 100mesh로 조립하여 granule화 하였으며, 21 ϕ 의 몰더를 사용해 1[ton/cm²]의 힘을 가해 일축 성형하였다. 성형된 시편은 600°C 에서 3시간 동안 burn out 하였다. burn out된 시편은 소결온도를 $890^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 로 하여 1시간 동안 PbO 분위기로 소결하였다. 소결된 시편은 특성 평가를 위해 두께 1mm로 연마하였으며, 시편의 양면에 Ag전극을 screen printing법으로 도포하였다. 도포된 전극은 600°C 에서 10분간 열처리 하였다. 열처리한 시편은 120°C 의 실리콘유에서 DC 30[kV/cm]의 전계를 가해 30분 동안 분극처리 하였다. 분극된 시편은 24시간 경과 후 Impedance analyzer(Agilent 4294)를 이용하여, 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCR meter(ANDO AG4304)를 사용하여 유전 특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전 특성은 IRE에서 규정한 공진 반공진법을 이용하여 계산하였으며, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지와 XRD(X-Ray Diffraction) pattern을 이용하여 관찰

하였다.

3. 결과 및 고찰

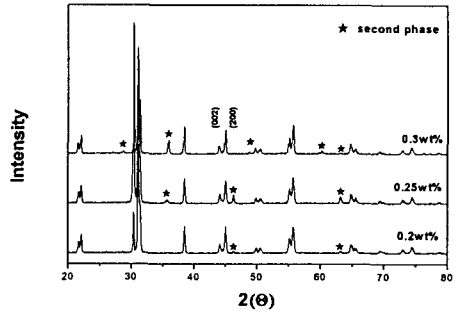
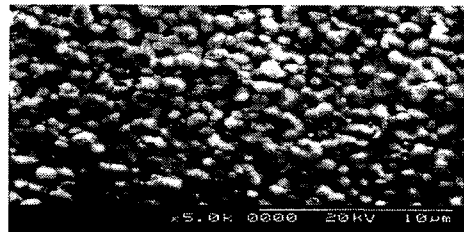


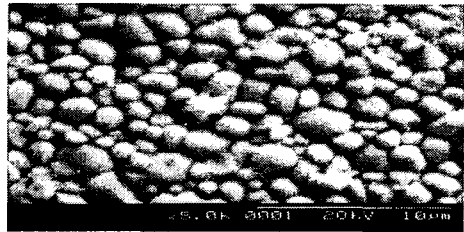
그림 1. X 선 회절 패턴.

Fig 1. XRD pattern

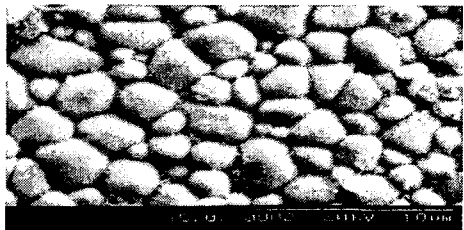
그림 1은 920°C 에서 소결된 CaCO_3 첨가량에 따른 XRD pattern을 나타내었다. CaCO_3 의 첨가량이



a) 920°C CaCO_3 0.2wt%



b) 920°C CaCO_3 0.25wt%



c) 920°C CaCO_3 0.3wt%

그림 2. CaCO_3 첨가량에 따른 SEM 이미지

Fig 2. SEM image with the amount of CaCO_3 addition

증가할수록 second phase가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 CaCO_3 가 Li_2CO_3 와 반응하여 생성된 liquid phase가 grain boundary에 편석되면서 생기는 amorphous상에 의한 결과로 생각된다. 그림 2는 소결온도 920°C 에서 CaCO_3 첨가에 따른 시편 표면의 미세구조를 나타내었다. CaCO_3 를 0.2wt% 첨가 시에는 grain size가 $1.74\mu\text{m}$ 로 작으며, pore가 많이 발생하는 것을 확인 할 수 있으며, 0.25wt% 첨가 시 grain의 크기가 비교적 균등하고 grain size가 $2.15\mu\text{m}$ 로 입성장이 발생했다. CaCO_3 0.3wt% 첨가 시에는 grain size가 $2.61\mu\text{m}$ 로 CaCO_3 첨가량이 증가함에 따라 grain이 점차적으로 성장하는 경향을 보였다.

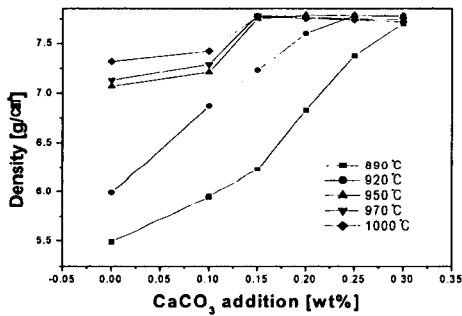


그림 3. CaCO_3 첨가량에 따른 밀도
Fig 3. Density with the amount of CaCO_3 addition

그림 3은 CaCO_3 첨가량에 따른 밀도 특성을 나타내었다. CaCO_3 의 첨가량이 증가할수록 밀도가

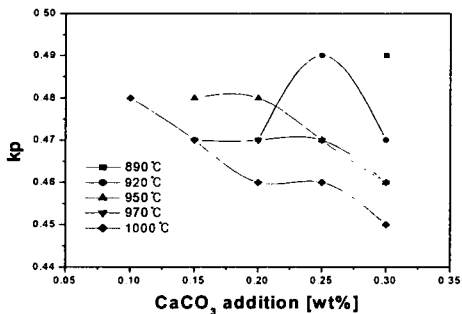


그림 4. CaCO_3 첨가량에 따른 전기기계결합계수
Fig 4. Electromechanical coupling coefficient with the amount of CaCO_3 addition

높아지는 것을 알 수 있다. 970°C 이상의 온도에서 CaCO_3 첨가량이 0.25wt% 이상에서 밀도가 감소하는 것은 Li_2CO_3 - CaCO_3 의 liquid phase가 과다하게 형성되어 과소성이 되었기 때문으로 사료된다.

그림 4는 CaCO_3 첨가에 따른 전기기계결합계수 kp를 나타내었다. 소결온도 950°C 이상의 온도에서는 CaCO_3 첨가량이 0.25wt% 이상에서 kp 값이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 그림 3에서의 밀도와 같이 시편이 과소성 및 amorphous상 증가에 의해 나타나는 현상으로 해석되며, CaCO_3 가 많이 첨가된 시편들은 소결온도가 내려감에 따라 밀도와 같이 kp가 증가하는 것을 볼 수 있다.

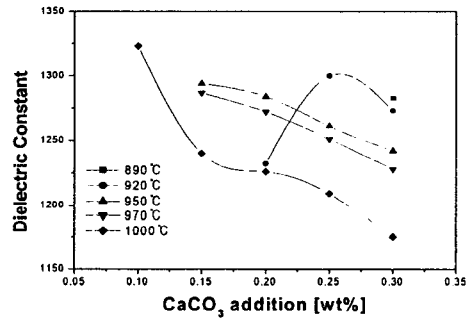


그림 5. CaCO_3 첨가량에 따른 유전상수
Fig 5. Dielectric constant with the amount of CaCO_3 addition

그림 5는 CaCO_3 의 첨가량에 따른 유전상수를 나타내었다.

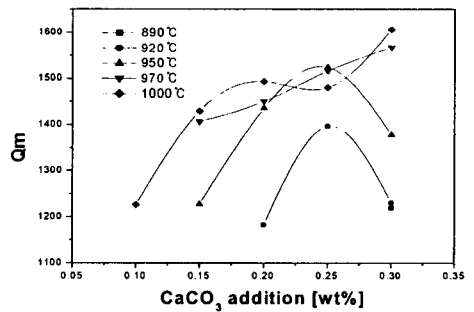


그림 6. CaCO_3 첨가량에 따른 기계적 품질계수
Fig 6. Mechanical quality factor with the amount of CaCO_3 addition

그림 4의 kp와 같은 경향을 보이는 것을 확인 할

수 있으며, 역시 과소성 및 amorphous상 증가에 의한 영향으로 생각된다.

그림 6은 CaCO₃의 첨가량에 따른 기계적 품질 계수 Qm을 나타낸 것이다. 970℃ 이상의 온도에서 CaCO₃의 양이 증가함에 따라 Qm 값이 계속 증가하는 것은 kp값의 감소에 따른 상대적인 증가로 사료된다. 이상의 결과에서 밀도와 kp, 유전상수, Qm 값을 종합적으로 분석하였을 때 CaCO₃ 0.25wt% 이상이 첨가되면 950℃ 이상의 온도에서 과소성이 되는 것을 확인할 수 있다. 또한 CaCO₃ 0.25wt% 이상의 조성에서 890℃와 920℃ 사이의 온도에서 가장 적절한 소결온도조건이 존재할 가능성이 높다고 판단된다.

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical characteristics of specimens

Temperature [°C]	CaCO ₃ [wt%]	Density [g/cm ³]	kp	Qm	Dielectric constant
890	0	5.49	-	-	-
	0.10	5.95	-	-	-
	0.15	6.23	-	-	-
	0.20	6.83	-	-	-
	0.25	7.70	-	-	-
	0.30	7.70	0.49	1219	1283
920	0	5.99	-	-	-
	0.10	6.87	-	-	-
	0.15	7.23	-	-	-
	0.20	7.60	0.47	1182	1232
	0.25	7.78	0.49	1396	1300
	0.30	7.78	0.47	1203	1273
950	0	7.07	-	-	-
	0.10	7.21	-	-	-
	0.15	7.75	0.48	1227	1294
	0.20	7.79	0.48	1435	1284
	0.25	7.78	0.47	1524	1261
	0.30	7.77	0.46	1378	1242
970	0	7.13	-	-	-
	0.10	7.29	-	-	-
	0.15	7.78	0.47	1406	1287
	0.20	7.77	0.47	1450	1272
	0.25	7.74	0.47	1516	1251
	0.30	7.74	0.46	1567	1228
1000	0	7.32	-	-	-
	0.10	7.42	0.48	1226	1323
	0.15	7.77	0.47	1429	1240
	0.20	7.75	0.46	1493	1226
	0.25	7.73	0.46	1480	1209
	0.30	7.71	0.45	1606	1175

표 1은 시편의 제 특성을 나타낸 것이다. 본 실험에서는 소결온도 920℃에서 CaCO₃를 0.25wt% 첨가한 조성이 각각 밀도 7.78[g/cm³], kp 0.49, Qm 1396, 유전상수 1300의 값으로 가장 우수한 압전 및 유전 특성을 보이고 있다. 그러나 시편의 과소성으로 인한 최적의 소결온도를 찾지 못하여, 이후의 실험에서 Li₂CO₃의 최적의 첨가량과 CaCO₃의 0.3wt% 이후의 첨가량 변화, 그리고 소결온도의

세밀한 설정 등의 연구가 보충되어야 할 것이다.

4. 결론

본 실험에서는 초음파 진동자용 저온소결 압전 세라믹스를 개발하기 위하여 PMN-PNW-PZT 세라믹스에 sintering aids로 Li₂CO₃-CaCO₃를 첨가하여 저온소결 하여 특성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CaCO₃를 첨가함에 따라 소결온도를 낮출 수 있었고, CaCO₃의 첨가량이 0.25wt% 이상에서는 950℃ 이상의 온도에서 과소성 되는 것을 확인할 수 있었다.
2. Li₂CO₃-CaCO₃의 첨가로 인해 최적의 소결온도에서의 밀도가 7.78[g/cm³] 이상으로 밀도특성을 개선할 수 있었다.
3. CaCO₃의 첨가량이 0.25wt%일 때 소결온도 920℃에서 밀도 7.78[g/cm³], kp 0.49, Qm 1396, 유전상수 1300의 값으로 최적의 소결조건을 보였다.

이상의 연구결과로 미루어 본조성에서 CaCO₃의 첨가량이 0.25wt%일 때 초음파 진동자용 저온소결 압전 세라믹스의 응용가능성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국산업기술재단의 석·박사 인력양성사업의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] 박창엽, "壓電 세라믹스"
- [2] B. Jaffe., W.G.Cady., H. Jaffe., "Piezoelectric ceramics", Academic press, 1971
- [3] 류주현, 우원희, 오동언, 정영호, 정광현, 정문영, 정희승 "CuO가 PSN-PZT세라믹스의 저온소결 특성에 미치는 영향", KIEEME, Vol.16, No.12S, p.1200, 2003
- [4] 류주현, 황락훈, 김철희, 오동언, 장은성, 정여호, 홍재일, "PDA CCFL구동을 위한 압전트랜스포머 용 PNW-PMN-PZT세라믹스의 Nb2O5첨가에 따른 미세구조 및 압전 특성" KIEEME, Vol.17, No.3, p.289, 2004