

적층 압전변압기용 저온소결 PMN-PZT 압전세라믹의 소성시간에 따른 미세구조 및 압전특성

이창배, 류주현, 이상호, 백동수¹, 정영호², 윤현상³, 임인호⁴
세명대학교, 이투에스¹, 한전전력 연구원², 경문대³, 삼화콘덴서⁴

Microstructural and piezoelectric properties of low temperature sintering PMN-PZT ceramics for multilayer piezoelectric transformer with the variations of sintering times

Chang-Bae Lee, Ju-Hyun Yoo, Sang-Ho Lee, Dong-Soo Paik¹, Yeong-Ho Jeong², Hyun-Sang Yoon³, In-Ho Im⁴
Semyung Univ., E2S¹, KEPRI², Kyungmoon Col.³, Samwha capacitor⁴

Abstract

In this paper, in order to develop the low temperature sintering ceramics for multilayer piezoelectric transformer, PMN-PZT ceramics were manufactured with the variations of sintering times, and their microstructural, piezoelectric and dielectric properties were investigated. To manufacture multilayer piezoelectric transformer, the low temperature sintering composition is need, hence, Li_2CO_3 and Bi_2O_3 were used as sintering aids and the specimens were sintered during 30, 60, 90, 120, 150 and 180 minutes, respectively. At the specimen sintered during 90 minute, mechanical quality factor(Qm), electromechanical coupling factor(kp) and dielectric constant were showed the optimum values of 2356, 0.504 and 1266, respectively. All the specimens showed tetragonality phase, and pyrochlore phase was not shown.

Key Words : Low temperature sintering, Mechanical quality factor, Sintering times, Grain size

1. 서론

최근들어, LCD Back light inverter, AC-DC converter 등으로에 압전변압기의 응용이 확대되고, PDA, 비디오 카메라 등의 첨단 정보기기가 소형화, 경량화됨에 따라 압전변압기의 실용화를 위한 연구가 여러 기업체 및 학교에서 활발히 진행되고 있다. 압전변압기는 기존의 전자식 변압기에 비하여 여러 가지 장점을 가지고 있다. 기존의 권선형 변압기에 비해 누설자속이 없어 노이즈 발생이 없고, 공진주파수만을 이용하므로 출력파형이 정현파에 가까워 고조파 잡음이 없으며, 세라믹 무기재료를 사용하므로 불연성의 장점을 갖고 있다.

특히 소형화, 슬립화, 경량화가 가능하고 90% 이상의 높은 효율을 얻을 수 있기 때문에 전력품질의 향상과 수요자의 경제성에 큰 혜택을 줄 수 있다.

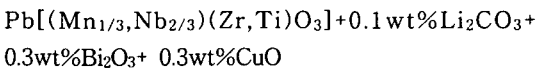
또한, 종전의 단판형 압전변압기보다 높은 층압비와 고출력을 얻기위해 적층 구조를 갖는 압전변압기가 제안되었다. 하지만, 높은 유전상수와 압전특성 때문에 여러분야에서 사용되어지고 있는 PZT계 조성 세라믹은, 1200[°C] 이상의 높은 소결 온도 때문에 PbO의 휘발로 인한 환경오염이 우려되고, 조성의 변화가 생기게 된다. 또한, 적층형 압전변압기의 경우, 층간의 내부 전극이 도포된 상태에서 소결하여야 하는데, 고온에서 소결시에 낮은 용점(960[°C])을 갖는 Ag 전극 보다는 높은 용점을

갖는 Pd 전극이 다량으로 함유된 Ag/Pd 내부전극을 사용해야 하지만 Pd 전극의 가격이 비싸 경제성이 떨어지게 된다.

따라서 약 960[°C]의 용점을 갖고 있는 순수한 Ag 내부전극을 사용하기 위해서는 960[°C]이하의 낮은 온도에서 소결 가능한 디바이스가 경쟁력을 갖기 때문에 이에 대한 연구개발이 필요한 실정이다. 본 연구에서는 적층형 압전 변압기로 사용하기 위한 PMN-PZT계 세라믹스의 저온 소성시 소성 유지 시간에 따른 미세구조 및 유전, 압전 특성이 연구되었다.

2. 실험

본 실험에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였으며, 실험에 사용된 조성식은 다음과 같다.



조성에 따른 시료의 정확한 물비를 10^{-4} 까지 평량하였고, 아세톤을 분산매로 불밀을 사용하여 24시간동안 혼합 분쇄, 항온조에서 건조 후 850[°C]에서 2시간동안 하소하였고, 첨가제를 넣고 재혼합 분쇄 후 PVA(5wt% 수용액)를 5[wt%] 첨가하여 Kp mode로써 제작하기 위해 직경 21[mmΦ] 몰드로 1[ton/cm²]의 압력을 가하여 성형하였다. 940[°C]의 온도로 30, 60, 90, 120, 150, 180분동안 (Holding time) 각각 소결한 후 특성 측정을 위해 1[mm] 두께로 연마, Ag전극을 입혀 650[°C]에서 10분간 열처리하였다. 전극이 형성된 시편은 120[°C] 실리콘유 속에서 30[Kv/cm]의 전계를 30분동안 인가하여 분극하였다. 24시간이 지난후에 공진 및 반공진법에 따라 impedance analyzer (Agilent 4294A)를 사용하여 유전 및 압전특성을 측정하였다. 그리고, 유전상수의 온도에 따른 특성을 조사하기 위해 LCR meter(ANDO AG-4304)를 사용하여 1[KHz]에서 20~400[°C]의 온도범위에 걸쳐 측정하였다. 또한, 미세구조를 관찰하기 위해 주사전사현미경(SEM)으로 시편의 파단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

모든 시편은 소성온도 940[°C]에서, 소성시간 (Holding time)을 30, 60, 90, 120, 150, 180 분으로

변화를 주어 소성시간 변화에 따른 미세구조 및 유전, 압전특성을 조사하였다.

그림 1.은 제작된 시편의 소성시간 변화에 따른 밀도를 나타낸 것이다. 30분 소성시에는 밀도가 7.65[g/cm³] 으로 매우 낮았지만, 60분 이상의 소성시에는 모든 시편의 밀도가 7.75[g/cm³]이상으로 매우 높았다. 특히 90분동안 소성한 시편의 밀도는 7.8[g/cm³]으로 가장 높았으며, 120분 이상에서는 밀도가 약간 감소하는 것을 볼 수 있다.

940[°C]의 낮은 소성온도에서도 이와같이 밀도가 높게 나타나는 것은 저융점 산화물(825[°C])인 Bi₂O₃가 Li₂CO₃와 반응하여 약 690[°C] 부근에서 액상을 형성하는 특성으로 볼 때, Li₂CO₃첨가에 의한 Bi₂O₃와의 반응으로 낮은 온도에서 액상을 형성하여 밀도화를 촉진시킨 것으로 사료된다.

또한, 120분 이상의 소성시간에서 밀도가 감소한 것은 그림 3.의 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 소성시간 120분에서 그레인 사이즈는 더욱 증가하였지만, 액상의 휘발로 인해 생긴 기공의 발생에 따라 밀도가 감소한 것으로 사료된다.

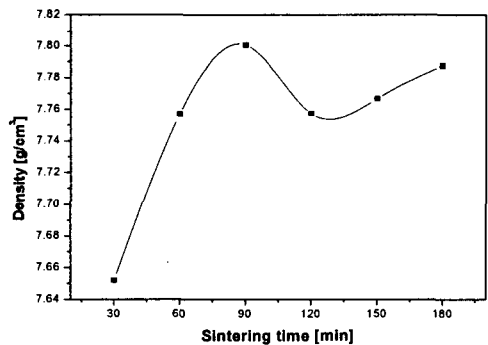


그림 1. 소성시간 변화에 따른 밀도

소성시간 변화에 따라 제작된 시편의 X-ray 회절모양을 그림 2.에 나타내었다. 이들 회절곡선에서는 미반응 물질에 의한 피크가 관찰되지 않아 완전소결이 이루어졌음을 알 수 있다. 결정 구조의 변화를 관찰하기 위해 정방정계의 이방성이 잘 나타나는 [002]면과 [200]면의 피크가 발생하는 회절각(2θ) 43~46° 사이를 관찰하였다. X-ray 분석결과 그림 2.에 나타난 것처럼 모든 시편이 [002], [200] 피크가 분리된 Tetragonality를 나타냈으며,

Pyrochlore 상이나 상전이는 나타나지 않았다. 이는 조성에 변화를 주거나, 소결첨가재의 첨가량, 소성온도에 따른 미반응 물질이 나타나거나 소성온도와 조성의 비율에 따라 상전이가 나타나는 실험과는 달리 소성시간만을 달리한 실험이기 때문에 상전이는 나타나지 않은 것으로 사료된다.

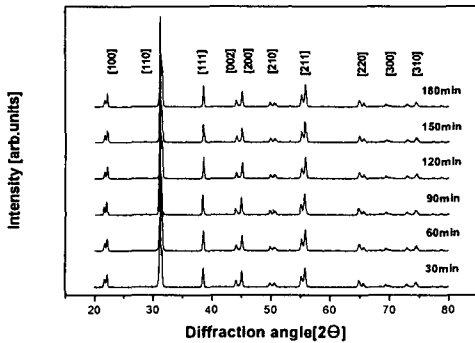
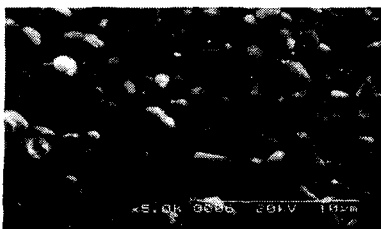


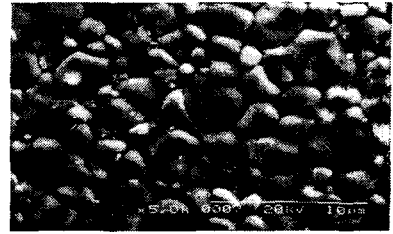
그림 2. 소성시간 변화에 따른 XRD

그림 3은 940[°C]에서 각 시간별로 소성한 시편의 미세구조를 주사전자현미경으로 나타낸 것이다. 소성시간 증가에 따라 그레인 사이즈가 증가하였고, 소성시간 120분에서 3.67[μm]의 최대크기를 보인 후 다소 감소하였다.

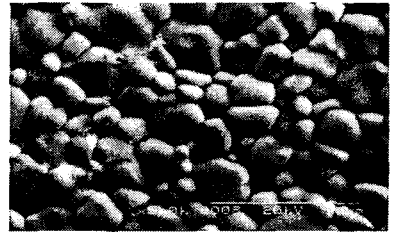
소성시간이 길어짐에 따라 그레인 성장에 필요한 열적 에너지를 많이 받고, 그레인 경계 사이에 형성된 액상이 근접한 그레인을 잡아당겨 그레인의 입성장이 일어난 것으로 보인다. 일반적으로, 소성시간이 길어지면 그레인 성장이 많이 일어나고 또한 균일하고 밀접한 그레인을 얻게된다. 그러나, 120분 이상의 소성시간에서는 소성시간이 너무 길어지면서 액상이 증발하고, 그와 동시에 액상이 그레인을 잡아당기는 작용이 없어지면서 그레인이 수축된 것으로 보인다.



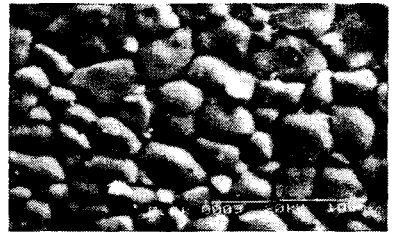
(a) 30[min]



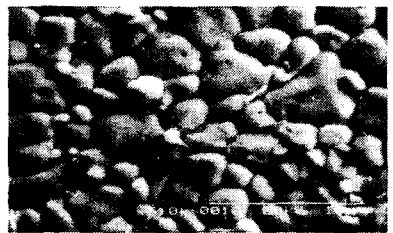
(b) 60[min]



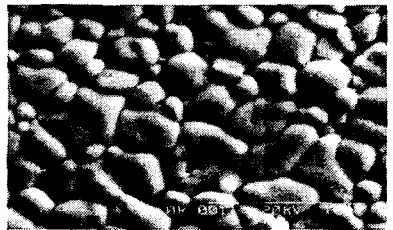
(c) 90[min]



(d) 120[min]



(e) 150[min]



(f) 180[min]

그림 3. 소성시간 변화에 따른 시편의 미세구조

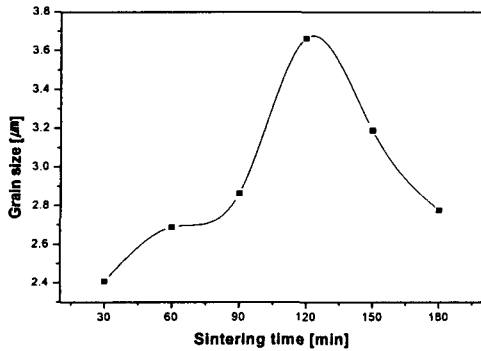


그림 4. 소성시간 변화에 따른 그레인 사이즈

소성시간 변화에 따른 유전상수의 변화를 그림 5. (a)에 나타내었다. 유전율은 그레인 사이즈의 경향과 일치한다. 그레인 내부에 존재하는 많은 도메인들은 열에너지를 인가하면 이동하게 된다. 이러한 도메인의 이동이 자유스러울수록 유전율은 커진다. 그레인 사이즈가 작으면 그레인과 그레인의 경계사이에 공간전하층이 생겨 도메인들을 감싸서 내부 도메인의 이동을 억제한다. 이와 반대로, 그레인 사이즈가 커지면 열에너지 인가에 따른 도메인의 이동이 자유스러워져 유전율이 증가하게 된다. 그림 5. (a)의 유전율도 그림 3.과 그림 4.에 나타낸 것처럼 그레인 사이즈가 증가할수록 도메인의 이동이 수월해져 유전상수값이 증가하였고, 120분 후에 그레인 사이즈가 감소하면서 유전율도 같은 경향을 보였다.

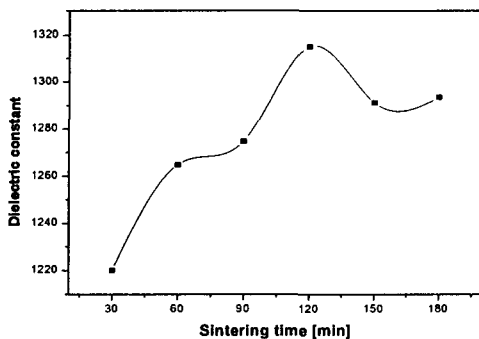


그림 5. (a)소성시간 변화에 따른 유전상수

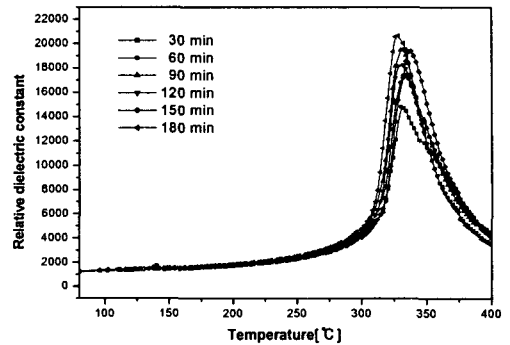


그림 5. (b)소성시간 변화에 따른 유전상수의 온도 의존성

그림 5. (b)는 소성시간 변화에 따른 유전상수의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 그림에서 보여지듯이 유전상수의 온도 의존성은 소성시간 변화에 거의 영향을 받지 않았다. 모든 시편의 Curie Temperature가 320[°C]이상이므로 매우 높은 온도 안정성을 나타내었다.

그림 6.은 각 시편의 전기기계 결합계수를 나타낸 것이다. 전기기계 결합계수는 그림 1.의 밀도특성과 일치하고 있다. 적정 소성유지 시간동안은 소결성이 증가하여 전기기계 결합계수가 증가하였고, 적정 소성유지 시간 이상에서는 밀도가 감소하고 기공의 발생으로 인해 전기기계 결합계수가 감소하였다.

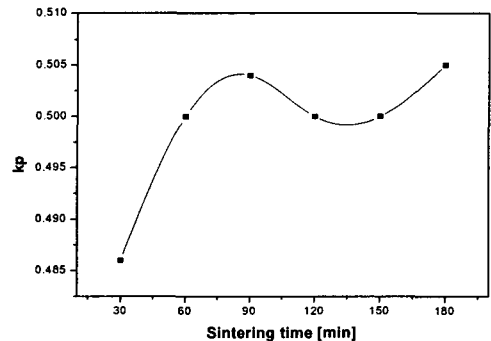


그림 6. 소성시간 변화에 따른 전기기계 결합계수

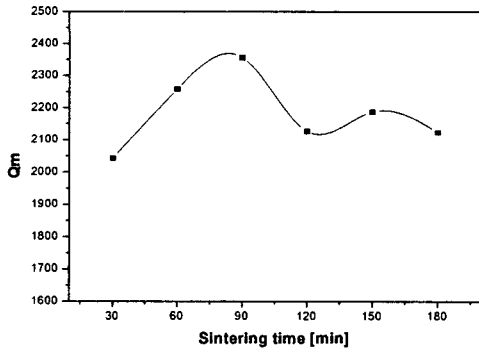


그림 7. 소성시간 변화에 따른 기계적 품질계수

그림 7.은 각 시편의 기계적 품질계수와 소성시간과의 관계를 나타낸다. 그림 6.의 전기기계 결합계수의 경향성과 마찬가지로 적정 소성유지 시간까지는 소결성의 증가로 인해 기계적 품질계수가 증가하였고, 적정 소성유지 시간을 넘기면서 CuO가 PbO와 함께 휘발되어 기계적 품질계수가 감소한 것으로 사료된다.

표 1.에 소성시간 변화에 따른 시편의 여러 가지 물성 측정값들을 나타내었다.

표 1. 소성시간 변화에 따른 시편의 물성 측정

Temp [°C]	Sintering times [min]	Density [g/cm ³]	Dielectric constant	Grain size [μm]	K _p	Q _m
940	30	7.65	1220	2.41	0.486	2042
	60	7.76	1257	2.69	0.500	2258
	90	7.80	1266	2.87	0.504	2356
	120	7.76	1315	3.67	0.500	2127
	150	7.77	1291	3.19	0.500	2187
	180	7.78	1293	2.78	0.505	2122

4. 결론

본 연구에서는 적층 압전변압기의 제작에 앞서, 환경오염을 줄이고 적층 압전변압기를 제작할 때 나타나는 문제점들을 해결하기 위해 저온소성이 가능하면서도, 압전특성이 저하되지 않는 세라믹스 조성개발에 목표를 두고 최적의 공정 과정을 찾기

위해 소성시간(Holding time)에 변화를 주어 그에 따른 미세구조 및 유전, 압전 특성이 연구되었다.

실험에 사용 된 조성식은

$Pb[(Mn_{1/3}, Nb_{2/3})(Zr, Ti)O_3] + 0.1wt\%Li_2CO_3 + 0.3wt\%Bi_2O_3 + 0.3wt\%CuO$ 이며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Li_2CO_3 와 Bi_2O_3 의 액상반응이 소성시간의 경과에 따라 활발해지면서 소결을 촉진시켜 밀도를 향상시켰고, 그레인 사이즈도 증가하였다. 하지만, 소성시간이 적정시간을 넘어서면서 액상의 휘발로 인해 기공이 생기면서 밀도가 감소하고, 그레인이 수축되었다.

2. XRD분석 결과 모든 시편이 [002]면과, [200]면이 분리된 Tetragonality를 나타내었고, 상전이 나 Pyrochlore 상은 관찰되지 않았다.

3. 전기기계 결합계수와 유전율은 밀도와 그레인 사이즈의 특성과 같은 경향을 보였다. 이는 그레인 사이즈가 증가하면서 상대적으로 공간전하층이 줄어들어 도메인의 이동이 용이해지면서 유전율이 증가한 것으로 보인다.

유전율의 온도 의존성은 소성시간에 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났으며, 모든 시편의 Curie Temperature가 320[°C] 부근으로, 매우 높은 온도 안정성을 보였다.

4. 기계적 품질계수는 소성시간 90분에서 2356의 최대 품질계수값을 보인 후, 적정 소성유지 시간을 넘기면서 PbO와 함께 CuO가 휘발되어 기계적 품질계수가 다소 감소한 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 전력산업연구개발사업(과제번호:R-2004-0-114)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] J. H. Yoo, K. H. Yoon, Y. W. Lee, S. S. Suh, J. S. Kim, C. S. Yoo, Electrical Characteristics of the Contour-Mode Piezoelectric Transformer with Ring/Dot

- Electrode area ratio, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, 39, 2680-2684.
- [2] J. Hu, Y. Fuda, M. Katsuno, T. Yoshida, A study on the Rectangular-Bar-Shaped Multilayer Piezoelectric Transformer Using Length Extensional Vibration Mode, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, 38, 3208-3212.
- [3] Y. Sasaki, M. Yamamoto, A. Ochi, T. Inoue, S. Takahshi, Small Multilayer Piezoelectric Transformers with High Power Density-Characteristics of Second and Third-Mode Rosen-Type Transformers, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, 38, 5598-5602.
- [4] N. Y. Wong, Y. Zhang, H. L. W. Chan, C. L. Choy, A bilayer piezoelectric transformer operating in a bending vibration mode, *Mat. Sci. Eng.*, 2003, B99, 164-167.
- [5] R. Zuo, L. Li, Z. Gui, Modified cofiring behaviors between PMN-PNN-PZT piezoelectric ceramics and PZT-doped 70Ag-30Pd alloy metallization, *Mat. Sci. Eng.*, 2002, A326, 202-207.
- [6] T. Hayashi, T. Hasegawa, J. Tomizawa, Y. Akiyama, Low-Temperature Sintering of LiBiO₂-Coated Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ Powers Prepared by Surface Chemical Modification Method and Their Piezoelectric Properties, *Jpn. J. Appl.*, 2003, 42, 6074-6080.
- [7] S. DONG, K. MURAKAMI, S. KANEKO, M. XIONG, Piezoelectric Properties of PZT Ceramics Sintered at Low Temperature with Complex-Oxide Additives, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1993, 101[10], 1090-1094
- [8] D. DONG, M. XIONG, K. MURAKAMI, S. KANEKO, Lowering of sintering temperature of Pb(Zr,Ti)O₃ ceramics by the addition of BiFeO₃ and Ba(Cu_{0.5}W_{0.5})O₃, *Ferroelectrics*, 1993, 145, 125-133