

## Post annealing에 따른 PMW-PNN-PZT 세라믹스의 압전 특성

유경진, 류주현, 박창엽, 이형규\*, 강형원\*

세명대학교, 전자부품연구원\*

### Piezoelectric Characteristics of PMW-PNN-PZT Ceramics according to Post-Annealing Process

Kyungjin Yoo, Juhyun Yoo, Changyub Park, Hyunggyu Lee\* and Hyungwon Kang\*  
Semyung Univ., KETI\*

**Abstract** : In this study, in order to develop low temperature sintering piezoelectric actuator,  $Pb_{0.985}Bi_{0.01}(Mg_{1/2}W_{1/2})_{0.03}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.13}(Zr_{0.50},Ti_{0.50})_{0.84}$  (PMW-PNN-PZT) ceramic systems were fabricated using  $CaCO_3$ - $Li_2CO_3$  sintering aid through a post-annealing process. The sinterability of PMW-PNN-PZT ceramics was remarkably enhanced by liquid phase sintering of  $CaCO_3$  and  $Li_2CO_3$ . But, it was confirmed from the X-ray diffraction pattern that the secondary phase along grain boundaries, deteriorated the piezoelectric properties. The secondary phase along grain boundaries was significantly removed by annealing after sintering. The 0.2wt%  $Li_2CO_3$ -0.25wt%  $CaCO_3$ -added PMW-PNN-PZT ceramics post-annealed at 900°C for 90min exhibited the excellent electromechanical coupling factor( $k_p$ ) of 63.3% and piezoelectric constant( $d_{33}$ ) of 452pC/N, respectively, for multilayer piezoelectric actuator application.

**Key Words** : Low temperature sintering, multilayer piezoelectric actuator, piezoelectric constant, electromechanical coupling factor, post-annealing

### 1. 서론

PZT계 압전 세라믹스는 응용분야에 따라 요구되는 특성에 맞추어 불순물을 첨가하거나 제 3성분인  $ABO_3$  형태의 복합 페로브스카이트 화합물을 고용시켜 소결성, 유전 및 압전 특성을 향상시키는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그러나 요즘 환경오염 문제가 부각 되면서, 1000°C 이상의 온도에서 급격히 휘발되는 PbO의 휘발을 억제하기 위한 연구가 주목 받고 있다. 저온 소결을 위하여 산화물을 소결제로 첨가하여 PbO의 휘발을 억제 하는 방법이 가장 효과적인 방법으로 알려져 있다. 또한 이러한 산화물 첨가 법은 내부전극과 함께 소결되는 적층형 세라믹스 제작시 용점이 낮고, 가격이 싼 순수한 Ag전극을 사용할수 있어 상대적으로 고가인 Pd가 함유된 Ag/Pd 전극을 대체해 가격 경쟁력을 높일수 있다. 따라서 이전 연구 개발에서 수행한 조성에 따라 2차상을 없애기 위하여 post-annealing 법을 이용하여 제작한 후 그에 대한 압전 및 유전 특성을 조사 하고자 한다.

### 2. 실험

본 실험에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조 하였으며, 실험에 사용 된 조성식은 다음과 같다.

$Pb_{0.985}Bi_{0.01}(Mg_{1/2}W_{1/2})_{0.03}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.13}(Zr_{0.50},Ti_{0.50})_{0.84}$  조성에 따른 시료의 정확한 몰비를  $10^{-4}$ 까지 평양하였고, 아세톤을 분산매로 볼밀을 사용하여 24시간동안 혼합 분쇄하였

으며, 80°C의 항온조에서 10시간 이상 건조 후 850[°C]에서 2시간동안 하소하였고, 소결첨가제  $CaCO_3$  와  $Li_2CO_3$  넣고 재 혼합분쇄 후 PVA(5wt% 수용액)를 5[wt%] 첨가하여  $k_p$  mode로써 제작하기 위해 직경 21[mm $\phi$ ] 몰더로 1[ton/cm<sup>2</sup>]의 압력을 가하여 성형하였다. 900[°C]의 온도로 90분 소결한 후 특성을 향상시키고 2차상을 없애기 위하여 900[°C]에서 annealing을 각각 30, 90, 120, 180분 하고 측정을 위해 1[mm] 두께로 연마하였고, Ag전극을 입혀 650[°C]에서 10분간 열처리하였다. 전극이 형성된 시편은 120[°C] 실리콘유 속에서 30[kv/cm]의 전계를 30분동안 인가하여 분극하였다. 24시간이 지난 후에 공진 및 반공진법에 따라 Impedence analyzer (Agilent 4294A)를 사용하여 유전 및 압전특성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 post-annealing 시간에 따른 X선 회절 곡선이다. post-annealing 시간에 따라 2차상이 감소함을 알 수 있다. 이것은 그레인 경계에 존재하던 잔류한 액상 소결 조제가 휘발하는 것과, 소결성이 증대 되는 효과로 분석된다. 그림 2는 post-annealing 시간에 따른 밀도를 나타낸 것이다. 모든 시편은 post-annealing 시간에 상관없이 큰 변화를 나타내지 않았다. 그러나 모든 시편은 7.85g/cm<sup>3</sup> 이상으로 치밀화 됨 을 볼수 있다. 그림 3은 post-annealing 시간에 따른 유전상수와  $d_{33}$ 를 나타내었다. 유

전상수는 post-annealing 시간에 따라 큰 변화가 없었으며, 압전 d상수는 전기유기왜형에 직접 비례하는 양으로 전기기계결합계수 비례하기 때문에 90분에서 최대 값을 나타내었다. 그림 4는 post-annealing 시간에 따른 전기기계결합계수 Kp와 기계적품질계수 Qm을 나타낸 것이다. post-annealing시간이 90분일때 최고값을 보이는데, 이것은 적당한 시간으로 해석되며, 과잉 시간에는 오히려 증발해 나간 액상의 자리에 기공이 형성되어 치밀화가 줄어들기 때문에 과잉시간에는 감소하는 특성을 보이는 것으로 사료된다. 이상의 결과를 표 1에 나타내었다.

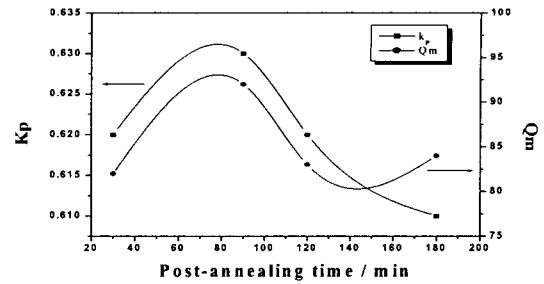


그림 4. post-annealing time에 따른 Kp와 Qm

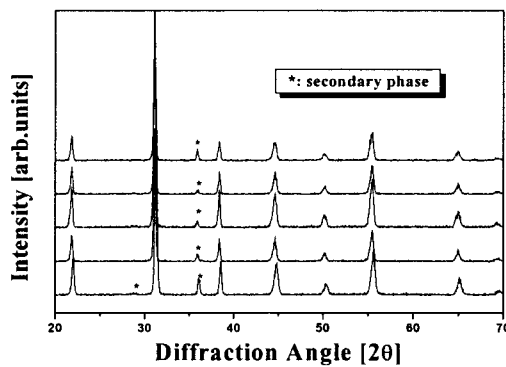


그림 1. post-annealing time에 따른 X-ray회절 패턴

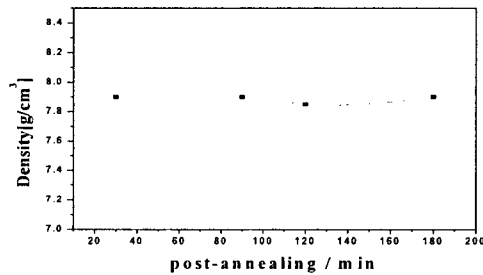


그림 2. post-annealing time에 따른 밀도

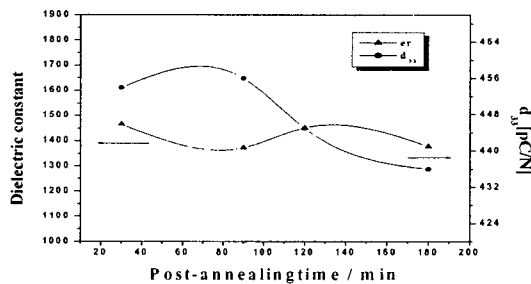


그림 3. post-annealing time에 따른 유전상수와 d<sub>33</sub>

표. 1. post-annealing time에 따른 시편의 물성.

| Sintering temp | Post annealing times [min] | Density [g/cm <sup>3</sup> ] | Kp    | Qm | dielectric constant | d <sub>33</sub> [pC/N] |
|----------------|----------------------------|------------------------------|-------|----|---------------------|------------------------|
| 900 [°C]       | 0                          | 7.88                         | 0.618 | 75 | 1467                | 473                    |
|                | 30                         | 7.9                          | 0.623 | 82 | 1466                | 454                    |
|                | 90                         | 7.9                          | 0.633 | 92 | 1373                | 456                    |
|                | 120                        | 7.85                         | 0.615 | 83 | 1452                | 445                    |
|                | 180                        | 7.9                          | 0.613 | 84 | 1378                | 436                    |

#### 4. 결론

본 연구에서는 적층 압전 액추에이터용 저온소결 세라믹스를 개발하기 위해 PMW-PZT 조성에 저융점 산화물인 CaCO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가하여 저온소결 하였고, 2차상을 없애기 위하여 post-annealing법을 이용하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 모든 시편의 미반응 액상에 의한 2차상을 보였으나 post-annealing을 통하여 2차 상이 사라짐을 볼 수 있다.
2. post-annealing 시간이 90분일때 전기기계결합계수 Kp와 기계적품질계수 Qm이 최고 값을 보이고 90분 이후 감소하는 경향을 보였다.
3. 900 [°C]의 소성온도에서 90분 post-annealing시 밀도, 전기기계결합계수, 유전상수, 압전상수, 기계적품질계수는 각각 7.9 [g/cm<sup>3</sup>], 1377, 0.633, 456 [pC/N], 92로 최적의 특성을 나타 내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2004년 부품소재기술개발 사업과 산업 기술 재단의 석박사 인력양성 사업의 지원으로 수행 되었음.

#### 참고 문헌

- [1] 류주현, 이창배, 이상호, 백동수, 정영호, 임인호, “저온소결 PMN-PZT 압전세라믹의 소성시간에 따른 미세구조 및 압전특성” 전기전자 재료학회지, vol.18, No. 3, p. 237, mach 2005