

PNN치환이 저온소결 PMN-PZT 세라믹스의 압전특성에 미치는 영향

이상호, 류주현, 황정민, 이충호*, 정영호**, 이형규***, 강형원***
세명대학교, 충주대학교*, 한전전력연구원**, 전자부품연구원***

The Effect of PNN Substitution on the Piezoelectric Properties of Low Temperature Sintering PMN-PZT Ceramics

Sangho Lee, Juhyun Yoo, Jungmin Hwang, Chungho Lee*, Yeongho Jeong**, Hyunggyu Lee*** and Hyungwon Kang***
Semyung Univ., Chungju Univ.*, KEPRI**, KETI***

Abstract : In this study, in order to develop multilayer piezoelectric actuator, PMN-PNN-PZT ceramics were fabricated using $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ as sintering aids and their piezoelectric and dielectric characteristics were investigated with the function of PNN substitution. With increasing PNN substitution, dielectric constant(ϵ_r), electromechanical coupling factor(kp), and piezoelectric d constant(d_{33}) were increased at 10~12[mol%] PNN substitution and then decreased at all sintering temperature. With increasing PNN substitution, phase changed from tetragonal to rhombohedral at [10~12mol%] PNN substitution. At the 12[mol%] PNN substituted PMN-PZT composition ceramic sintered at 950[°C], density, ϵ_r , kp, d_{33} and Q_m showed the optimum value of 7.79[g/cm³], 1160, 0.599, 419[pC/N] and 894, respectively for multilayer piezoelectric actuator application.

Key Words : multilayer piezoelectric actuator, electromechanical coupling factor(kp), piezoelectric d constant(d_{33})

1. 서 론

PZT계 세라믹스는 우수한 압전 및 유전특성으로 압전트랜스포머, 초음파진동자, 초음파 모터 및 액추에이터, 필터 및 레조네이터등에 널리 응용되어지고 있으며, 전자제품의 소형화 및 경량화추세에 따라 많은 기업 및 연구소에서 활발한 연구가 진행되고 있다. 그러나 환경오염에 대한 문제가 대두되면서 1000°C 이상의 온도에서 급격히 휘발되는 환경에 유해한 PbO의 휘발을 억제하기 위한 연구가 주목을 받고 있다. 저온에서 액상을 형성하는 산화물을 소결조제로 하여 저온 소결하는 산화물 첨가 법은 PbO의 휘발을 억제하기 위한 가장 효과적인 방법의 하나이다. 이러한 산화물 첨가 법은 내부전극이 같이 소결되는 적층형 세라믹 제작 시 용점이 낮고, 가격이 싼 순수한 Ag전극을 사용할 수 있어 상대적으로 비싼 Pd가 많이 함유된 Ag/Pd 전극을 대체해 가격 경쟁력을 높일 수 있다. 압전액추에이터는 에너지변환 효율인 전기기계결합계수 k와 압전 d상수가 큰 재료를 이용하게 된다. 따라서 본 연구에서는 적층형 액추에이터용 조성을 개발하기 위해, 기계적품질계수가 커서 손실이 적고 우수한 압전특성을 가지고 있는 PMN-PZT 세라믹스에 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 를 소결조제로 첨가하여 저온소결 하였으며, 전기기계결합계수 k, 압전 d상수를 개선하기 위해서, PZT계에 첨가 시 유전상수 및 압전 d상수를 개선시키고, 약 -120[°C]의 큐리온도를 가지는 강유전체로 잘 알려진 PNN을 치환시켜 그 압전 및 유전특성을 관찰하였다.

2. 실험

본 실험의 다음의 조성식을 사용하여 일반적인산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다. $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.02}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})_{1-0.02-x}\text{O}_3+0.2\text{wt}\%\text{Na}_2\text{CO}_3+0.2\text{wt}\%\text{Li}_2\text{CO}_3$ (x=0.08, 0.1, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18) 99%이상의 순도를 가지는 원료를 조성에 따라 칭량하였고 아세톤을 분산매로 하여 3[φ] zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 하였다. 볼밀 한 시료를 건조한 뒤, 850°C에서 2시간 하소하였다. 하소된 시료는 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 를 소결조제로 첨가하여 24시간동안 재 혼합분쇄 하였다. 건조된 시료에 PVA(5wt% 수용액) 5[wt%]를 첨가하고 21[φ]의 물더로 1[ton/cm²]의 힘을 가해 성형하였다. 성형된 시편은 600[°C]에서 3시간동안 결합제를 태워버린 뒤, 승하강 온도구배를 3[°C/min]로 하여 900~1,000[°C]의 온도에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1[mm]의 두께로 연마하고 Ag전극을 스크린 프린트법으로 도포한 뒤, 650[°C]에서 10분간 열처리하였고 120[°C]의 실리콘유 속에서 30[kV/cm]의 직류전계를 30분간 인가하여 분극 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 PNN 치환량에 따른 밀도를 나타내었다. PNN 변화와 온도에 따른 밀도 변화는 나타나지 않았으며, 모든 시편이 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 의 액상에 의해 낮은 온도에서

치밀화 됨을 확인할 수 있었다. 그림 2는 소성온도 950 [°C]에서 PNN 첨가량에 따른 시편의 XRD-pattern을 나타내었다. PNN 첨가량이 증가할수록 정방정상에서 삼방정상으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 PNN 치환량에 따라 상경계가 이동하기 때문이다. PNN 치환량 14[mol%]이상에서 이차상이 발생하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 PNN 치환량이 고용한계를 초과하면서 발생한 것으로 사료되며, post-annealing method나 columbite method를 이용하여 제작하면 이차상의 발생을 억제할 수 있을 것으로 생각된다. 그림 3에 PNN 치환량에 따른 k_p 와 d_{33} 를 나타내었다. 900, 950[°C]의 소성온도에서 PNN 12[mol%]일 때 k_p 와 d_{33} 값이 최고치를 보이고 이후에 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 일반적인 상경계 특성에 부합하는 결과이다. 소성온도가 1,000[°C]에서 상경계가 10[mol%]부근으로 이동한 것은 소성온도가 높아짐에 따라

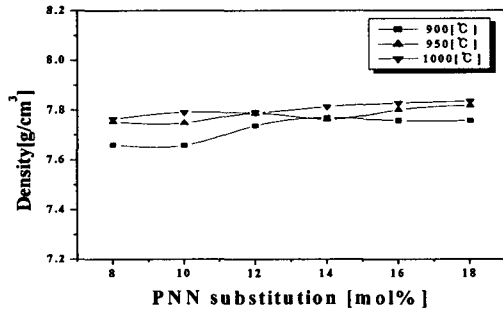


그림 1. PNN 치환량에 따른 밀도.

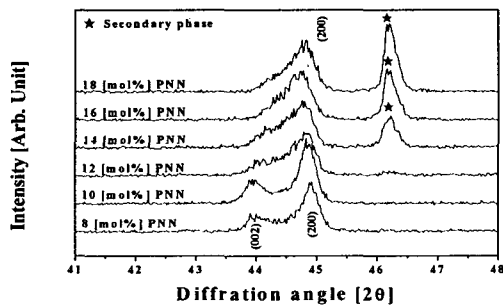


그림 2. PNN 치환량에 따른 X-ray 회절 패턴 (950[°C]).

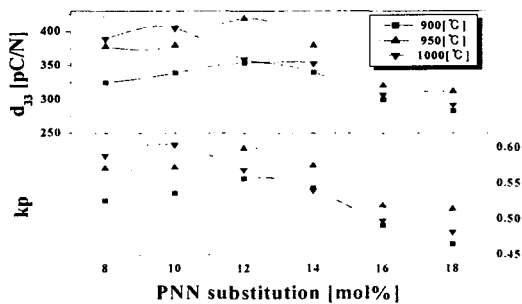


그림 3. PNN 치환량에 따른 k_p 와 d_{33} .

$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 액상이 격자내로 침입하였기 때문으로 생각된다. 표 1에 PNN치환에 따른 시편의 물성을 나타내었다.

표 1. PNN 치환에 따른 시편의 물성.

Sintering temp. [°C]	PNN [mol%]	Density [g/cm ³]	Dielectric constant	k_p	Q_m	d_{33} [pC/N]
900	0.08	7.66	1178	0.526	1009	325
	0.10	7.66	1179	0.536	860	339
	0.12	7.74	1160	0.557	728	354
	0.14	7.77	1013	0.544	561	340
	0.16	7.76	990	0.491	481	300
	0.18	7.76	967	0.465	418	283
950	0.08	7.75	1180	0.571	1118	378
	0.10	7.75	1175	0.572	830	380
	0.12	7.79	1160	0.599	893	419
	0.14	7.76	1012	0.575	614	379
	0.16	7.80	990	0.519	395	321
	0.18	7.82	972	0.514	457	312
1000	0.08	7.76	1236	0.589	935	389
	0.10	7.79	1438	0.604	864	405
	0.12	7.79	1391	0.569	945	359
	0.14	7.81	1109	0.540	549	353
	0.16	7.82	991	0.498	445	307
	0.18	7.83	934	0.482	453	292

4. 결론

본 연구에서는 적층 압전 액츄에이터용 저온소결 세라믹스를 개발하기 위해 PMN-PNN-PZT 세라믹스에 Li_2CO_3 와 Na_2CO_3 를 소결조제로 첨가하고 PNN의 치환량을 변화 주어 그에 따른 유전 및 압전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 시편의 밀도는 PNN치환량과 소결온도에 따라 큰 변화를 보이지 않았다.
2. PNN 치환량 12mol%에서 정방정상에서 삼방정상으로 변하는 상경계를 보였다.
3. 유전상수와 전기기계결합계수, 압전상수 d_{33} 는 모든 소결온도에서 PNN 치환량이 10~12mol% 일 때 최고 값을 보이고 이후에는 감소하는 경향을 보였으며, 기계적품질계수는 PNN 치환량이 증가함에 따라 지속적으로 감소하는 경향을 보였다.
4. PNN 치환량 12[mol%], 소성온도 950[°C]에서 밀도, ϵ_r , k_p , d_{33} , Q_m , 7.79[g/cm³], 1160, 0.599, 419[pC/N], 893으로 적층형 압전액츄에이터용 세라믹스로서의 응용 가능성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2004년 부품소재기술개발사업과 산업기술재단의 석박사 인력양성사업의 지원으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] 류주현, 이상호, 이창배, 정광현, 정영호, "CaCO₃ 첨가에 따른 저온소결 PNW-PMN-PZT 세라믹스의 압전 및 유전특성", 한국전기전자재료학회논문지, 18권, 3호, p.243, 2005.