

## 소결조제 첨가에 따른 PMW-PMN-PZT 세라믹의 저온소결 특성

이현석, 류주현, 이창배, 정영호\*, 백동수\*\*  
세명대학교, KEPRI\*, E2S\*\*

### Low temperature sintering properties of the $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3-Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-Pb(Zi,Ti)O_3$ ceramics with the addition of sintering aids

Hyun-Seok Lee, Ju-Hyun Yoo, Chang-Bae Lee, Yeong-Ho Jeong\* and Dong-Su Paik\*\*  
Semyung University, KEPRI\* and E2S\*\*

**Abstract :** In this study, in order to develop the low temperature sintering multilayer piezoelectric transformer, PMW-PMN-PZT system ceramics were manufactured with the addition of sintering aids, and their dielectric and piezoelectric characteristics were investigated. At the composition ceramics sintered at 900°C, dielectric constant( $\epsilon_r$ ), electromechanical coupling factor( $k_p$ ) and mechanical quality factor( $Q_m$ ) showed the optimal value of 1043, 0.44 and 793, respectively, for multilayer piezoelectric transformer application.

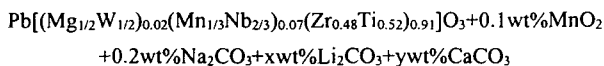
**Key Words :** low temperature sintering, sintering aids,  $k_p$ ,  $Q_m$ ,

#### 1. 서 론

LCD Back-light inverter, DC-DC converter, AC-DC converter 등의 전원기기에 압전변압기의 적용이 확대됨에 따라 실용화를 위한 연구가 여러 기업체 및 학교에서 활발히 진행되고 있다. 압전변압기는 기존의 전자식변압기에 비하여 전자기적 노이즈의 발생이 없고, 부피와 소비 전력이 작아 효율이 높고, 소형화, 슬림화가 가능한 장점들을 갖고 있으며, 최근에는 형광등과 같은 고출력을 요하는 기기에 적용하기 위하여 적층구조의 압전변압기에 대한 연구가 주목받고 있다. PZT계 세라믹스는 높은 유전상수와 압전특성으로 전자세라믹스분야에서 가장 널리 사용되어지고 있지만, 1200°C 이상의 높은 소결온도 때문에 1000°C 부근에서 급격히 휘발되는 PbO로 인한 환경오염과 기본조성의 변화로 인한 압전특성의 저하가 문제시 되고 있다. 또한, 적층형 압전변압기 제작시, 그 구조적 특성상 내부전극과 함께 소결해야 하는데, 용점이 약 960°C 정도로 낮은 Ag전극대신에 고가의 Ag/Pd전극이 사용되고 있어 경제적인 문제가 발생하게 된다. 따라서, 본 연구에서는 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 높은 압전특성을 갖는 PZT계 세라믹스에 소결조제를 첨가함으로써 적층형 압전변압기 제작시, 내부전극으로 Ag전극만을 사용할수 있는 저온소결 세라믹스에 관하여 연구하였다.

#### 2. 실험

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



위 조성에서 PbO, MgO, WO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 CaCO<sub>3</sub>를 출발원료로 사용하였으며,

x=0~0.2로 0.05씩 변화를 주었고, y=0.2로 고정하였다. 조성에 따른 시료는 10<sup>-4</sup>g까지 평량하여 아세톤을 분산매로 3mm 지르코니아볼을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미늄 도가니에 넣고 700°C에서 1시간 30분 하소하였다. 하소된 분말에 소결조제로 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>를 첨가하여 24시간동안 재 혼합, 분쇄 후 건조하여, PVA(5% 수용액) 5%를 첨가하고 21mmφ 물더에서 1ton/cm<sup>2</sup>으로 성형하였다. 이 성형된 시편을 600°C에서 3시간동안 결합제를 태워버린 뒤, 승하강온도 3°C/min로 하여 900°C의 온도에서 1시간 30분 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1mm의 두께로 연마한 시편에 Ag전극을 도포한 뒤, 600°C에서 10분간 열처리하고 120°C의 절연유 속에서 30kV/cm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후에 제 특성을 측정하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>첨가량에 따른 밀도의 변화를 나타낸 것이다. 0.05wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>첨가시 7.76g/cm<sup>3</sup>으로 최대값을 나타내었고, 그 이상 첨가시에는 감소하여 첨가하지 않았을 때와 같은 크기를 보이며 변화를 나타내지 않았다. 그림 2는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>첨가량에 따른 전기기계결합계수( $k_p$ )의 변화를 나타낸 것이다. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>첨가량이 0.05wt%일때 0.44로 최대값을 나타내었고, 그 이상 첨가시에는 감소하는 특성을 보이며 밀도변화와 같은 경향을 나타내었다. 그림 3은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>첨가량에 따른 기계적품질계수( $Q_m$ )의 변화를 나타낸 것이다. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>첨가량이 0.05wt%일때 최소값을 나타내었고 그 이상 첨가시에는 증가하는 특성을 보였다. 이러한 결과는 소결조제로 첨가된 CaCO<sub>3</sub>와 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 반응하여 각각 662°C, 514°C 부근에서 공정점을 보이는 특성으로 볼때, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 첨가에 의해 소결과정중 저온에

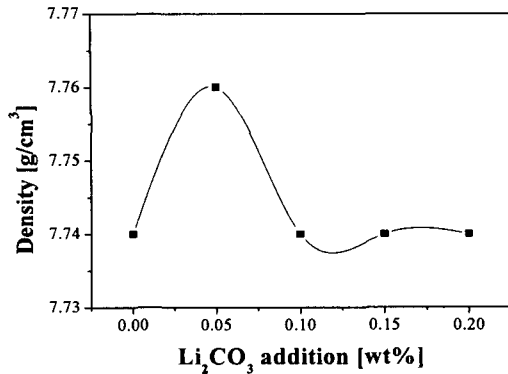


그림 1. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 첨가에 따른 밀도

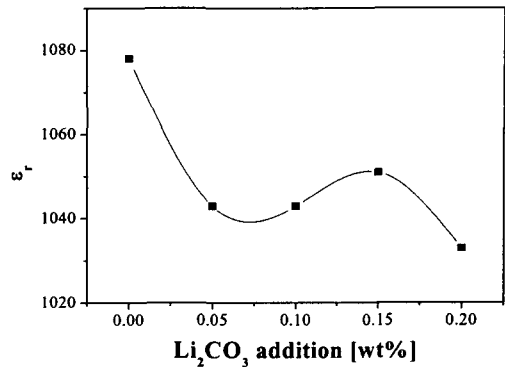


그림 4. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 첨가에 따른 유전상수(ε<sub>r</sub>)

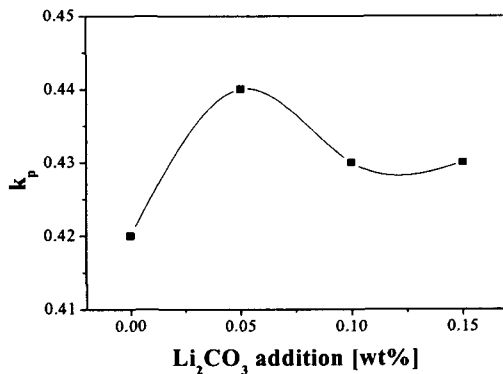


그림 2. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 첨가에 따른 전기기계결합계수(k<sub>p</sub>)

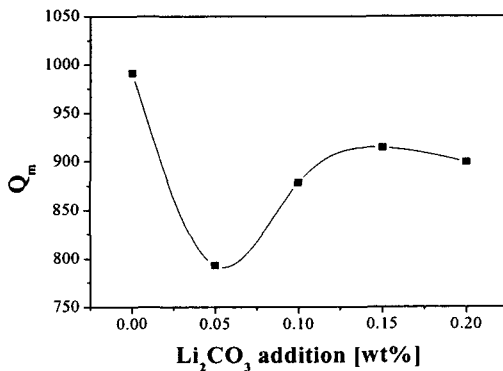


그림 3. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 첨가에 따른 기계적품질계수(Q<sub>m</sub>)

서의 액상소결작용을 촉진하여 낮은 소결온도에서 세라믹스의 밀도화를 향상시키고, 이와같은 결과로 전기기계결합계수의 증가와 도메인 모멘트의 증가로 인한 기계적품질계수의 감소를 유도한 것으로 사료되며 0.05wt% 첨가시 최적의 액상반응을 보이는 것으로 판단된다. 그림 4는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>첨가량에 따른 유전상수(ε<sub>r</sub>)의 변화를 나타낸 것이다. 0.05wt%Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>첨가시 유전상수의 특성은 밀도와 k<sub>p</sub>의

결과와 반대의 결과를 나타냈으며, 이러한 결과는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 액상소결반응시 저유전율을 갖는 미반응물이 그레인경계에 편석되어 발생한 것으로 사료되며, 이 부분에 대해서는 차후, 미세구조 및 X선회절분석을 통하여 분석이 필요할 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 저온소결 적층형 압전변압기를 개발하기 위해 저온에서 소성가능하며, 압전 및 유전 특성이 우수한 압전세라믹스 조성을 개발하고자 PMW-PMN-PZT계 조성세라믹에 CaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가하여 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>첨가량에 따른 소결특성과 압전 및 유전 특성을 분석하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>첨가에 의해 CaCO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 액상반응으로 0.05wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 첨가시, 900℃의 소결온도에서 밀도와 전기기계결합계수는 각각 7.74g/cm<sup>3</sup>, 0.44로 최대값을 보였다.
2. 900℃의 저온소결에서 높은 밀도를 보임으로써 적층형 압전변압기를 위한 저온소성 세라믹스로서의 응용가능성을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2004년도 전력산업연구개발사업(과제번호: R-2004-O-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., 39, 2680-2684, 2000.
- [2] T. Y. Chen, S. Y. Chu, The piezoelectric and dielectric properties of Ca-additive Sm-modified PbTiO<sub>3</sub> ceramics intended for surface acoustic wave devices, Journal of the European Ceramic Society, 23, 2171-2176, 2003.