

저온소결 PMN-PNN-PZT 세라믹스의 WO<sub>3</sub> 첨가에 따른 압전 및 유전특성

김국진, 류주현, 정영호\*  
 세명대학교, 한전전력공사\*

Piezoelectric and Dielectric Characteristics of Low Temperature Sintering PMN-PNN-PZT ceramics with the amount of WO<sub>3</sub> addition

Kook-Jin Kim, Joo-Hyun Yoo, Young-Ho Chung\*  
 Semyung university, KEPRI\*

**Abstract** - In this study, in order to develop the low temperature sintering ceramics for multilayer piezoelectric actuator, PMN-PNN-PZT ceramics using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> as sintering aids were manufactured with the amount of WO<sub>3</sub> addition, and the specimens were sintered at 900, 930, 960°C, respectively. Thereafter, their dielectric and piezoelectric properties were investigated. The sintering aids were proved to lower the sintering temperature of piezoelectric ceramics due to the effects of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> liquid phase. At 0.3wt% WO<sub>3</sub> added specimen sintered at 930°C, kp, Qm, dielectric constant and d<sub>33</sub> showed the optimum values of 0.60, 1402, 1440 and 360[pC/N], respectively, for multilayer piezoelectric actuator application.

0°C에서 소결한 시편들은 7.8g/cm<sup>3</sup>이상의 높은 밀도를 나타내었으며, 900°C에서 소결된 시편은 낮은 소결온도로 인해 밀도가 저하되는 특성을 보였다. 900°C의 소결온도에서 WO<sub>3</sub> 0.4wt%첨가시 밀도가 다소 증가하였다. 이는 PbO-WO<sub>3</sub>의 첨가로 인해 액상을 형성하였기 때문으로 사료된다.[5]

1. 서 론

압전 액츄에이터 및 초음파진동자의 응용범위가 넓어짐에 따라 변위량, 출력등을 개선시키기 위해 전기기계결합계수 kp 및 압전 d상수가 종전보다 큰 재료가 요구되고 있으며, 초음파진동자나 압전 모터와 같이 마찰에 의한 열손실이 많이 발생하는 액츄에이터에 적용할 큰 기계적품질계수(Qm)를 가지는 저온소결 압전 액츄에이터 및 초음파진동자용 재료가 필요한 실정이다. [1] PZT계 조성 세라믹은 1200°C이상의 높은 소결온도를 필요로 하기 때문에 그 소성과정에서 PbO의 휘발이 생기게 되어 환경문제가 야기되고 있고, 조성의 변화를 가져오게 된다. 따라서, PZT계 조성 세라믹을 사용할 때는 PbO의 휘발을 억제하는 것이 매우 중요한데 PbO의 휘발을 억제하는 가장 좋은 방법중의 하나가 소결온도를 낮추는 것이다. 따라서, 소결온도를 최대한 감소시키고 저온소결시 나타나는 압전 및 유전특성의 저하를 억제할 수 있는 고품성 저온소결 압전세라믹스 조성의 개발이 필요하다. 또한, 적층형 액츄에이터나 변압기등의 제작시 그 구조적 특성상 내부전극(Ag/Pd)이 도포된 상태에서 소결하여야 하는데, 고온에서 소결하게 되면 약960°C의 낮은 용점을 갖는 Ag의 비율보다 높은 용점을 갖지만 값이 비싼 Pd의 함유량이 많아져 경제성이 떨어지게 된다. [2-4] 따라서, 순수한 Ag 전극의 용점 약960°C보다 낮은 온도에서 소결 가능한 디바이스가 경쟁력을 갖기 때문에 이에 대한 연구개발이 필요한 실정이다. 본 연구에서는 적층 액츄에이터의 제작에 앞서 저온소결 압전세라믹스를 개발하기 위해 PMN-PNN-PZT 세라믹스에 도너형 첨가제인 WO<sub>3</sub> 불순물 첨가에 따른 압전 및 유전특성을 조사하였다.

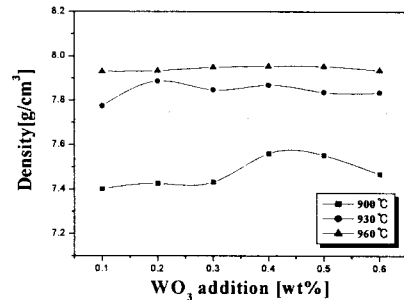
2. 본 론

2.1 실험

본 실험은 다음 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.  
 $Pb[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.07}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.1}(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{0.83}O_3] + 1mol\%PbO + 0.3wt\%Fe_2O_3 + Xwt\%WO_3$  (X=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6)  
 조성에 따른 정확한 시료의 몰비를 10<sup>-4</sup>까지 평량하였으며, 24시간 동안 혼합분쇄 하였다. 그 후, 80°C의 항온조에서 12시간 이상 건조 후, 850°C에서 2시간동안 하소하였다. 하소가 끝난 시료에 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CuO를 첨가하여 24시간동안 재 혼합분쇄 하였다. 건조된 시료에 PVA(5wt% 수용액)를 5wt% 첨가하여 kp mode로써 제작하기 위하여 직경 21[mm]의 몰더로 1[ton/cm<sup>2</sup>]의 압력을 가하여 성형하였다. 성형한 시편은 600°C에서 3시간동안 burn out 과정을 거치고, 온도구배를 3[°C/min]로 하여 900, 930, 960°C에서 각각 2시간동안 소결하였다. 소결된 시편을 1[mm]의 두께로 연마하고 Ag 전극을 스크린 프린트법으로 도포한 후 600°C에서 10분간 열처리 하였다. 전극이 형성된 시편을 120°C의 실리코유 속에서 30[W/cm<sup>2</sup>]의 전계를 30분동안 인가하여 분극하였다. 분극된 시편을 24시간 경과 후 Impedance analyzer (Agilent 4294A)를 사용하여 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCR meter(ANDOAG4304)를 사용하여 유전특성을 측정하였다.

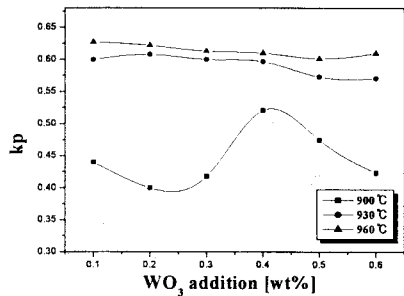
2.2 결과 및 토의

그림 1은 WO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다. 930°C 및 960°C

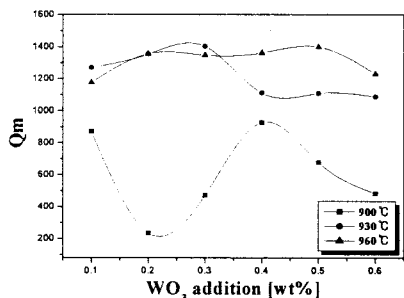


〈그림 1〉 WO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 시편의 밀도

그림 2에 WO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 시편의 전기기계결합계수(kp)를 나타내었다. kp의 값은 960°C에서 소결하고 WO<sub>3</sub>를 0.1wt%첨가한 시편에서 0.627의 최고값을 보이고 있다. 930°C이상의 소결온도에서는 그림 1의 밀도특성과 같이 큰 영향을 끼치지 않지만, 상대적으로 낮은 소결온도인 900°C에서는 PbO와의 액상형성으로 인하여 소결을 촉진시켜 kp값이 증가하다가 0.4wt%이상 첨가시 WO<sub>3</sub>가 그레인 경계에 편석되고, 그레인의 성장이 억제되어 감소하는 것으로 사료된다.



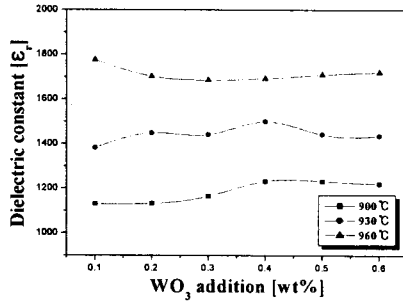
〈그림 2〉 WO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 시편의 전기기계결합계수(kp)



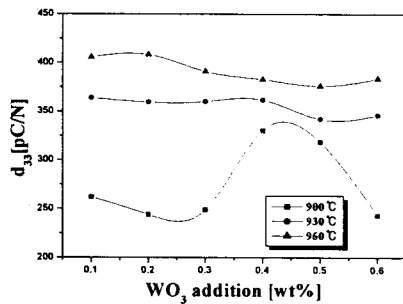
〈그림 3〉 WO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 시편의 기계적 품질계수(Qm)

그림 3에 WO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 시편의 기계적 품질계수(Qm)을 나타내었다. Qm의 값은 930℃에서 소결하고 WO<sub>3</sub>를 0.3wt%첨가한 시편에서 1402의 가장 높은 값을 보이며, 960℃의 소결온도에서는 거의 일정한 경향을 나타내고 있다.

그림 4는 WO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 시편의 유전상수( $\epsilon_r$ )의 변화를 나타낸 것이다. 유전상수의 값은 크게 변하지 않았지만, 밀도 및 전기기계결합계수와 비슷한 경향을 갖는 것을 볼 수 있다. 960℃에서 소결한 시편에서는 밀도와 kp 특성과 같이 큰 변화가 없는 것처럼 유전상수도 큰 변화가 없었고, 930℃이하의 온도에서는 차츰 증가하다가 WO<sub>3</sub>의 첨가량이 0.4wt%에서 최대값을 보이고 다시 감소하는 특성을 보이고 있다.



〈그림 4〉 WO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 시편의 유전상수( $\epsilon_r$ )



〈그림 5〉 WO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 시편의 압전 d<sub>33</sub>상수

그림 5는 WO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 시편의 압전 d<sub>33</sub>상수의 변화를 나타낸 것이다. 압전 d<sub>33</sub>상수 또한 밀도 및 kp와 비슷한 특성을 보이고 있다. 표 1에 WO<sub>3</sub> 첨가량의 변화에 따른 시편을 특성을 정리하였다.

〈표 1〉 WO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 시편의 물성

Sintering Temp. [°C]	WO <sub>3</sub> [wt%]	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	$\epsilon_r$	kp	Qm	d <sub>33</sub> [pC/N]
900	0.1	7.40	1130	0.440	870	262
	0.2	7.42	1132	0.400	235	244
	0.3	7.43	1164	0.418	471	249
	0.4	7.56	1232	0.521	927	330
	0.5	7.55	1232	0.475	678	318
	0.6	7.47	1220	0.423	483	243
930	0.1	7.77	1382	0.600	1270	363
	0.2	7.89	1448	0.608	1354	359
	0.3	7.85	1440	0.600	1402	360
	0.4	7.87	1499	0.597	1111	361
	0.5	7.84	1441	0.573	1108	342
	0.6	7.83	1435	0.571	1087	346
960	0.1	7.93	1776	0.627	1176	405
	0.2	7.93	1703	0.622	1356	408
	0.3	7.95	1685	0.613	1348	391
	0.4	7.95	1693	0.610	1363	382
	0.5	7.95	1710	0.601	1399	376
	0.6	7.94	1721	0.610	1231	383

### 3. 결 론

본 실험에서는 적층 압전액츄에이터에 적용할 저온소결 압전세라믹스를 개발하기 위해 우수한 압전 특성을 보이는 PMN-PNN-PZT 세라믹스에 WO<sub>3</sub>의 양변화를 주어 시편을 제작하고 그 압전 및 유전특성을 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 시편의 밀도는 소결온도가 높아짐에 따라 올라가는 특성을 보이고 960℃에서 소결한 시편에서 WO<sub>3</sub>의 양변화에 관계없이 7.9g/cm<sup>3</sup>이상의 높은 밀도를 보였다.
2. 전기기계결합계수(kp)는 소결온도가 높아짐에 따라 상승하였고, 960℃에서 소결시 0.6이상의 높은 값을 보였다.
3. 960℃의 소결온도에서는 WO<sub>3</sub>의 첨가량이 시편의 특성에 큰 영향을 미치지 못했다.
4. 930℃에서 소결하고 WO<sub>3</sub>를 0.3wt%첨가한 시편에서 밀도, kp, Qm, 유전상수, d<sub>33</sub>는 각각 7.85g/cm<sup>3</sup>, 0.60, 1402, 1440, 360pC/N으로 적층 압전 액츄에이터로의 응용가능성을 보였다.

본 연구로부터, 낮은 소결온도인 900℃일 때는 PbO-WO<sub>3</sub> 액상효과가 크게 나타나 압전특성이 향상되었다. 그러나 소결온도가 930℃이상에서는 WO<sub>3</sub>첨가에 따라 PbO-WO<sub>3</sub> 액상효과에 의한 압전특성 향상이 되지않는 특성을 나타내었다.

### 감 사 의 글

본 연구는 2006년도 과학재단에서 시행하는 특정기초 사업 (과제번호: R01-2006-000-10120-0) 으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 〔참 고 문 헌〕

- [1] 박창엽, 류주현, 이상호, 황정민, 이충호, 정영호, 이형규, 강형원. "PNN 치환이 저온소결 PMN-PZT 세라믹스의 압전특성에 미치는 영향" J. of KIE EEME(in korean), Vol.6, No.24, p.66, 2005.
- [2] 박창엽 "압전 세라믹스", 김영사, 1987
- [3] 류주현, 정광현, 이덕출, 이창배, 이상호, 이형규, 강형원, "MnO<sub>2</sub> 첨가에 따른 저온소결 PCW-PMN-PZT 세라믹스의 유전 및 압전특성", J. of KIE EEME(in korean), Vol.18, No.32, p.136, 2005.
- [4] 류주현, 이창배, 정광현, 이충호, 정영호, 백동수 "저온소성 적층 압전변압기용 PMN-PZT계 세라믹스의 CaCO<sub>3</sub>첨가에 따른 압전 특성", 대한전기학회 추계총회, p.54, 2004.
- [5] H. Li, Z. Yang, X. Zong, Y. Chang, High electrical properties of W-additive Mn-modified PZT-PMS-PZN ceramics for high power piezoelectric transformer, Journal of the Materials Science and Engineering, B 130, 288-294, 2006