

# 하소온도가 저온소결 PMN-PZN-PZT 세라믹스의 압전특성에 미치는 영향

이일하, 이상호, 류주현

세명대학교

## Effect of Calcination Temperature on the Piezoelectric Characteristics of Low Temperature Sintering PMN-PZN-PZT ceramics

Ilha Lee, Sangho Lee, Juhyun Yoo

Semyung Univ.

**Abstract :** In this study, in order to develop the composition ceramics for low loss and low temperature sintering multilayer piezoelectric actuator, PMN-PZN-PZT ceramics were fabricated using two stage calcination method and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{CuO}$  as sintering aids and their piezoelectric characteristics were investigated according to the 2nd calcination and sintering temperature. At the calcination temperature of  $750^\circ\text{C}$  and sintering temperature of  $930^\circ\text{C}$ , density, electromechanical coupling factor ( $k_p$ ), mechanical quality factor ( $Q_m$ ), Dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) and piezoelectric constant ( $d_{33}$ ) of specimen showed the optimum value of  $7.94\text{g}/\text{cm}^3$ , 0.581, 1554, 1555 and  $356\text{pC}/\text{N}$ , respectively for multilayer piezoelectric actuator application.

**Key Words :** piezoelectric actuator, two stage calcination method, electromechanical coupling factor ( $k_p$ ), mechanical quality factor ( $Q_m$ )

### 1. 서론

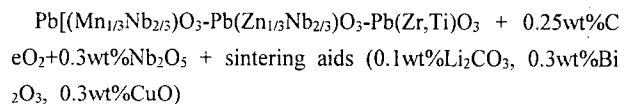
최근 들어 PZT계 세라믹스 소결시 PbO 휘발에 의한 환경오염 문제개선과 Ag/Pd 내부전극에서 값싼 Ag내부전극 비율을 증가시키기 위해 저온소결 세라믹스개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 세라믹스의 저온소결을 위해서는 분체의 미립화법과 액상소결법, 2단계하소법 등이 있다. Tashiro 등에 의해 제안된 2단계 하소법은 B-site의 성분을 1차 하소한 후 PbO를 첨가하여 세라믹스를 제조하는 방법으로 소결온도를 낮출 뿐 아니라 다른 저온소결방법에 비해 전기적인 특성의 저하가 거의 없는 장점을 가진다[1, 2].

하소과정은 세라믹스의 제조 시 조성의 균일성을 높여 주며, 소성중의 수축율을 작게 하며, 입도분포의 폭을 줄여주는 장점이 있다. 그러나 하소온도가 높을 경우 과잉 반응으로 인해 특성이 저하되며, 조성의 경도가 높아 입자의 재 분쇄가 어려워지고, 하소온도가 낮을 경우 입자간의 반응이 미미하기 때문에 하소의 효과를 기대하기 어렵다. 따라서 하소온도의 결정은 세라믹스의 특성에 큰 영향을 미치는 중요한 요소라 할 수 있다.

따라서 본 실험에서는 압전 액추에이터 및 리니어 모터에 적용할 저온소결 저손실 압전세라믹스를 개발하기 위해 우수한 압전특성을 보이는 PMN-PZN-PZT세라믹스에 B-site 성분을  $1100^\circ\text{C}$ 에서 4시간 하소한 후 PbO를 첨가한 2차 하소온도를  $700^\circ\text{C}$ ~ $900^\circ\text{C}$ 까지 변화를 주어 시편을 제작하고 그 압전 및 유전특성을 관찰하였다.

### 2. 실험

본 실험에서는 다음과 같은 조성식을 사용하여 실험하였다.



조성에 따라 PbO를 제외한  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ 의 조성을  $10^{-4}\text{g}$  까지 평량하여 지트코니아 볼을 이용해 혼합분쇄 하였으며, 혼합된 시료는  $1100^\circ\text{C}$ 의 하소온도에서 4시간 하소하였으며, 하소된 시료에 PbO를 평량에 따라 첨가하여 불밀한 뒤  $700^\circ\text{C}$ ~ $900^\circ\text{C}$ 의 온도로 2시간 하소하였다. 하소된 시료에  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ 는 소결조제로 첨가하여 재 혼합분쇄 하였으며, 혼합분쇄된 시료는 0.5wt%의 바인더를 첨가하여  $1\text{ton}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은  $900^\circ\text{C}$ ~ $960^\circ\text{C}$ 의 온도로 2시간 소성하였다. 특성측정을 위해 시편에 전극을 소부한 후  $120^\circ\text{C}$ 의 실리콘유에서  $30\text{kV}/\text{cm}$ 의 전계를 가해 분극 하였다. 분극된 시편은 24시간 경과 후 특성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1에 하소온도에 따른 미세구조를 나타내었다. 시편의 그레인 사이즈는  $750^\circ\text{C}$ 의 하소온도에서  $2.76\mu\text{m}$ 로 최대 값을 보이고 이후에 감소하였다. 본 조성에서는  $750^\circ\text{C}$ 의 하소온도가 최적의 하소온도로 사료되며,  $800^\circ\text{C}$  이후의 그레인 사이즈의 감소는 하소된 파우더의 반응력이

떨어지고 과잉반응으로 인해 소성 시 PbO의 액상 생성이 어렵기 때문에 사료된다. 또한 과다한 결정의 생성으로 입자의 분쇄가 어려워 입도분포가 넓어지고 입자의 비표면적이 작아져 반응성이 떨어지기 때문에 사료된다.

그림 2는 하소온도에 따른 시편의 XRD pattern을 보여준다. 모든 시편은 tetragonal 상을 보였으며, 이차상이 없는 순수한 perovskite 구조를 나타내었다.

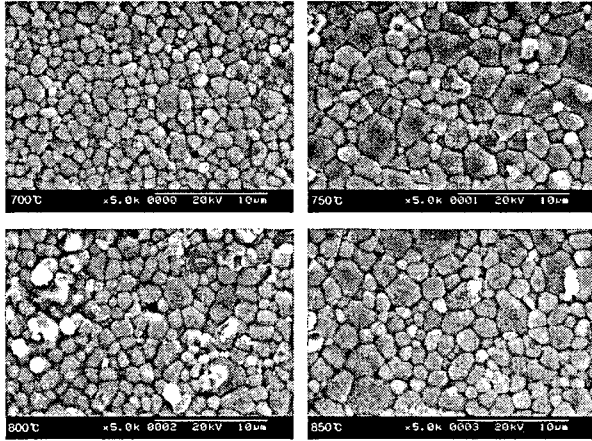


그림 1. 하소온도에 따른 시편의 미세구조.

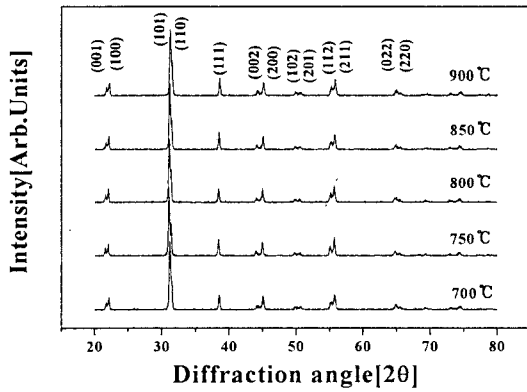


그림 2. 하소온도에 따른 X 선 회절 패턴.

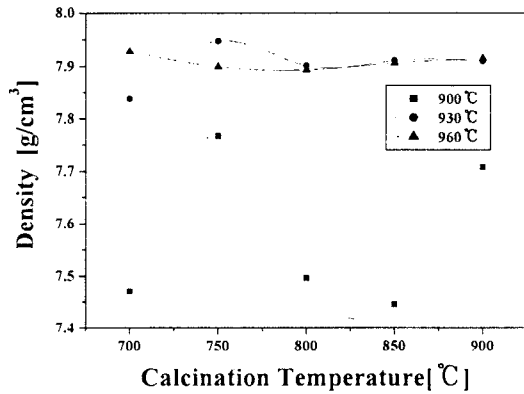


그림 3. 하소온도에 따른 시편의 밀도

그림 3은 하소온도 및 소성온도에 따른 시편의 밀도를 나타내었다. 930°C 및 960°C에서 소결한 시편들은 7.8g/cm³이상의 큰 밀도를 나타내었으며, 900°C에서 소결된 시

편은 낮은 소결온도로 인해 밀도가 저하되는 특성을 보였다. 750°C에서 2차하소하고 930°C에서 소성한 시편에서 7.94g/cm³로 최고의 밀도를 나타내었으며, 본 조성에서 최적의 하소 및 소성조건으로 판단된다. 일반적인 PZT계 세라믹스의 하소온도가 850°C 이상인데 비해 본 조성의 하소온도는 750°C로 상당히 낮은 것을 볼 수 있다. 이러한 하소온도의 개선은 다음과 같이 설명될 수 있다. 고상반응에 의한 PZT계 세라믹스는 PbTiO<sub>3</sub>상이 500°C에서부터 생성되기 시작하여 약 800°C의 온도에서 반응이 완료되게 되며 생성된 PbTiO<sub>3</sub>는 850°C~900°C 이상의 온도에서 ZrO<sub>2</sub>와 반응하게 된다[3]. 그러나 2단계 하소법의 경우는 B-site 고용체와 PbO가 직접반응하게 되므로 일방향 확산에 의해 중간생성단계인 PbTiO<sub>3</sub>상의 생성 없이 반응이 가능하기 때문에 하소온도를 낮출 수 있으며, B-site 고용체의 높은 확산상수 역시 750°C의 낮은 하소온도에서 결정화를 이룰 수 있는 것으로 판단된다. 또한 930°C의 낮은 소결온도는 2단계 하소법에 의한 입도의 미세화와 입도분포의 균일함 때문으로 사료된다[1, 2]. 즉, 하소된 파우더의 입경이 작을수록 입자의 비표면적이 커지면서 소결에 필요한 에너지가 작게 되어 930°C의 낮은 온도에서도 소결이 가능해지게 된다.

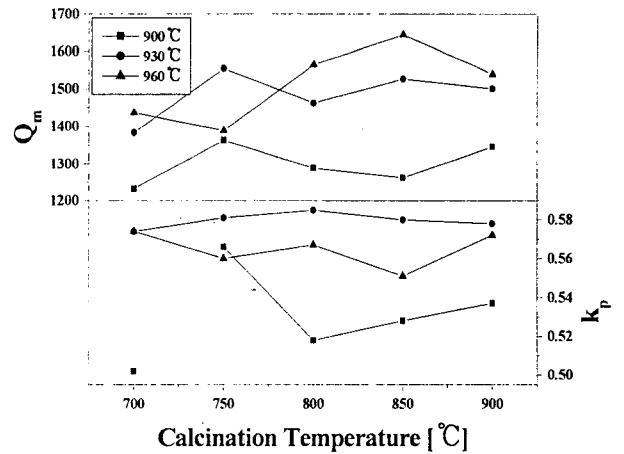


그림 4. 하소온도에 따른 시편의 kp 및 Qm

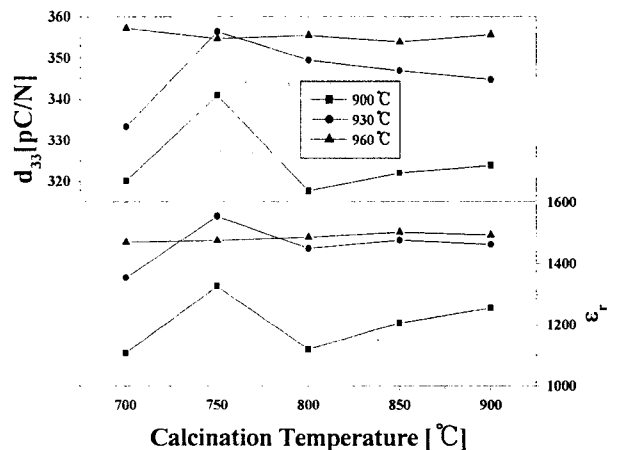


그림 5. 하소온도에 따른 시편의 유전상수 및 압전 d상수

그림 4는 하소온도에 따른 시편의 전기기계결합계수  $k_p$  및 기계적품질계수  $Q_m$ 을 나타내었다.  $k_p$  및  $Q_m$ 은 750℃에서 하소하고 930℃에서 소결한 시편에서 0.581 및 1554의 값으로 최적의 값을 나타내었다.

그림 5는 하소온도에 따른 시편의 유전상수 및 압전  $d$  상수를 나타내었다. 유전상수와 압전  $d$  상수는 비슷한 경향을 나타내었으며,  $k_p$  및  $Q_m$ 과 같이 750℃에서 하소하고 930℃에서 소결한 시편에서 1555 및 356pC/N으로 최적의 값을 보였다. 이러한 결과는 본 조성이 가지는 최적의 하소온도가 750℃임을 나타내며, 750℃의 하소온도에서 입자간의 반응력이 높고,  $Li_2CO_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $CuO$ 의 소결 조제와의 반응에 있어서도 최적의 조건을 형성하기 때문으로 사료된다.

960℃에서 소결된 시편의 경우  $k_p$ 와 유전상수,  $d_{33}$ 은 하소온도에 따라 큰 변화를 보이지 않고 있다. 이는 소성온도가 높아지면서 입자간의 반응과 확산이 쉬워지면서 하소온도가 큰 영향을 끼치지 않기 때문으로 사료된다.

표1에 하소온도변화에 따른 시편의 특성을 정리하였다.

표 1. 하소온도에 따른 시편의 물성

Calcination Temp. [°C]	Sintering Temp. [°C]	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	$\epsilon_r$	$k_p$	$Q_m$	$d_{33}$ [pC/N]	Grain size [µm]
	900	7.470	1109	0.502	1233	320	
700	930	7.837	1355	0.574	1383	333	1.540
	960	7.927	1470	0.574	1436	357	
750	900	7.767	1326	0.566	1363	341	
	930	7.947	1555	0.581	1554	356	2.765
	960	7.899	1475	0.560	1389	355	
800	900	7.496	1121	0.518	1288	318	
	930	7.901	1449	0.585	1462	350	1.983
	960	7.893	1487	0.567	1564	356	
850	900	7.445	1207	0.528	1262	322	
	930	7.910	1477	0.580	1526	347	2.253
	960	7.906	1504	0.551	1645	354	
900	900	7.707	1256	0.537	1346	324	
	930	7.909	1462	0.578	1501	345	1.796
	960	7.914	1494	0.572	1539	356	

#### 4. 결론

본 실험에서는 압전 액추에이터 및 리니어 모터에 적용할 저온소결 저 손실 압전 세라믹스를 개발하기 위해 우수한 압전 특성을 보이는 PMN-PZN-PZT 세라믹스에 B-site 성분을 1100℃에서 4시간 하소한 후 PbO를 첨가한 2차 하소온도를 700℃~900℃까지 변화를 주어 시편을 제작하고 그 압전 및 유전특성을 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 하소온도가 높아짐에 따라 그레인 사이즈는 750℃에서 2.76µm로 최대값을 보이고 이후에 감소하였다.
2. 모든 시편은 tetragonal 상을 보였으며, 이차상은 발견되지 않았다.
3. 960℃의 소성온도에서는 하소온도의 변화가 시편의 특성에 큰 영향을 미치지 못했다.
4. 750℃에서 하소하고 930℃에서 소성된 시편에서 밀도,  $k_p$ ,  $Q_m$ , 유전상수,  $d_{33}$ 은 각각 7.94g/cm<sup>3</sup>, 0.581, 1554, 1555, 356pC/N으로 적층 액추에이터에 응용하기에 가장 적합한 특성을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2005년도 학술진흥재단 선도연구자지원사업 (과제번호 : KRF-2005-041-D00307)의 연구비로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] S. Tashiro, Y. Kotani, K. Fukai and H. Igarashi, "Fabrication of PZT Ceramics from  $Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_2$  Solid Solution". Jpn. J Appl. Phys., Vol. 28, p 80, 1989
- [2] 김태주, 남효덕, 최세근 "2단계 하소법에 의한 미립 PZT 분말의 합성과 저온소성" 한국전기전자재료학회 논문지 6권 5호 p. 436, 1993
- [3] 岡崎 清, "세라믹 유전체공학" 대광출판사