

승온속도에 따른 저온소결 PMN-PNN-PZT 세라믹스의 유전 및 압전특성

김국진, 류주현, 홍재일*
 세명대학교, *동서울대학

Dielectric and Piezoelectric Characteristic of Low Temperature Sintering PMN-PNN-PZT Ceramics according to the Heating Rate

Kook-Jin Kim, Ju-Hyun Yoo, Jae-Il Hong*
 Semyung Univ., *Dongseoul coll.

Abstract : In this study, in order to develop low temperature sintering multilayer piezoelectric actuator, PMN-PNN-PZT system ceramics were fabricated using $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ as sintering aids and their piezoelectric and dielectric characteristics were investigated as a function of heating rate. At sintering temperature of 900°C , with increasing heating rate, electromechanical coupling factor (kp), mechanical quality factor (Qm) and dielectric constant (ϵ_r) were increased.

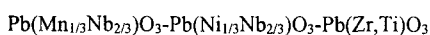
Key Words : heating rate, low temperature sintering, piezoelectric characteristic

1. 서론

최근까지 액체연료의 미립화를 위해서는 고압 분무방식이 일반적으로 사용되어졌다. 그러나 고압 분무 방식을 이용할 시 분무 액체 표면적의 불균일성과 고르지 못한 입경에 의해 불완전 연소가 발생하며, 이로 인해 공해발생과 효율이 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 그러나 초음파를 사용하여 액체 연료를 분무할 시에 균일한 입경과 미립화가 우수하여 에너지 절약과 공해방지뿐만 아니라 유속이 낮은 곳과 공급 유량이 적은 곳에서도 이용할 수 있기에 의약품도포공정, 반도체 제조공정 등의 여러 산업에 응용이 가능하다. 그러나 초음파 진동을 이용하여 액체 연료의 분무 효율을 향상시키기 위해서는 노즐의 기계적인 메카니즘과 더불어 진동자의 특성 향상이 중요하다.[1] 초음파 노즐은 기존의 초음파 노즐과 비교해 고출력을 위하여 내부 임피던스를 작게 설계하는 기술로써 적층의 제작기술이 무엇보다도 선행되어야 할 과제이다. 그러나 적층화에 따라 압전특성이 현저히 감소하기 때문에 적층 시 발생하는 압전재료의 특성저하를 방지하는 기술 또한 중요하게 부각되고 있다. 또한, 적층 세라믹스의 제작 시 구조적 특성상 내부전극이 도포된 상태에서 동시소결이 필요한데, 용점이 약 960°C 정도로 낮은 Ag 전극 대신 값비싼 Pd나 Pt가 다량 함유된 Ag/Pd, Ag/Pt 전극이 사용되고 있어 경제적인 문제가 발생하게 된다. 따라서 순수 Ag 전극을 사용하거나 Ag의 비율이 높은 내부전극을 사용하기 위해서는 950°C 이하에서 우수한 압전특성을 보이는 세라믹스의 개발이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 PMN-PNN-PZT 세라믹스에 승온속도의 변화를 주어 압전 및 유전특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

본 실험에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 제작하였으며, 실험에 사용된 조성식은 다음과 같다.



+ 1mol%PbO + 0.3wt% Fe_2O_3 + 0.3wt% WO_3
 조성에 따른 시료의 정확한 몰비를 10^{-4} 까지 평량 하였으며, 아세톤을 분산매로 볼밀을 사용하여 24시간동안 혼합 분쇄하였고, 850°C 에서 2시간동안 하소하였다. 하소후, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ 를 첨가하여 attrition mill을 사용하여 5시간동안 500rpm으로 밀링하였다. PVA(0.5wt% 수용액)를 5wt%첨가하여 kp mode로써 제작하기 위해 직경 21[mmΦ] 물더로 1[ton/cm²]의 압력을 가하여 성형하였다. 성형한 시편을 600°C 의 온도로 3시간동안 Burn out 과정을 거치고, $900\sim 930^\circ\text{C}$ 에서 승온속도의 변화를 주어 소결하였다. 소결을 마친 후 특성 측정을 위해 1[mm] 두께로 연마하여 전극을 입혀 650°C 에서 10분간 열처리를 하였다. 전극이 형성된 시편을 120°C 의 실리콘유 속에서 30분 동안 30[kV/cm]의 전계를 인가하여 분극하였다. 24시간이 지난 후에 공진 및 반공진법에 따라 impedance analyzer (Agilent 4294A)를 사용하여 유전 및 압전특성을 측정하였다.

3. 결과 및 검토

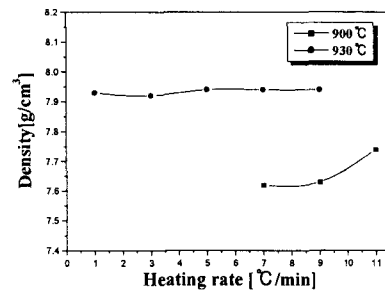


그림 1. 승온속도에 따른 밀도

그림 1은 승온속도에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것으로 900°C 의 온도에서는 승온속도의 증가에 따라 밀도특성도 증가하였으며, 930°C 에서는 모든 시편에서 7.9g/cm^3 이상의 높은 밀도를 보였다.

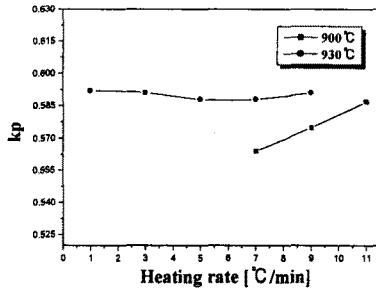


그림 2. 승온속도에 따른 전기기계결합계수 (kp)

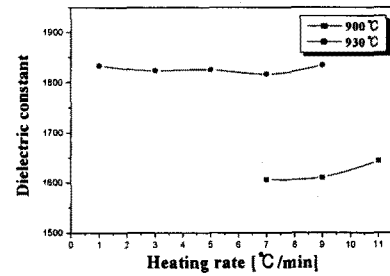


그림 4. 승온속도에 따른 유전상수 (εr)

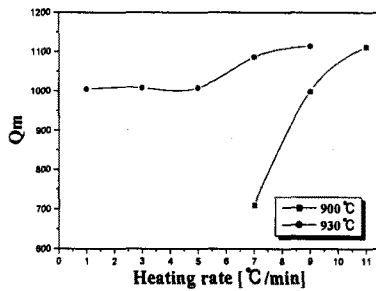


그림 3. 승온속도에 따른 기계적 품질계수 (Qm)

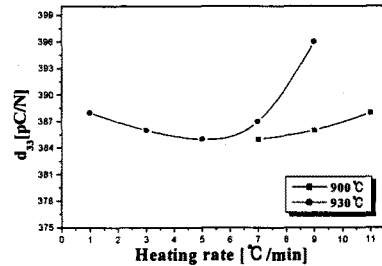


그림 5. 승온속도에 따른 압전상수 (d₃₃)

이러한 결과는 승온속도를 빨리하게 되면 표면확산이 일어나 격자확산보다 상대적으로 빠른 저온영역을 빠르게 통과시켜 임정장을 억제하게 되고 이에 따라 치밀화가 촉진된 것으로 사료된다.[2]

그림 2는 승온속도에 따른 전기기계결합계수는 930°C의 소결온도에서는 승온속도에 관계없이 거의 일정하게 나타났으며 900°C에서는 승온속도가 증가하면서 함께 증가하는 특성을 보였다. 그림 3은 승온속도에 따른 기계적품질계수를 나타낸 것으로 승온속도의 증가에 따라 Qm값도 증가하였으며, 900°C의 소결온도에서 11°C/min 일 때 1114의 가장 높은 값을 보였다. 그림 4의 승온속도에 따른 유전상수도 900°C의 소결온도에서 승온속도의 증가에 따라 증가하는 특성을 보였다. 그림 5는 승온속도에 따른 d₃₃값으로 승온속도에 관계없이 거의 일정한 값을 보였으나 930°C의 소결온도에서 9°C/min일 때, 396[pC/N]의 가장 높은 값을 보였다. 900°C의 저온소결에서 승온속도의 증가에 따라 kp, Qm, εr의 상승도 소결밀도의 증가에 의한 것으로 사료된다. 표 1에 승온속도에 따른 시편에 물성특성을 나타내었다.

표 1. 시편의 물성특성

Sintering Temp. [°C]	Heating rate [°C/min]	Density [g/cm ³]	ε _r	kp	Qm	d ₃₃ [pC/N]
900	7	7.62	1606	0.564	710	385
	9	7.63	1611	0.575	999	386
	11	7.74	1644	0.587	1112	388
930	1	7.93	1833	0.592	1004	388
	3	7.92	1823	0.591	1008	386
	5	7.94	1825	0.588	1008	385
	7	7.94	1816	0.588	1086	387
	9	7.94	1834	0.591	1114	396

4. 결론

본 연구에서는 적층 압전 액추에이터로의 응용을 위하여 PMN-PNN-PZT 세라믹스에 Attrition mill을 사용하고, 승온속도의 변화를 주어 압전 및 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 900°C의 소결온도에서 승온속도가 증가함에 따라 밀도 값도 증가하였다.
2. 승온속도가 증가함에 따라 기계적품질계수의 값은 증가하였으며, 930°C에서 소결하고 9°C/min에서 1114의 가장 높은 값을 보였다.

900°C의 낮은 소결온도에서 kp가 0.587, Qm이 1112, d₃₃가 388[pC/N]의 값을 나타냈기 때문에 순수 Ag 내부전극을 사용한 저손실 적층 압전 액추에이터로의 응용 가능성을 나타내었다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] 이수호, 민석규, 윤광희, 류주현, 사공건, “초음파 진동자 응용을 위한 압전 세라믹의 유전 및 전기적 특성”, 한국전기전자재료학회 2000년도 추계학술대회 Vol. 12, No. 1, p.200
- [2] 박은태, 김정주, 조상희, 김도연, “PZT 요업체의 소결 과정 중 승온속도가 미세조직에 미치는 영향”, 요업학회지, Vol. 27, No. 8, 1990, p.1020