

PNN-PT-PZ계 압전세라믹스의 저온소결에 미치는 Flux의 영향

Effect of Flux on Low Temperature Sintering for PNN-PT-PZ Piezoelectric Ceramics

이 기 태*, 남 효 덕*
Ki-Tae Lee, Hyo-Duk Nam

요 약

기본조성이 0.5[Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃]-0.5[0.65PbTiO₃-0.35PbZrO₃] (PNN-PT-PZ)인 압전세라믹스를 NaCl-KCl를 사용한 flux법으로 제조하고, flux의 양 및 소결온도에 따른 생성반응과 소결특성, 유전 및 압전특성을 조사하였다. 이때 1몰의 산화물에 대한 flux의 양은 0, 1, 2 및 5mole로 하였으며 소결온도는 1000~1200℃로 하였다.

본 연구의 flux법은, 고상반응법에 비해 낮은 하소온도에서 pyrochlore상을 현저히 줄일 수 있었으며, 고상반응법보다 낮은 온도에서 치밀화가 이루어질뿐 아니라, 유전 및 압전특성을 개선할 수 있었으며, 소결온도도 낮출 수 있었다. Flux의 양이 증가할수록 결정의 입성장이 빨랐으며, 유전 및 압전특성이 가장 좋은 flux의 첨가량의 조건은 1mole 이었다.

Abstract

The ceramics in the system 0.5[Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃]-0.5[0.65PbTiO₃-0.35PbZrO₃] were prepared by flux method using NaCl-KCl. The amount of flux to 1 mole oxide was 0, 1, 2 and 5 mole, and sintering temperature was 1000~1200℃. Sintering characteristics, dielectric and piezoelectric properties were then investigated.

It was possible to lower sintering temperature and to reduce pyrochlore phase amount by flux method compared with conventional mixed oxide method.

As a result, the dielectric and piezoelectric properties of ceramics prepared by flux method were better than those by conventional method. The grain size increased with increasing the flux contents tried in this study, but 1 mole seemed to be the best in terms of the dielectric and piezoelectric properties of the sample.

* : 영남대학교 전자공학과

接受日字: 1993年 7月 24日

I 서 론

Jaffe가¹⁾ PZT를 발견한 이후 제품에 요구되는 다양한 특성을 만족시키기 위하여 압전재료에 대한 꾸준한 연구가 진행되어 오

던중, Smolenskii등은²⁾ ABO₃형 perovskite 구조에서 A-위치와 B-위치를 치환시켜 perovskite구조를 만든 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃계를 제시하였다. 한편 2성분계에서 3성분계로 연구대상의 범위가 넓혀짐에 따라 Buyanova

등은³⁾ $\text{Pb}(\text{Zr}\cdot\text{Ti})\text{O}_3$ 계에 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 를 고용시켜 만든 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 계를 만들었는데, 이 계는 실온에서의 전기기계결합계수(kp)와 비유전율(ϵ_r)이 크고 아울러 큰 전왜계수를 가지므로 액추에이터용 재료로서 주목되고 있다.⁴⁾

그런데 이와같이 Pb와 Nb를 포함하는 계에서는 고상반응법으로 제조할 경우 강유전체인 perovskite상 이외에 압전특성을 저해시키는 것으로 알려진 입방정의 pyrochlore상의 생성이 수반되기 때문에, 현재까지 이 pyrochlore상의 제거를 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 즉, Halliyal 등은⁵⁾ perovskite 구조를 갖고 안정성이 뛰어난 BaTiO_3 , SrTiO_3 등의 강유전체 물질을 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 등에 첨가하므로써 pyrochlore상이 효과적으로 제거될 수 있음을 보고한 바 있고, Matsuo 등은⁶⁾ hot press법에 의하여 안정된 perovskite구조를 합성하는데 성공하였다. 또한 Swartz 등은⁷⁾ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 를 제조함에 있어, MgO 와 Nb_2O_5 로부터 MgNb_2O_6 를 먼저 합성하고, 여기에 PbO를 반응시키는 columbite상 첨가법에 의해 perovskite상을 안정시킬 수 있음을 보고하였다.

한편, pyrochlore상을 현저히 감소시키며 아울러 저온소결의 실현을 위하여 용융염법(flux법)에 대한 연구가 시도되어 왔다.⁸⁾ Flux법은 분체를 합성시킴에 있어서 구성 화합물간에 반응의 매개체 역할을 하는 용융염에 그 기초를 두기 때문에, 용융염내에서 각 성분 산화물간의 확산거리가 짧아지게 되고 결국 높은 이동도를 갖게되어 반응이 쉬워지게 된다. Kimura 등의⁹⁾ 발표에 의하면 flux법은 저온합성 뿐만 아니라 입자의 크기 및 morphology 조절 등에도 큰 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다. 이 flux법은 고상반응법에 비해 제조공정상 용융염의 수 세과정만 더 포함하게 되므로, 공정이 비교적 간단하면서 저온소결이 가능하므로 주목을 받고 있다. 이와같이 저온소결의 실현, 분말의 입경 및 결정립의 조절, 입자배향에의 효과 등의 장점 때문에, 이 flux법은

PZT 등 각종 유전 및 압전체의 제조에 많이 사용되어 왔으나, 반응메카니즘 등 아직 규명되어야 할 사항이 많이 남아 있다.

따라서, 본 연구에서는 압전액추에이터 재료로 주목받고 있는 PNN-PT-PZ계 압전 세라믹스를 NaCl-KCl을 사용한 flux법으로 제조하고, 이때 flux의 양 및 소결조건에 따른 생성반응, 소결성, 유전 및 압전 제정수를 조사하고 이를 고상반응법과 비교하였다.

II 실험

소원료 PbO , Nb_2O_5 , NiO , TiO_2 , ZrO_2 등을 사용하여 기본조성 $0.5[\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-0.5[x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{PbZrO}_3](x=0.65)$ 되게 조합하고, 원료분말에 대한 용융염의 몰비는 0, 1, 2, 5 mole(이후 F=0, F=1, F=2, F=5로 각각 표기)이 되게 하였다. 이때 사용한 용융염으로는 NaCl과 KCl을 1 : 1의 몰비로 하였는데, 각 조성별로 조합한 시료를 지르코니아 볼로 6시간 습식혼합한 뒤, 오븐에서 100°C 로 건조하였다. 이 분말을 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 에서 3시간 하소한 후, 잔존하는 염은 증류수를 사용하여 AgNO_3 로 Cl^- 이온이 검출되지 않을 때까지 세척한 후 100°C 에서 건조시켰다. 하소분말은 98MPa의 압력하에서 15mm ϕ 의 크기로 성형하였으며, 이를 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 로 3시간 소결하였는데 이때의 온도 상승 및 하강률은 $150^\circ\text{C}/\text{hr}$ 로 하였다.

제조한 시편의 미세구조는 SEM으로 관찰하였으며, 소결특성을 조사하기 위하여 수축률과 소결밀도를 측정하였다. 이어 전기적 특성을 측정하기 위하여 소결체의 표면을 두께 1mm되게 연마한 다음 시편의 양면에 스크린 인쇄법으로 은전극을 부착하고 이를 800°C 에서 10분간 열처리 하였다. 열처리한 시편을 100°C 의 실리콘 오일중에서 30kV/cm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리하였고, 공기중에 24시간동안 방치한 후, 공진 및 반공진법으로 제반 압전정수를 측정 및 계산하였다.

그림 1은 본 실험에서 실시한 제조공정을 개략적으로 나타낸 것이다.

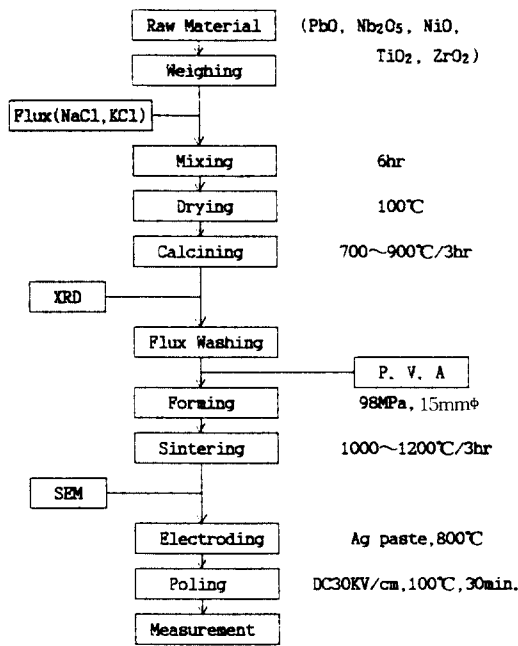


그림 1 실험공정의 순서도
Fig. 1 Flow diagram of experimental process.

III 결과 및 고찰

1. 생성반응 및 소결특성

그림 2는 하소온도 및 flux첨가량을 변화시키면서 측정한 하소분말의 대표적인 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 그림에서 flux의 양 및 하소온도에 따라 perovskite상 및 pyrochlore상 $Pb_3Nb_2O_8$ 의 피크가 서로 다르게 나타남을 알 수 있다. 그림 2(a)에서 고상반응법(F=0의 경우)에 의하면 하소온도 700°C에서 PbO상은 뚜렷하던 것이, 하소온도가 높아짐에 따라 점차 줄어들어 900°C에서는 완전히 없어짐을 볼 수 있다. Park은⁸⁾ 고상반응법에 있어서 PbO와 Nb₂O₅를 포함하는 조성에서는 하소온도가 600°C까지는 $3PbO + Nb_2O_5 \longrightarrow Pb_2Nb_2O_8$, 650~750°C 범위에서는 $2Pb_3Nb_2O_8 \longrightarrow Pb_3Nb_4O_{13} + 3PbO$ 와 같은 반응으로 750°C까지 원료물질인 PbO가 잔존한다고 보고하였는데, 본 실험의 경우에는 하소온도 800°C에서도 약간의 PbO상이 잔존함을 알 수 있다.

한편 그림 2(b)는 flux량이 각기 시료를 700°C에서 하소한 시료의 XRD패턴을 나타

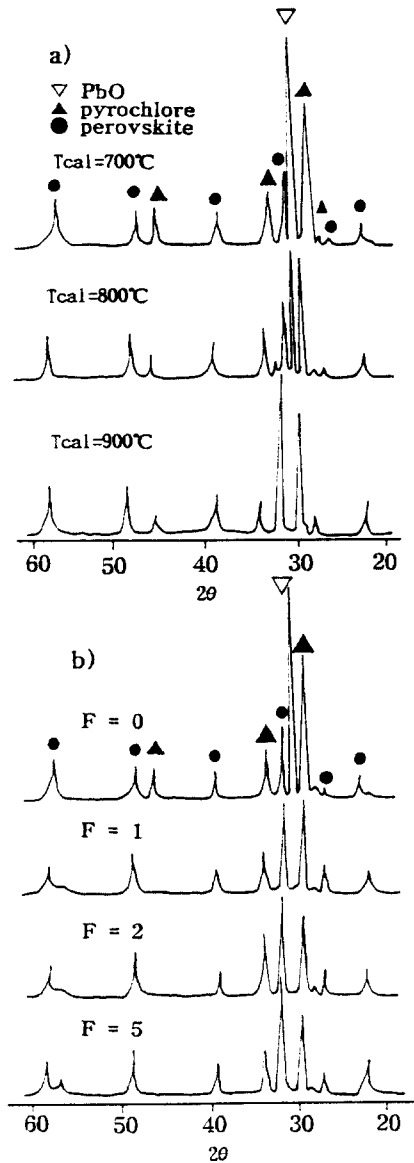


그림 2 PNN-PT-PZ분말의 X-선 회절분석도

Fig. 2 XRD patterns of PNN-PT-PZ powders.

- (a) at different calcined temperature(F=0)
- (b) for different flux contents(T_c=700°C)

sin.

temp.

Ts=1000°C

Ts=1100°C

Ts=1200°C

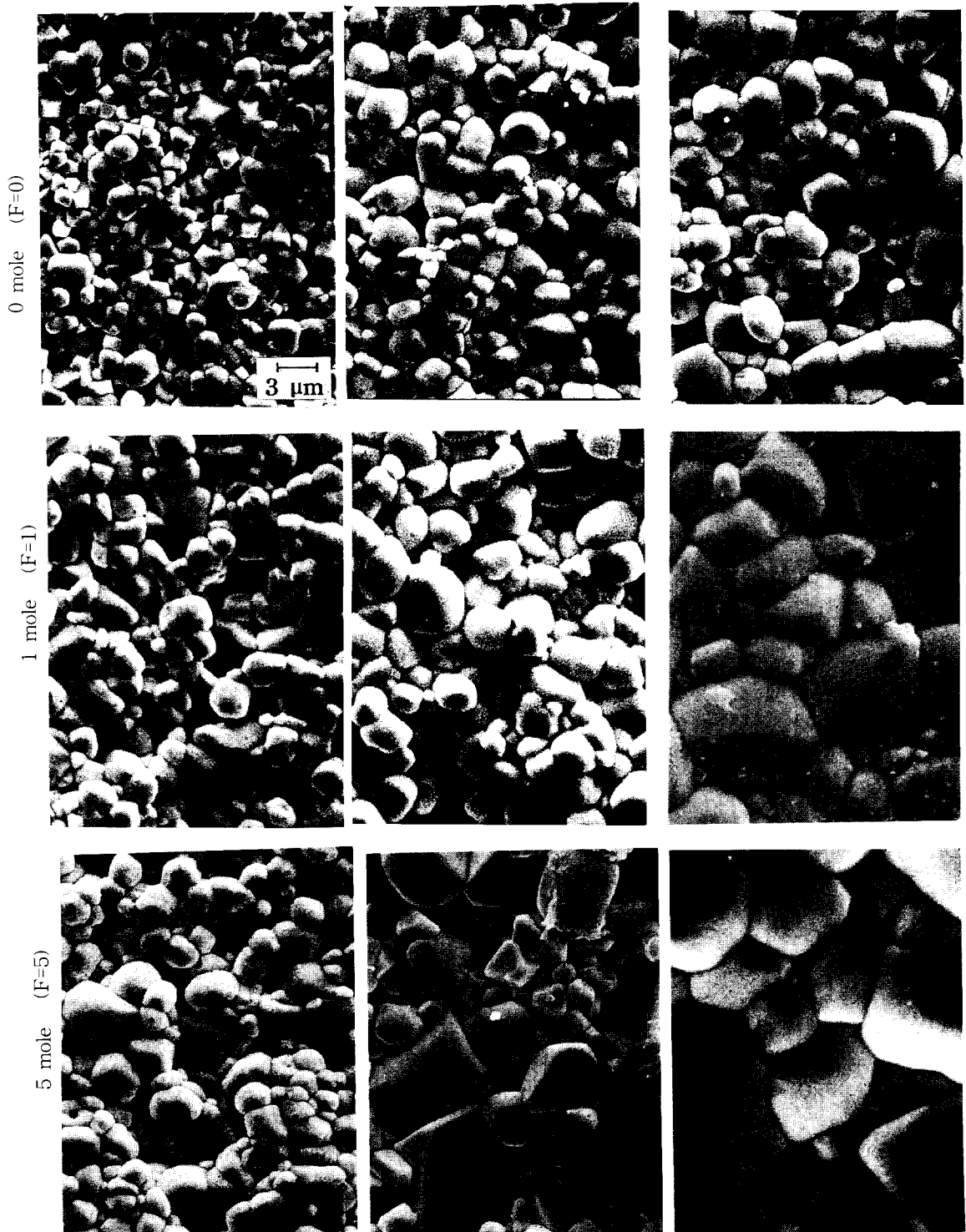


그림 3 소결온도에 따른 시편의 전자주사현미경사진
 Fig. 3 Scanning electron micrographs of specimens.

낸 것인데, 그림에서와 같이 flux를 첨가하면 flux의 양에 관계없이 700°C의 하소온도에서도 PbO상이 나타나지 않았으며, flux의 양이 많아질수록 pyr-chlore상은 감소하고 pero-vskite상은 증가하였다. 이는 flux를 첨가함으로써 원료물질의 이동도가 증가하고, 각 성분의 산화물간 확산거리가 좁아졌기 때문이라 사료된다. 따라서 flux법을 이용하면 저온소결이 가능하리라 예상할 수 있다.

그림 3은 flux의 양 및 소결온도를 달리 하면서 각 온도에서 3시간 소결한 시편의 SEM사진을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 소결온도가 높아짐에 따라 입성장이 이루어지는 경향은 flux의 양에 따라 현저히 다름을 알 수 있다. 즉, flux를 첨가하지 않은 F=0의 경우, 소결온도가 1100°C 이상에서부터 결정입성장 및 치밀화가 이루어지고 있는 반면, flux를 첨가한 경우는 flux로 인해 유동성과 이동도에 영향을 받아 이 보다 낮은 온도에서부터 이미 입성장이 이루어지고 있으며, flux의 첨가량이 많을수록(F=5의 경우) 그 현상은 더 현저히 나타났다. 특히 F=5인 경우 소결온도를 1200°C로 하였을 때는 과대성장이 일어남을 볼 수 있으며, 따라서 치밀화가 떨어진 것으로 예상되는데 이는 그림 4에서 확인할 수 있었다.

그림 4는 flux 첨가량을 변화시키면서 측정된 소결밀도의 소결온도 의존성을 나타낸 것이다. 그림에서 flux를 첨가하지 않은 고상반응법인 F=0의 경우는, 소결온도가 1100°C까지는 밀도의 증가율이 완만하다가, 1150°C정도가 되어서야 비로소 압성장 및 치밀화가 급격히 이루어짐을 볼 수 있는데 이는 그림 3의 SEM관찰로도 확인할 수 있었다. 한편 flux를 첨가하였을 때인 F=1의 경우, 소결온도가 1050°C에서부터 밀도가 거의 포화치에 이른 반면, F=2 및 F=5의 경우는 1100°C에서부터 포화치에 이르렀고, 특히 소결온도 1200°C 부근에서는 밀도가 오히려 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 소결온도가 높아짐에 따라 과대입자성장에 따른

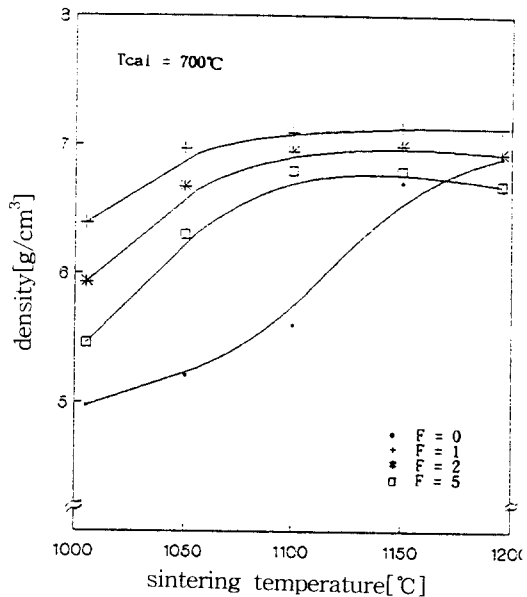


그림 4 소결온도에 따른 시편의 소결밀도
Fig. 4 Fired density vs. sintering temperature for samples calcined at 700°C

기공의 증가와 PbO의 증발에 기인한 것으로 사료된다. 한편 flux의 양이 많을수록 밀도는 오히려 낮게 나타났는데 이러한 현상은 과다한 flux의 첨가로 인한 입자의 과대성장이 일어나고 따라서 기공률이 증가했기 때문이라 생각된다. 또 flux의 양에 따른 소결밀도의 차이는, 소결온도가 낮을 때는 현저하다가 소결온도가 높아짐에 따라 그 차이가 줄어들었다.

2. 유전특성

그림 5는 flux의 양을 달리한 시편의 소결온도에 따른 비유전율 ϵ_r 의 변화를 나타낸 것이다. 전반적인 경향은 소결밀도의 소결온도 의존성과 비슷하였는데, 이로 미루어 보아 소결밀도와 비유전율은 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. Flux를 첨가하지 않은 F=0의 경우, 소결온도 1100°C까지는 비유전율의 증가가 완만하다가, 그 이상의 온도에서부터는 비유전율이 급격히 증가하는 현상을 나타내어 소결온도가 1200°C 이상에서는 flux법보다 오히려 더 큰 비유전율을 나타내고 있는데, 이상의 결과로 보아 고상반응법

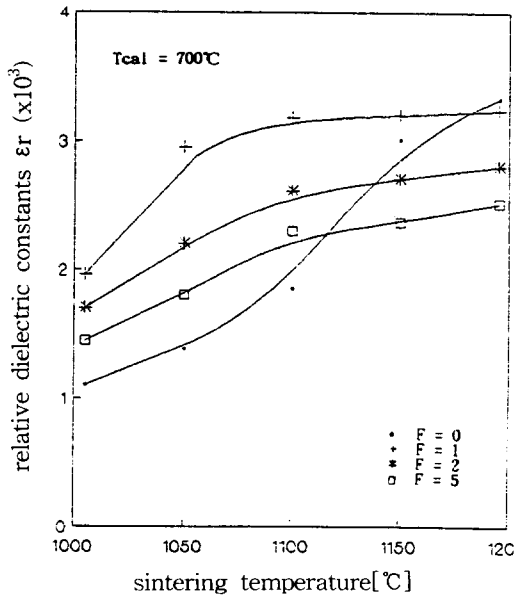


그림 5 소결온도에 따른 시편의 비유전율
Fig. 5 Relative dielectric constant vs. sintering temperature for flux contents.

도 소결온도를 높이면 pyrochlore상이 제거되어 유전특성을 향상시킬 수 있다는 사실을 알 수 있다.

한편, flux법에서는 소결온도 1100°C에서 비유전율의 값이 거의 포화치에 이를뿐만 아니라, 이 온도 이하에서는 고상반응법의 경우 보다 비유전율의 값이 큼을 볼 수 있는데, 이로써 flux법을 이용하므로써 소결온도를 현저히 낮출 수 있음을 알 수 있다. 그런데, F=2 및 F=5의 경우는 F=1에 비하여 전반적으로 비유전율이 떨어지짐을 볼 수 있는데, 이는 flux의 양이 너무 많이 첨가되면 입자의 과대성장에 따른 기공율의 증가 때문이라 사료된다.

3. 압전특성

그림 6은 flux량을 달리하여 제작한 시편의 소결온도에 따른 경방향 전기기계결합계수 k_p 를 나타낸 것이다. 전기기계결합계수 역시 flux법이 고상반응법에 비해 낮은 소결온도에서 더 큰 값을 얻을 수 있음을 알 수 있다. Flux법의 경우 flux량이 많을수록 전

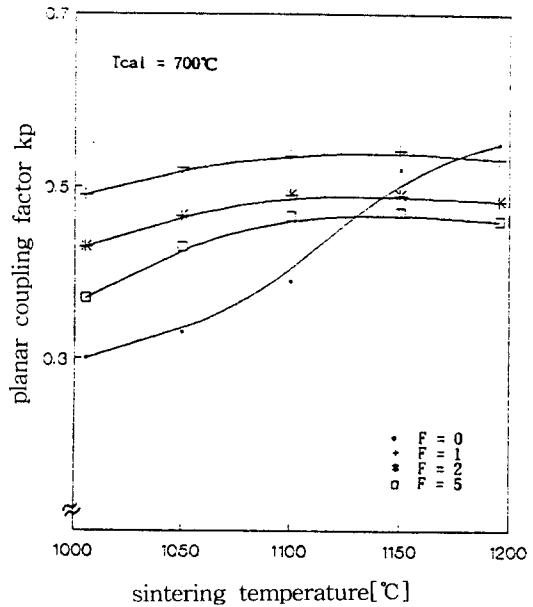


그림 6 소결온도에 따른 시편의 경방향 전기기계결합계수
Fig. 6 Planar coupling factor vs. sintering temperature for flux contents

기기계결합계수는 작은 값을 나타내고 있으며, flux의 양에 관계없이 1050°C까지는 서서히 증가하나 그 이상의 소결온도에서는 거의 포화치에 이르는 것을 볼 수 있고, flux의 양에 따른 전기기계결합계수의 차는 소결온도가 높아짐에 따라 줄어들었다. 한편 소결온도가 아주 높아지면, F=0 즉 고상반응법의 경우가 flux법의 경우보다 오히려 전기기계결합계수의 값이 커지고 있는데, 이는 고상반응법으로도 소결온도가 높아지면 치밀화가 이루어지고 따라서 전기적 제특성을 향상시킬 수 있음을 나타낸다.

그림 7은 flux량을 달리하여 제조한 시편의 소결온도에 따른 기계적품질계수 Q_m 를 나타낸 것이다. 기계적품질계수는 분역운동(domain motion)에 대한 내부응력(internal stress)의 역수이므로, 기계적품질계수의 감소는 결정내에서의 분역운동이 용이함을 의미한다.¹⁰⁾ 그림에서 보는바와 같이 F=0, 즉 고상반응법의 경우 소결온도가 높아짐에 따라 기계적품질계수 Q_m 값이 극히 완만하게 감소하다가 1100°C에서 급격히 감소하는 반

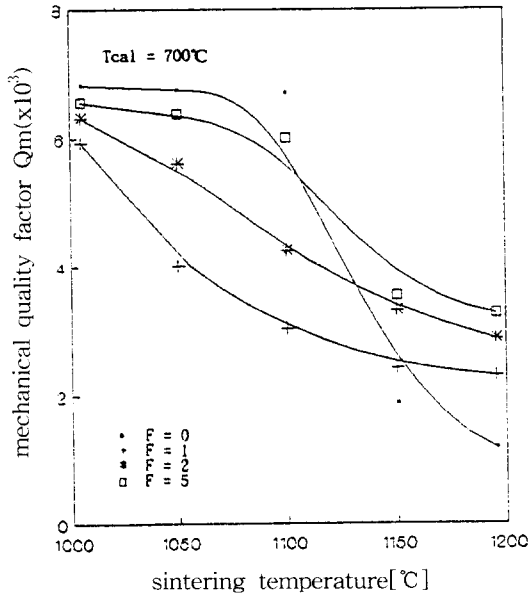


그림 7 소결온도에 따른 기계적품질계수
Fig. 7 Mechanical quality factor vs. sintering temperature for flux contents.

면, flux법의 경우는 flux량이 많을수록 기계적품질계수의 소결온도의존성이 작게 나타나고 있는데, 이는 flux를 첨가한 경우 낮은 소결온도에서부터 이미 결정의 성장 및 치밀화가 이루어진 까닭이라 사료된다.

그림 8은 시편의 소결온도에 따른 압전정수 d_{31} 을 flux의 첨가량별로 나타낸 것인데 이 압전정수는 액추에이터용용시의 중요한 인자가 된다. 그림에서 보는바와 같이 압전정수 역시 전기기계결합계수와 비슷한 경향으로 소결온도 1150°C까지는 flux법이 고상반응법의 경우보다 더 큰 압전정수를 나타내고 있어서 flux법이 저온소결에 유용한 방법임을 알 수 있다. 그러나, 소결온도 1200°C의 경우, 고상반응법에 의한 것이 flux법보다 오히려 큰 압전정수를 나타내고 있는데, 이로써 이미 밝힌 바와 같이 고상반응법으로도 소결온도를 1200°C이상으로 높이면 pyrochlore상을 현저히 줄이고 치밀화를 이룰 수 있어서 압전 제특성을 향상시킬수 있음을 확인할 수 있었다.

IV 결 론

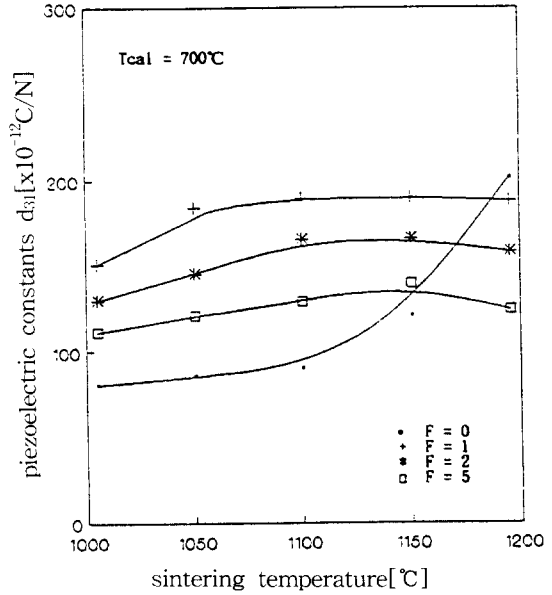


그림 8 소결온도에 따른 압전정수
Fig. 8 Piezoelectric constant vs. sintering temperature for flux contents.

$0.5[\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-0.5[0.65\text{PbTiO}_3-0.35\text{PbZrO}_3]$ 인 압전세라믹스를 NaCl-KCl을 사용한 flux법으로 제조하고, flux의 양 및 소결온도에 따른 생성반응과 유전 및 압전특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고상반응법에서는 하소온도가 800°C에서도 PbO가 잔존하는 반면, flux법의 경우 700°C에서 이미 PbO가 나타나지 않을뿐만 아니라, 전반적으로 flux법이 고상반응법에 비해 낮은 하소온도에서 pyrochlore상을 현저히 줄일 수 있었다.
2. Flux법은 고상반응법보다 100°C 정도 낮은 1100°C의 소결온도로도 치밀화가 잘 이루어질뿐 아니라, 좋은 유전 및 압전특성을 얻을 수 있는 소결온도도 고상반응법에 비해 현저히 낮출 수 있었다.
3. Flux의 양이 많을수록 결정의 입성장은 빨랐으나, 유전 및 압전특성은 오히려 flux량이 1 mole인 F=1의 경우가 가장 좋았다.

감사의 글

※ 본 연구는 한국과학재단 우수연구지원 센터 지원 연구비에 의해 이루어진 것으로 당국에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Berlincourt, D.A., Cmolick, C. and Jaffe, B. : "Piezoelectric Properties of Polycrystalline Lead Titanate Zirconate Compositions", Proc. IRE., 48(2), pp.220-229 (1965)
2. Smolenskii, G.A and Agranovskaya, A.I. "Dielectric polarization of a number of complex compounds", Sov. Phys. Sol. State. 1(10), pp.1429-1437(1960)
3. Buyanova, E.A., Strelers, P.L., Serova, I.A. and Isupov, V.A. : "Ferroelectric properties of $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ solid solution", USSR.Phys. Ser., 29, pp.1877-1880(1965)
4. Sohn, J. H., Nam, H.D. and Cho, S.H. : "Dielectric and piezoelectric properties of $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ solid solution ceramics", J.Kor.Ceram. Soc., 25(5), pp.523-531(1988)
5. Halliyal, A., Gururaja, T.R., Kumar, U. and Safari, A.: "Stability of perovskite phase in $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ and other A (B' B'') O_3 perovskites", IEEE.2358, pp. 437-441(1986)
6. Matsuo, Y., Sasaki, H., Hayakawa, S., Kanamaru, F. and Koizumi, M.: "High pressure synthesis of perovskite type $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ", J. Amer.Ceram.Soc., 52, p.516(1969)
7. Swartz, S.L., Shrouf, T.R., Schulze, W. A. and Cross, L.E.: "Dielectric properties of lead-magnesium niobate ceramics", J.Amer.Ceram. Soc., 67, pp. 311-315(1984)
8. Park, K.B.: "Preparation and Dielectric Properties of $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ System by Molten Solt Synthesis Method" Ph. D.Thesis, Yonsei Univ., pp.41-42(1991)
9. Kimura T. and Yamaguchi T.: Advances in Ceramics, 21 p.169(1987)
10. Jaffe, B. :Piezoelectric ceramics, Academic Press, pp.33-35 (1971)

著者紹介



이기태

1950년 6월 20일생. 1974년 영남대학교 전자공학과 졸업. 1980년 영남대학교 대학원 전자공학과(석사). 1980년~83년 경남대 병설 공업전문대 교수. 1990년 영남대학교 대학원 전자공학과 박사과정 수료. 1985년~현재 영남대학교 경북산업대 강사.



남효덕

1947년 3월 19일생. 1970년 경북대학교 물리교육과 졸업. 1972년 경북대 대학원 물리학과(석사). 1984년 경북대 대학원 전자공학과(박사). 1984년~85년 일본 방위대학교 전기공학과 Post-Doc. 1979년~현재 영남대학교 전자공학과 교수.