Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 17, No. 12, p. 1320, December 2004.

논 문 17-12-11

소결조제 변화에 따른 PCW-PMN-PZT세라믹스의 저온소결 및 압전특성

Low Temperature Sintering and Piezoelectric Properties of PCW-PMN-PZT Ceramics with the Variation of Sintering Aids

정광현[1,a], 이덕출[1], 류주현[2]

(Kwang-Hyun Chung[1,a], Duck-Chool Lee[1], and Ju-Hyun Yoo[2])

Abstract

In this study, in order to develop the low temperature sintering ceramics for multilayer piezoelectric transformer, PCW-PMN-PZT ceramics added with Li_2CO_3, Bi_2O_3 and CuO as sintering aids were manufactured, and their microstructural, dielectric and piezoelectric properties were investigated. When the only CuO was added, specimens could not be sintered below 980 ℃. However, when Li_2CO_3 and Bi_2O_3 were added, specimens could be sintered below 980 ℃. Li_2CO_3 and Bi_2O_3 addition were proved to lower sintering temperature of piezoelectric ceramics due to the effect of Li_2O-Bi_2O_3 liquid phase. Li_2CO_3 and Bi_2O_3 added specimens showed higher piezoelectric properties than those of the only CuO added specimens. At 0.2 wt% Li_2CO_3 and 0.3 wt% Bi_2O_3 added specimen sintered at 920 ℃, the dielectric constant of 1457, electromechanical coupling factor of 0.56 and mechanical quality factor of 1000 were shown, respectively. These values are suitable for multilayer piezoelectric transformer application.

Key Words : Low temperature sintering ceramics, k_p, Q_m, Sintering aids, Piezoelectric properties

1. 서 론

PZT계 압전세라믹스는 우수한 압전특성 및 유전특성으로 압전변압기, 액츄에이터, 초음파모터, 필터 및 레조네이터 등의 여러 응용분야에서 폭넓게 사용되어지고 있다[1-3]. 그러나, PZT계 압전세라믹스는 소성온도가 1200 ℃이상이기 때문에 1000 ℃부근에서 급격하게 휘발특성을 보이는 PbO로 인한 압전특성의 저하와 에너지 손실 및 이로 인한 환경오염의 문제가 크게 대두되고 있으며, 적층형구조에 있어서 내부전극으로 사용하는 Ag/Pd전극중 Pd함량의 증가로 제조비용이 증가하게 된다[4]. 따라서, 고성능의 압전특성을 나타내는 PZT계열의 압전세라믹스를 사용하기 위해서는 1000 ℃이하의 낮은 온도에서 소결 가능한 압전세라믹스 조성이 필요하며 특히, 적층형 구조에서 순수한 Ag전극만을 사용하기 위해서는 950 ℃이하의 온도에서 소성가능하고 압전특성이 우수한 압전세라믹를 개발하는 것이 요구된다. 저온소성에 관한 연구는 액상을 형성하는 첨가제를 첨가, 초기 시료로서 매우 미세한 파우더를 사용, 그리고 핫 프레싱 등과 같이 다양한 종류의 방법들을 통해 이루어지고 있다. 특히, 액상소결은 소성온도를 감소시키는 방법중 가장 효과적인 방법으로 알려져 있다. 이 방법은 첨가제들의 공정점에 의한 액상이 소성초기에 형성되기 때문에 일반적으로 1200 ℃의 소

1. 인하대학교 전기공학과
(인천시 남구 용현동 253)
2. 세명대학교 전기공학과
a. Corresponding Author : stream95@hanmail.net
접수일자 : 2004. 10. 4
1차 심사 : 2004. 10. 15
심사완료 : 2004. 10. 28

성온도를 갖는 PZT계 세라믹스의 소성온도보다 낮은온도에서 액상에 의한 그레인 경계에서의 윤활작용으로 밀도화를 촉진시키는 방법이다[5]. 본 연구자들은 이전 연구에서 CuO첨가에 의한 PbO와의 반응으로 680 ℃에서 액상을 형성하여 980 ℃로 소성온도를 낮추고, 압전특성이 우수한 조성을 개발하였다[6]. 그러나, 적층형 구조에서 순수한 Ag전극만을 사용하기 위해서는 더 낮은 온도에서 소성가능한 조성개발이 필요하다. 따라서, CuO첨가 특성과 같이 저온소성을 유도하고 동시에 압전 및 유전특성을 향상시키고자, 기본조성인 PCW-PMN-PZT 세라믹스에 소결촉진제로서 CuO첨가량을 0.3 wt%로 고정하고, Bi_2O_3와 Li_2CO_3를 첨가하여 830 ℃~980 ℃의 소성온도에서 소결조제 변화에 따른 압전 및 유전특성을 측정하여 저온소결 특성을 조사하였다.

2. 실 험

2.1 시편제조 및 실험방법

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.

$$Pb[(Co_{1/2}W_{1/2})_{0.02}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.07}(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{0.91}]+ 0.3\ wt\%CuO+0.3\ wt\%Bi_2O_3+X\ wt\%Li_2CO_3 \quad (1)$$

X값은 0~0.5 wt%로 변화를 주었고 CuO, Bi_2O_3와 Li_2CO_3는 하소후 첨가하였다. 조성에 따른 시료는 10^{-4}g까지 평량하여 아세톤을 분산매로 3mm zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미나 도가니에 넣고 850 ℃에서 2시간 하소하였다. 하소 후 첨가제를 첨가하여 24시간동안 재 혼합, 분쇄 후 건조하여, PVA (5 % 수용액) 8 %를 첨가하고 21 mmΦ 몰더로 1 ton/cm^2으로 성형하였다. 이 성형된 시편을 600 ℃에서 3시간동안 결합제를 태워버린 뒤, 승하강온도 3 ℃/min로 하여 830~980 ℃의 온도에서 1시간 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1 mm의 두께로 연마한 시편에 Ag전극을 도포한 뒤, 650 ℃에서 10분간 열처리하고 120 ℃의 절연유 속에서 30 kV/cm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후에 제 특성을 측정하였다.

2.2 측정방법

유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter(ANDO AG-4304)로 1 kHz에서의 정전용량을 측정하여 유전 상수를 산출하였고, 시편의 미세구조와 결정구조는 각각 SEM(Hitachi, S-2400)과 XRD(Rigaku, D/MAX-2500H)를 통해 분석하였으며, 또한 IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer (Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

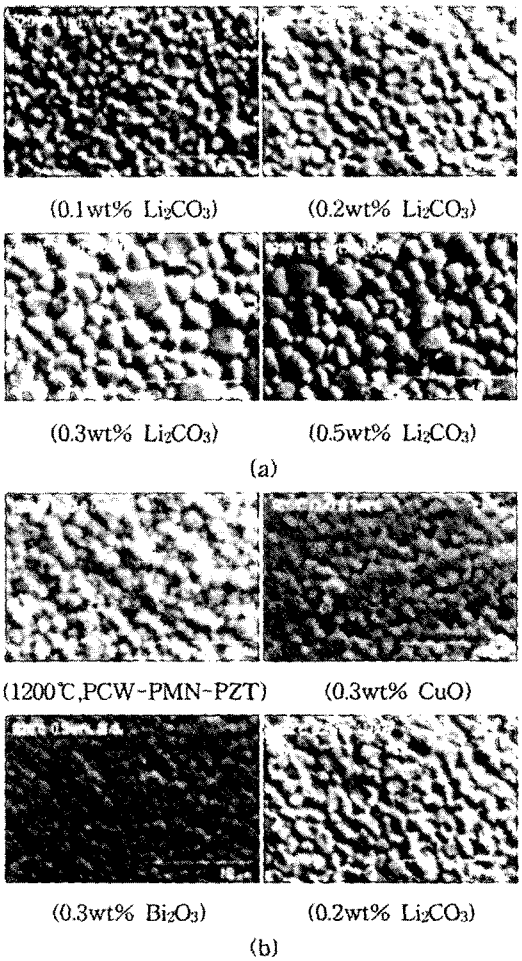

그림 1. (a)Li_2CO_3 첨가량과 (b)첨가제의 변화에 따른 시편의 미세구조(920 ℃).

Fig. 1. Microstructure of specimen with the variation of (a) amount of Li_2CO_3 addition and (b)additives(920 ℃).

그림 1 (a)와 (b)는 각각 920 ℃소성에서 Li_2CO_3 첨가와 첨가제의 변화에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 Li_2CO_3 첨가량이 증가함에 따라 그레인크기는 점차 증가하다가 0.3 wt%에서 2.69 μm로 최대값을 보이고 그 이상 첨가시 점차 감소하는 특성을 나타내었으며, 첨가제의 변화에 있어서도 1200 ℃에서 소성한 PCW-PMN-PZT세라믹스의 그레인크기보다 920 ℃에서 첨가제를 첨가하여 소성된 시편의 그레인이 더 큰 것을 알 수 있다. 그림 2와 표 1에 Li_2CO_3 첨가에 따른 그레인성장과 첨가제의 변화에 따른 그레인크기를 비교하여 나타내었다.

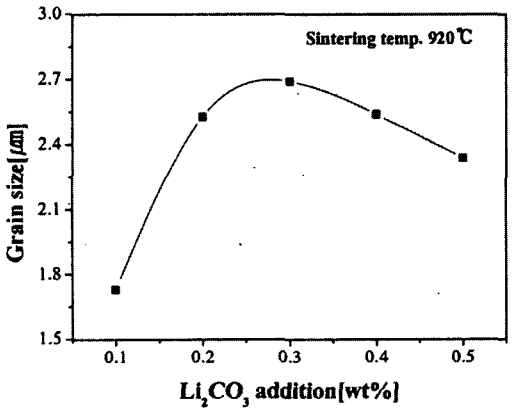

그림 2. Li_2CO_3 첨가에 따른 그레인 크기.
Fig. 2. Grain size with Li_2CO_3 addition.

표 1. 첨가제 변화에 따른 그레인 크기의 비교.
Table 1. Comparison of grain size with the variation of additives(920 ℃).

Amount [wt%]	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Not addition	1.53μm at 1200℃				
+ CuO[μm]	1.62				
+ Bi_2O_3[μm]	1.83				
+ Li_2CO_3[μm]	1.73	2.53	2.69	2.54	2.34

그림 3은 소성온도와 Li_2CO_3 첨가량에 따른 밀도의 변화를 나타낸 것이다. Li_2CO_3 첨가량이 증가함에 따라 밀도는 더욱 낮은 온도에서 최대값을 나타내었고, 0.3 wt% CuO 와 0.3 wt% Bi_2O_3 만을 첨가한 시편에 비해 낮은 온도에서 소성이 가능하였으며, 0.5 wt% 첨가시에는 상당히 낮은 온도인 830 ℃에서조차 소성 가능함을 알 수 있었다. 시편의 최대밀도는 950 ℃ 소성시에, 0.2 wt% Li_2CO_3를 첨가한 시편에서 나타났으며 7.90 g/cm^{3}의 크기를 나타내었다. 그리고, 각 첨가량에 따른 밀도는 최대값을 보이는 소성온도 이상에서는 점차 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 미세구조와 밀도의 측정결과는 저융점산화물(825 ℃)인 Bi_2O_3가 Li_2O와 반응하여 약 10 mol%의 Li_2O를 치환시 690 ℃부근에서 액상을 형성하는 특성으로 볼때 [8], 첨가제로서 사용한 Li_2CO_3와 Bi_2O_3가 서로 반응하여 액상을 형성하고, Cu_2O-PbO의 액상소결과 함께 저온에서 시편의 밀도화를 더욱 촉진시키고 그레인성장을 유도한 것으로 사료된다. 또한, 각 첨가량에서 나타난 최대값 이후의 밀도와 그레인 크기의 감소는 과소성으로 인하여 액상이 휘발하고 이에 따라 기공이 증가하여 감소한 것으로 사료된다.

그림 4는 920 ℃에서 Li_2CO_3 첨가에 따라 제작된 시편의 X선회절 분석을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 Li_2CO_3의 첨가량에 관계없이 제작된 시편은 모두 (002), (200) 피크를 나타내며 정방정상의 상특성을 보였고, 정방성(c/a)은 거의 같은 값을 나타내었으며 상변화는 발생하지 않았다. 또한 2차상이 나타나지 않은 것으로 볼때, 첨가제로서 첨가한 CuO, Bi_2O_3 와 Li_2CO_3가 완전히 고용된 것으로 사료된다.

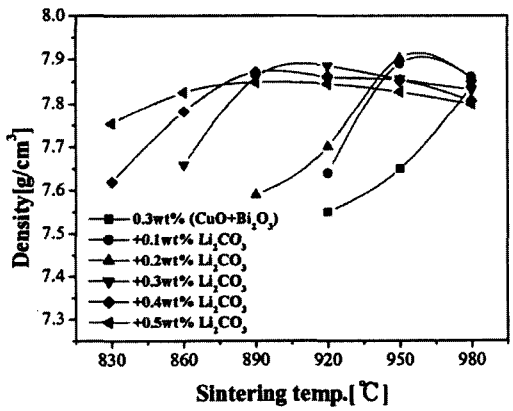

그림 3. Li_2CO_3 첨가에 따른 밀도.
Fig. 3. Density with Li_2CO_3 addition.

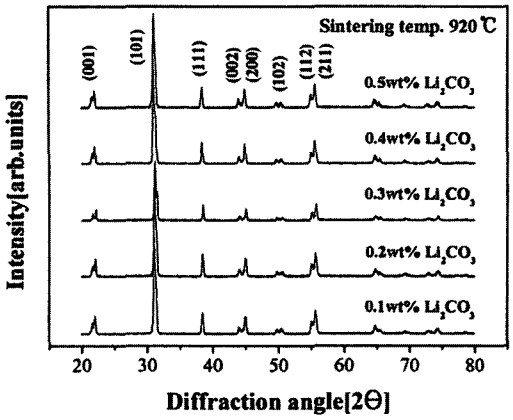

그림 4. Li_2CO_3 첨가에 따른 X선 회절 패턴.
Fig. 4. XRD pattern with Li_2CO_3 addition.

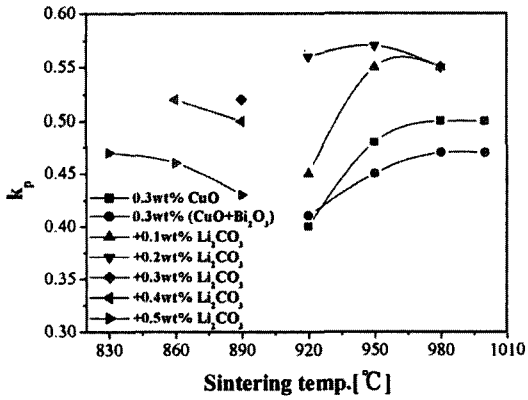

그림 5. Li_2CO_3 첨가에 따른 전기기계결합계수.
Fig. 5. Electromechanical coupling factor with Li_2CO_3 substitution.

그림 5는 Li_2CO_3 첨가에 따른 전기기계결합계수(k_p)의 변화를 나타낸다. 0.3 wt% 이상의 Li_2CO_3를첨가한 시편들은 890 ℃이상의 온도에서 소성시, 과소성에 의한 기공의 증가로 인하여 분극할 수 없었다. 920 ℃이상의 소성온도에서 Li_2CO_3의 첨가량에 따른 전기기계결합계수는 증가하는 특성을 나타냈으며, 0.2 wt% 첨가시 950 ℃에서 0.57로 최대값을 나타내었다. 920 ℃이하의 소성온도에서 제작된 시편의 전기기계결합계수는 첨가량의 증가에 따라 감소하는 특성을 나타냈으며, 저온으로 갈수록 소결성의 증대로 인하여 전기기계결합계수가 증가하는 것을 알 수 있었다. 0.4 wt% 첨가시 860 ℃에서 0.52로 최대값을 나타내었다. 또한, CuO와 Bi_2O_3를 복합적으로 첨가한 시편의 전기기계결합계수는 CuO만을 첨가한 시편보다 감소하였다. 이러한 결과는 그림 3에서 알 수 있듯이, 920 ℃이상의 온도에서는 Li_2CO_3 첨가에 의한 각 소성온도에서의 첨가량에 따른 밀도의 증가와 일치하고 있으며, 920 ℃이하의 소성온도에서 밀도의 변화와 반대의 경향을 나타내는 것은 Li_2CO_3의 과잉첨가에 의한 미반응물의 생성으로 불순물로서 작용하여 분극효율을 감소시킨 것으로 사료된다. 또한, Bi_2O_3만을 첨가한 시편은 Bi_2O_3가 반응을 하지 않고 불순물로서 작용하여 전기기계결합계수를 감소시킨 것으로 사료된다.

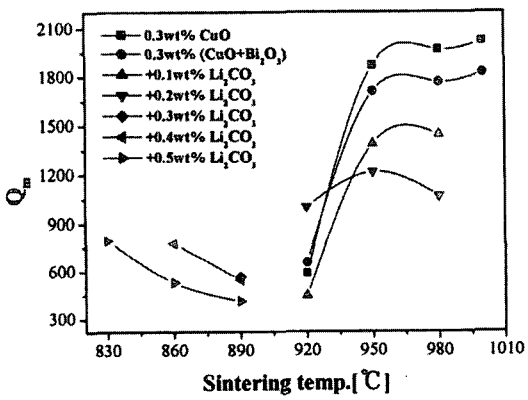

그림 6. Li_2CO_3 첨가에 따른 기계적품질계수.
Fig. 6. Mechanical quality factor with Li_2CO_3 addition.

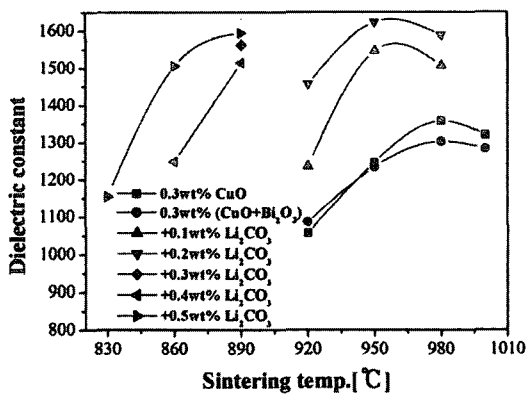

그림 7. Li_2CO_3 첨가에 따른 유전상수.
Fig. 7. Dielectric constant with Li_2CO_3 addition.

그림 6은 Li_2CO_3 첨가에 따른 기계적품질계수(Q_m)의 변화를 나타낸다. Li_2CO_3 첨가량이 증가함에 따라 기계적품질계수는 소성온도에 관계없이 모두 감소하는 특성을 나타내었다. 그러나 0.2 wt% Li_2CO_3를 첨가한 시편은 920 ℃에서 다른 시편들보다 소결성의 증가로 인하여 기계적품질계수가 높은 것을 알 수 있었다.

표 2. Li_2CO_3 첨가에 따른 시편의 물성.
Table 2. Physical properties of specimen with Li_2CO_3 addition.

Sintering temp. [℃]	Li_2CO_3 [wt%]	Density [g/cm^3]	kp	Qm	Dielectric constant
830	0.4	7.62	non-sintering		
	0.5	7.75	0.47	793	1154
860	0.3	7.65	non-sintering		
	0.4	7.78	0.52	774	1248
	0.5	7.82	0.46	530	1505
890	0.2	7.59	non-sintering		
	0.3	7.85	0.52	564	1562
	0.4	7.87	0.50	547	1514
	0.5	7.84	0.43	414	1594
920	0.1	7.64	0.45	448	1235
	0.2	**7.7**	**0.56**	**1000**	**1457**
	0.3	7.88	non-poling		
950	**0.1**	**7.89**	**0.55**	**1385**	**1546**
	0.2	7.9	0.57	1213	1623
	0.3	7.85	non-poling		
980	0.1	7.86	0.55	1441	1506
	0.2	7.85	0.55	1066	1588
	0.3	7.83	non-poling		

표 3. 첨가제 변화에 따른 시편의 물성.
Table 3. Comparison of properties with the variation of additives(920 ℃).

Addition [wt%]	Density [g/cm^3]	kp	Qm	Dielectric constant	c/a
Not addition (1200℃)	7.84	0.52	2199	1182	1.02
+ 0.3[wt%] CuO	7.55	0.40	588	1057	1.02
+ 0.3[wt%] Bi_2O_3	7.62	0.41	654	1086	1.02
+ 0.2[wt%] Li_2CO_3	7.7	0.56	1000	1457	1.02

이러한 결과는 그림 5에서 보인 전기기계결합계수와 반대의 경향을 나타내고있는 것으로 볼때, Li_2CO_3 가 미반응물로 남아있던 Bi_2O_3와 반응하여 액상을 형성함과 동시에, 0.96 Å의 이온반경을 갖는 Bi^{3+}이온이 1.18 Å의 이온반경을 갖는 Pb^{2+}에 치환되어 Pb공공을 유발시키는 도너로서 작용하여, 전기기계결합계수는 증가시키고 기계적품질계수는 감소시키는 소프트너 효과[8,9]를 나타낸 것으로 사료된다.

그림 7은 Li_2CO_3 첨가에 따른 유전상수의 변화를 나타낸다. 유전상수의 변화도 전기기계결합계수의 변화와 같은 경향을 나타내고 있으며, 그림 2와 3에서 알 수 있듯이 Li_2CO_3 와 Bi_2O_3의 반응에 의한 발생한 액상에 의해 밀도가 증가하고 그레인이 성장하여 저유전율층인 그레인경계가 감소하였기 때문이며, 또한 각첨가량에 따라 특정 소성온도에서 유전상수가 최대값을 갖는 이유는 액상을 형성하는 첨가제의 비율에 따라 최적의 소성밀도를 갖는 것으로 사료된다.

결과적으로, PZT계 세라믹스에서 Li_2CO_3와 Bi_2O_3의 첨가는 690 ℃에서 액상을 형성하여 저온에서 밀도화를 촉진시키고, 동시에 Bi^{3+}(0.96 Å)이온이 페로브스카이트 구조인 PZT계 세라믹스에서 A위치에 있는 Pb^{2+}(1.18 Å)이온에 치환되어 도너로써 작용하여 저온소성과 동시에 소프트너 효과를 나타내었다. 이러한 결과들로부터 적층형 압전변압기의 내부전극으로서 순수한 Ag전극만을 사용하기 위하여 950 ℃이하의 온도에서 소성가능하고 압전특성이 우수한 조성을 개발하였으며 차후 이를 적용한 적층형 압전변압기를 제작하여 전기적특성을 조사하고자 한다. 표 2와 3에 각 소성온도에서 Li_2CO_3 첨가에 따라 제작된 시편의 물성과 920 ℃에서 첨가제의 변화에 따라 제작된 시편의 물성비교를 나타내었다. 표 2에서는 각 소성온도에서 CuO, Bi_2O_3, Li_2CO_3의 복합적인 작용에 의해 특정 비율에서 액상소결의 최적특성을 보이는 것을 알 수 있으며, 표 3에서 알 수 있듯이 920 ℃의 저온에서 액상의 형성에 의한 소결성의 증가와 치환효과에 의해 압전 및 유전특성이 증가하는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 적층형 압전변압기용 저온소결 세라믹스를 개발하기 위한 목적으로 다음의 조성, $Pb[(Co_{1/2}W_{1/2})_{0.02}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.07}(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{0.91}]$+0.3 wt%CuO+0.3 wt%$Bi_2O_3$+X wt%$Li_2CO_3$ 에서 X값을 0~0.5 wt%로 변화시키고 830 ℃~980 ℃의 소

성온도변화에 따라 시편을 제작한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Li_2CO_3 첨가에 따라 재작된 시편은 모두 정방정상의 결정구조를 나타내었으며 정방성은 거의 같은 크기를 나타내었고, 2차상은 나타나지 않았다.
2. Li_2CO_3 첨가량이 증가함에 따라 Bi_2O_3와의 반응으로 시편의 밀도는 저온측에서 최대값을 나타내었고 소결성의 증가로 그레인은 성장하였다.
3. Li_2CO_3 첨가에 따라 전기기계결합계수(k_p) 및 유전상수는 증가하였고, 기계적품질계수(Q_m)는 감소하는 특성을 나타내었다.
4. Li_2CO_3 첨가는 Bi_2O_3와의 반응으로 액상을 형성하여 PZT계 세라믹스에서 저온소성과 동시에 도너로서 작용하여 소프트너 효과를 나타내었다.
5. PCW-PMN-PZT세라믹스에 0.3 wt%의 CuO와 Bi_2O_3 및 0.2 wt% Li_2CO_3의 복합첨가는 920 ℃의 소결온도에서 k_p=0.56, Q_m=1000, ε_r=1457 의 값을 나타내며 적층형 압전변압기로의 응용 가능성을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 전력산업연구개발사업(과제번호 : R-2002-B-249)으로 연구되었으며, 또한 산업자원부에서 시행하는 대학전력연구센터 육성지원사업에 의해 작성되었습니다.

참고 문헌

[1] 류주현, 오동언, "PNW-PMN-PZT 세라믹스를 이용한 윤곽진동모드 압전트랜스포머의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 7호, p. 602, 2002.

[2] Junhui Hu, Yoshiaki Fuda, Masafumi Katsuno, and Tetsuo Yoshida, "A Study on the Rectangular-bar-shaped Multilayer Piezoelectric Transformer using Length Extensional Vibration Mode", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, No. 5B, p. 3208, 1999.

[3] 민석규, 오동언, 윤광희, 류주현, 박창엽, 김종선, "Pb(La,Ce)TiO_3계 세라믹스의 길이와 두께비(l/t)에 따른 공진특성", 전기전자재료학회논문지, 14권, 9호, p. 720, 2001.

[4] D. Dong, K. Murakami, S. Kaneko, and M. Xiong, "Piezoelectric properties of ceramics sintered at Low temperature with complex-oxide additives", J. Ceramic Society. Jpn., Vol. 101, No. 10, p. 1090, 1993.

[5] D. L. Corker, R. W. Whatmore, E. Ringgaard, and W. W. Wolny, "Liquid-phase sintering of PZT ceramics", J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 20, p. 2039, 2000.

[6] 류주현, 우원희, 오동언, 정영호, 정광현, 정문영, 정회승, "CuO가 PSN-PZT세라믹스의 저온소결특성에 미치는 영향", 전기전자재료학회논문지, 16권, 12S호, p. 1200, 2003.

[7] Ernest M. Levin and Carl R. Robbins, "Phase Diagrams for Ceramists", The American Ceramic Society, 1979.

[8] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press London, p. 148, 1971.

[9] Yuhuan Xu, "Ferroelectric Materials and Their Application", Elsevier Science Publishers, p. 140, 1991.