

# Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 치환에 따른 저온소결 Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> 세라믹스의 압전 및 유전 특성

## Piezoelectric and Dielectric Characteristics of Low Temperature Sintering Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics according to Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Substitution

류주현<sup>1,a</sup>, 이상호<sup>1</sup>, 백동수<sup>2</sup>  
(Ju-Hyun Yoo<sup>1,a</sup>, Sang-Ho Lee<sup>1</sup>, and Dong-Soo Paik<sup>2</sup>)

### Abstract

In this study, in order to develop the multilayer piezoelectric actuator and ultrasonic resonator, PMN-PNN-PZT ceramics were fabricated by sintering with Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as sintering aids at 950 °C and their piezoelectric and dielectric characteristics were investigated as a function of PNN substitution. With increasing PNN substitution, dielectric constant( $\epsilon_r$ ), electromechanical coupling factor(kp), and piezoelectric d constant(d<sub>33</sub>) were increased to 12 mol% PNN substitution and then showed a tendency to decrease rapidly. With increasing PNN substitution, crystal structure changed from tetragonal to rhombohedral at 12 mol% PNN substitution and then secondary phase was appeared and its intensity was increased. At the 12 mol% PNN substituted PMN-PZT composition ceramic sintered at 950 °C, density, kp, d<sub>33</sub> and Qm showed the optimum value of 7.79 g/cm<sup>3</sup>, 0.599, 419 pC/N, and 894, respectively for multilayer piezoelectric actuator application.

**Key Words** : Multilayer piezoelectric actuator, Ultrasonic resonator, Sintering aid, Electromechanical coupling factor, Piezoelectric d constant, Mechanical quality factor

### 1. 서론

압전액츄에이터 및 초음파진동자는 전자제품의 소형화 및 경량화, 의료기기, 모바일기기 및 소형 로봇의 발전에 힘입어 그 활용범위가 넓게 확장되고 있다[1,2]. 압전액츄에이터 및 초음파진동자의 응용범위가 넓어짐에 따라 변위량, 출력 등을 개선시키기 위해 전기기계결합계수 kp 및 압전 d상수가 종전보다 큰 재료가 요구되고 있으며, 적층형

압전액츄에이터 개발에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있다. 또한 고전압 하에서 장시간 구동이 필요한 의료용 초음파진동자나 압전 모터와 같이 마찰에 의한 열손실이 많이 발생하는 액츄에이터에 적용할 큰 기계적품질계수를 가지는 저손실 압전액츄에이터 및 초음파진동자용 재료가 필요한 실정이다.

Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 세라믹스에 Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>을 고용한 삼성분계 Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 세라믹스는 높은 기계적품질계수를 갖는 재료로서 압전변압기등의 저손실용 재료로 많이 응용되어지고 있다[3,4]. Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>는 약 -120 °C 정도의 큐리온도를 가지는 강유전체로 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>계 세라믹스에 치환 시 유전상수와 전기기계결합계수를 개선시키는 대표적인 성분이다[2].

1. 세명대학교 전기공학과  
(충북 제천시 신월동 산21-1)  
2. (주)E2S Technologies Co. Ltd  
a. Corresponding Author : juhun57@semyung.ac.kr  
접수일자 : 2005. 10. 7  
1차 심사 : 2005. 11. 1  
심사완료 : 2005. 11. 7

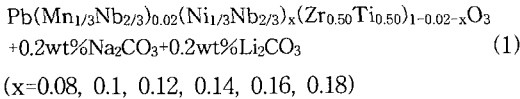
적층형 압전세라믹스는 제작 시 그 구조적 특성상 내부전극이 필요하게 되며 1200 °C 이상의 높은 소결온도에서는 용해되지 않는 Pd나 Pt가 함유된 값비싼 전극을 사용하여야 한다. 그러나 세라믹스의 소결온도를 950 °C 이하에서 저온소결 할 경우 값싼 Ag-rich한 전극을 사용하여 가격경쟁력을 높일 수 있다[5-8].

따라서, 본 연구에서는 저손실용 저온소결 적층형 압전액츄에이터 및 초음파진동자를 개발하기 위하여 PMN-PZT 세라믹스에 PNN을 치환하였고 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 소결조제로 사용하여 950 °C의 소결온도에서 저온소결하여 PMN-PNN-PZT 세라믹스를 제작하고 그 압전 및 유전 특성을 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시편제조 및 실험방법

본 실험의 다음의 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



99 % 이상의 순도를 가지는 원료를 조성에 따라 칭량 하였고 아세톤을 분산매로 하여 3 φ zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 하였다. 혼합 분쇄된 시료는 850 °C에서 2시간 하소하였다. 하소된 시료는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 소결조제로 첨가하여 24시간동안 재 혼합분쇄 하였다. 건조된 시료에 PVA(5wt%수용액) 5 wt%를 첨가하고 100 mesh로 조립하여, 21 φ의 몰더로 1 ton/cm<sup>2</sup>의 힘을 가해 성형하였다. 성형된 시편은 600 °C에서 3 시간동안 결합제를 태워버린 뒤, 승 하강 온도구배를 3 °C/min로 하여 950 °C의 온도에서 2시간 소결하였다. 소결된 시편을 1 mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 스크린 프린트법으로 도포한 뒤, 650 °C에서 10분간 열처리하였고 120 °C의 실리콘유속에서 30 kV/cm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극 하였다[4,5].

분극 된 시편을 24시간 경과 후 Impedance analyzer(Agilent 4294)를 이용하여, 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCR meter(ANDO AG 4304)를 사용하여 1 kHz의 주파수로 유전특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전 특성은 IRE에서

규정에 따라 공진 반공진법을 이용하여 계산 하였으며, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM (Scanning Electron Microscope)과 XRD (X-ray Diffraction)를 이용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 제작된 시편의 밀도를 나타내었다. 모든 시편은 PNN 치환량에 따라 소결성이 증가하여 미소하게 증가하는 경향을 나타내었다. 본 실험결과 950 °C의 낮은 소결온도에서 시편이 치밀하게 소성된 것은 약 514 °C의 낮은 융점을 가지는 소

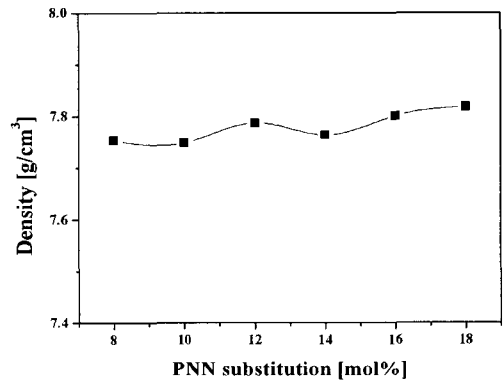


그림 1. PNN 치환량에 따른 밀도.

Fig. 1. Density with the amount of PNN substitution.

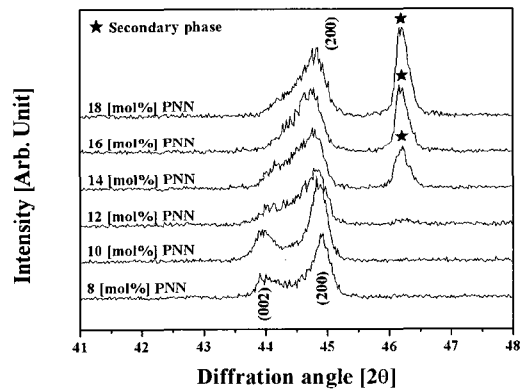
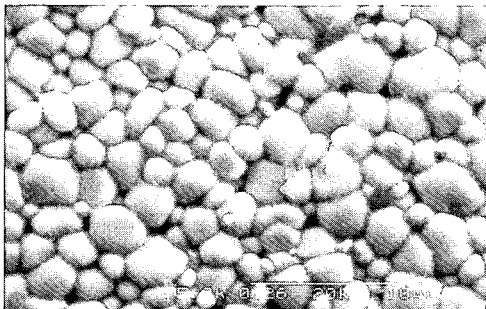


그림 2. PNN 치환량에 따른 X 선 회절 패턴.

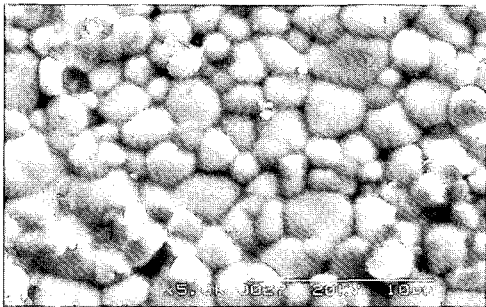
Fig. 2. XRD pattern with the amount of PNN substitution.



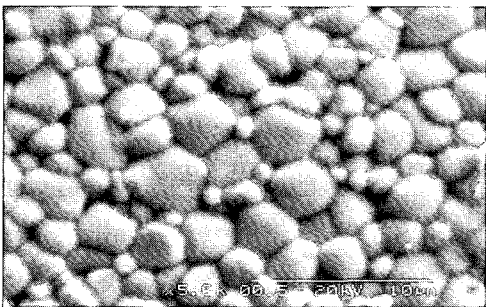
(a) PNN 8 mol%



(b) PNN 10 mol%



(c) PNN 12 mol%



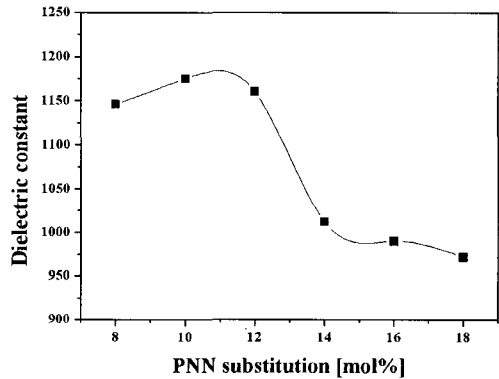
(d) PNN 16 mol%

그림 3. PNN 치환량에 따른 미세구조.  
Fig. 3. Microstructure with the amount of PNN substitution.

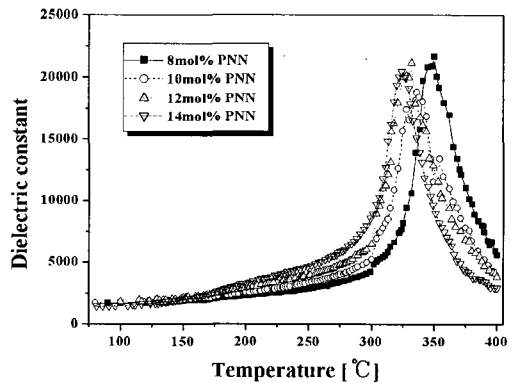
결조재  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 가 낮은 온도에서 액상을 형성하여 소결반응을 촉진시키기 때문이다[5,9].

그림 2는 PNN 치환량에 따른 XRD-pattern을 나타내었다. PNN 치환량이 증가함에 따라 정방정상에서 삼방정상으로의 상전이가 발생하였으며, PNN 치환량 12 mol%부근이 상경계영역임을 확인할 수 있다. 또한 PNN 치환량이 14 mol% 이상에서는 이차상이 발생하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 PNN 치환량이 고용한계를 초과하여, 그러한 경계에 불순물로 작용하여 미반응한 소결조재와 반응에 의한 것으로 생각된다.

그림 3은 PNN 치환량에 따른 미세구조를 나타내었다. PNN 치환량에 따른 그레인 사이즈는 다소 감소하다가 증가하였다. PNN 치환량이 12 mol%일 때 그레인 사이즈는 2.07  $\mu\text{m}$ 였다.



(a) PNN 치환에 따른 상온에서의 유전상수



(b) 온도에 따른 유전상수

그림 4. PNN 치환량과 온도에 따른 유전상수.  
Fig. 4. Dielectric constant at room temperature and temperature dependence of dielectric constant with the amount of PNN substitution.

그림 4의 (a)는 PNN 치환량에 따른 상온에서의 유전상수를 나타내었다. 유전상수는 PNN 치환량이 12 mol%까지는 증가하였고, 이후에 급속히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 상경계 영역에서 높은 유전특성을 가지는 특성과 함께, 그래 인경계에 미반응물의 증가와 더불어 이상으로 인한 저유전율층의 증가에 따른 결과로 설명된다. 그림 4의 (b)는 PNN 치환량에 따른 유전상수의 온도의존성을 나타낸 것이다. PNN 치환량이 증가할수록 큐리온도가 낮아지는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 PNN이 약 -120 °C의 낮은 큐리온도를 가지기 때문이며, 12 mol%의 PNN이 치환된 시편은 약 332 °C의 큐리온도를 보였다.

그림 5는 PNN 치환량에 따른 전기기계결합계수

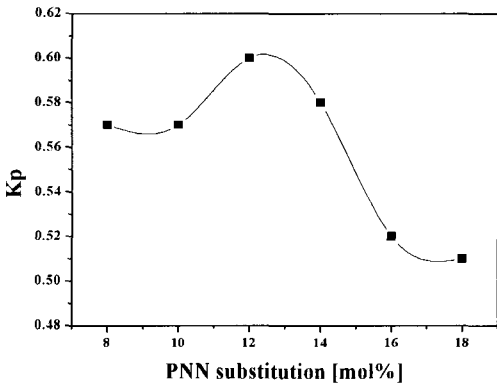


그림 5. PNN 치환량에 따른 전기기계결합계수 kp.  
Fig. 5. Electromechanical coupling factor kp with the amount of PNN substitution.

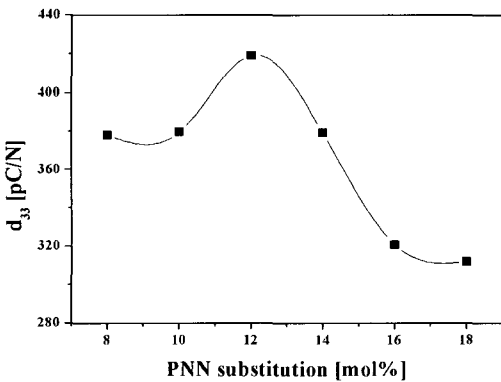


그림 6. PNN 치환량에 따른 압전 d<sub>33</sub>상수.  
Fig. 6. Piezoelectric d<sub>33</sub> constant with the amount of PNN substitution.

kp를 나타내었다. 전기기계결합계수는 PNN 치환량 12 mol%에서 0.599으로 최대 값을 보이고 이후에 감소하는 경향을 보였다. 일반적인 PZT계 세라믹의 상경계에서는 도메인 벽의 유동성이 높기 때문에 높은 유전상수, 큰 압전 d 상수, 큰 전기기계결합계수, 낮은 기계적품질계수를 보이며 이와 부합하는 결과로 사료된다.

그림 6은 PNN 치환량에 따른 압전 d상수를 나타내었다. 압전 d<sub>33</sub>상수는 전기기계결합계수와 비슷한 경향을 보이며, PNN 치환량 12 mol%에서 419 pC/N으로 최대 값을 보였다.

그림 7은 PNN 치환량에 따른 기계적품질계수 Qm을 나타내었다. PNN 치환량이 증가할수록 기계적품질계수가 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 상경계 특성에서 벗어난 결과이지만, 그림 2의 이차상의 증가로 인하여 PNN 치환량의 증가에 따라 더욱 Qm이 감소된 것으로 해석된다. 표 1에 시편의 물성을 정리하여 나타내었다.

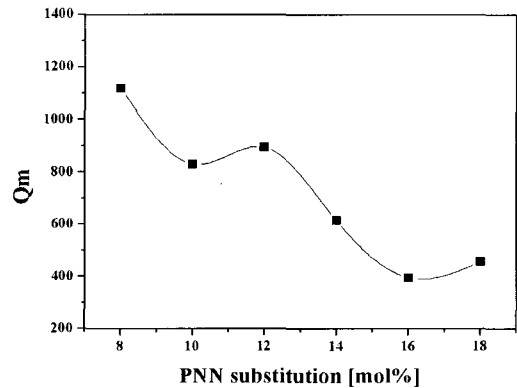


그림 7. PNN 치환량에 따른 기계적 품질계수 Qm.  
Fig. 7. Mechanical quality factor Qm with the amount of PNN substitution.

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical characteristics of specimens.

Sintering temp. [°C]	PNN [mol%]	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	Dielectric constant	kp	Qm	d <sub>33</sub> [pC/N]	Grain size [μm]	Tc [°C]
950	8	7.753	1146	0.571	1118	378	2.63	350
	10	7.748	1175	0.572	830	380	2.18	336
	12	7.787	1160	0.599	893	419	2.07	332
	14	7.763	1012	0.575	614	379	2.42	324
	16	7.800	990	0.519	395	321	2.46	320
	18	7.818	972	0.514	457	312	2.55	318

#### 4. 결론

본 연구에서는 저손실용 저온소결 적층형 압전 액츄에이터 및 초음파진동자용 조성을 개발하기 위해서 PMN-PZT 세라믹스에 PNN을 치환하고  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$  를 소결조제로 사용하여 소성온도 950 °C에서 PMN-PNN-PZT 세라믹스를 제작하여 제반특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. PNN 치환량이 증가함에 따라 12 mol% 부근에서 정방정상에서 삼방정상으로 상전이가 발생했으며, PNN 치환량이 14 mol%이상에서 이차상이 발생했다.
2. PNN 치환량이 증가함에 따라 전기기계결합계수와 압전  $d_{33}$ 상수는 PNN 치환량 12 mol%에서 최대 값을 보이고 이후에 감소하였다.
3. PNN 치환량이 증가함에 따라 기계적품질계수는 감소하는 경향을 보였다.
4. PNN 치환량이 12 mol%일 때 밀도, 유전상수, 전기기계결합계수  $k_p$ , 압전  $d_{33}$ 상수, 기계적품질계수  $Q_m$ 은 각각 7.79 g/cm<sup>3</sup>, 1160, 0.599, 419 pC/N, 893으로 최적의 값을 보였다.

이상의 결과로 미루어 본 연구에서 개발된 PNN 12 mol%조성은 저손실용 저온소결 적층형 압전액츄에이터 및 초음파진동자용으로의 응용에 적합한 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 2004년 산업자원부에서 실행하는 석·박사 인력양성사업 및 전력산업연구개발사업(과제번호 : R-2004-0-114)지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] K. Uchino, "Piezoelectric actuators and ultrasonic motors", Kluwer Academic Publishers, p. 8, 1997.
- [2] 이수호, 박정학, 사공진, "압전진동자 재료와 응용기술: 초음파 발전용 압전진동자와 응용기술", 전기전자재료학회지, 14권, 4호, p. 1, 2001.
- [3] 류주현, 이창배, 이상호, 백동수, 정영호, 임인호, "저온소결 PMN-PZT 압전세라믹의 소성시간에 따른 미세구조 및 압전특성", 전기전자재료학회논문지, 18권, 3호, p. 237, 2005.
- [4] 류주현, 이상호, 이창배, 송현선, 정광현, 정영호, 박덕원, "CaCO<sub>3</sub>첨가에 따른 저온소결 PNW-PMN-PZT의 압전 및 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 18권, 3호, p. 243, 2005.
- [5] K. Murakami, D. Mabuchi, T. Kurita, Y. Niwa, and S. Kaneko, "Effects of adding various metal oxides on low-temperature sintered Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, No. 9B, p. 5188, 1996.
- [6] J. H. Yoo, K. J. Yoo, H. S. Lee, S. H. Lee, K. H. Chung, H. G. Lee, and H. W. Kang, "Dielectric and piezoelectric properties of low-temperature-sintering Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ceramics for multi layer piezoelectric actuator", JJAP, Vol. 44, No. 9B, p. 7042, 2005.
- [7] 정광현, 이덕출, 이창배, 이상호, 류주현, 이형규, 강형원, "MnO<sub>2</sub> 첨가에 따른 저온소결 PCW-PMN-PZT 세라믹스의 유전 및 압전특성", 전기전자재료학회논문지, 18권, 2호, p. 136, 2005.
- [8] 박창엽, "압전 세라믹스", 김영사, p. 183, 1987.
- [9] E. M. Levin and C. R. Robbins, "Phase diagrams for ceramists", The American Ceramic Society, Vol. 1, p. 322, 1979.