

논문 19-5-3

Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃ 치환에 따른 저온소결 Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃-Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 세라믹스의 압전 및 유전특성

Piezoelectric and Dielectric Characteristics of Low Temperature Sintering Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃-Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃ Ceramics with the Substitution of Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃

류주현^{1,a}, 이현석¹, 정광현¹, 정영호²

(Ju-Hyun Yoo^{1,a}, Hyun-Seok Lee¹, Kwang-Hyun Chung¹, and Yeong-Ho Jeong²)

Abstract

In this study, in order to develop low temperature sintering piezoelectric ceramics for LTCC (Low-Temperature Cofired Ceramic) multilayer piezoelectric actuator, PMW-PMN-PZT ceramics using 0.2 wt% Li₂CO₃ and 0.25 wt% CaCO₃ as sintering aids were investigated according to the variation of PMW substitution. Composition ceramics could be sintered at 900 °C by adding sintering aids. As the amount of PMW substitution increased, the crystal structure of PMW-PMN-PZT ceramics moved from tetragonal phase to rhombohedral phase gradually, and MPB(Morphotropic Phase Boundary) region appeared at 2 mol% PMW substitution. At the sintering temperature of 900 °C, the density, electromechanical coupling factor(kp), mechanical quality factor(Qm), dielectric constant(εr), piezoelectric constant(d₃₃) and Curie temperature(Tc) of 2 mol% PMW substituted PMW-PMN-PZT ceramics showed the optimal values of 7.88 g/cm³, 0.58, 1002, 1264, 352 pC/N and 336 °C, respectively, for LTCC multilayer piezoelectric actuator application.

Key Words : Low temperature sintering, PMW substitution, MPB, Sintering aids, kp, Qm

1. 서론

압전세라믹스는 그 우수한 압전 및 유전특성으로 압전변압기, 초음파진동자, 압전 액추에이터, 초음파모터, 필터 및 레조네이터 등과 같은 응용분야에 널리 적용되고 있으며 특히, 압전 액추에이터는 반도체 제조 및 정밀선반 장비에 필요한 X-Y 스

테이지용, 커텐의 On-Off 및 로봇 구동용으로 그 응용이 확대되고 있다. 또한, 정보통신기술의 발달에 따라 Mobile phone과 PDA내에 디지털카메라를 장착하기 위해서는 소형이며, 저전압, 저전력 구동이 가능한 적층형 액추에이터가 요구되고 있어, 이에 대한 연구개발이 필요한 실정이다[1-4]. 또한, 일반적인 PZT계 세라믹스의 소성온도가 1200 °C 이상으로 높기 때문에 1000 °C 이상에서 급격하게 휘발하는 PbO의 휘발로 인한 환경오염이 발생되며, 이를 막기 위한 시설 투자비용도 막대하게 사용되고 있는 실정이다. 따라서, 최근들어 Pb-free 인 친환경적인 비납계 압전세라믹스의 개발과 더불어, PZT계 압전세라믹스의 저온소결에 관한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다[5-7]. 또한, 저온

1. 세명대학교 전기공학과
(충북 제천시 신월동 21)

2. 한국전력공사

a. Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr

접수일자 : 2006. 2. 1

1차 심사 : 2006. 2. 20

2차 심사 : 2006. 4. 10

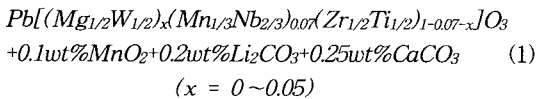
심사완료 : 2006. 4. 11

소결세라믹스 개발에 관한 연구는 적층형 압전세라믹스 제조시 현재 내부전극으로 사용되는 Pd, Pt와 같은 고가의 전극을 순수한 Ag전극만으로 사용할 수 있다는 장점으로 경제성으로도 상당히 크게 부각되고 있다. 따라서, 소결온도를 최대한 감소시키고 저온소결시 나타나는 압전 및 유전특성의 저하를 억제할 수 있는 고품성 압전세라믹스 조성의 개발이 필요하다[8]. 본 연구에서는 이를 위해 Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PZT세라믹스가 갖는 높은 결정적자 이방성을 유지시키고, 저온소결시 압전 및 유전특성을 향상시키기 위해 Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃를 치환시킨 PMW-PMN-PZT 4성분계 세라믹스를 제작하여 저온동시소성(LTCC) 적층형 액츄에이터로의 적용 가능성을 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1 시편제조 및 실험 방법

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



조성에 따른 시료는 10⁻⁴ g까지 평량하여 아세톤을 분산매로 3 mm zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미늄 도가니에서 850 °C에서 2시간 하소하였다. 하소한 분말에 소결조제로서 0.2 wt% Li₂CO₃와 0.25 wt% CaCO₃를 첨가하고 24시간동안 재 혼합, 분쇄 후 건조하여, PVA(5 % 수용액) 8 %를 첨가하고 21 mmΦ 몰더로 1 ton/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편을 600 °C에서 3시간동안 결합제를 휘발시킨 뒤, 900 °C의 온도에서 1시간 30분간 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1 mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 도포한 뒤, 열처리 후 120 °C의 절연유 속에서 30 kV/cm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후에 제 특성을 측정하였다. 유전특성 및 상전이온도를 측정하기 위하여 LCR meter(ANDO AG-4304)를 사용하였고, 시편의 미세구조 및 결정구조는 SEM(Hitachi)과 XRD(Rigaku)를 통해 분석하였으며, 또한 IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer (Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파

수와 공진저항을 측정하여 전기기계결합계수(kp)와 기계적 품질계수(Qm)를 산출하였고, d₃₃-meter(APC)를 사용하여 압전상수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 개발된 압전세라믹 조성은 소결조제의 첨가에 의해 900 °C의 온도에서 소결될 수 있었으며, 그림 1은 PMW치환에 따라 제작된 시편

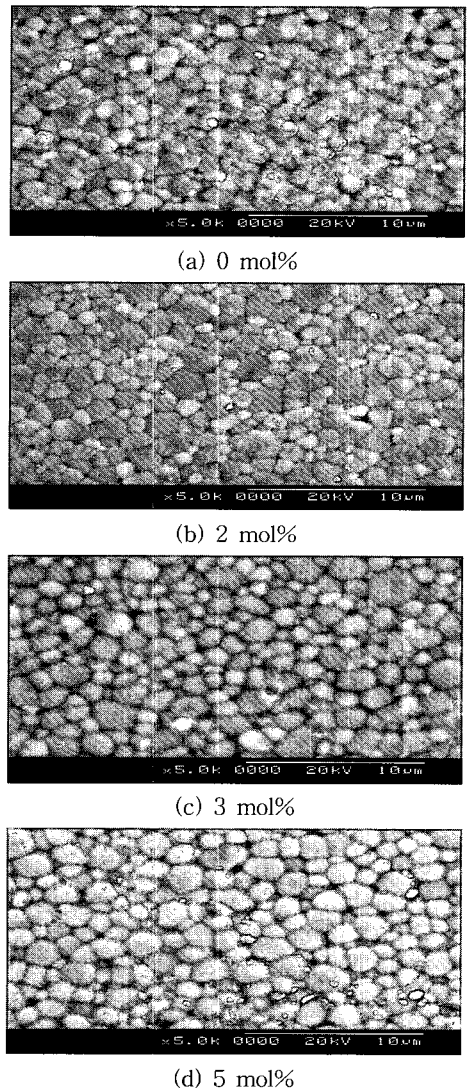


그림 1. PMW치환에 따른 미세구조.
Fig. 1. Microstructure with PMW substitution.

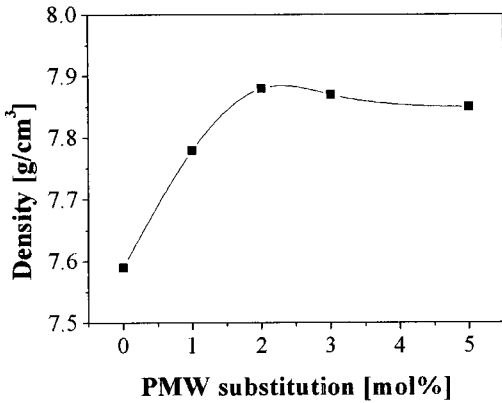


그림 2. PMW치환에 따른 밀도.
Fig. 2. Density with PMW substitution.

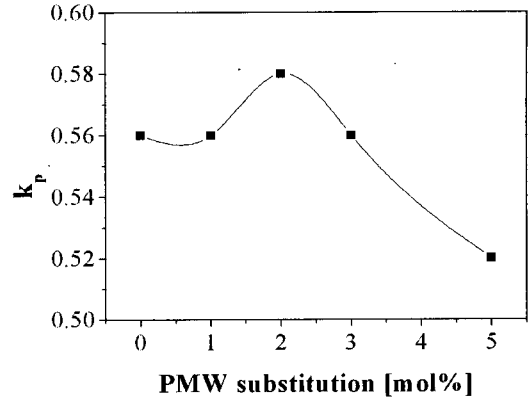


그림 4. PMW치환에 따른 전기기계결합계수(k_p).
Fig. 4. Electromechanical coupling factor(k_p) with PMW substitution.

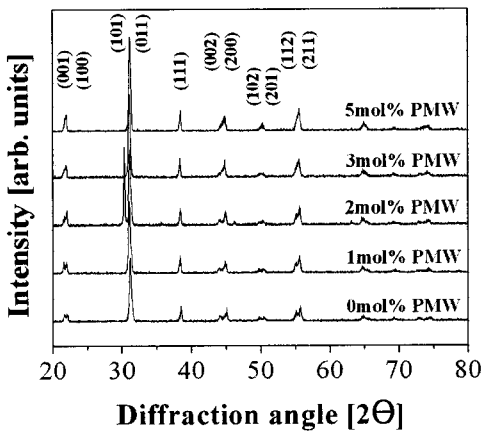


그림 3. PMW치환에 따른 X-선 회절 모양.
Fig. 3. X-ray diffraction pattern with PMW substitution.

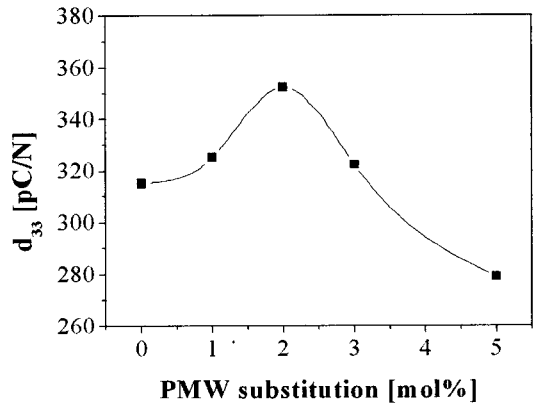


그림 5. PMW치환에 따른 압전상수(d_{33}).
Fig. 5. Piezoelectric constant(d_{33}) with PMW substitution.

의 미세구조를 나타낸 것이다. 결정립은 평균 1.7 μm 의 크기를 보이며, 큰 변화는 나타내지 않았다. 그러나, 2 mol%의 PMW를 치환시 결정립경계에서의 기공의 분포가 상당히 감소한 것을 볼 수 있으며, 그 이상 치환시에는 점차 증가하는 특성을 나타냈다.

그림 2는 PMW치환에 따른 밀도를 나타낸 것이다. PMW치환량이 증가함에 따라 밀도는 증가하는 특성을 보이며, 2 mol% 치환시 7.88 g/cm^3 으로 최대값을 나타내었고 그 이상 치환시에는 점차 포화하는 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 미세구조

에서 알 수 있듯이 2 mol% 치환시 결정립경계에서의 기공의 분포가 감소하였기 때문으로 생각되며, 이는 PMW치환이 소결과정중 소결조제의 액상 소결과정에 영향을 주는 것으로 판단된다.

그림 3은 PMW치환에 따른 시편의 결정구조를 나타낸 것이다. PMW치환량이 증가함에 따라 정방정상의 특성피크인 (002), (200) 피크중 (002) 피크가 점차 감소하며 삼방정상으로 변화되는 특성을 나타냈다. 이러한 결과는 상전이온도가 $39 \text{ }^\circ\text{C}$ 이며, 상온에서 반강유전상인 PMW가 PMN-PZT 페로브스카이트 구조에 고용해 들어감에 따라 격자를

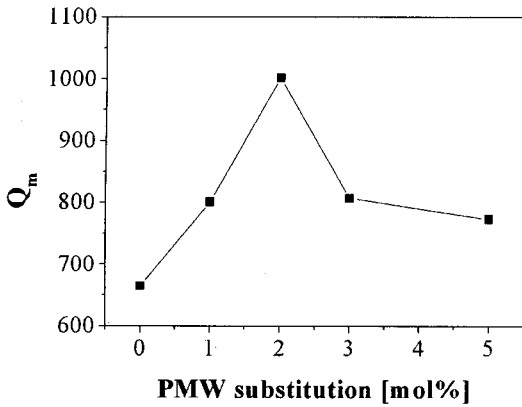


그림 6. PMW치환에 따른 기계적품질계수(Q_m).
Fig. 6. Mechanical quality factor(Q_m) with PMW substitution.

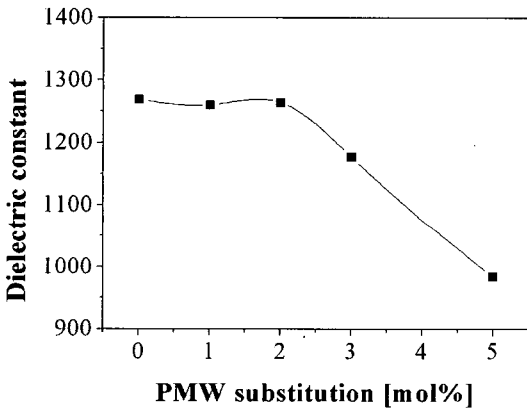


그림 7. PMW치환에 따른 유전상수.
Fig. 7. Dielectric constant with PMW substitution.

왜곡시켜 정방성이 점차 감소된 것으로 생각된다. 또한 이러한 특성으로 볼때, 상경계영역(MPB)은 2~3 mol% 부근으로 판단된다. 그림 4는 PMW치환에 따른 시편의 전기기계결합계수를 나타낸 것이다. 전기기계결합계수는 PMW치환량이 2 mol% 일때, 0.58로 최대값을 나타냈으며 그 이상 치환시에는 점차 감소하는 특성을 나타냈다. 또한, 그림 5의 압전상수의 변화도 전기기계결합계수와 같은 경향을 보이며 2 mol% 치환시 352 pC/N으로 최대값을 나타냈다. 이러한 결과는 시편의 결정구조 분석에서 알 수 있듯이, 일반적으로 상경계부근에

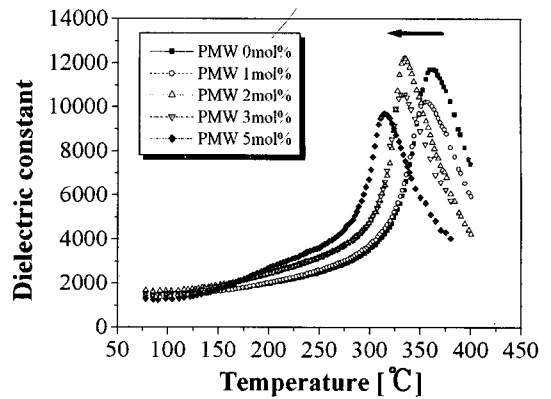


그림 8. PMW치환에 따른 유전상수의온도의존성.
Fig. 8. Temperature dependence of dielectric constant with PMW substitution.

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical characteristics of specimens.

PMW [mol%]	Density [g/cm ³]	kp	Q _m	Dielectric constant	d ₃₃ [pC/N]	T _c [°C]
0	7.59	0.56	665	1269	315	364
1	7.78	0.56	801	1260	325	358
2	7.88	0.58	1002	1264	352	336
3	7.87	0.56	807	1177	322	331
5	7.85	0.52	773	984	279	315

서 최대의 분극효율을 나타내는 특성으로 볼때[9], 상경계영역으로 보이는 2 mol% 치환에서 가장 높은 압전특성을 나타낸 것으로 판단된다. 또한, 3 mol% 이상 치환시에는 상경계영역에서 점차 멀어지며 분극효율의 감소로 압전특성이 점차 감소하는 것으로 생각된다.

그림 6은 PMW치환에 따른 시편의 기계적품질계수를 나타낸 것이다. PMW치환량이 증가함에 따라 기계적품질계수는 증가하는 특성을 나타냈으며, 2 mol% 치환시 1002로 최대값을 나타냈다. 이러한 결과는 앞서 전기기계결합계수와 같은 경향을 보이는 것으로 일반적인 상경계영역에서의 특성과는 반대의 경향을 보이고 있다. 따라서 기계적품질계수의 증가는 PMW치환에 의한 밀도의 증가가 크게 영향을 미친 것으로 생각되며, 이에 대한 연구가 추후 필요할 것으로 생각된다.

그림 7은 PMW치환에 따른 시편의 상온에서의

유전상수를 나타낸 것이다. 유전상수의 변화는 2 mol% 치환시까지 큰 변화를 보이지 않다가, 그 이상 치환시 급격히 감소하는 특성을 나타냈다. 이는 밀도특성에서 알 수 있듯이, 2 mol% 이상의 PMW 치환시 고용한계에 의해서 결정립경계에서 저유전율층인 고용하지 못한 PMW와 액상소결조제가 존재하여 그레인성장을 억제시켰기 때문에 유전상수가 감소한 것으로 생각된다. 그림 8은 78 °C부터 측정된 PMW치환에 따른 유전상수의 온도의존성을 나타낸 것이다. PMW치환량이 증가함에 따라 상전이온도(T_c)가 점차 감소하는 특성으로 볼때, PMW가 PMN-PZT세라믹스에 고용되어 가고 있는 것으로 생각되며, 이는 39 °C의 상전이온도를 갖는 PMW의 특성에 의한 것으로 생각된다. 최적의 압전특성을 나타낸 2 mol% 치환시 상전이온도는 336 °C를 나타내며 고전원장치의 응용에 적합한 특성을 나타냈다. 표 1은 제작된 시편의 물성을 나타낸 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 압전특성이 우수한 저온소결 압전 세라믹스를 개발하기 위해서 소결조제를 첨가한 PMN-PZT 세라믹스에 PMW를 치환시켜, 900 °C의 소결온도에서 압전세라믹스의 압전 및 유전특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) PMW치환에 따라 압전세라믹스의 밀도는 증가하는 특성을 보였으며, 2 mol%치환시 7.88 g/cm³로 최대값을 보였다.
- (2) PMW치환에 따라 PMW-PMN-PZT 세라믹스는 정방정상에서 삼방정상으로 결정구조의 변화를 나타냈으며, 상전이온도는 감소하는 특성을 나타냈다.
- (3) PMW치환에 따라 압전특성(k_p , d_{33})은 증가하는 특성을 나타냈으며, 기계적품질계수는 밀도의 증가에 의하여 증가하는 특성을 나타냈다.
- (4) 2 mol%의 PMW 치환시, PMW-PMN-PZT 세라믹스는 $k_p=0.58$, $d_{33}=352$ pC/N, $Q_m=1002$, $\epsilon_r=1264$, $T_c=336$ °C를 보이며, 최적의 압전 및 유전특성을 보였다.

이상의 결론으로 볼때, 본 연구에서 개발된 저온소결 압전세라믹스를 Ag 전극만을 사용한 LTCC 적층형 액츄에이터의 제작에 적용하기 위해서는 추후 기계적품질계수를 향상시키는 연구가 필요할 것으로 생각된다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] H. Shin, H. Ahn, and D. Han, "Modeling and analysis of multilayer piezoelectric transformer", *Mate. Chem. Phys.*, Vol. 92, p. 616, 2005.
- [2] T. Funakubo and Y. Tomikawa, "Characteristics of multilayer piezoelectric actuator made of high Q material for application to ultrasonic linear motor", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 41, No. 11B, p. 7144, 2002.
- [3] 임인호, 윤현상, 박종주, 백동수, 박창엽, "AgPd 내부전극을 이용한 적층형 압전 액츄에이터의 제조", *전기전자재료학회논문지*, 13권, 1호, p. 33, 2000.
- [4] M. Kondo, M. Hida, K. Omote, O. Taniguchi, T. Mita, S. Umemiya, and K. Kurihara, "Preparation of $PbNb_{1/3}Ni_{2/3}O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ ceramic multilayer actuator with silver internal electrodes", *Sens. Actu. A*, Vol. 109, p. 143, 2003.
- [5] 류성림, 정광현, 류주현, 이병률, 정영호, "하소 온도변화에 따른 (Na,K)NbO₃계 무연 압전세라믹스의 압전 및 유전특성", *전기전자재료학회논문지*, 18권, 9호, p. 821, 2005.
- [6] K. Shiratsuyu, K. Hayashi, A. Ando, and Y. Sakabe, "Piezoelectric characteristic of low temperature fired $Pb(Zr,Ti)O_3$ - $Pb(Ni,Nb)O_3$ ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 39, No. 9B, p. 5326, 2000.
- [7] E. R. Nielsen, E. Ringgaard, and M. Kosec, "Liquid phase sintering of $Pb(Zr,Ti)O_3$ using PbO - WO_3 additive", *J. Euro. Cera. Soci.*, Vol. 22, p. 1847, 2002.
- [8] 정광현, 이덕출, 류주현, "소결조제 변화에 따른 PCW-PMN-PZT 세라믹스의 저온소결 및 압전특성", *전기전자재료학회논문지*, 17권, 12호, p. 1320, 2004.
- [9] Y. Xu, "Ferroelectric Materials and Their Application", North-Holland, Amsterdam, p. 121, 1991.