

저온소결 PMN-PNN-PZT 세라믹스의 WO₃ 첨가에 따른 압전 및 유전특성

Piezoelectric and Dielectric Characteristics of Low Temperature Sintering PMN-PNN-PZT Ceramics with the amount of WO₃ Addition

류주현^{1,a}, 김국진¹, 이석태²
(Ju-Hyun Yoo^{1,a}, Kook-Jin Kim¹, and Seoktae Lee²)

Abstract

In this study, in order to develop the low temperature sintering ceramics for multilayer piezoelectric actuator, PMN-PNN-PZT ceramics using CuO, Bi₂O₃ and Li₂CO₃ as sintering aids were manufactured with the amount of WO₃ addition. The ceramics were sintered at 900, 930, 960 °C, respectively. Thereafter, their microstructural, dielectric and piezoelectric properties were investigated. The WO₃ was proved to lower the sintering temperature of piezoelectric ceramics due to the effects of PbO and WO₃ liquid phase. At 0.3 wt% WO₃ added specimen sintered at 930 °C, electromechanical coupling factor(k_p), mechanical quality factor(Q_m), dielectric constant and d₃₃ showed the optimum values as the values of 0.60, 1,402, 1,440 and 360 pC/N, respectively, for multilayer piezoelectric actuator application.

Key Words : Low temperature sintering, Multilayer piezoelectric actuator, WO₃ addition

1. 서 론

압전 액츄에이터의 응용범위가 넓어짐에 따라 변위량, 응력등을 개선시키기 위해 전기기계결합계수 kp 및 압전 d₃₃상수가 종전보다 큰 재료가 요구되고 있으며, 압전 모터와 같이 마찰에 의한 열손실이 많이 발생하는 액츄에이터에 적용할 큰 기계적 품질계수를 갖는 저손실 압전 액츄에이터 재료가 필요한 실정이다[1]. PZT계 조성 세라믹은 1200 °C 이상의 높은 소성온도를 필요로하기 때문에 그 소성과정에서 PbO의 휘발이 생기게 되어 환경문제에 있어서 EU WEEE (waste electrical

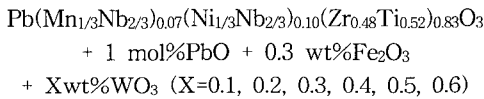
and electronic equipment), EU ROHS(restriction of hazardous substance)등의 규정에 따라 1996년부터 유해물질에 대한 규제가 강화되고 있고 전기, 전자 제품 전반에 걸쳐 환경오염물질의 생산과 폐기가 엄격하게 제한되고 있으며, 전자세라믹 분야에 있어서도 PZT계열의 압전세라믹은 60~70% 이상이 PbO로 구성되어 있기 때문에 1000 °C 부근에서 급격한 휘발성을 보이는 PbO로 인한 환경오염문제가 대두되고 있다. PbO의 휘발을 억제하는 가장 좋은 방법중의 하나가 소성온도를 낮추는 것이다. 또한, 직충형 압전세라믹은 제작시 그 구조적 특성상 내부전극이 필요하게 되며, 높은 소결온도에서도 용해되지 않는 Pd나 Pt가 함유된 값비싼 전극을 사용하여야 한다. 그러나 세라믹의 소성온도를 950 °C 이하에서 저온소결 할 경우 값싼 Ag전극을 사용하여 가격경쟁력을 높일 수 있다[2-4]. PZT계 세라믹스의 저온소결을 유도하기 위한 대표적 방법으로 소결조제로서 용점이 낮은 유리재 및 산화물을 첨가하여 액상을 형성시켜 저온에서의 소결을 촉진시키는 방법이 있다[5,6]. 일

1. 세명대학교 전기공학과
(충북 제천시 신월동 579)
2. 세명대학교 전자공학과
a. Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr
접수일자 : 2006. 11. 7
1차 심사 : 2006. 11. 15
2차 심사 : 2007. 1. 15
3차 심사 : 2007. 1. 15
심사완료 : 2007. 1. 17

반적으로 액상을 이용한 저온소결법은 소결초기에 밀도화를 촉진시켜 저온에서 소결되는 장점이 있지만, 압전 및 유전특성이 저하되는 단점이 있다. 이러한 이유로 액상을 이용한 저온소결에서는 소결온도를 낮추는 것과 동시에 특성의 변화를 최소화 하는 것이 요구되며, 이러한 문제점을 해결하기 위해 소결조제의 개발에 관한 연구가 필요한 실정이다[7]. 따라서, 본 연구에서는 적층 압전 액추에이터의 제작에 앞서 저손실 저온소결 압전세라믹스의 개발을 위해 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 세라믹스에 주게(donor)형 첨가제인 WO_3 불순물 첨가에 따른 미세구조와 압전 및 유전특성을 조사하였다.

2. 실험

본 실험은 다음 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



조성에 따른 정확한 시료의 몰비를 10^{-4} 까지 평량하여 24시간동안 아세톤을 분산매로 혼합분쇄 후, 80 °C의 항온조에서 12시간 이상 건조하였다. 건조가 끝난 시료를 850 °C에서 2시간동안 하소하였다. 하소가 끝난 시료에 첨가제로 0.3 wt%CuO-0.3 wt% Bi₂O₃-0.1 wt%Li₂CO₃를 첨가하여 24시간동안 재 혼합분쇄 하였다. 건조된 시료에 PVA(5 wt% 수용액)를 5 wt% 첨가하여 경방향진동모드로 제작하기 위하여 직경 21 mmΦ의 몰더로 1 ton/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 성형한 시편은 600 °C에서 3시간동안 burn out 과정을 거치고, 온도구배를 3 °C/min로 900, 930, 960 °C에서 각각 2시간동안 소결하였다. 소결된 시편을 1 mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 스크린 프린트법으로 도포한 후 600 °C에서 10분간 열처리 하였다. 전극이 형성된 시편을 120 °C의 실리콘유 속에서 30 kV/cm의 전계를 30분동안 인가하여 분극하였다. 분극된 시편을 24시간 경과 후 Impedance analyzer (Agilent 4294A)를 사용하여 주파수 및 impedance 특성을 측정하였고, LCR meter (ANDO AG-4304)를 사용하여 유전특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전특성은 공진 및 반공진법을 이용하여 계산 하였으며, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 주사전자현미경(SEM)과 XRD (X-Ray Diffraction)를 사용하여 관찰하였다.

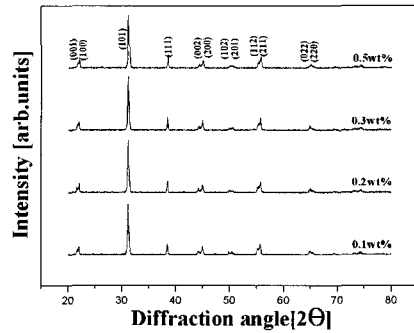
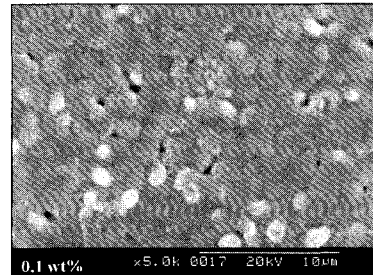
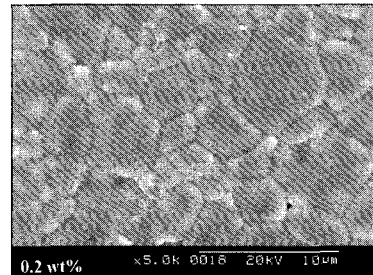


그림 1. WO_3 첨가량에 따른 XRD 패턴.

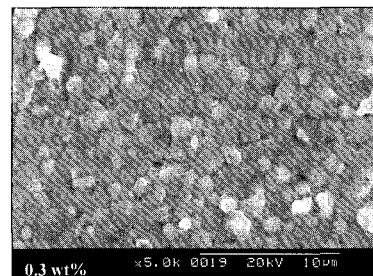
Fig. 1. XRD pattern with the amount of WO_3 addition.



0.1 wt% WO_3



0.2 wt% WO_3



0.3 wt% WO_3

그림 2. WO_3 첨가량에 따른 미세구조.

Fig. 2. Microstructure of specimen with the amount of WO_3 addition.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 930 °C에서 소결하고 WO₃ 첨가량 변화에 따른 시편의 XRD패턴을 나타내었다. 모든 시편에서 (002)와 (200) 면이 분리된 tetragonal phase를 보였으며, 이차상이 없는 순수 perovskite 구조를 나타내었다. WO₃첨가량에 따른 격자상수는 1.014~1.017로 큰 변화는 나타나지 않았으며, 이러한 결과는 WO₃가 격자 내에 많이 고용되지 않기 때문으로 사료된다.

그림 2는 930 °C에서 소결하고 WO₃ 첨가량에 따른 미세구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 것이다. 시편의 입경은 WO₃를 0.1 wt% 첨가시 1.97 μm를 보이고 0.2 wt% 첨가시 3.22 μm로 최대 값을 보인 후, 감소하였다. 이는 WO₃을 소량 첨가시 PbO-WO₃의 액상소결 효과로 인해 입경이 성장하고 0.3 wt%이상 첨가 시 과잉 첨가된 W⁶⁺이온이 입계에 편석되어 입경이 감소하는 것으로 사료된다. 미세구조가 WO₃의 첨가량에 민감하게 반응하는 것은 낮은 소결온도로 인하여 첨가물의 고용한계가 적기 때문으로 사료된다.

그림 3은 WO₃ 첨가량에 따른 밀도를 나타낸 것이다. CuO(융점:1064 °C)-Bi₂O₃(융점:820 °C)-Li₂CO₃(융점:735 °C)가 서로 반응하여 액상을 형성하고, PbO-WO₃(융점:890 °C)의 반응에 의하여 저온에서 시편의 밀도화를 촉진시킨 것으로 사료된다. 930 °C 및 960 °C에서 소결한 시편들은 7.8 g/cm³이상의 높은 밀도를 나타내었으며, 소결밀도의 큰 변화가 없는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 비교적 높은 소결온도로 인해 WO₃의 액상이 시편의 소결 밀도에 큰 영향을 끼치지 못하기 때문으로 사료된다. 900 °C에서 소결한 시편은 낮은 소결온도로 인

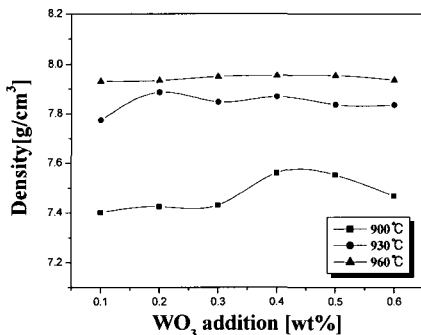


그림 3. WO₃ 첨가량에 따른 밀도.
Fig. 3. Density with the amount of WO₃ addition.

하여 밀도가 저하되는 특성을 보였다. 또한 900 °C의 소결온도에서 소결한 시편의 경우 0.4 wt%의 WO₃가 첨가된 시편에서 밀도특성이 개선되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 낮은 소결온도로 인해 PbO-WO₃의 액상의 양이 충분히 형성되는 지점이 WO₃의 첨가량이 0.4 wt% 이상이기 때문으로 사료된다. 그림4는 PbO-WO₃ 상태도를 참고로 나타낸 것이다. 또한, 0.4 wt% 이상의 WO₃ 첨가시 WO₃가 입계에 편석이외에 일부가 B-site에 치환되어 주계(donor)로 작용하게 되고, 동시에 hardner 첨가제로 알려진 Fe₂O₃의 역할과 상쇄되면서 압전특성이 감소하는 것으로 사료된다.

그림 5에 WO₃ 첨가량에 따른 시편의 전기기계 결합계수(kp)를 나타내었다. kp의 값은 960 °C에서 소결하고 WO₃를 0.1 wt%첨가한 시편에서 0.627의 최고 값을 보이고 있다. 900 °C에서 소결한 시편의

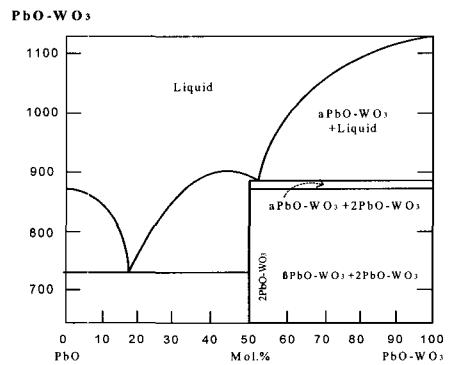


그림 4. PbO-WO₃ 상태도.
Fig. 4. Phase diagram of PbO-WO₃.

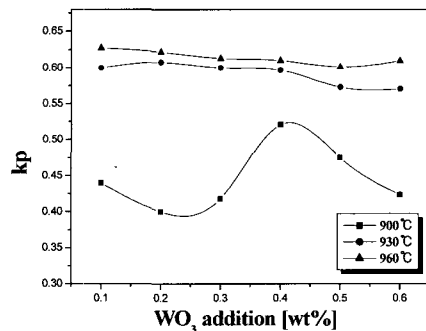


그림 5. WO₃ 첨가량에 따른 전기기계 결합계수.
Fig. 5. Electromechanical coupling factor with the amount of WO₃ addition.

경우 WO₃의 첨가량이 0.4 wt% 일 때 kp의 값이 0.521로 최고값을 보이고 이후에 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 밀도특성과 같은 결과로 소결성의 개선에 따른 kp의 증가로 사료된다.

그림 6는 WO₃ 첨가량에 따른 시편의 기계적 품질계수(Qm)을 나타내었다. Qm의 값은 930 °C에서 소결하고 WO₃를 0.3 wt%첨가한 시편에서 1402의 가장 높은 값을 보였으며, 0.3 wt%이상의 WO₃첨가시 960 °C의 소결온도에서는 거의 일정한 경향을 나타내고 있다.

930 °C 및 960 °C에서 소결한 시편들의 밀도 및 kp, Qm의 값이 큰 변화를 보이지 않는 이유는 XRD 패턴에서 확인 할 수 있는 것과 같이 격자내로 W⁶⁺이온이 세라믹스 내에 많이 고용되지 않기 때문으로 사료된다. 즉, 비교적 높은 소결온도인 930 °C와 960 °C에서 소결된 시편은 WO₃첨가량에 따른 액상의 효과 및 주계(donor) 첨가효과가 발생되지 않고 있으며, 900 °C의 소결온도에서 소결된 시편의 경우에만 약간의 액상소결효과를 확인 할 수 있다.

그림 7은 WO₃ 첨가량에 따른 시편의 유전상수(ϵ_r)의 변화를 나타낸 것이다. 유전상수의 값은 크게 변화진 않았지만, 밀도 및 전기기계결합계수와 비슷한 경향을 갖는 것을 볼 수 있다. 960 °C에서 소결한 시편에서는 밀도와 kp특성과 같이 큰 변화가 없는 것처럼 유전상수도 큰 변화가 없었고, 930 °C이하의 온도에서는 차츰 증가하다가 WO₃의 첨가량이 0.4 wt%에서 최대값을 보이고 다시 감소하는 특성을 보이고 있다.

그림 8은 WO₃ 첨가량에 따른 시편의 압전 d₃₃ 상수의 변화를 나타낸 것이다. 압전 d₃₃ 상수 또한 밀도 및 kp와 비슷한 특성을 보이고 있다.

표 1에 WO₃ 첨가량에 따른 시편의 물성을 나타내었다.

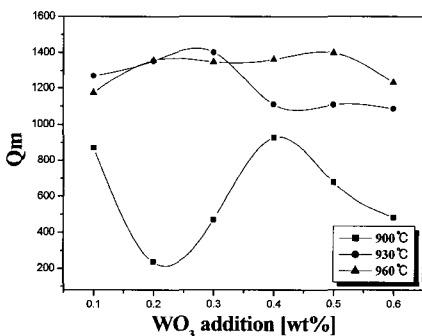


그림 6. WO₃ 첨가량에 따른 기계적 품질계수.
Fig. 6. Mechanical quality factor with the amount of WO₃ addition.

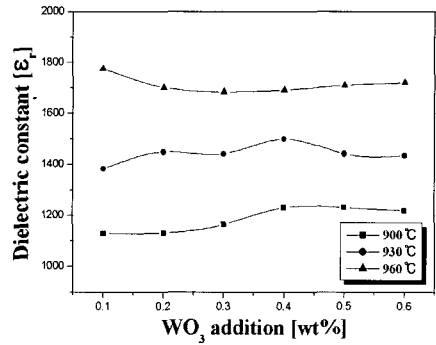


그림 7. WO₃ 첨가량에 따른 유전상수.
Fig. 7. Dielectric constant with the amount of WO₃ addition.

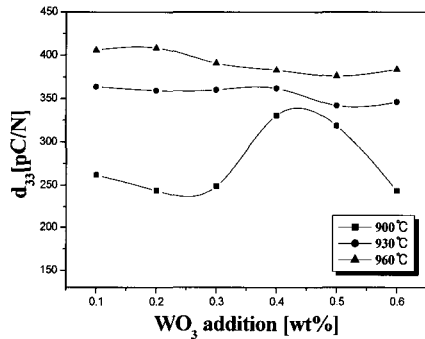


그림 8. WO₃ 첨가량에 따른 압전 d₃₃ 상수.
Fig. 8. Piezoelectric d₃₃ constant with the amount of WO₃ addition.

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical characteristics of specimens.

Sintering Temp. [°C]	WO ₃ [wt%]	Density [g/cm ³]	ϵ_r	kp	Qm	d ₃₃ [pC/N]
900	0.1	7.40	1130	0.440	870	262
	0.2	7.42	1132	0.400	235	244
	0.3	7.43	1164	0.418	471	249
	0.4	7.56	1232	0.521	927	330
	0.5	7.55	1232	0.475	678	318
	0.6	7.47	1220	0.423	483	243
930	0.1	7.77	1382	0.600	1270	363
	0.2	7.89	1448	0.608	1354	359
	0.3	7.85	1440	0.600	1402	360
	0.4	7.87	1499	0.597	1111	361
	0.5	7.84	1441	0.573	1108	342
	0.6	7.83	1435	0.571	1087	346
960	0.1	7.93	1776	0.627	1176	405
	0.2	7.93	1703	0.622	1356	408
	0.3	7.95	1685	0.613	1348	391
	0.4	7.95	1693	0.610	1363	382
	0.5	7.95	1710	0.601	1399	376
	0.6	7.94	1721	0.610	1231	383

4. 결론

본 실험에서는 적층 압전 액츄에이터에 적용할 저온소결 압전세라믹스를 개발하기 위해 우수한 압전 특성을 보이는 PMN-PNN-PZT 세라믹스에 WO₃ 불순물 첨가에 따라 시편을 제작하고, 그에 대한 미세구조와 압전 및 유전특성을 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 모든 시편에서 tetragonal phase를 보이고 순수 perovskite구조를 나타내었으며, 입경은 WO₃가 0.2 wt%첨가한 시편에서 3.22 μm의 최대값을 보이고 0.3 wt%이상 첨가 시 감소하였다.
2. 시편의 밀도는 소결온도가 높아짐에 따라 올라가는 특성을 보이고 960 °C에서 소결한 시편에서 WO₃의 양변화에 관계없이 7.9 g/cm³이상의 높은 밀도를 보였다.
3. 전기기계결합계수(kp)는 소결온도가 높아짐에 따라 상승하였고, 960 °C에서 소결시 0.6이상의 높은 값을 보였다.
4. 960 °C의 소결온도에서는 WO₃의 첨가량이 시편의 특성에 큰 영향을 미치지 못했다.
5. 930 °C에서 소결하고 WO₃를 0.3 wt%첨가한 시편에서 밀도, kp, Qm, 유전상수, d₃₃는 각각 7.85 g/cm³, 0.60, 1402, 1440, 360 pC/N으로 저손실 적층 압전 액츄에이터 조성으로서의 응용가능성을 보였다.

본 연구로부터 낮은 소결온도인 900 °C일 때에는 PbO-WO₃의 액상효과가 크게 나타나 압전특성이 향상되었다. 그러나 소결온도가 930 °C이상에서는 WO₃첨가에 따라 PbO-WO₃의 액상효과에 의한 압전특성 향상이 크게 되지 않는 특성을 나타내었다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] 류주현, 이상호, 황정민, 이충호, 정영호, 이형규, 강형원, "PNN치환이 저온소결 PMN-PZT 세라믹스의 압전특성에 미치는 영향", 한국전기전자재료학회 2005하계학술대회논문집, 6권, p. 66, 2005.
- [2] 박창엽, "압전 세라믹스", 김영사, 1987.
- [3] Z. Yang, X. Zong, H. Li, and Y. Chang, "Structure and electrical properties of new Pb(Zr,Ti)O₃-Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃-Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics", J. of Material letters, Vol. 59, No. 27, p. 3476, 2005.
- [4] 류주현, 이창배, 정광현, 이충호, 정영호, 백동수, "저온소성 적층 압전변압기용 PMN-PZT계 세라믹스의 CaCO₃첨가에 따른 압전 특성", 대한전기학회 춘북지회, p. 54, 2004.
- [5] X. X. Wang, K. Murakami, O. Sugiyama, and S. Kaneko, "Piezoelectric properties, densification behavior and microstructural evolution of low temperature sintered PZT ceramics with sintering aids", J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 21, No. 10, p. 1367, 2001.
- [6] 정광현, 이덕출, 이창배, 이상호, 류주현, 이형규, 강형원, "MnO₂ 첨가에 따른 저온소결 PCW-PMN-PZT세라믹스의 유전 및 압전특성", 전기전자재료학회논문지, 18권, 2호, p. 136, 2005.
- [7] 정광현, 이덕출, 류주현, "소결조제 변화에 따른 PCW-PMN-PZT세라믹스의 저온소결 및 압전 특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 12호, p. 1320, 2004.
- [8] H. Li, Z. Yang, X. Zong, and Y. Chang, "High electrical properties of W-additive Mn-modified PZT-PMS-PZN ceramics for high power piezoelectric transformer", Journal of the Materials Science and Engineering B, Vol. 130, No. 1, p. 288, 2006.
- [9] X. Zong, Z. Yang, H. Li, and M. Yuan, "Effects of WO₃ addition on the structure and electrical properties of Pb₃O₄ modified PZT-PFW-PMN piezoelectric ceramics", J. of Materials Research Bulletin., Vol. 41, No. 8, p. 1447, 2006.