

고출력 압전변압기용 PNN-PMN-PZT 세라믹스의 유전 및 압전 특성

Dielectric and Piezoelectric Properties of PNN-PMN-PZT Ceramics for High Power Piezoelectric Transformer

황상모*, 류주현*, 홍재일**

(Sang Mo Hwang*, Ju Hyun Yoo*, and Jae Il Hong**)

Abstract

In this study, the structural, dielectric and piezoelectric properties of $Pb[(Ni_{1/2}Nb_{1/2})_x-(Mn_{1/2}Nb_{1/2})_{0.09-x}-(Zr_{0.505}Ti_{0.495})_{0.91}]O_3$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) system ceramics were investigated to develop the composition ceramics for piezoelectric transformer. All the specimens were sintered at 1250°C and its physical properties were measured, and the results are as follows ; With increasing PNN substitution for PMN-PZT system, dielectric constant was increased and electro-mechanical coupling factor(k_p) was increased to 0.62 at 5 mol% while mechanical quality factor(Q_m) was decreased.

Key Words : Dielectric, Piezoelectric, Piezoelectric Transformer, PNN substitution

1. 서 론

압전변압기가 PDA, 캠코더, 노트북 등에 사용되는 LCD Back light 용 인버터에 채용이 확산됨에 따라 국내외에서 5W급 미만의 저출력 압전변압기에 대한 연구개발이 활발히 이루어지고 있으며 최근에는 형광등과 같은 방전등용 안정기로서의 가능성이 확인되어 이에 대한 실용화 연구도 상당히 진척되고 있다[1,2]. 압전변압기를 형광등용으로 이용하기 위해서는 높은 전류와 전력에 견딜 수 있는 소자개발이 필요하다. 이러한 압전변압기용 세라믹스는 에너지 변환효율을 높이기 위하여 전기기계결합계수 k_p 가 커야 되며, 발열에 의한 온도상승을 억제하고 승압

비를 높이기 위하여 기계적품질계수 Q_m 이 커야 한다. 또한, 높은 전류를 발생하기 위해서는 유전상수가 커서 압전변압기의 출력측 정전용량을 크게 할 수 있어야 한다.

1954년 B. Jaffe에 의해 BaTiO₃보다 압전특성이 우수한 PbZrO₃와 PbTiO₃의 고용체 Pb(Zr,Ti)O₃가 보고[3]된 후 Pb(Zr,Ti)O₃계에 복합 페로브스카이트(Perovskite)화합물을 고용시킨 3성분계가 개발됨에 따라서 Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)계에서 압전 제정수의 값을 재료의 이용 목적에 따라 보다 다양하게 변화시킬 수 있게 되어 여러 분야에 널리 이용되고 있다. 이러한 3성분계의 특징은 PZT와 비교하여 PbO의 증발이 적고, 소성이 쉬우며, 주성분에 각종 첨가물을 가함으로서 유전적, 압전적 특성을 크게 개선할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 Takahashi[4] 등에 의해 적당한 전기기계결합계수와 매우 높은 기계적품질계수를 갖고 있다고 보고된 PbTiO₃-PbZrO₃-Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃(이하PMN-PZT)의 3성분계에 Buyanova 등에 의해 조사된 상전이온도(Tc)가 약 -120 °C 정도이며 강유전체로서 이것을 포함한 3성분계는 유전상

* : 세명대학교 전기공학과

(계천시 신월동 세명대학교,

Fax : 043-648-0868

E-mail : juhyun57@semyung.ac.kr)

** : 동서울대학 전기과

2002년 2월 27일 접수, 2002년 3월 25일 1차 심사 완료

2002년 4월 16일 최종 심사 완료

수 및 전기기계결합계수가 큰 특징이 있고 비교적 저온에서 소결되는 장점이 있다[5,6]고 알려진 Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃(이하 PNN)를 치환하여 그에 따른 유전 및 압전 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시편제조

본 실험에서는 Pb[(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_x-(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.09-x}-(Zr_{0.505}Ti_{0.495})_{0.91}]O₃+0.5wt% PbO에서 x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05로 변화시키면서 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.

시편의 조성비대로 전자저울을 사용하여 10⁻⁴ g 까지 평량하였으며 사용된 아세톤을 분산매로 24시간 동안 혼합, 분쇄하였으며, 혼합분쇄가 완료된 시료를 80[°C]에서 10시간 동안 전기오븐에서 완전히 건조시켰다. 1차 하소는 건조된 분말을 100mesh로 조립한 후 알루미늄 도가니에 넣어서 850 °C의 전기로에서 2시간 동안 하소하였고 온도의 상승 및 하강 구배는 300[°C/h]이었다. 2차 혼합 및 2차 건조는 하소된 시료를 원료와 함께 지르코니아 볼(φ=3, 5mm)을 사용하여 아세톤으로 24시간 동안 혼합·분쇄하여 다시 전기오븐에서 80 °C로 10시간 건조하였다. 하소된 시료에 100 mesh를 사용하여 고르게 통과시켜 5 wt% PVA 용액을 시료에 5 wt% 첨가하여 유발에서 균일하게 섞은 후 직경 21 mmφ 금속 몰드를 사용하여 1 ton/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 전기로에서 1250 °C에서 2시간 동안 소성하였고, 온도의 상승 및 하강 구배는 300 °C/h이었다.

소성이 끝난 시편은 연마재를 사용하여 1 mm의 두께로 연마한 후 초음파 세척기로 아세톤 속에서 세척한 다음 Dupont사의 실버페이스트 # 3288을 실크스크린법으로 부착하여 650 °C에서 10분간 열처리하여 전극을 형성시켰다. 전극 부착이 완료된 시편들은 120 °C의 실리콘 오일 속에서 30 kV/cm의 전계를 30분간 가하여 분극처리를 하여 상온에서 24시간 경과 후 제반 압전특성을 측정하였다.

2.2 구조적 전기적 특성 측정

시편의 소성 상태를 판별하기 위하여 습식법을 사용하여 밀도를 측정하였고 PNN 치환에 따른 입자(grain)의 크기와 기공의 분포 등을 조사하기 위하여 시편의 표면을 SEM(Hitachi, S-4200)으로 관찰하여 Linear Intercept법[7]에 따라 입자의 크기를 구하였다. 시편의 소결에 따른 소결상태와 결정구조를 알

기 위하여 X선 회절기(Rigaku, D/MAX-2500H)를 이용하여 분석하였다. 사용된 X선 파장은 λ=1.5406 Å 인 Cuka를 이용하여 20°~70°사이에서 조사하였다. 강유전체가 상유전체로 바뀌는 상전이 온도를 찾기 위하여 온도에 따른 유전상수의 변화를 측정하였다. 20 °C ~ 350 °C 범위에서 LCR meter(ANDO, AG-4304)를 사용하여 정전용량 C를 측정 한 후 다음 식으로 유전상수를 계산하였다.

압전 세라믹스의 전기기계결합계수, 기계적 품질계수 및 공진저항은 압전 특성을 결정짓는 중요한 인자로서, 전기기계결합계수는 전기적 에너지를 기계적 에너지로 변환시키는 효율을 나타내며, 기계적 품질계수는 에너지 변환시 에너지 손실의 크기를 나타내는 척도로써 그 값이 클수록 손실이 적음을 의미한다. 분극 처리한 시편의 압전특성은 Impedance Analyzer(HP 4294)를 사용하여 공진-반공진법에 의하여 측정하였으며, 시편의 공진 및 반공진 주파수와 공진시의 저항을 다음 식에 대입하여 원판형 전기기계결합계수(k_p)와 기계적품질계수(Q_m)를 구하였다[8].

$$\frac{1}{k_p^2} = 0.395 \times \frac{f_r}{f_a - f_r} + 0.574 \quad (1)$$

$$Q_m = \frac{1}{2\pi f_r \left[1 - \left(\frac{f_r}{f_a} \right)^2 \right] RC} \quad (2)$$

여기서, R : 공진시 시편의 저항값[Ω]

C : 분극 후 1[kHz]에서 측정된 시편의 정전용량[pF]

f_r: 공진주파수, f_a : 반공진주파수

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성

압전변압기용 재료로서의 갖추어야할 조건 중 그레인 크기를 줄여 fine 세라믹으로 해서 기계적인 강도를 높여야 하며, 승압비와 효율을 높이기 위해서는 기계적 품질계수(Q_m)를 증가시켜야 한다. 또한, 압전변압기 구동 시 소자 내에서 발생하는 손실을 적게 하여 발열을 최소한으로 하여야 한다. 그리고, 입력부의 전계구동에 의한 기계적 진동시에 발생하는 열과 더불어 출력부에 높은 전압이 유기되므로 시료의 큐리온도 및 항전계는 가능한 한 높아야 한다. 그 이유는 큐리온도가 낮으면 소자의 열적 소극

(depoling)현상이 일어나기 쉽고, 항전계가 작으면 전기적 소극 현상이 일어나기 쉽기 때문이다.

그림 1은 PNN 치환에 따른 미세구조의 변화를 나타낸 시편의 표면 SEM 사진이며 그림 2는 이를 분석하여 구해진 그레인 크기를 그래프로 나타낸 것이다. PNN의 치환량이 증가할수록 그레인의 크기가 확연히 증가하는 것을 확인할 수 있다. 압전변압기용 조성세라믹스는 시편의 파단면 촬영 시 그레인 경계로 깨지지 않는 조성이 좋다. 왜냐하면 특히 고

전력 압전변압기의 경우 고전력 인가 시 진동속도가 매우 크게 증가하여 시편의 그레인 경계로 깨지는 경우가 많이 발생한다. 이것을 방지하기 위해서는 SEM 파단면 촬영시 그레인 경계가 보이지 않아야만 한다.

PMN-PZT계 세라믹스에 PNN 치환에 따른 소결 상태와 결정구조를 알아보기 위하여 XRD를 이용하여 그림 3과 같이 나타내었다. X선 회절 모양에서 (002)면과 (200)면을 채택하여 조사한 결과 PNN의 치환량이 증가할수록 정방성이 감소하다가 PNN의 치환량이 4mol%일 때 정방성이 증가하여 다시 5mol%에서 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 일반적으로, PNN의 큐리온도가 -120℃이기 때문에 강유전성이 약화하여 정방성이 감소되는 경향을 갖게된다. 그러나,본 실험에서는 소결온도를 1250[℃]로 일정

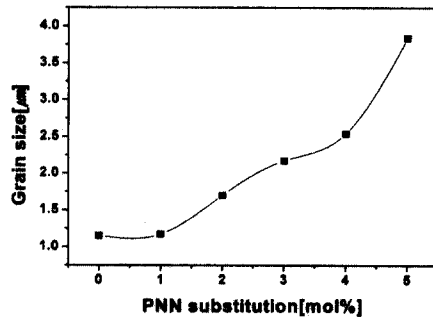


그림 2. PNN 치환량에 따른 PMN-PZT 세라믹스의 입자 크기.

Fig. 2. Grain size PMN-PZT ceramics as a function of PNN substitution.

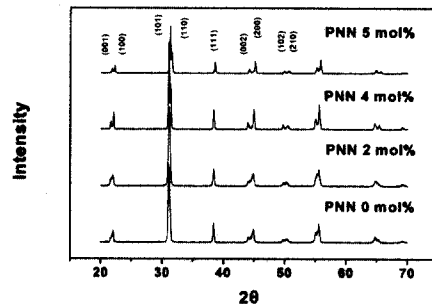


그림 3. PNN 치환에 따른 PMN-PZT 세라믹스의 X선 회절모양.

Fig. 3. X-ray diffraction pattern PMN-PZT ceramics as a function of PNN substitution.

그림 1. PNN 치환량에 따른 PMN-PZT 세라믹스의 미세구조.

Fig. 1. Microstructure PMN-PZT ceramics as a function of PNN substitution.

유지시켜 시편을 소성한 까닭으로 X선 회절모양에서 오히려, PNN의 치환량이 4mol%일 때 정방성이 증가하는 특성을 나타내었다. 이는 PNN치환시 소결성을 촉진시켜 소결온도의 감소에 의한 과소성에 PbO회발에 의한 정방성 증가로 생각된다[9].

그림 4는 유전상수의 온도의존성 그래프를 바탕으로 PNN 치환에 따른 큐리온도를 나타낸 것이다. PNN 치환에 따른 상전이 온도 즉, 큐리온도(Curie Temperature)의 변화를 알아보기 위하여 온도에 따른 유전상수의 변화를 측정하였다. PNN의 치환량이 증가할수록 대체로 큐리온도는 점차 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 큐리 온도가 약 -120[°C]인 PNN의 치환량이 증가하기 때문으로 생각된다.

그림 5는 상온에서의 유전상수의 변화를 보이고

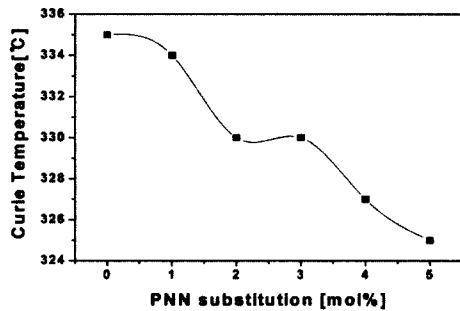


그림 4. PNN 치환에 따른 PMN-PZT 세라믹스의 큐리온도.

Fig. 4. Curie temperature PMN-PZT ceramics as a function of PNN substitution

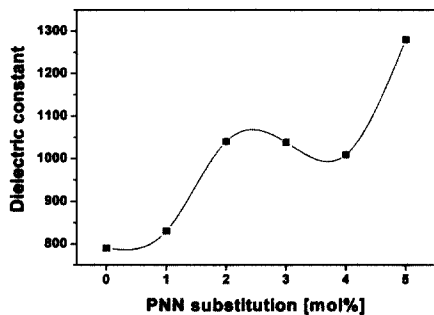
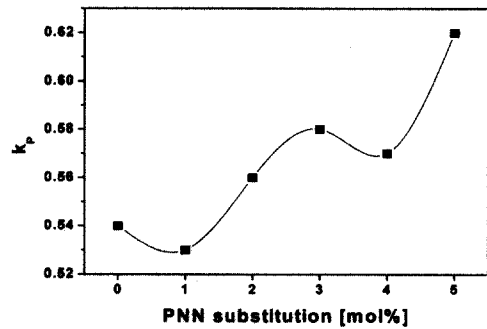
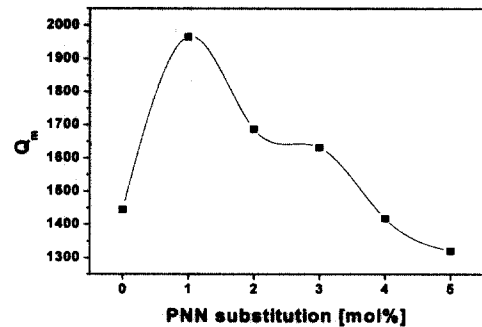


그림 5. PNN 치환에 따른 PMN-PZT 세라믹스의 상온에서의 유전상수.

Fig. 5. Dielectric constant PMN-PZT ceramics of room temperature with PNN substitution.



(a)



(b)

그림 6. PNN 치환에 따른 PMN-PZT 세라믹스의 전기기계결합계수 k_p 와 기계적품질계수 Q_m .

Fig. 6. Electromechanical coupling factor k_p and mechanical quality factor Q_m PMN-PZT ceramics as a function of PNN substitution.

표 1. PNN 치환에 따른 PMN-PZT 세라믹스의 유전 및 압전특성.

Table 1. Dielectric and Piezoelectric properties PMN-PZT ceramics as a function of PNN substitution.

| PNN mol% | Density [g/cm ³] | k_p | Q_m | Dielectric constant | Grain size [μm] |
|----------|------------------------------|-------|-------|---------------------|-----------------|
| 0 | 7.97 | 0.54 | 1445 | 800 | 1.15 |
| 1 | 7.86 | 0.53 | 1965 | 830 | 1.17 |
| 2 | 7.83 | 0.56 | 1687 | 1040 | 1.70 |
| 3 | 7.88 | 0.58 | 1632 | 1038 | 2.17 |
| 4 | 7.90 | 0.57 | 1418 | 1008 | 2.54 |
| 5 | 7.97 | 0.62 | 1320 | 1280 | 3.84 |

있다. 그림에서 보면 PNN의 치환량이 증가할수록 유전상수도 증가하는 경향을 보이고 있는데, 이는 그레인 크기의 증가와 상전이 온도의 감소로 기인한다고 보여진다.

그림 6은 PNN의 치환에 따른 전기기계결합계수 및 기계적품질계수를 나타낸 것이다. PNN의 치환량이 증가할수록 전기기계결합계수는 증가하는 경향을 보이고 있으며, PNN의 치환량이 5mol%에서 가장 높은 0.62를 나타내었다. 또한, 기계적품질계수는 PNN의 치환량이 1mol%에서 1965로 최대값을 보이며 이후 감소하는 경향을 보이고 있다. PNN이 전혀 치환되지 않았을 시에는 소결온도가 증가하고 PNN이 치환됨에 따라 소결온도가 내려가기 때문이며, 그 결과 PNN 0mol%에서는 소결온도가 다소 낮아 공진저항이 증가되었기 때문이다. 이는 예비 실험 결과에서 확인하였다. 2mol% 이상에서 다소 기계적품질계수가 감소하고 있는데 이는 PNN치환에 따라 유전상수가 증가하고, 그레인의 크기가 커지면서 도메인벽의 마찰 손실이 증가하기 때문이다. 표 1에 위의 결과를 정리하였다.

4. 결론

본 연구에서는 $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 의 3성분계에 유전상수를 증가시키고자 상전이 온도가 약 $-120[^\circ\text{C}]$ 정도라고 알려진 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 를 치환하여 그에 따른 압전 및 유전 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. PNN의 치환량이 증가할수록 유전상수, 그레인의 크기가 증가하였다.
2. PNN의 치환량이 증가할수록 큐리온도는 1mol%까지 증가하다 이후 점차 감소하는 경향을 보였다. 그러나 큐리온도의 급격한 변화는 보이지 않고 근소한 값의 차이로 감소하는 경향을 보였다.
3. PNN의 치환량이 증가할수록 전기기계결합계수는 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한, PNN의 치환량이 5mol%에서 0.62의 아주 높은 값을 나타내었다.
4. PNN의 치환량이 증가할수록 기계적품질계수는 증가하다 PNN의 치환량이 1mol%에서 최대값을 보이며, 이후 감소하는 경향을 보였다.

위의 결과로부터, PNN의 치환량이 1mol%일 때 전기기계결합계수 0.53, 기계적품질계수 1965, 그레인 크기

1.17[μm]로 고출력 압전변압기용 조성 세라믹스로서 적합한 특성을 나타내었으나, 유전상수가 작아 적층 구조로 이용하면 유용하리라 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 한국과학재단 특정기초연구과제(과제번호 : R01-1999-00209)로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] J. h. Yoo, Y. W. Lee, K. H. Yoon, C. S. Yoo, and J. S. Kim, "Electrical Characteristics of the Contour Vibration Mode Piezoelectric Transformer with Ring/Dot electrode Area Ratio", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 39, p. 2680, 2000.
- [2] 황상모, 류주현, 황락훈, 김주래, 홍재일, 박창엽, 김종선, "압전트랜스포머를 이용한 T5(28W)형 광등 안정기회로의 전기적특성", *전기전자재료학회논문지*, 14권, 9호, p. 736, 2001.
- [3] B. Jaffe, W. R. Cook Jr., and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, p. 135, 1971.
- [4] 田中哲郎 外, "壓電セラミックスとその應用", *電波新聞社*, p. 113, 1974.
- [5] 황상모, 이정선, 윤광희, 류주현, 정희승, "PNN 치환에 따른 PMN-PZT 세라믹스의 유전 및 압전 특성", *한국전기전자재료학회 2001추계학술대회논문집*, p. 434, 2001.
- [6] 윤현상, "PNN-PT-PZ계 세라믹스의 바이몰프 액츄에이터 특성", *연세대학교 대학원 박사학위논문*, p. 8, 1996.
- [7] J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Lineal intercept technique for measuring grain size in two phase polycrystalline ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 55, No. 2, p. 109, 1972.
- [8] EMAS-6001, *日本電子材料工學會*, 1977.
- [9] J. H. Yoo, S. K. Min, J. I. Hong, S. J. Suuh, and S. C. Ur, "Microstructural and piezoelectric characteristics of PSN-PMN-PZT ceramics produced by attrition milling", *Trans. on EEM*, Vol. 2, No. 3, p. 18, 2001.