

논문 19-12-8

저온소결 PMN-PNN-PZT세라믹스의 소결온도에 따른 미세구조 및 강유전특성

Microstructure and Ferroelectric Properties of Low Temperature Sintering PMN-PNN-PZT Ceramics with Sintering Temperature

류주현^{1,a}, 이현석¹, 이상호¹
(Juhyun Yoo^{1,a}, Hyunseok Lee¹, and Sangho Lee¹)

Abstract

In this study, in order to develop the low temperature sintering multilayer piezoelectric actuator, PMN-PNN-PZT system ceramics were manufactured and their microstructure, ferroelectric and piezoelectric properties were investigated. By increasing sintering temperature, remanent polarization(P_r) was increased due to the increase of sinterability and grain size. However, coercive field(E_c) showed an opposite tendency to remanent polarization owing to the feasibility of domain wall motion. At the sintering temperature of 900 °C, dielectric constant(ϵ_r), electromechanical coupling factor(k_p), piezoelectric constant(d_{33}) and mechanical quality factor(Q_m) showed the optimal value of 1095, 0.60, 363 and 1055, respectively, for multilayer piezoelectric actuator application.

Key Words : Multilayer piezoelectric actuator, Remanent polarization(P_r), Coercive field(E_c), Electromechanical coupling factor(k_p), Mechanical quality factor(Q_m)

1. 서론

압전 액츄에이터 및 초음파진동자의 응용범위가 넓어짐에 따라 변위량, 응력 등을 개선시키기 위해 전기기계결합계수 k_p 및 압전 d 상수가 종전보다 큰 재료가 요구되고 있으며, 초음파진동자나 압전 모터와 같이 마찰에 의한 열손실이 많이 발생하는 액츄에이터에 적용할 큰 기계적품질계수를 가지는 저손실 압전 액츄에이터 및 초음파진동자용 재료가 필요한 실정이다[1-3]. PZT계 세라믹스는 높은 유전상수와 압전특성으로 전자세라믹스분야에서 가장 널리 사용되어지고 있지만, 1200 °C이상의 높은 소결온도 때문에 1000 °C부근에서 급격히 휘발

되는 PbO로 인한 환경오염과 기본조성의 변화로 인한 압전특성의 저하가 문제시 되고 있다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해서는 소결온도를 최대한 감소시키고 저온소결 시 나타나는 압전 및 유전특성의 저하를 억제할 수 있는 고풍성 저온소결 압전세라믹스 조성의 개발이 위하여 columbite 방식과 attrition 밀링방식이 연구되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 높은 압전특성을 갖는 $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Pb(Zr_{0.50}Ti_{0.50})O_3$ (이하 PMN-PNN-PZT)계 세라믹스를 attrition 밀링을 하여 소결온도에 변화에 따른 압전 및 유전특성을 조사하여 압전 액츄에이터 조성으로의 응용가능성을 조사하였다.

1. 세명대학교 전기공학과

(충북 제천시 신월동 산21-1)

a. Corresponding Author : juhyub57@semyung.ac.kr

접수일자 : 2006. 10. 27

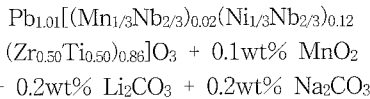
1차 심사 : 2006. 11. 6

2차 심사 : 2006. 11. 20

심사완료 : 2006. 11. 21

2. 실험

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



위 조성에서 PbO, MnO₂, Nb₂O₅, NiO, ZrO₂, TiO₂를 출발원료로 사용하였으며, 조성에 따른 시료는 10⁻⁴ g까지 평량하여 아세톤을 분산매로 3 mm 지르코니아볼을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미늄 도가니에 넣고 850 °C에서 2시간 하소하였다. 하소된 분말에 소결조제로 Na₂CO₃, Li₂CO₃를 첨가하여 5시간동안 attrition 밀링을 하여 건조하였다. 다시 24시간 불밀하여 건조한 후, PVA(5% 수용액) 5%를 첨가하고 21 mmφ 몰더에서 1 ton/cm²으로 성형하였다. 이 성형된 시편을 600 °C에서 3시간동안 결합제를 태워버린 뒤, 승하강 온도구배를 3 °C/min로 하여 870~960 °C의 온도로 소결온도를 변화주어 2시간 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1 mm의 두께로 연마한 시편에 Ag전극을 도포한 뒤, 600 °C에서 10분간 열처리하고 120 °C의 절연유 속에서 30 kV/cm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후에 제 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 5시간동안 attrition 밀링한 시료의 입도분포를 나타낸 것이다. 일반적으로 불밀한 시료는 입도의 분포가 0.1~1000 μm까지 넓게 분포되어 있으며 평균 입경도 5~20 μm로 존재하지만 attrition 밀은 시료에 높은 에너지를 가해 입자를 작게 하고 입도분포 또한 좁게 만드는 효과로 인해 소성온도를 낮추고 치밀한 세라믹스를 만들 수 있는 것으로 알려져 있다[4,5]. 본 연구에서도 입도의 분포는 0.09 μm~10.48 μm까지에서 84.45%로 가장 밀집된 구조를 보여 좁은 입도분포와 작은 입자를 가지는 것을 확인하였다. 평균 입경은 2.44 μm 부근이었다. 그림 2는 소결온도에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 소성온도가 증가함에 따라 tetragonality는 증가했으며 이차상이 감소하여 960 °C 소성온도에서는 이차상이 발견되지 않았다. 이러한 결과는 소결온도가 증가하면서 입자간의 반응이 활발해지고 확산 또한 쉬워지기 때문이다.

그림 3은 소결온도에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 것이다.

소결온도가 증가함에 따라 그레인 사이즈가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 소결온도 증가에 따른 소결성의 증대 때문이며 870, 900, 930, 960 °C의 소결온도에서 각각의 그레인 사이즈는

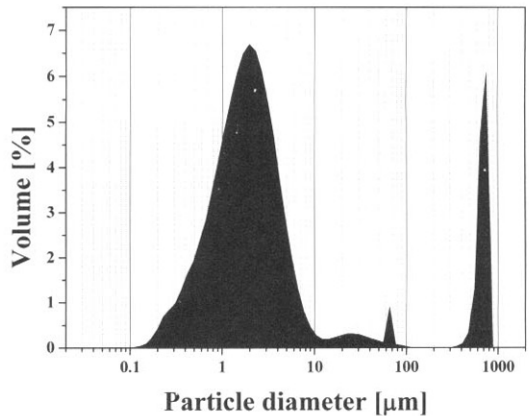


그림 1. Attrition 밀링에 따른 시편의 입도분포.
Fig. 1. Particle size distribution as a function of attrition milling.

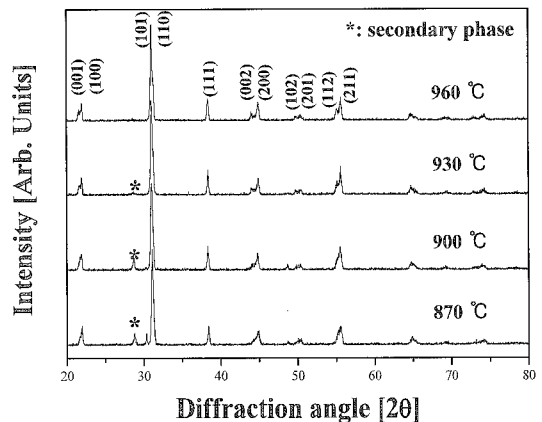


그림 2. 소결온도에 따른 시편의 XRD 패턴.
Fig. 2. X-ray diffraction pattern of specimens as a function of sintering temperature.

1.211, 1.887, 1.979, 2.641 μm로 나타났다. 900 °C 부근의 낮은 소결온도에서도 시편의 소결이 가능한 것은 attrition 밀에 따른 시료의 미립화에 의한 비표면적의 증가에 따른 영향으로 해석된다.

그림 4는 소결온도에 따른 밀도를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가할수록 밀도도 증가하였으며 900 °C에서 7.88 g/cm³으로 최대를 보였다. 이러한 결과는 그림 2의 그레인의 성장과 소결성의 개선에 따른 밀도의 증가로 사료된다.

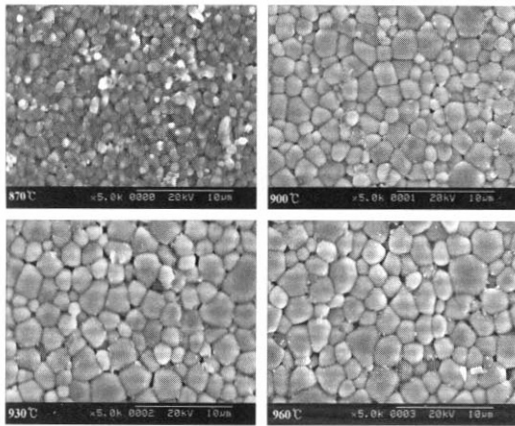


그림 3. 소결온도에 따른 시편의 미세구조.
Fig. 3. Microstructure of specimens as a function of sintering temperature.

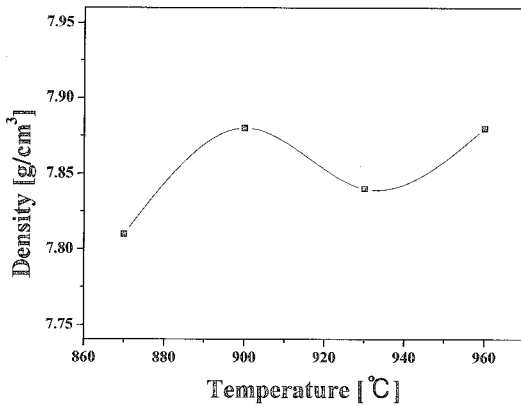


그림 4. 소결온도에 따른 밀도.
Fig. 4. Density of specimens as a function of sintering temperature.

그림 5는 전기기계결합계수(k_p)와 기계적품질계수(Q_m)를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가할수록 k_p 는 증가하고 Q_m 은 감소하였다. 이러한 결과는 그래인의 성장으로 인한 결과로 사료되며 Q_m 의 감소는 전기기계결합계수와 유전상수등의 증가에 따른 상대적인 감소로 사료된다[6]. 또한 본연구의 목표가 기계적품질계수가 큰 저손실 재료의 개발임을 고려하면 $k_p = 0.601$, $Q_m = 1055$ 를 보이는 900 °C에서 소결한 조성이 최적의 소결조건으로 판단된다.

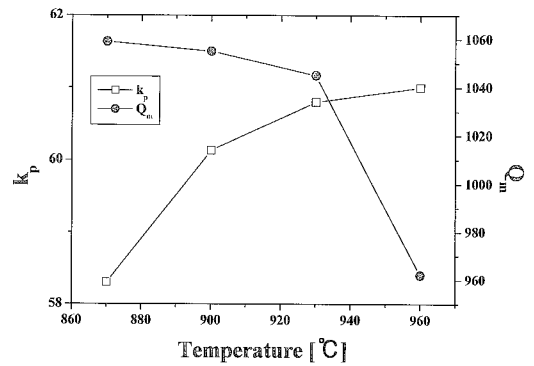


그림 5. 소결온도에 따른 시편의 전기기계결합계수(k_p)와 기계적품질계수(Q_m).
Fig. 5. Electromechanical coupling factor(k_p) and Mechanical quality factor(Q_m) of specimens as a function of sintering temperature.

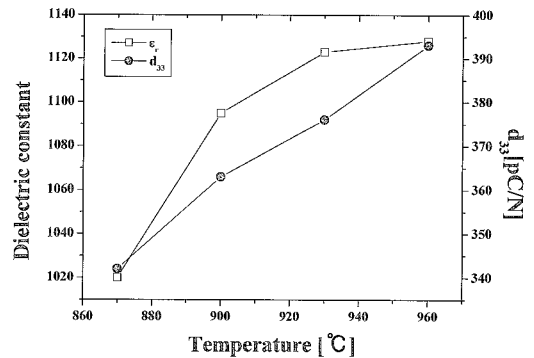


그림 6. 소결온도에 따른 시편의 유전상수(ϵ_r)와 압전상수(d_{33}).
Fig. 6. Dielectric constant(ϵ_r) and piezoelectric constant(d_{33}) of specimens as a function of sintering temperature.

그림 6은 유전상수(ϵ_r)와 압전상수(d_{33})를 나타낸 것이다. 유전상수(ϵ_r)와 압전상수(d_{33})는 소결성의 증가로 인해 소결온도가 증가할수록 유전상수와 압전상수는 증가하는 특성을 보였다.

그림 7은 소결온도에 따른 P-E히스테리시스 곡선을 나타낸 것이다[7]. 소결온도가 증가할수록 잔류분극은 증가하였고 항전계는 감소하였다. 이러한 결과는 유전상수와 압전상수 증가와 함께 잔류분극도 증가하는 것으로 사료되며, 또한 항전계의 감소는 소결온도가 높아짐에 따라 그래인 사이즈가 증

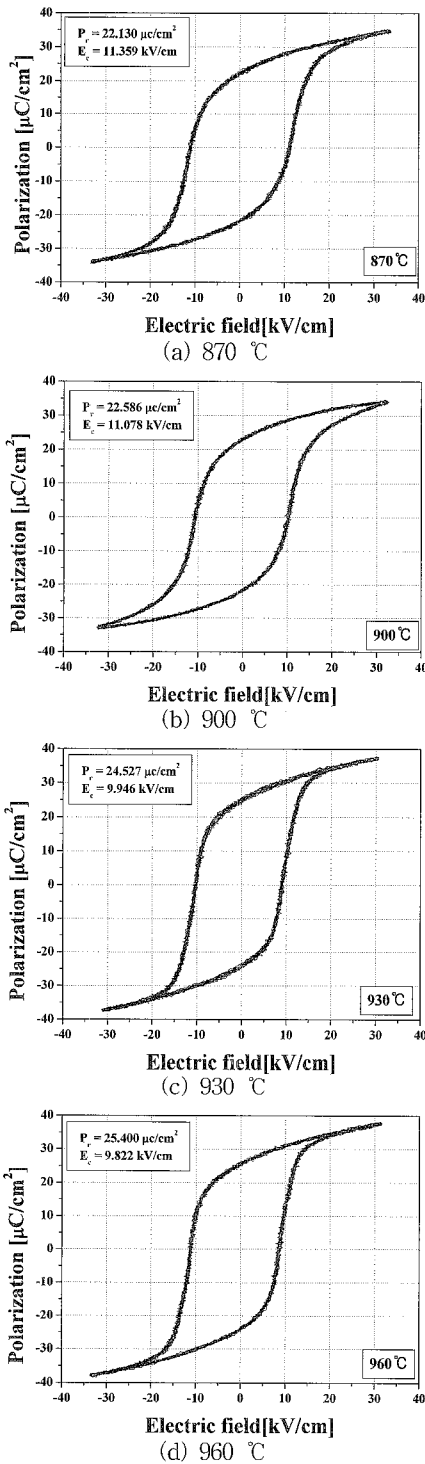


그림 7. 소결온도에 따른 P-E 히스테리시스 곡선.
Fig. 7. P-E hysteresis curve of specimens as a function of sintering temperature.

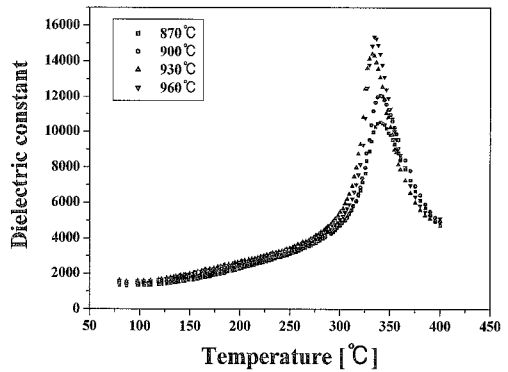


그림 8. 소결온도에 따른 유전상수의 온도의존성.
Fig. 8. Temperature dependance of dielectric constant of specimens as a function of sintering temperature.

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical characteristics of specimens.

Sintering Temp [°C]	Density [g/cm ³]	ϵ_r	k_p	Q_m	d_3 [pC/N]	Grain size [μm]	T_c [°C]	Tetragonality c/a
870	7.81	1020	0.583	1059	342	1.211	340	1.021
900	7.88	1095	0.601	1055	363	1.887	340	1.013
930	7.84	1123	0.608	1045	376	1.979	332	1.020
960	7.88	1128	0.610	962	393	2.641	334	1.020

가하면서 도메인 벽의 움직임이 용이해지기 때문으로 사료된다. 900 °C의 소결온도에서 항전계와 잔류분극은 각각 11.078 kV/cm, 22.586 μC/cm²의 값을 나타내었다.

그림 8은 소결온도에 따른 유전상수의 온도의존성 그래프를 나타낸 것이다[8]. 소결온도가 증가할수록 큐리온도는 감소하는 특성을 보였다. 큐리온도의 감소는 그레인 사이즈 증가에 기인한 것으로 사료된다.

표 1에 소결온도에 따른 시편의 물성을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 저온소결 적층형 압전액츄에이터를 개발하기 위해 저온에서 소성가능하며, 압전 및 유전 특성이 우수한 압전세라믹스 조성을 개발하고자 PMN-PNN-PZT계 조성세라믹을 attrition밀링에 따른 미세구조와 압전 및 유전 특성을 분석하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 소성온도가 증가함에 따라 tetragonality와 그레인 사이즈는 증가하였으며 이차상은 감소하였다.
2. Attrition 밀링에 따른 소결온도가 증가할수록 밀도가 증가하는 특성을 보였다.
3. 소결온도가 증가할수록 잔류분극은 증가하는 특성을 보였으며 항전계는 감소하였다.
4. 900 °C에서 소성하였을 때 PMN-PNN-PZT 세라믹스는 $k_p=0.60$, $d_{33}=363$ pC/N, $Q_m=1055$, $\epsilon=1095$ 를 보이며, 최적의 압전 및 유전특성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 학술진흥재단 선도연구자지원사업(과제번호 : KRF-2005-041-D00307)의 연구비로 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, 이상호, 백동수, "Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 치환에 따른 저온소결 Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 세라믹스의 압전 및 유전 특성", 전기전자재료학회논문지, 19권, 1호, p. 35, 2006.
- [4] J. H. Yoo, S. K. Min, J. I. Hong, S. J. Suh, and S. C. Ur. "Microstructural and piezoelectric characteristics of PSN-PMN-PZT ceramics produced by attrition milling", Trans. EEM, Vol. 2, No. 3, p. 18, 2001.
- [5] 이상호, 류주현, 오동언, 류성림, 홍재일, 정광현, 정문영, "PNW-PMN-PZT 세라믹스의 Attrition milling에 따른 입도 분석 및 압전특성", 전기전자재료학회 2003추계학술대회논문집, 16권, p. 329, 2003.
- [6] Y. Xu, "Ferroelectric Materials and Their Application", North-Holland, p. 121, 1991.
- [7] B. Jaffe, W. R. Cook, Jr, Hans Jaffe, "Piezoelectric ceramics", Academic Press, p. 30, 1971.
- [8] 박창엽, "압전 세라믹스", 김영사, p. 80, 1987.