

논문 20-12-4

## 소결 조제 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 첨가에 따른 PZW-PMN-PZT 압전 세라믹의 압전 및 유전 특성

### Piezoelectric and Dielectric Properties of PZW-PMN-PZT Piezoelectric Ceramic according to Sintering Aid $\text{Li}_2\text{CO}_3$ Addition

이갑수<sup>1</sup>, 이일하<sup>1</sup>, 류주현<sup>1,a</sup>, 류성림<sup>2</sup>

(Kab-soo Lee<sup>1</sup>, Il-ha Lee<sup>1</sup>, Ju-hyun Yoo<sup>1,a</sup>, and Sung-lim Ryu<sup>2</sup>)

#### Abstract

In order to develop the composition ceramics capable of being sintered at low temperature with high piezoelectric properties for multilayer piezoelectric actuator application, PZW-PMN-PZT system ceramics were manufactured according to sintering aid  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  addition and their microstructural, dielectric and piezoelectric properties were investigated. The crystal structure of the specimens showed a perovskite phase and no pyrochlore or other second phase was detected. At the sintering temperature of 900 °C, 0.2 wt% $\text{Li}_2\text{CO}_3$  added specimen showed a optimum values of  $k_p = 0.562$ ,  $d_{33} = 360$  pC/N and  $Q_m = 1184$ , respectively.

**Key Words** : Sintering aids, Electromechanical coupling factor( $k_p$ ), Mechanical quality factor( $Q_m$ ), MLCA(Multilayer ceramic actuator)

#### 1. 서 론

최근에 산업의 자동화 및 정보화에 따라 전기 에너지를 기계에너지로 변환하는 구동 시스템이 더욱 요구되고 있는 실정이다. 따라서 압전액츄에이터의 연구개발이 활발하게 이루어지고 있으며, 관심이 높아지고 있다. 압전액츄에이터란 전기적 에너지를 기계적 에너지로 변환시키는 변환 소자로서, 정밀 변위조절이 필요한 용도에서 널리 사용되고 있다[1]. 일반적으로 압전액츄에이터용 재료는 압전상수( $d_{33}$ )와 전기기계결합계수( $k_p$ )가 높은 것이 좋으나[2] 반면에 이러한 재료는 기계적품질계수( $Q_m$ )가 매우 낮기 때문에 기계적 손실이 매우 크다. 따라서 높은 압전상수( $d_{33}$ )와 높은 기계적품질계수( $Q_m$ )를 갖는 재료개발이 필요하다.

또한, 전자부품의 적층화와 박막화에 따라 압전 세라믹스와 이를 디바이스 화하기 위해서는 내부 전극과 세라믹 소체를 동시소결 해야 하는 공정상의 문제로 인하여 저온소결에 대한 필요성이 증가되고 있다. 1200 °C 이상의 고온에서 세라믹스를 소결시에는 낮은 용점을 갖는 Ag전극 보다 높은 용점을 갖는 Pd전극이 함유된 Ag-Pd 내부전극을 사용해야 한다. 하지만 가격이 비싼 Pd전극이 함유된 Ag-Pd전극의 사용은 대량 생산시 가격 경쟁에서 문제가 된다[3,4]. 소결온도를 감소시키는 방법 으로서는 액상을 형성하는 첨가제를 첨가하거나 미세한 파우더를 사용하여 소결하는 법, Hot-pressing 등과 같은 방법들을 사용한다. 그중에서 액상소결법은 소결온도를 감소시키는 가장 효과적인 방법으로 알려져 있다. 본 연구에서 하고자하는 Pb-based 세라믹스의 저온 소결의 개발은 비용절감, 환경오염 방지, 그리고 MLCC(multilayer ceramic capacitor)와 MLCA (multilayer ceramic actuator)에 적용 등의 여러가지 장점으로 인해 관심이 높아지고 있는 연구 분야이다[5-8].

1. 세명대학교 전기공학과

(충북 제천시 신월동 579)

2. 충주대학교 신소재공학과

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

접수일자 : 2007. 9. 3

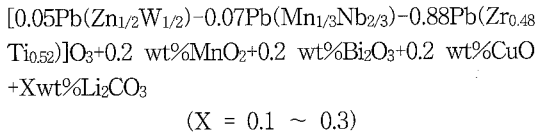
1차 심사 : 2007. 10. 12

심사완료 : 2007. 10. 19

따라서, 본 연구에서는 내부전극과 세라믹 소체를 동시소결 해야 하는 적층형 압전액츄에이터에 응용하기 위해서, PZW-PMN-PZT 세라믹의 소결 온도를 낮추고 압전 및 유전 특성을 향상시키기 위해  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 변화하여 압전 및 유전 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

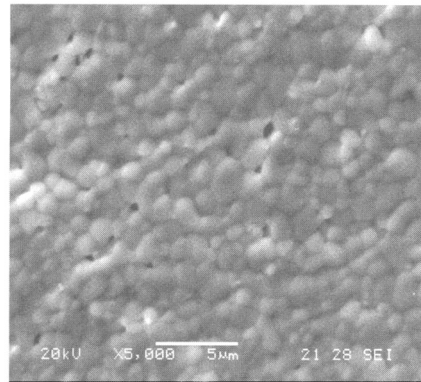
본 실험에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조 하였으며, 실험에 사용 된 조성식은 다음과 같다.



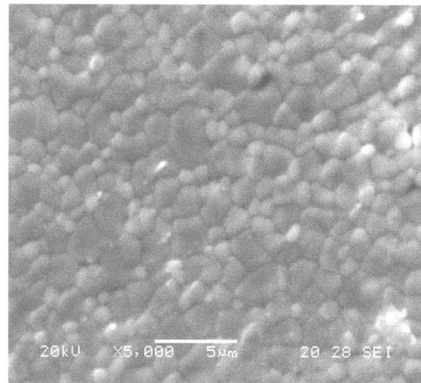
PbO와 소결첨가제를 제외한 나머지를 조성에 따른 시료의 정확한 몰비를  $10^{-4}$ 까지 평량하였고, 아세톤을 분산매로 볼밀을 사용하여 24시간동안 1차 혼합 분쇄하였으며, 80 °C의 항온조에서 12시간 이상 건조 후 1100 °C에서 4시간동안 1차 하소하였다. 하소한 파우더에 PbO를 넣고 2차 혼합 분쇄를 하였고, 건조 후 750 °C에서 2시간동안 2차 하소를 하였다. 하소한 파우더에 각각의 소결첨가제를 넣고 재 혼합분쇄 후 PVA(5 wt% 수용액)를 5 wt%첨가하여 21 mmφ 몰더로 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편을 600 °C에서 3시간동안 결합제를 휘발시킨 뒤, 900 °C의 온도에서 2시간 소결한 후, 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1 mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 도포한 뒤, 열처리 후 120 °C의 절연유 속에서 3 kV/mm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후에 제 특성을 측정하였다. 유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter(ANDO AG-4304)를 사용하였고, 또한 IRE규정에 따라 Impedance Analyzer(Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계결합계수(kp)와 기계적품질계수(Qm)를 산출하였고, d<sub>33</sub>-meter (APC)를 사용하여 압전상수를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

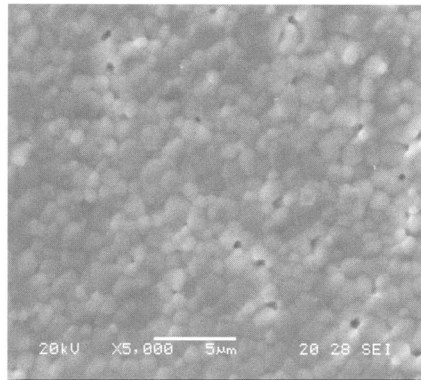
그림 1은  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  변화에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 것이다.



(a) 0.1 wt%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$



(b) 0.2 wt%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$



(c) 0.3 wt%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

그림 1.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 변화에 따른 미세구조.

Fig. 1. Microstructure of specimens with the amount of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  addition.

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 양이 0.2 wt% 첨가시까지는 입경의 크기가 증가하고 0.25 wt%이상 첨가시에 입경이 감소하는 특성을 보였다.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 0.2 wt% 첨가되었을 때 입경은 2.28  $\mu\text{m}$ 로 최대 크기를 보였다.

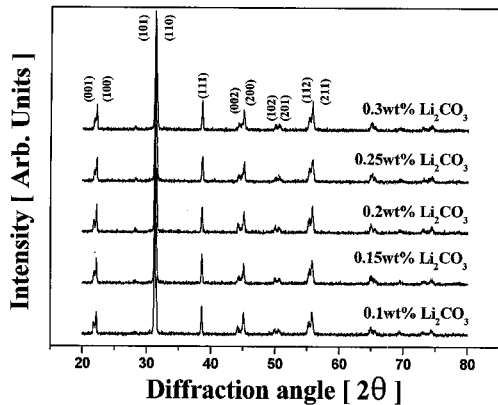


그림 2.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 변화에 따른 XRD 패턴.  
 Fig. 2. X-ray diffraction pattern with the amount of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  addition.

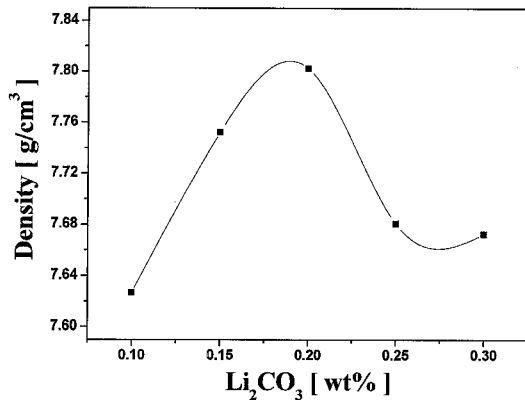


그림 3.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 변화에 따른 밀도.  
 Fig. 3. Density with with the amount of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  addition.

이것은  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 저융점산화물( $825\text{ }^\circ\text{C}$ )인  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 와 반응하여 약  $690\text{ }^\circ\text{C}$  부근에서 액상을 형성하는 특성을 나타내므로  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 첨가에 의한  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 와의 반응으로 더 낮은 온도에서 액상을 형성하여 그레인 성장을 유도한 것으로 사료된다.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 0.25 wt% 이상 첨가되었을 때 입경이 감소하는 원인은 다량의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 그레인 경계에 편석 되어 그레인의 성장을 억제했기 때문으로 사료된다.

그림 2는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  변화에 따른 시편의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 이차상이 존재하지 않았으며, 페로브스카이트 단일상을 나타내었

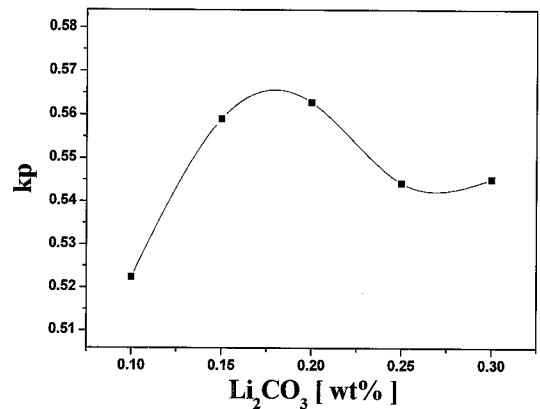


그림 4.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 변화에 따른 전기기계결합계수(kp).  
 Fig. 4. Electromechanical coupling factor(kp) with the amount of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  addition.

다. 0.2 wt%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  첨가시 tetragonality는 1.02로 최댓값을 나타낸 후 감소하는 경향을 보였다.

그림 3은  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  변화에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 양이 0.2 wt% 첨가시까지는 밀도가 증가하고 그 이상 첨가시 밀도가 감소하는 특성을 보였다.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 0.2 wt% 첨가되었을 때 밀도는  $7.80\text{ g/cm}^3$ 으로 최댓값을 보였다. 이러한 결과는 그림 1에서 보는바와 같이  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 첨가되면서 시편의 소결성이 증가하여 기공이 감소하였기 때문으로 사료된다. 또한,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 0.25 wt% 이상 첨가되었을 때 밀도가 감소하는 원인은 다량의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 그레인 경계에 편석 되어 그레인의 성장을 억제하여 기공이 다시 증가하였기 때문으로 사료된다.

그림 4는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  변화에 따른 시편의 전기기계결합계수(kp)를 나타낸 것이다. 전기기계결합계수(kp)는 밀도의 경향과 일치한다.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 0.2 wt% 첨가되었을 때 전기기계결합계수(kp)는 0.563으로 최댓값을 보였다. 이러한 결과는 소결성의 향상에 의한 밀도의 증가와 tetragonality의 증가 때문으로 사료된다. tetragonality가 증가될 경우 단위정의 쌍극자 모멘트가 증가하고, 그레인이 성장하여 도메인 스위칭 및 분극이 용이해졌기 때문에 전기기계결합계수(kp)가 증가한 것으로 사료된다.

그림 5는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  변화에 따른 시편의 압전상수( $d_{33}$ )를 나타낸 것이다. 압전상수( $d_{33}$ )는 전기기계결합계수(kp)의 경향과 일치한다. 압전상수( $d_{33}$ ) 또한

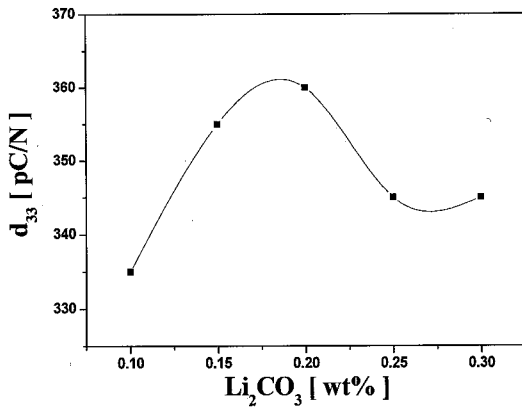


그림 5. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 변화에 따른 압전상수(d<sub>33</sub>).  
Fig. 5. Piezoelectric constant(d<sub>33</sub>) with the amount of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> addition.

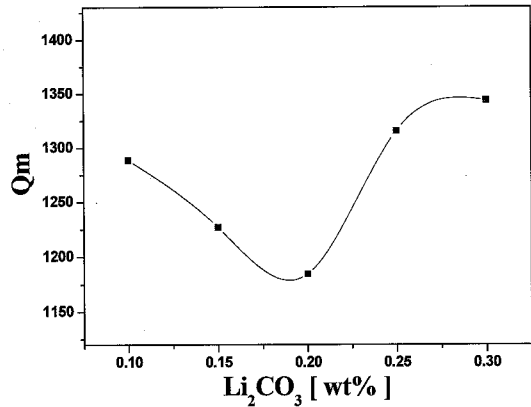


그림 7. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 변화에 따른 기계적품질계수(Qm).  
Fig. 7. Mechanical quality factor(Qm) with the amount of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> addition.

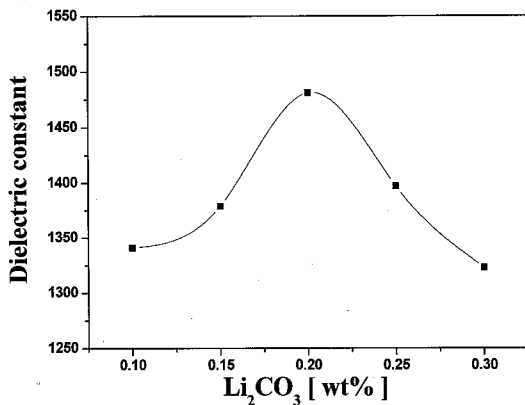


그림 6. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 변화에 따른 유전상수.  
Fig. 6. Dielectric constant with the amount of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> addition.

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 0.2wt% 첨가되었을 때 360 pC/N으로 최대값을 보였다. 이러한 결과는 전기기계결합계수(kp)의 결과와 일치한다.

그림 6은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 변화에 따른 상온에서의 유전상수를 나타낸 것이다. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 0.2 wt% 첨가되었을 때 유전상수는 최대값을 보였고, 이것은 밀도의 경향과 일치한다. 이러한 결과는 소결성의 향상에 의한 밀도의 증가와 기공의 감소현상 때문으로 사료된다.

그림 7은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 변화에 따른 기계적품질계수(Qm)를 나타낸 것이다. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 0.2 wt% 첨가된

시편에서 1184로 최소값을 나타내었고, 0.3 wt% 첨가된 시편에서 1343으로 최대값을 나타내었다. 기계적품질계수(Qm)은 다른 압전 특성들과 정반대의 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 시료의 입경이 증가하면 분역벽의 이동을 용이하게함으로 내부응력을 증가시킨다. 따라서 내부응력의 역수로 정의 되는 기계적품질계수(Qm)는 감소한다.

표 1은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 변화에 따른 시편의 물성 측정값을 나타내었다.

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical properties of specimens.

Sintering temp. [°C]	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	Dielectric constant	kp	Qm	d <sub>33</sub> [pC/N]	Tetragonal distortion
900	0.1	7.62	1341	0.522	1288	335	1.018
	0.15	7.75	1379	0.559	1226	355	1.018
	0.2	7.80	1481	0.563	1184	360	1.020
	0.25	7.68	1397	0.544	1315	345	1.017
	0.3	7.67	1323	0.545	1343	345	1.017

#### 4. 결론

본 실험에서는 저온 소결한 PZW-PMN-PZT 세라믹의 압전 및 유전 특성을 향상시키기 위해 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 변화하여 압전 및 유전 특성을 측정할 결과 다음과 같은 결론은 얻었다.

1. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 첨가된 모든 시편에서 이차상이 존재하지 않았으며, 페로브스카이트 단일상을

나타내었으며, 0.2 wt%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  첨가시 tetragonality는 1.02로 최대값을 나타낸 후 감소하였다.

2.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 0.2 wt% 첨가된 시편에서 밀도, 전기기계결합계수(kp), 압전상수(d33), 기계적품질계수(Qm)가 각각 7.80 g/cm<sup>3</sup>, 0.563, 360 pC/N, 1184의 값을 나타내었다.
3. 기계적품질계수(Qm)은  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 0.3 wt% 첨가된 시편에서 1343으로 최대값을 나타내었다.

따라서 저손실 압전액츄에이터용 재료로 사용하기 위해서는 높은 압전상수(d<sub>33</sub>), 전기기계결합계수(kp)와 기계적품질계수(Qm)가 높아 curie온도의 향상과 기계적 손실이 적은 재료가 필요하기 때문에 이조성에서는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 0.2 wt% 첨가된 것이 최적이라 사료된다.

### 감사의 글

본 연구는 2005년도 학술진흥재단 선도연구자지원사업(과제번호 : KRF-2005-041-D00307)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

- [1] 임인호, 윤현상, 박종주, 백동수, 박창엽, "AgPd 내부전극을 이용한 적층형 압전 액츄에이터의 제조", 전기전자재료학회논문지, 13권, 1호, p. 33, 2000.
- [2] K. Uchino, "Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors", Kluwer Academic Publishers, 1997.
- [3] J. H. Yoo, K. H. Yoon, Y. W. Lee, S. S. Sch, J. S. Kim, and C. S. Yoo, "Electrical characteristics of the contour-mode piezoelectric transformer with ring/dot electrode area ratio", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 39A, No. 5A, p. 2680, 2000.
- [4] 류주현, 이창배, 이상호, 백동수, 정영호, 임인호, "저온소결 PMN-PZT 압전세라믹의 소성시간에 따른 미세구조 및 압전 특성", 전기전자재료학회논문지, 18권, 3호, p. 237, 2005.
- [5] I. Burn, M. T. Raad, and Sasaki, "New high-performance, low-fire MLC dielectric for SMT applications", Ferroelectrics, Vol. 102, p. 101, 1990.
- [6] W. R. Buessen and T. I. Prokopowicz, "Electrode and material problems in ceramic capacitors", Ferroelectrics, Vol. 10, p. 225, 1976.
- [7] K. H. Chung, D. C. Lee, J. H. Yoo, Y. H. Jeong, H. G. Lee, and H. W. Kang, "Piezoelectric properties of low-temperature sintering  $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$  ceramics with the sintering temperature and the amount of CuO addition", Sensors and Actuator A, Vol. 121, p. 142, 2005.
- [8] 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  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  ceramics for multilayer piezoelectric actuator", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44, No. 9B, p. 7042, 2005.