

논문 20-12-5

## 밀링 시간에 따른 저온소결 PMN-PZN-PZT 세라믹스의 압전 및 유전특성

### Piezoelectric and Dielectric Properties of Low Temperature Sintering PMN-PZN-PZT Ceramics according to the Milling Time

류주현<sup>1,a</sup>, 이일하<sup>1</sup>, 이갑수<sup>1</sup>  
(Juhyun Yoo<sup>1,a</sup>, Ilha Lee<sup>1</sup>, and Kabssoo Lee<sup>1</sup>)

#### Abstract

In this paper, in order to develop low temperature sintering ceramics for multilayer piezoelectric actuator application, PMN-PZN-PZT ceramics were fabricated using  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{CuO}$  as sintering aids. And also, their piezoelectric and dielectric properties were investigated according to the milling time. All the specimens sintered at  $930^\circ\text{C}$  showed tetragonal phases without secondary phases. With increasing milling time, piezoelectric and dielectric characteristic of specimens increased up to 60 hours milling time and then decreased due to the agglomeration of fine particle. Accordingly, it seems that 60 hour is optimum milling condition. At the sintering temperature of  $930^\circ\text{C}$  and milling time of 60 hour, density, dielectric constant( $\epsilon_r$ ), electromechanical coupling factor (kp), mechanical quality factor (Qm), piezoelectric d constant showed the optimum value of  $7.95\text{ g/m}^3$ , 1382, 0.546, 1749, 330 pC/N, respectively for multilayer piezoelectric actuator application.

**Key Words** : Milling time, Low temperature sintering, Low loss, Piezoelectric actuator

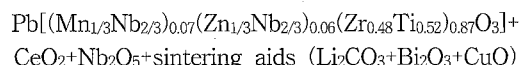
#### 1. 서론

현재 세라믹스 기술의 발전으로 압전체를 이용한 압전 디바이스의 연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히 압전, 액츄에이터 및 초음파진동자의 응용범위가 넓어짐에 따라 변위량, 출력등을 개선시키기 위해 전기기계결합계수 및 압전 d상수가 큰 재료가 요구되고 있으며 초음파진동자나 압전 모터와 같이 마찰에 의한 열손실이 많은 액츄에이터에 적용할 큰 기계적 품질계수를 가지는 저손실 재료가 필요한 실정이다[1-6]. 그러므로 손실이 적고, 저온소결 할 수 있는 압전세라믹스의 조성개발이 시급하다. 밀링의 방법에는 지르코니아볼을 사

용하여 볼밀하는 방법과 어트리션밀링하는 방법이 있다. 밀링은 파우더의 혼합분쇄를 도울 뿐만 아니라 그 방법에 따라 시편의 분쇄 정도와 특성에 미치는 영향이 다르다. 또한 밀링은 파우더의 입경을 작게 만들고 비표면적을 크게 하여 소결성을 개선시킨다[7-9]. 따라서 이번 연구에서는 적층 압전 액츄에이터에 적용할 손실이 적고, 소결온도가 낮은 압전세라믹스를 개발하기 위하여 PMN-PZN-PZT 조성을 가지고 볼밀링 시간이 유전 및 압전 특성에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다.

#### 2. 실험

본 실험에서는 다음과 같은 조성식을 사용하여 실험하였다.



1. 세명대학교 전기공학부  
(충북 제천시 신월동 579)

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

접수일자 : 2007. 9. 3

1차 심사 : 2007. 10. 16

심사완료 : 2007. 11. 9

조성에 따라 PbO를 제외한  $MnO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $ZnO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ 의 조성을  $10^{-4}$  g까지 평량하여 24시간 불밀하였다. 건조된 혼합시료를 1100 °C에서 4시간 하소하였으며, 하소된 시료에 PbO를 평량에 따라 첨가하여 불밀한 뒤 750 °C에서 2시간 하소하였다. 하소된 시료에  $Li_2CO_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $CuO$ 를 소결제로 첨가하여 다시 불밀하였다. 건조된 혼합시료를 PVA (0.5 wt%수용액) 0.5 wt%를 첨가하여 21 mm $\Phi$ 분터를 사용하여 1 ton/cm<sup>3</sup>의 압력으로 성형한 후 930 °C에서 2시간 소성하였다. 특성 측정을 위해 시편에 전극을 도포한 후 120 °C 실리콘유에서 30 kV/cm의 전계를 가해 30분간 분극하였다. 분극된 시편을 24시간 후 측정하였다. Impedance analyzer(Agilent 4294)를 이용하여, 주파수 및 Impedance 특성을 측정하였고, LCR meter(ANDO AG4304)를 사용하여 유전특성을 측정하였다. 시편의 유전 및 압전 특성을 IEEE에서 규정에 따라 공진 반공진법을 이용하여 계산하였으며, 시편의 결정구조는 XRD (X-ray Diffraction)를 이용하여 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 밀링시간에 따른 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 모든 시편은 tetragonal 상을 보였으며, 이차상이 없는 순수한 페로브스카이트 구조를 나타내었다.

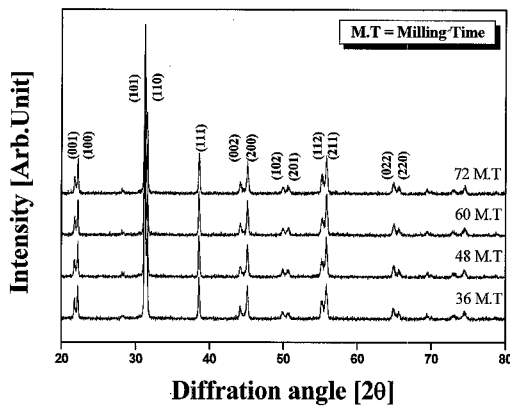
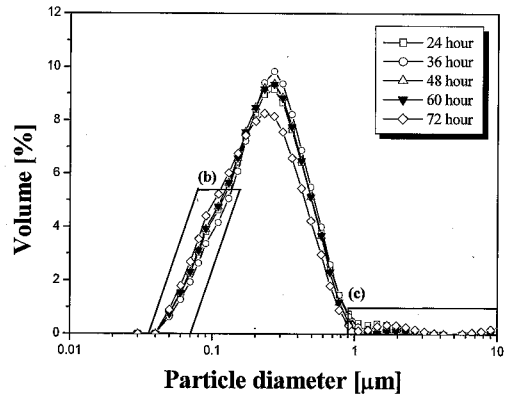
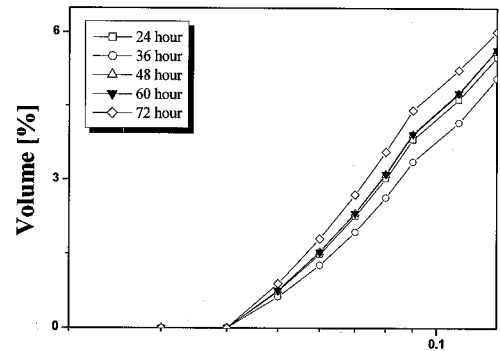


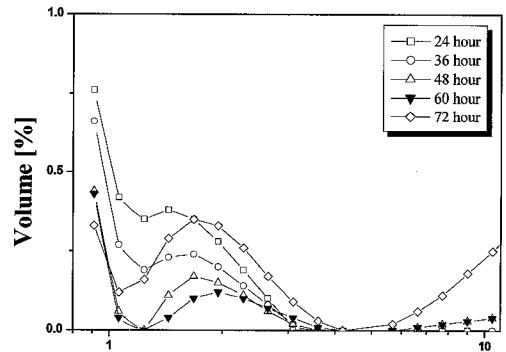
그림 1. 밀링시간에 따른 X 선 회절 패턴.  
Fig. 1. X-ray diffraction pattern according to the milling time.



(a)



(b)



(c)

그림 2. 밀링시간에 따른 시편의 입도분포.  
Fig. 2. Particle distribution according to the milling time.

그림 2(a)는 밀링시간에 따른 시편의 입도분포를 나타낸 것이다. 그림 2(b),(c)는 이를 확대하여 본 것이다. 입도의 분포는 0.05  $\mu m$ ~10  $\mu m$ 까지 분포되어있고 (c)그래프에서 알 수 있듯이 밀링시간이 증가함에 따라 1  $\mu m$ ~10  $\mu m$ 부근의 입도분포가

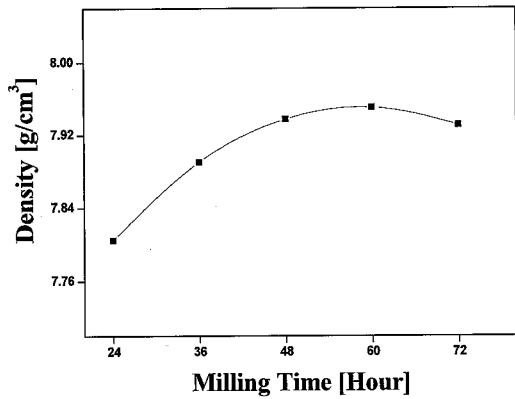
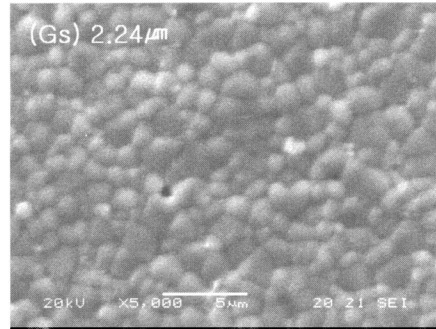


그림 3. 밀링시간에 따른 시편의 밀도.  
 Fig. 3. Density of specimens according to the milling time.

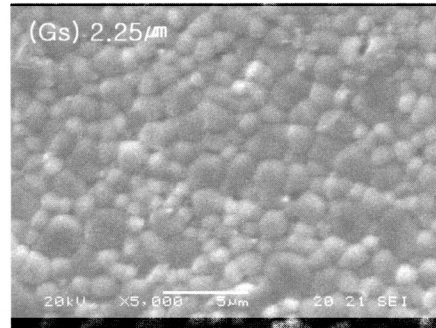
줄어드는 특성을 보였다. 즉, 다시 말해서 입도분포의 폭이 줄어드는 것으로 보아 밀링시간의 증가가 입도의 균일화를 가져온 것으로 사료된다. 그래프를 종합하여 볼 때, 60시간 밀링시 가장 밀집된 입도분포를 보였으며 72시간 밀링시 입도분포가 다시 넓어짐을 보였다. 이는 60시간 이상 밀링시 입자간에 재응집이 일어났기 때문으로 사료된다.

그림 3은 밀링시간에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다. 밀도는 밀링시간이 증가함에 따라 증가하다가 60시간이 지나면서 다소 감소하였다. 밀링시간의 증가가 파우더의 혼합분쇄를 개선시켜 비표면적을 증가시키고 이로 인하여 소결성을 증가시켜 밀도가 증가한 것으로 사료된다. 그러나 60시간 이상 밀링시 밀도는 감소하는데, 이는 입도분포 그림(그림 2)에서 알 수 있듯이 입자간에 재응집이 일어나서 오히려 입도분포를 불균일하게 만들고 입성장과 치밀화를 저하시켜 밀도를 감소시킨 것으로 사료된다. 밀도는 60시간 밀링하였을 때 7.95 g/cm<sup>3</sup>의 최대값을 보였다.

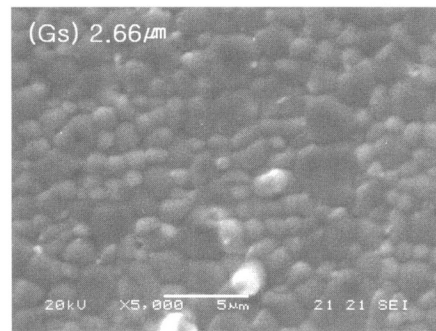
그림 4은 밀링시간에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 밀링시간이 증가함에 따라 그래인 사이즈는 24~72시간밀링에서 미소한 차이지만 각각 2.24 μm, 2.24 μm, 2.25 μm, 2.66 μm, 2.57 μm의 값을 나타냈고, 60시간에서 최대값을 보이고 그 이상 밀링시 감소하는 특성을 보였다. 이러한 결과는 밀링시간의 증가가 입경의 미세화를 증가시켜 입성장을 도운 것으로 사료된다. 그러나 60시간 이상 밀링시 입자간에 재응집으로 인하여 오히려 입성장을 억제하여 밀도를 감소시킨 원인이 되었다. 따라서 60시간 정도가 분쇄의 적절한 시간으로 여겨진다.



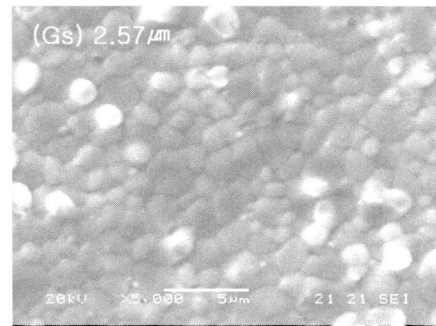
36시간



48시간



60시간



72시간

그림 4. 밀링시간에 따른 시편의 미세구조.  
 Fig. 4. Microstructure of specimens according to the milling time(Gs = Grain size).

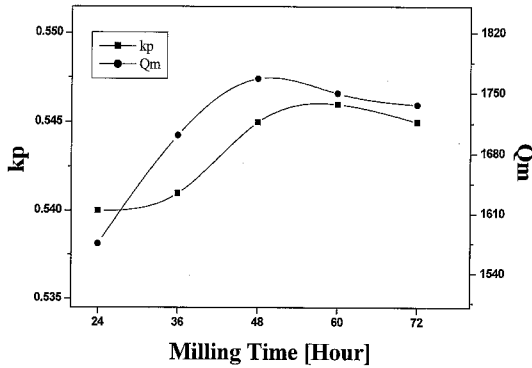


그림 5. 밀링시간에 따른 시편의 전기기계결합계수(kp)와 기계적품질계수(Qm).

Fig. 5. Electromechanical coupling factor (kp) and Mechanical quality factor (Qm) of specimens according to the milling time.

그림 5는 밀링시간에 따른 시편의 전기기계결합계수(kp)를 나타낸 것이다. kp는 밀링시간이 증가함에 따라 증가하다가 밀링시간이 60시간이 지나면서 감소하였다. 이러한 결과는 밀링시간의 증가로 입자들이 균일한 입도분포를 가지므로써 입성장을 도와 소결성 개선으로 밀도를 증가시켜 kp를 상승시킨 것으로 사료된다. 그러나 앞에서 설명하였듯이 적정 밀링시간 이후에는 입자간의 재응집이 일어나 밀도가 감소하는 등의 이유로 kp는 감소하였다. 보통 Qm은 공진 시 기계적 진동의 효율성을 의미하는 것으로 kp와 상반된 경향을 보이는 것이 일반적이거나 이번 연구에서는 높은 전기기계결합계수(kp)에도 불구하고 높은 기계적품질계수(Qm)를 보이고 있다. 이러한 결과는 밀링시간의 증가로 분말의 미세화를 촉진하여 소결성이 개선되어 Qm의 상승을 도운 것으로 사료된다. 그러나 kp의 경우와 마찬가지로 지나친 밀링으로 입자간에 재응집이 일어나 입도분포가 넓어지고 밀도가 감소되어 Qm이 감소한 것으로 사료된다.

그림 6는 밀링시간에 따른 시편의 압전 상수를 나타낸 것이다. 압전 상수는 밀링시간에 따라 증가하다가 60시간에서 약 330 pC/N의 최대값을 보였으며, 그 이상 밀링 시 감소하였다. 이러한 결과는 밀링시간 증가로 소결성이 개선되어 밀도 및 kp가 증가하여 압전상수가 증가한 것으로 사료되고, 60시간 이상 밀링으로 입자간의 재응집이 일어나 밀도가 감소하고 kp 및 유전상수가 감소하여 압전상수도 감소한 것으로 사료된다.

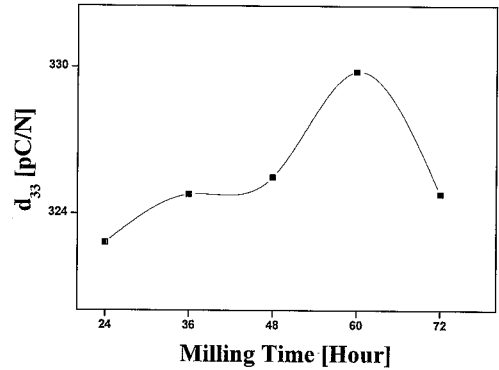


그림 6. 밀링시간에 따른 시편의 압전상수(d<sub>33</sub>).

Fig. 6. Piezoelectric constant (d<sub>33</sub>) of specimens according to the milling time.

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical characteristics of specimens.

Sintering Temp.[°C]	Milling time [Hour]	Density [g/m <sup>3</sup> ]	ε <sub>r</sub>	kp	Qm	d <sub>33</sub> [pC/N]	Grain Size [μm]
930	24	7.81	1349	0.540	1575	323	2.24
	36	7.89	1325	0.541	1701	325	2.24
	48	7.94	1358	0.545	1766	326	2.25
	60	7.95	1382	0.546	1749	330	2.66
	72	7.93	1361	0.545	1736	325	2.57

표 1은 밀링시간에 따른 시편의 물성 측정값을 나타낸 것이다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 적층 압전 액츄에이터에 응용할 저손실 압전세라믹스를 개발하기 위해 PMN-PZN-PZT세라믹스를 사용하여 밀링 시간이 유전 및 압전 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 실험결과 전반적으로 밀링시간의 증가에 따라 특성이 향상됨을 보였고 그 결과는 다음과 같다.

1. 모든 시편은 tetragonal phase을 보였으며, 이 차상은 발견되지 않았다.
2. 시편의 밀도는 밀링시간의 증가에 따라 증가하다가 60시간에서 7.95 g/m<sup>3</sup>의 최대값을 나타냈고 그 이상 밀링 시 감소하였다.

3.  $k_p$ 와 압전상수는 밀링시간이 증가함에 따라 증가하다가 60시간에서 각각 0.546, 330 pC/N의 최댓값을 나타냈다.  $Q_m$ 은 밀링시간에 따라 48시간에 1766의 최댓값을 보이고 그 이상 밀링 시 감소하였다.
4. 930 °C에서 소결하고, 60시간 밀링하였을 때, 시편의 밀도,  $k_p$ ,  $Q_m$ , 유전상수,  $d_{33}$ 는 각각 7.95 g/m<sup>3</sup>, 0.546, 1749, 1382, 330 pC/N으로 적층 압전 액츄에이터로의 응용가능성을 보였다.

### 감사의 글

본 연구는 2005년도 학술진흥재단 선도연구자지원사업 (과제번호 : KRF-2005-041-D003707)의 연구비로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

- [1] 류주현, 이현석, 이상호, “소결온도에 따른 PMN-PNN-PZT 미세구조 및 강유전특성”, 전기전자재료학회논문지, 19권, 12호, p. 1118, 2006.
- [2] 류주현, 김국진, 이석태, “저온소결 PMN-PNN-PZT 세라믹스의 WO<sub>3</sub>첨가에 따른 압전 및 유전특성”, 전기전자재료학회논문지, 20권, 2호, p. 130, 2007.
- [3] 류주현, 이상호, 백동수, “PNN치환에 따른 저온소결 PMN-PNN-PZT 세라믹스의 압전 및 유전 특성”, 전기전자재료학회논문지, 19권, 1호, p. 35, 2006.
- [4] 박창엽, “압전 세라믹스”, 김영사, 1987.
- [5] K. Uchino and S. Takahashi, “Multilayer ceramic actuators”, Soli. Stat. & Mat. Sci., Vol. 1, p. 698, 1996.
- [6] 정광현, 이덕출, 이창배, 이상호, 류주현, 이형규, 강형원, “MnO<sub>2</sub> 첨가에 따른 저온소결 PCW-PMN-PZT 세라믹스의 유전 및 압전특성”, 전기전자재료학회논문지, 18권, 2호, p. 136, 2005.
- [7] S. J. Myoung and B. K. Koo, “Preparation and piezoelectrical properties of PMN-PZT ceramics prepared by high-energy ball milling”, J. of KCS, Vol. 42, No. 10, p. 685, 2005.
- [8] 이현석, 이상호, 류주현, 윤현상, “저온소결 PMN-PNN-PZT 세라믹스의 소결온도에 따른 강유전특성”, 대한전기학회 춘북지회·대한전자공학회 춘북지부·한국통신학회 춘북지부 추계합동학술대회논문집, 2006.
- [9] K. H. Hwang, J. H. Park, and T. K. Yoon, “Attrition milling and reaction-sintering of the oxide-metal mixed powers”, J. of KCS, Vol. 31, No. 3, p. 337, 1994.