

논문 20-9-5

## Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 저온소결 PbTiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 유전 및 압전 특성

### Dielectric and Piezoelectric Characteristics of Low Temperature Sintering PbTiO<sub>3</sub> System Ceramics with amount of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition

류주현<sup>1,a</sup>, 김도형<sup>1</sup>, 이상호<sup>1</sup>, 손은영<sup>2</sup>

(Ju-hyun Yoo<sup>1,a</sup>, Do-hyung Kim<sup>1</sup>, Sang-ho Lee<sup>1</sup>, and Eun-young Sohn<sup>2</sup>)

#### Abstract

In this study, in order to develop low temperature sintering ceramics for thickness vibration mode multilayer piezoelectric transformer, PbTiO<sub>3</sub> system ceramics were fabricated using Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as sintering aids and their dielectric and piezoelectric properties were investigated according to the amount of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition. At the sintering temperature of 900 °C and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition of 0.1 wt%, density, grain size, thickness vibration mode electromechanical coupling factor(k<sub>t</sub>), thickness vibration mode mechanical quality factor(Q<sub>mt</sub>) and dielectric constant(ε<sub>r</sub>) showed the optimum value of 6.94 g/cm<sup>3</sup>, 2.413 μm, 0.497, 3,162 and 209, respectively, for thickness vibration mode multilayer piezoelectric transformer application.

**Key Words** : Low temperature sintering, PbTiO<sub>3</sub>, Multilayer transformer,  
Thickness vibration mode electromechanical coupling factor(k<sub>t</sub>),  
Thickness vibration mode mechanical quality factor(Q<sub>mt</sub>)

#### 1. 서론

최근 압전 세라믹 기술의 급속한 발전과 함께 압전체를 이용한 압전 디바이스의 개발도 급속하게 이루어지고 있다[1]. 특히 LED driving inverter, DC-DC converter, AC-DC converter 및 형광등 ballaster 등의 고전압 전원장치에 압전변압기를 적용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다[2,3]. 압전변압기를 고전압 전원장치로 이용하기 위해서는 고전력에서 압전특성이 저하되지 않고 공진 주파수가 변동이 되지 않는 것이 중요하다. 공진 주파수가 변동이 되면 압전변압기의 입력주파수와

차이가 생겨 발열이 더욱 상승되며 열화에 의한 수명단축이 예기된다. 따라서 압전변압기용 세라믹스는 높은 에너지 변환을 위해서 전기기계결합계수가 커야 되고 발열에 의한 온도상승을 억제하기 위하여 높은 기계적 품질계수를 가져야 한다[4].

일반적으로 순수한 PbTiO<sub>3</sub>계 세라믹스는 높은 큐리온도(490 °C), 유전상수의 작은 경시변화율, 전기기계결합계수의 이방성(k<sub>t</sub>/k<sub>p</sub>)이 크기 때문에 두께방향 진동모드로 동작하는 압전변압기에 적용하기에 적합한 특성을 가지고 있다. 하지만 큐리온도에서 급격한 격자상수의 변화로 인한 갑작스러운 Strain의 발생과 큐리온도 이하에서 매우 큰 격자 왜형(c/a)으로 인한 비등방적 열팽창 때문에 세라믹스가 잘 깨지므로 원하는 소결체를 얻기가 매우 어렵다[5]. 또한 높은 항전계와 상대적으로 낮은 전기저항 때문에 분극(poling)이 어렵다는 단점을 가지고 있다[6]. 또한 PbTiO<sub>3</sub>계 세라믹스는 60~70%정도가 PbO로 구성되어 있고 소성온도가 1200 °C

1. 세명대학교 전기공학과  
(충북 제천시 신월동 579)  
2. 한국폴리텍2 인천대학 메카트로닉스과  
a. Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr  
접수일자 : 2007. 7. 20  
1차 심사 : 2007. 8. 16  
심사완료 : 2007. 8. 22

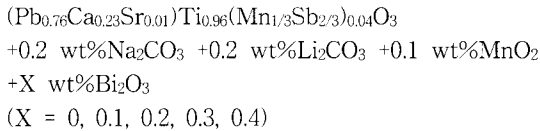
이상이기 때문에 1000 °C 부근에서 급격하게 휘발 특성을 보이는 PbO로 인한 환경오염문제가 크게 대두되고 있으며 그 규제가 심화되고 있다. 따라서 압전변압기로 사용하기 위해서는 1000 °C 이하의 낮은 온도에서 소결 가능한 조성이 필요하다[7]. 또한, 저온소결시 나타나는 압전 및 유전특성의 저하를 보상하기 위하여 ABO<sub>3</sub>의 페로브스카이트 구조에서 압전 및 유전특성을 향상시키는 도너와 억셉터로서 작용하는 불순물을 첨가시키거나[8,9], 시편제조시승하강 시간의 변화와 성형압의 변화[10]와 같은 제조방법의 변화를 주어 특성저하를 방지하는 대책이 요구된다.

본 연구에서는 저온소결 적층형 압전변압기를 개발하기 위하여 PbTiO<sub>3</sub>계 세라믹스에 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 소결조제로 사용하여 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량을 변화시켜 900 °C의 소결온도에서 저온 소결하여 그 압전 및 유전 특성을 관찰 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시편제조 및 실험방법

본 실험은 다음의 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



99 %이상의 순도를 가지는 원료를 조성에 따라 칭량 하였고 아세톤을 분산매로 하여 3 φ zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 하였다. 불밀 한 시료를 항온조에서 12시간 이상 건조한 뒤, 알루미늄 도가니로 850 °C에서 2시간 하소하였다. 하소된 시료는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 소결조제로 첨가하여 24시간동안 재 혼합 분쇄 하였다. 건조된 시료에 PVA(5 wt%수용액) 7 wt%를 첨가하고 100 mesh로 조립하여, 13 mmφ의 물더로 1 ton/cm<sup>2</sup>의 힘을 가해 성형하였다. 성형된 시편은 600 °C에서 3 시간동안 결합제를 태워버린 뒤, 승 하강 온도구배를 3 °C/min로 하여 900 °C의 온도에서 2시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.1 mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 스크린 프린트 방법으로 도포한 뒤, 650 °C에서 10분간 열처리하였고 120 °C의 실리콘유속에서 45 kV/cm의 직류전계를 20분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후 제 특성을 측정하였다.

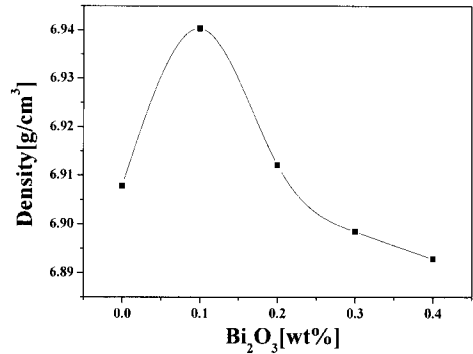


그림 1. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 밀도.

Fig. 1. Density with the amount of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition.

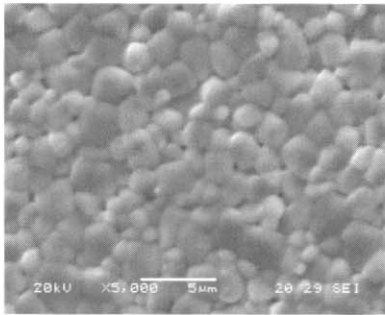
### 2.2 측정방법

유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter(ANDO AG-4304)로 1 kHz에서의 정전용량을 측정하여 유전 상수를 산출하였고, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM(Scanning Electron Microscope)과 XRD(X-ray Diffraction)를 통해 분석하였다. 입자의 크기는 선형 간섭법(Linear Intercept Technique)을 사용하여 산출하였으며, 또한 IEEE 규정에 따라 Impedance Analyzer (Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 T계방향 전기기계결합계수(k<sub>t</sub>)와 두께방향 기계적 품질계수(Q<sub>mt</sub>)를 산출하였다.

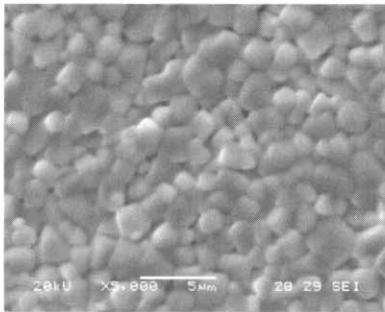
## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 변화에 따른 시편의 밀도를 나타내었다. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 wt% 일 때 밀도는 6.94 g/cm<sup>3</sup>으로 최대값을 보이고 이후에 감소하였다. 이러한 결과는 약 690 °C의 융점을 가지는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 반응에 의한 액상이 시편의 소결반응을 촉진시켰기 때문인 것으로 사료되며 0.1 wt% 이후의 감소하는 경향은 액상의 과다형성으로 인한 결과로 사료된다.

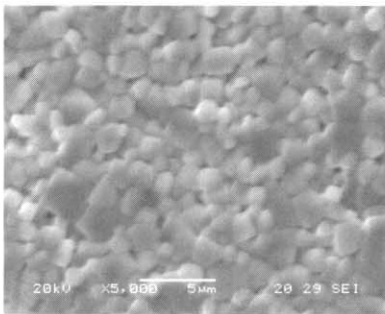
그림 2는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 변화에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 그림에서 보여진 것처럼 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>량이 증가함에 따라 입경은 0.1 wt% 까지 미소하게 증가하다가 감소하는 특성을 보이고 있다. 이러한 결과는 제작된 시편의 밀도에서 알 수 있듯이 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가에 의해 소결성의 증감에 의한 것으로 해석될 수 있다.



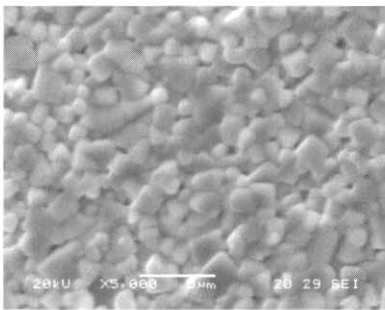
(a) 0 wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



(b) 0.1 wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



(d) 0.3 wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



(e) 0.4 wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

그림 2. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 미세구조.  
Fig. 2. Microstructure with the amount of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition.

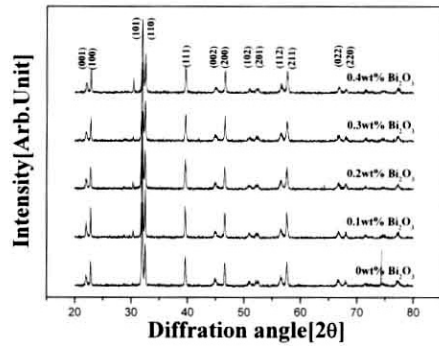


그림 3. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 X 선 회절 패턴.  
Fig. 3. XRD pattern with the amount of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition.

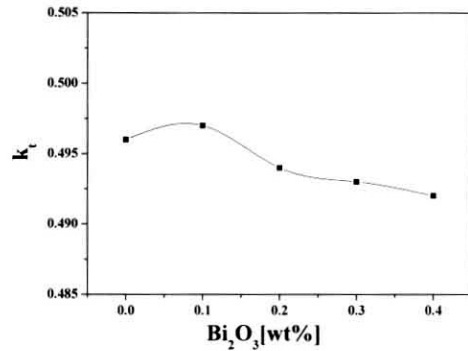


그림 4. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 전기기계결합계수  $k_t$ .  
Fig. 4. Thickness vibration mode electromechanical coupling factor  $k_t$  with the amount of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition.

그림 3은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 변화에 따른 시편의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 모든 시편은 회절각 45° 부근에서 (002) 와 (200) 피크를 볼 수 있었다. 이는 모든 시편에서 정방정계의 구조를 나타내고 있음을 알 수 있다. 정방성(c/a)은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량의 증가에 따라 1.037, 1.036, 1.036, 1.034, 1.033으로 각각 감소하는 특성을 나타내고 있다. 이러한 결과는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 격자 내에 일부가 침투하여 이방성을 감소시키기 때문이다.

그림 4는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 시편의 전기기계결합계수  $k_t$ 를 나타낸 것이다. 전기기계결합계수는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 미세하게 0.1 wt% 까지 증가하다가 감소하는 특성을 보이고 있다.

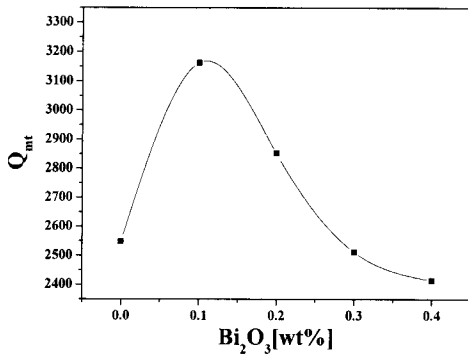


그림 5. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 기계적품질계수 Q<sub>mt</sub>.  
 Fig. 5. Thickness vibration mode mechanical quality factor Q<sub>mt</sub> with the amount of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition.

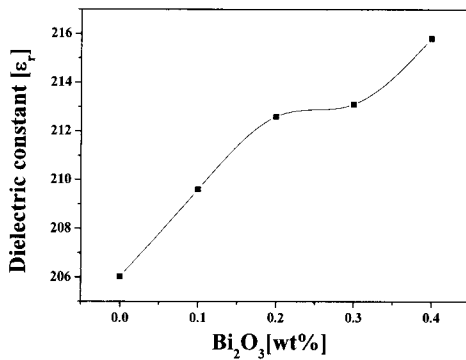


그림 6. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 유전상수.  
 Fig. 6. Dielectric constant with the amount of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition.

그림 5는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 시편의 기계적품질계수 Q<sub>mt</sub>를 나타낸 것이다. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 0.1 wt%일 때 기계적품질계수의 값은 3162로 최대값을 보이고 이후에 감소하였다. 이러한 결과는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시 밀도 측정 결과와 일치하고 있다. 밀도 측정 결과에서 언급했던 것처럼 시편의 완전반응에 의하여 기공이 감소함으로써 결정립의 치밀화가 증가하여 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.1 wt% 첨가시 최대값을 나타낸 것으로 사료되며, 이후 감소하는 이유는 과잉첨가로 인하여 일부 미반응물이 그레인 경계로 편석되어 그레인 성장을 억제시킴으로 인하여 그레인 크기가 감소된 결과로 사료된다.

그림 6은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 시편의 유전상수를 나타낸 것이다. 유전상수는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical characteristics of specimens.

Sintering Temp.[°C]	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [wt%]	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	k <sub>t</sub>	Q <sub>mt</sub>	Dielectric constant	d <sub>33</sub> [pC/N]	Grain Size[μm]
900	0	6.907	0.496	2547	206.1	69	2.35
	0.1	6.940	0.497	3162	209.6	69	2.41
	0.2	6.912	0.493	2851	212.6	70	2.08
	0.3	6.898	0.492	2512	213.1	71	2.07
	0.4	6.892	0.492	2414	215.8	71	2.03

에 따라 증가하는 것을 볼 수 있는데 이러한 결과는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가에 따라 0.96 Å의 이온반경을 갖는 Bi<sup>3+</sup>이온이 1.18 Å의 이온반경을 갖는 Pb<sup>2+</sup>에 치환되어 Pb공공을 유발시키는 도너로서 작용하기 때문으로 사료된다.

표 1에 시편의 물성을 정리하여 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 두께진동모드 적층형압전변압기에 적용하기 위한 저온소결 압전세라믹스를 개발하기 위하여 (PbCaSr)Ti(MnSb)O<sub>3</sub> 세라믹스에 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 소결조제로 사용하여 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따라 시편을 제작 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따라 밀도는 0.1 wt%일때 최고값을 보이고 이후에 감소하는 특성을 나타내었다.
2. 모든 시편에서 특성 피크인 (002), (200)피크를 나타내어 정방정상의 특성을 나타내었다.
3. 900 °C의 소결온도에서 0.1 wt%의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가된 시편에서 밀도, 전기기계결합계수, 기계적품질계수, 유전상수, 압전d상수는 각각 6.94 g/cm<sup>3</sup>, 0.497, 3162, 209, 69 pC/N로 최적의 특성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 2005년 산자부 에너지 관리공단 에너지기술학술진흥사업(과제번호:2005-03-0013-0-000)의 연구비로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] J. Hu, K. Nakamura, and S. Ueha, "Optimum

- eration conditions of an ultrasonic motor driving fluid directly", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35, No. 115, p. 3289, 1996.
- [2] J. H. Yoo, K. H. Yoon, Y. W. Lee, S. S. Suh, J. S. Kim, and C. S. Yoo, "Electrical characteristics of the contour-vibration-mode piezoelectric transformer with ring/dot electrode area ratio", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 39, No. 5A, p. 2680, 2000.
- [3] P. A. Van Berkum, J. C. Sinclair, and K. Randy, "High Voltage Ceramic Transformer", IRE Reans, Broadcast and Television Receivers, BTR-8, Pt. 1, p. 22, 1962.
- [4] C. A. Rosen, "Ceramic transformer and filters", *Proc. of Electronics Symposium*, p. 205, 1957.
- [5] S. H. Lee, J. H. Yoo, and H. S. Yoon, "Thickness vibration mode piezoelectric transformer for power converter", *Trans. EEM*, Vol. 1, No. 3, p. 1, 2000.
- [6] 민석규, 오동언, 윤광희, 류주현, 박창엽, 김종선, "Pb(La,Ce)TiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 길이와 두께비(l/t)에 따른 공진특성", *전기전자재료학회 논문지*, 14권, 9호, p. 720, 2001.
- [7] C. Y. Chen and H. L. Lin, "Piezoelectric properties of Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> ceramics with sintering aid of CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compound", *Ceramics International* 30, p. 2075, 2004.
- [8] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, "Piezoelectric ceramics", Academic Press London, p. 148, 1971.
- [9] Y. Xu, "Ferroelectric materials and their application", Elsevier Science Publishers, p. 140, 1991.
- [10] 민석규, 오동언, 류주현, 박창엽, 김종선, "레조네이터용 Pb(La)(MnSb)TiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 성형 압력에 따른 미세구조 및 공진특성", *대한전기학회 춘계학술대회논문집*, p. 18, 2001.