

압전성 재료용 PZT 원료 제조 기술 개발(II)

A Study on the Development of Preparation
Technology of PZT Powders as Piezoelectric
Materials(II)

연구기관
한국화학연구소

과학기술처

제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 "압전성 재료용 PZT 원료 제조 기술 개발 (II)" 사업의
최종 보고서로 제출합니다.

1992 년 6 월 일

주 관 기 관 명	:	한국화학연구소
총괄연구책임자	:	박 도 순
선 임 연 구 원	:	주 명 회
선 임 연 구 원	:	석 상 일
선 임 연 구 원	:	김 창 해
연 구 원	:	정 하 균
연 구 원	:	김 동 욱

요 약 문

I. 제 목

압전성 재료용 PZT 원료 제조 기술 개발 (II)

II. 연구개발의 목적 및 중요성

압전재료중 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 는 온도의존 특성이 적어서 동작온도 범위가 광범위하고, Curie 온도가 높고 압전성이 커서 종래의 Barium titanate 계로서는 불가능하다고 생각되었던 세라믹 필터나 압전착화기로의 이용도 가능하게 되어 PZT 라는 상품명으로 각종 응용분야에 실용화가 이루어졌다. $Pb(Zr, Ti)O_3$ 재료를 사용한 소자는 진동자, resonator, 센서, 필터등으로 TV, 라디오 등 각종 전자기기, 통신기, 가스렌지 등의 부품으로 광범위한 분야에서 다양하게 이용되고 있다.

현재 우리나라는 전자산업이 급격히 발달되어 수출증대에 일익을 담당하였으나 핵심 부품이 되는 각종 소자들과 소자를 구성하고 있는 특수기능 재료들은 전부 수입하고 있는 실정이다. 각종 기능 재료들은 현재 일본, 미국 등 선진국이 거의 독점 생산하고 있으며, 그 기술도 전혀 공개하지 않고 있다.

$Pb(Zr, Ti)O_3$ 재료도 일본, 미국등 소수의 선진국에 의하여 생산될 뿐 국내 PZT 소자 이용 산업에서는 대부분을 수입하고 있어 기술의존도가 심각하다.

PZT 재료의 국내 개발의 중요성은 인식되어 수년전부터 일부 연구소 및 회사에서 개발중에 있으나 원료 생산 분말 현황은 거의 전무한 실정이다.

따라서 본 연구의 목적은 이러한 국내 실정을 감안하여 각종 용도에 적합한 PZT 압전분말의 합성 방법을 확립하려는 것이다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구는 이용범위가 다양한 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 계 압전재료를 합성하는 연구로서, 변성 PZT 및 삼성분계 PZT 압전 분말의 합성에 관한 것이다. 분말의 제조 방법으로는 본 연구가 효과적으로 공업화에 이어지도록 하기 위하여 국내에서 생산하는 원료를 사용하는 것에 주안점을 두고, 제조방법을 3가지 방법으로 하여 각종 첨가제를 원주형 또는 원판형의 소결체를 제작하여 이들이 물성변화에 미치는 영향등을 실험 조사하였다.

본 연구에서 이용한 합성방법으로는 가장 일반 공업적인 제조방법인 건식법 (Dry Process), 이를 변형시킨 Double Calcining Process 와 부분적으로 습식침전 반응을 가미한 Wet-Dry Process 이다.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 관한 건의

1. 연구 결과

Sr 로 변성시킨 $Pb(Zr, Ti)O_3$, 삼성분계 PZT system 으로는 $xPb(Mg_{\frac{1}{3}} Nb_{\frac{2}{3}})_x Zr_y Ti_{1-x-y} O_3$, $Pb(Co_{\frac{1}{3}} Nb_{\frac{2}{3}})_x Zr_y Ti_{1-x-y} O_y$, $Pb(Mn_{\frac{1}{3}} Nb_{\frac{2}{3}})_x Zr_y Ti_{1-x-y} O_y$ 및 $Pb(Ca_{\frac{1}{4}} Mn_{\frac{1}{4}} Nb_{\frac{1}{2}})_x Zr_y Ti_{1-x-y} O_y$ 를 선정하고 이들 각각의 system 에 대하여 Zr/Ti 의 변화, 첨가제의 종류 및 첨가량 변화, 하소 및 소결온도의 변화등의 제 실험을 수행하였다. 또한 분말의 합성방법이 소결체의 특성에 미치는 영향도 조사하였다.

o Sr 변성 PZT ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$) Ceramics 의 경우

- (1) Pb 대신 Sr를 일부 치환시킴으로써 고유전율, 고 전기기계결합계수 압전 소결체를 압전 소결체를 얻을 수 있었다.
- (2) Sr 변성 PZT ceramics 의 경우 k_{33} 가 70% 이상, k_r 이 60% 이상, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 가 2000 이상의 물성을 갖는 소결체가 얻어졌다.
- (3) MnO_2 , Sb_2O_3 등 첨가제들을 조합하여 첨가량을 변화시키면 압전 특성을 변화시키기가 용이하다.

o $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_3$ Ceramics 경우

- (1) $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ 의 양이 6 mol% 일 때 k_{33} 가 70% 이상 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 가 1000 이상의 물성을 가진 소결체를 얻을 수 있었다.
- (2) $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ 의 양이 증가할수록 Q_m 값이 상승되어 cylinder 형으로써 $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ 가 10 mol% 일 때 Q_m 값이 800 이상이 되는 소결체를 얻을 수 있었으며 이때 k_{33} 는 69% 이었다.
- (3) $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ 의 양이 6 mol% 이상이면 g_{33} 값이 $30 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$ 이상이 될 수 있다.
- (4) Mn source 로 Mn 의 oxidation state 가 소결체의 물성을 크게 변화시키지는 못하였지만, Q_m 값 상승에는 Mn^{2+} 화합물을 사용하는 것이 효과적이었다.

o $\text{Pb}(\text{Co}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_3$ Ceramics 의 경우

- (1) $x=0.05\sim 0.10$, $1-x-y/y=0.91$ 로 하면 $k_{33}=69\%$ $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0=1000$, $g_{33}=30 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$ 정도이었으나 Q_m 값은 아주 낮았다.
- (2) soft dopant 로써 Sb_2O_5 , Nb_2O_5 가 효과적이었으며 Nb_2O_5 를 2 wt% 이상 첨가 하면 k 값의 큰 변동없이 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 2000 이상되는 소결체를 얻을 수 있었다.

o $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_3$ Ceramics 의 경우

- (1) $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_{0.125}\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.435}\text{O}_3$ 소결체의 경우 Si_3N_4 를 첨가하면 유전율은 크게 변화하지 않으면서 k_{33} 또는 g_{33} 값은 상승시킬 수 있었으며, Si_3N_4 를 0.01 wt% 첨가시킬 때 k_{33} 값은 72%, g_{33} 값은 $36 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$ 이었다.
- (2) $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_{0.125}\text{Zr}_{0.435}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_3$ 소결체의 경우 SiC 를 첨가하면 유전율, 전기기계결합계수 및 압전정수를 상승시킬 수 있다.

o $\text{Pb}(\text{Ca}_{\frac{1}{4}}\text{Mn}_{\frac{1}{4}}\text{Nb}_{\frac{1}{2}})_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_3$ Ceramics 의 경우

- (1) $\text{Pb}(\text{Ca}_{\frac{1}{4}}\text{Mn}_{\frac{1}{4}}\text{Nb}_{\frac{1}{2}})_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_3$ 의 조성은 소결체의 Q_m 값이 대체로 1000 이상으로 high Q_m 소결체를 제조하는데 적합하였다.
- (2) 소결온도 및 시간이 소결체의 물성에 큰 영향을 주었으며 1200°C 에서 2시간 소결하면 $\text{Pb}(\text{Ca}_{\frac{1}{4}}\text{Mn}_{\frac{1}{4}}\text{Nb}_{\frac{1}{2}})_{0.1}\text{Zr}_{0.432}\text{Ti}_{0.462}\text{O}_3$ 조성의 경우 Q_m 값이 2000 이상으로 되었으나, kr 값은 36% 에 불과하였다.
- (3) 그러나 $\text{Pb}(\text{Ca}_{\frac{1}{4}}\text{Mn}_{\frac{1}{4}}\text{Nb}_{\frac{1}{2}})_{0.02}\text{Zr}_{0.518}\text{Ti}_{0.462}\text{O}_3$ 로 하면 Q_m 값은 1000 이상이나 kr 값은 54% 로 되었다.

o 분말 합성 방법의 영향

- (1) Ti 와 Zr 의 처음 원료를 산화물이 아닌 수용성을 사용하여 침전화시켜 혼합산화물을 만들어 PZT를 합성하는 Process 3 을 이용하면 Process 1 에 의한 것보다 PZT 압전 소결체의 물성이 크게 향상되어 유전율 3000 이상, kr 63%, k_{31} 35%, d_{33} 570 의 소결체를 얻을 수 있었다.

이와 같이 주원료를 가능한 한 국내에서 생산되고 있는 화합물을 사용하여 수백회에 걸쳐 PZT 압전 소결체를 제조한 바, PZT계 압전소결체의 밀도, 전기적 특성 등 제 물성은 PZT를 구성하고 있는 기본적 조성이나 첨가제 등에 의하여 영향을 받고 있음을 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라 소결체의 제조 공정 중 하소 및 소결 조건도 소결체의 물성을 좌우할 수 있는 주요 인자가 될 수 있음을 확인하였다. 특히 분말 제조 방법과 밀접한 관련이 있다고 보여지는 PZT 압전 분말의 특성이 소결체의 제물성에 크게 영향을 미치고 있음을 확인 할 수 있었으며, 본 압전성 재료용 PZT 분말의 제조 합성 연구를 통하여 제조한 분말의 물성이 시판 PZT 압전 분말의 물성과 큰 차이가 없었음을 알 수 있었다.

그러나 이는 단지 실험실적으로 수행한 것에 불과하며 산업화로 이어지게 하려면 기업이 참여하여 용도에 따른 소자 제조 및 공업화 시험의 수행이 수반되어야 할 것으로 사료된다.

SUMMARY

1. Title

A Study on the Development of Preparation Technology of PZT Powders as Piezoelectric Materials

II. Purpose and Importance

$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ has achieved wide usage because of superior properties such as low temperature coefficients, wide range of operating temperature, high curie temperature and high piezoelectric characteristics. Therefore $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ piezoelectrical materials have been used in electronic devices such as ignitor, ceramic filter, resonator, buzzer, sensor and others.

Recently, according as development of electronic industry has been progressed with great speed, the demand of piezoelectric materials in Korea increases rapidly. However, as most of the piezoelectrical materials have been imported there appears a need for manufacturing piezoelectrical materials especially PZT.

The object of this study is to establish the optimum condition for synthesizing PZT powders and sintered bodies to be useful for various kinds of electronic equipments.

III. Scope and Contents of the project

These experiments consist of synthesis of PZT powders by application of four methods of powder preparation to four PZT systems with varying components, additives and characterizing their calcined powders and sintered bodies.

The methods of powder preparation are as follows.

- o Wet Ball Milling - Dry Process (Process 1)
- o Double Calcining Dry Process (Process 2)
- o Wet-Dry Process (Process 3)

The PZT systems are one modified PZT system and four ternary PZT systems as follows.

- o $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$
- o $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_x\text{Zr}_y\text{T}_{1-x-y}\text{O}_3$
- o $\text{Pb}(\text{Co}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_x\text{Zr}_y\text{T}_{1-x-y}\text{O}_3$
- o $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_x\text{Zr}_y\text{T}_{1-x-y}\text{O}_3$
- o $\text{Pb}(\text{Ca}_{\frac{1}{4}}\text{Mn}_{\frac{1}{4}}\text{Nb}_{\frac{1}{2}})_x\text{Zr}_y\text{T}_{1-x-y}\text{O}_3$

In this study the effects of preparation method on characteristics of calcined powders and their sintered bodies for each PZT system were investigated by varying amount and kinds of additives such as MnO_2 , Nb_2O_5 , Sb_2O_3 , Si_3N_4 , SiC , etc.

IV. Results and Proposals for Applications

In this research five PZT systems are selected and three methods of powder preparation are applied to each system as mentioned above. Their results are summarized briefly as follows.

o Modified PZT Ceramics

(1) The sintered bodies obtained by partially substituting Sr for Pb showed high relative dielectric constants ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_o$) and electro mechanical coupling factors (k_{33} & k_r).

(2) The sintered bodies of disk type with composition of 53/47 for the ratio of Zr/Ti showed high electro mechanical coupling factors, and their values of k_r and k_{33} were above 60% and 70% respectively. The relative dielectric constants ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) were above 1000.

(3) Piezoelectric characteristics were controlled by varying amounts and kinds of additives.

o $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_x\text{Zr}_y\text{T}_{1-x-y}\text{O}_3$ Ceramics

(1) When $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ content was 6 mole %, k_{33} and $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ of sintered bodies were above 70% and 1000.

(2) Q_m values increased with raising the amount of $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$. The sintered bodies having high Q_m values above 800 were obtained when $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ content was 10 mole % as cylindrical type. And then, k_{33} value was 69%.

(3) When $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ contents were above 6 mol%, the g_{33} values of sintered bodies were above $30 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$

(4) Mn^{2+} compound as Mn source had a good effect on the increasing Q_m value.

o $\text{Pb}(\text{Co}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_x\text{Zr}_y\text{T}_{1-x-y}\text{O}_3$ Ceramics

(1) When the compositions of $\text{Pb}(\text{Co}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_x\text{Zr}_y\text{T}_{1-x-y}\text{O}_3$ are $x=0.05\sim 0.10$ and $\text{Ti}/\text{Zr}=0.91$, Q_m values were very low. But other physical properties of sinterd bodies showed as follows ; 69% of k_{33} , 1000 of $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ and $30 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$ of g_{33} .

(2) Additives such as Sb_2O_5 , Nb_2O_5 had a good effect on the increasing relative dielectric constants. The sintered bodies above 2000 of $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ were obtained in the case of addition 2wt% of Nb_2O_5 .

o $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}} \text{Nb}_{\frac{2}{3}})_x \text{Zr}_y \text{T}_{1-x-y} \text{O}_3$ Ceramics

(1) In the system of $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}} \text{Nb}_{\frac{2}{3}})_{0.125} \text{Zr}_{0.435} \text{T}_{0.44}$, the physical properties such as k_{33} and g_{33} were increased with addition of Si_3N_4 without diminishing of $\epsilon_{33}^T / \epsilon_o$.

(2) In the system of $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}} \text{Nb}_{\frac{2}{3}})_{0.125} \text{Zr}_{0.44} \text{T}_{0.44}$, the addition of SiC had a good effect on raising the value of $\epsilon_{33}^T / \epsilon_o$, k_{33} and g_{33} .

o $\text{Pb}(\text{Ca}_{\frac{1}{4}} \text{Mn}_{\frac{1}{4}} \text{Nb}_{\frac{1}{2}})_x \text{Zr}_y \text{T}_{1-x-y} \text{O}_3$ Ceramics

(1) The composition of $\text{Pb}(\text{Ca}_{\frac{1}{4}} \text{Mn}_{\frac{1}{4}} \text{Nb}_{\frac{1}{2}})_x \text{Zr}_y \text{T}_{1-x-y} \text{O}_3$ were suitable for raising Qm value.

(2) In the sintered body with composition of $\text{Pb}(\text{Ca}_{\frac{1}{4}} \text{Mn}_{\frac{1}{4}} \text{Nb}_{\frac{1}{2}})_{0.1} \text{Zr}_{0.432} \text{T}_{0.462} \text{O}_3$, Qm value was above 2000, but kr value was only 36%.

(3) But when the amount of $\text{Pb}(\text{Ca}_{\frac{1}{4}} \text{Mn}_{\frac{1}{4}} \text{Nb}_{\frac{1}{2}}) \text{O}_3$ was decreased to 0.02 mole%, the value of kr was increased to 54%.

o The effects of the methods of powder preparation.

The sintered bodies by Process 3 had superior properties of kr, k_{31} , d_{33} and $\epsilon_{33}^T / \epsilon_o$ than another process. The characteristic of Process 3 is to use water soluble salts as source of Ti^{4+} and Zr^{4+} . The sintered bodies showed properties as follows; above 3000 of $\epsilon_{33}^T / \epsilon_o$, 63% of kr, 35% of k_{31} and $570 \times 10^{-12} \text{m/V}$ of d_{33} .

In this study, it succeeded to establish the preparation technology of the PZT powder and sintered bodies, particularly for producing piezoelectric materials available in the electronic industry. But this research was accomplished in Lab. scale only. Therefore, It is necessary to do pilot tests to produce PZT powders domestically.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction

Section 1. Necessity of study	1
Section 2. Object and scope of the study	2

Chapter 2. Applications of Piezoelectric ceramics

Section 1. Out lines	3
Section 2. Application examples of piezoelectric ceramics	8
1. Gas Ingitors	8
2. Sounders	12
3. Transformers	15

Chapter 3. Experiments

Section 1. Outlines	17
Section 2. Synthesis of PZT Powders	18
1. Wet Ball Milling - Dry Process (Process 1)	18
2. Double Calcining Dry Process (Process 2)	20
3. Wet-Dry Process (Process 3)	
Section 3. Sintering of synthesized powders and preparation of test pieces	24
Section 4. Evaluations	25
1. Characterization of sintered bodies	25
2. Evaluations of electrical properties	26

Chapter 4. Results and Discussion

Section 1. Outlines	-----	29
1. Addition of metal oxides	-----	29
2. Addition of alkali earth metal compounds	-----	30
3. Ternary PZT systems	-----	30
Section 2. $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{3}} \text{Nb}_{\frac{2}{3}})_x \text{Zr}_y \text{Ti}_{1-x-y} \text{O}_3$ Systems	-----	31
Section 3. $\text{Pb}(\text{Co}_{\frac{1}{3}} \text{Nb}_{\frac{2}{3}})_x \text{Zr}_y \text{Ti}_{1-x-y} \text{O}_3$ Systems	-----	34
1. Variations of compositions	-----	34
2. Effects of additives	-----	35
Section 4. $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}} \text{Nb}_{\frac{2}{3}})_x \text{Zr}_y \text{Ti}_{1-x-y} \text{O}_3$ systems	-----	39
1. Effects of additives in $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}} \text{Nb}_{\frac{2}{3}})_{0.125} \text{Zr}_{0.435} \text{Ti}_{0.44}$ systems	-----	39
2. Effects of additives in $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}} \text{Nb}_{\frac{2}{3}})_{0.125} \text{Zr}_{0.44} \text{Ti}_{0.435}$ systems	-----	42
Section 5. High Qm Materials	-----	46
1. Variations of compositions and additives	-----	46
2. Variations of sintering temperature	-----	48
Section 6. Strontium modified PZT systems	-----	50
Section 7. The others	-----	55
Section 8. Comparisons of physical properties with foreign products	-----	58
Chapter 5. Conclusions	-----	64
References	-----	67

목 차

제1장 서 론	
제1절 연구의 필요성	1
제2절 연구의 목적과 범위	2
제2장 압전 Ceramics 의 응용	3
제1절 개 요	3
제2절 압전 Ceramics 의 응용에	8
1. 가스점화기	8
2. 압전 발음 부품	12
3. 압전 transformer	15
제3장 실험방법	17
제1절 개 요	17
제2절 분말의 합성 방법	18
1. Wet Ball Milling - Dry Process (Process 1)	18
2. Double Calcining Dry Process (Process 2)	20
3. Wet-Dry Process (Process 3)	
제3절 합성분말의 소결 및 압전체 시편 제작	24
제4절 압전소결체의 특성 평가 시험	25
1. 압전소결체의 특성 평가	25
2. 전기적 특성 평가	26
제4장 실험결과 및 고찰	29

제1절 개 요	29
1. 단순산화물의 첨가	29
2. Alkali 토류 금속의 첨가	30
3. 삼성분계 PZT Systems	30
제2절 $Pb(Mn_{\frac{1}{3}} Nb_{\frac{2}{3}})_x Zr_y Ti_{1-x-y} O_3$ Systems	31
제3절 $Pb(Co_{\frac{1}{3}} Nb_{\frac{2}{3}})_x Zr_y Ti_{1-x-y} O_3$ Systems	34
1. 조성의 변화	34
2. 첨가제의 영향	35
제4절 $Pb(Mg_{\frac{1}{3}} Nb_{\frac{2}{3}})_x Zr_y Ti_{1-x-y} O_3$ Systems	39
1. $Pb(Mg_{\frac{1}{3}} Nb_{\frac{2}{3}})_{0.125} Zr_{0.435} Ti_{0.44}$ systems 에서 첨가제의 영향	39
2. $Pb(Mg_{\frac{1}{3}} Nb_{\frac{2}{3}})_{0.125} Zr_{0.44} Ti_{0.435}$ systems 에서 첨가제의 영향	42
제5절 High Qm Materials	46
1. 조성 및 첨가제의 변화	46
2. 소결온도의 변화	48
제6절 Strontium modified PZT Systems	50
제7절 기 타	55
제8절 상용 PZT 압전체와의 물성 비교	58
1. 시판 착화기용 압전 ceramics의 제조회사별 물성비교	58
2. 발음부품용 압전 ceramics의 제조회사별 물성	59
3. Sonar용 진동자의 물성	60
4. Filter용 재료의 물성	61
5. 초음파 세정기로의 응용	62
6. KRICT 제조 PZT 압전 소결체의 물성	63
제5장 결 론	64
참고문헌	67

제 1 장 서 론

제1절 연구의 필요성

전기 energy와 기계 energy간의 변환소자로서의 기능, 즉 소위 압전 효과를 가지고 있는 압전 ceramics 의 역사를 보면 1947년 S.Roberts¹⁾가 BaTiO₃ (티탄산바륨)에서 압전성을 발견한 것이 효시가 된다. 그러나 현재 압전 ceramics로서 가장 광범위하게 이용되고 있는 것은 Pb(Zr, Ti)O₃ (티탄산 지르콘산 연)계의 ceramics이다. Pb(Zr, Ti)O₃는 BaTiO₃의 약 2배의 전기기계 결합계수를 가지고 있으며, 1954년 미국의 B.Jaffe^{2,3)} 등에 의하여 개발되어, PZT라는 상품명으로 출현되고, 그후 미국과 일본을 중심으로 압전 ceramics의 실용화가 비약적으로 발전하게 되었다. 또한 PZT를 base로 한 3성분계 압전 ceramics⁴⁾가 개발되어 현재의 재료의 주류로 되어 있다.

PZT 압전재료는 동력적 응용으로서의 초음파 세정기, 초음파 가습기, 압전 actuator, gas 점화장치, 각종 의료용 초음파 발전자, microphone, speaker, buzzer, 초음파 가공기, 압전 트랜스, relay 등이 있으며, 또 통신적 응용으로서의 LF, MF, HF 및 VHF 용 각종 filter 와 표면파 device, 광변조 소자, pick-up cartridge 등 광범위한 분야에서 이용되고 있다.

가까운 일본의 경우를 보면 전체 압전재료의 시장이 약 2000억원에 달하고 있으며, 그중에서도 PZT계를 중심한 것은 약 1000억원 이상에 이르는 큰 시장을 형성하고 있으며, 그 위에 초음파 motor나 압전 actuator 응용 등 혁신적 상품이 실용화되면 금후 비약적 발전이 기대되고 있다.

현재 우리나라는 전자산업이 급속히 발전하여 국내 산업에 크게 기여하여 왔으나, 제품을 조립하는데 필요한 핵심부품이 되는 소자는 거의 전량을 수입에 의존하고 있어서 제품의 해외 의존도를 감소시키지 못하고 있으며, 제품의 수출 경쟁력을 약화시키고 있는 실정이다.

PZT계 압전재료용 부품의 연간 총 수요량은 1989년 현재 1억 6,360만불⁹⁾에 상당하였으며, 이중 국내 생산은 극히 일부에 달하고 거의 대부분이 수입에 의존하고 있다.

국내에서도 PZT계 압전재료 및 소자의 국산화가 시급하다는 것을 파악하여 수년전부터 이에 대한 연구가 시작되어 일부 회사에서 압전착화기, 부저등의 생산을 시작하였으며, filter, 진동자등 분야에서도 연구가 진행중에 있지만, 매우 취약한 실정으로 이들 소자 및 재료의 국산화를 가속화시키려면 좀 더 많은 연구가 필요하다.

특히 fine ceramics 분말의 제조기술 및 응용기술은 미국과 일본에서 크게 발전하여 세계시장을 거의 독점하고 있으며 또한 기술이전을 기피하고 있다. 더우기 최근에는 선진공업국으로부터 수입 자유화, 지적 소유권 및 물질특허 인정등의 강한 압력을 받고 있어 그 결과로 무역수지 적자가 계속 증가되고 있는 실정으로 지금까지의 조립, 모방위주의 산업을 뛰어넘어 기술집약적이면서 고부가가치의 신소재 공업을 육성 발전시켜야 하며, 이러한 소재 개발의 일환으로 fine ceramics 에서도 큰 비중을 차지하는 PZT계 압전재료 분말의 제조기술의 확립은 국가적 차원에서 적극적으로 육성하여야 한다고 사료된다.

제2절 연구의 목적과 범위

본 연구는 현재 국내 전자산업 발전에 수반하여 수입 사용되고 있거나, 또는 앞으로 국내산업에서 필요로 하는 PZT계를 중심으로 하는 압전재료 원료분말의 제조기술을 확립하는 것을 목적으로 하고 있으며 압전재료의 국내생산을 촉진하고, 나아가서 각종 응용에 이용되는 압전 소자의 국내 개발을 활성화하는데 기여하려는 것이다.

본 연구는 가능한 한 주원료를 국내에서 생산되고 있는 화합물을 사용하여 압전재료의 제 물성을 향상 시키기 위한 분말합성 방법의 확립 및 각종 용도에 부응할 수 있는 압전 분말 제조방법을 실험실적으로 확립하는 것을 포함한다.

제2장 압전 Ceramics의 응용

제1절 개 요

압전성(piezoelectricity)을 1880년 curie 형제가 처음 발견한 물리적 현상으로 대칭중심을 갖고 있지 않는 결정에 압축력 장력, 응력을 가하면 응력이 비례하여 유전분극이 발생하여 양단면에 전하가 나타나거나(압전정효과) 결정에 전계를 가하게 되면 분극이 일어나 전계에 비례한 strain 또는 기계적 응력이 발생하는(압전역효과) 현상을 말한다.

총 32개의 결정족중 대칭중심이 없는 21개 결정족중에서 압전효과가 나타나는데, 압전성 결정은 이중 10개 결정족에 속하는 것으로 자발분극, 즉 dipole moment를 갖는 극성결정으로 열에 의하여 전하가 발생하기 때문에 초전성 결정이라고도 한다. 이 극성 결정은 외부 전계에 의하여 자발분극의 방향이 변하기 때문에 강유전성 결정이라고도 하며 강유전성 결정은 반드시 압전성 결정이라 할 수 있다.

Ceramics에서는 분말을 소결하여 얻은 다결정체(polycrystal)로 미세결정이 무질서하게 모여있는 집합체로, 소결한 그대로의 강유전성 ceramics는 압전효과를 나타내지 못한다. 따라서 강유전성 ceramics를 직류 고전압을 가하여 분극처리를 행하여야만 소결체의 각 결정입들의 자발분극 방향이 움직여 일정한 전계 방향으로 배합되어 단결정과 유사한 극성을 갖는 압전효과를 나타낼 수 있다.

수정과 같은 단결정이 대표적인 압전재료로 알려져 진동자나 filter 등 각종 압전 소자로 많이 이용되고 있으나, 보통 단결정은 양산하기가 어렵고, 임의의 형상으로 가공하기가 매우 곤란하여 다양하게 이용되기가 곤란하다.

그러므로 압전 효과의 응용 범위를 확대시키기 위하여는 새로운 재료의 출현이 요구되었으며, 이에 부응하기 위하여 압전 ceramics가 출현하게 되었다.

처음 유전율이 높은 perovskite형 결정 구조를 갖는 BaTiO₃가 강유전성 압전

재료로 발견된 이후 산화물 강유전성 재료 탐색이 활발하게 진행되어 압전 ceramics로 가장 광범위하게 이용되고 있는 $Pb(Ti,Zr)O_3$ ceramics가 출현하게 되어 현재에 이르러 있다.

PZT계 압전 ceramics는 $PbTiO_3$ 와 $PbZrO_3$ 의 고용체로 조성변화에 따라 결정구조가 변화하게 되는데 morphotropic 상전이 경계 근처의 조성에서 압전성이 매우 크고, 온도에 대한 변화가 크지 않아서 안정하게 이용할 수 있어 각종 전자기기에 널리 응용되고 있다.

PZT 압전재료의 용도는 이미 언급한 바와 같이, 매우 다양한 반면, 용도별 요구하는 물성도 각각 달라 최근에는 각 용도별로 적합한 물성을 갖는 재료를 개발하기 위하여 $Pb(Ti,Zr)O_3$ 외에 다른 ABO_3 를 첨가한 삼성분계 PZT가 많이 이용되고 있으며, 또한 여기에 다른 금속 산화물을 donor 또는 acceptor로 작용하게끔 첨가하여 전기적 특성을 제어하고 있기도 하다.

PZT 압전 ceramics의 기본적인 기능은 fig. 2-1 과 같다. 즉 첫째로 압력(기계적에너지)이 전기에너지로 바뀌거나, 둘째 전기에너지가 진동이나 변위 등으로 변환되거나, 셋째 전기 → 진동 → 전기의 세종류로 현재 응용되고 있는 소자는 전부 이를 이용한 것이다.

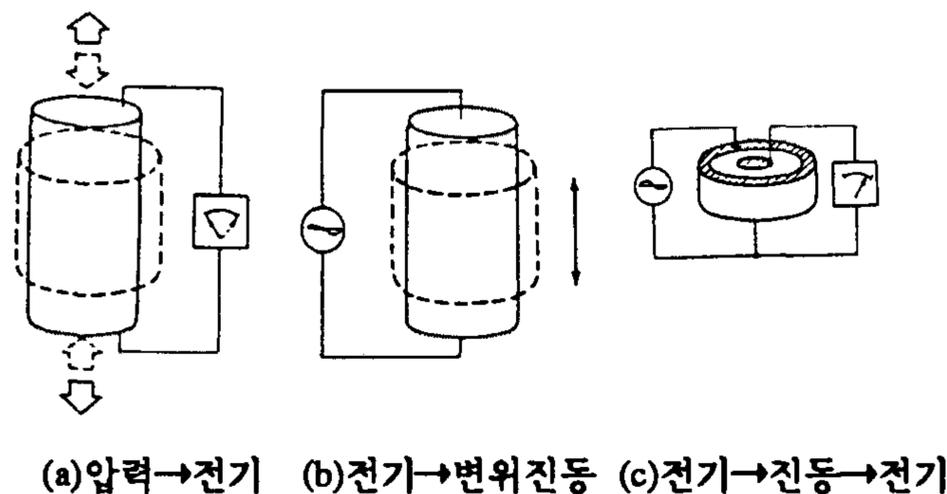


Fig. 2-1. The typical functions of piezoelectric ceramics.

따라서 전기계와 기계계를 결합시킨 전기기계결합계수 k 가 압전성을 나타내는 가장 중요한 특성이 되며, 전압을 가했을 때 변위의 정도를 나타내는 d 값, 압력을 가했을 때 전압이 발생하는 정도를 나타내는 g 정수 등으로 재료의 특성을 판단할 수 있다. 이외에도 손실의 정도를 나타내는 Q_m 값도 압전 ceramics의 특성을 규정지을 수 있는 중요한 항목이다.

이러한 제 특성들은 재료가 용도에 적합한지를 판단할 수 있는 중요한 인자로서 용도별 요구특성을 간단하게 요약하면 다음 표 2-1 과 같다.

표 2-1. 압전 ceramics의 용도별 요구특성

용 도	요 구 특 성
압전착화소자 (가스기기)	1) g 값이 클 것 2) $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 값이 높을 것 3) k 값이 클 것 4) 기계적 강도 클 것
발전자 (가습기, 초음파세척기)	1) k 값이 클 것 2) $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 2000이상일 것 3) 온도 경시 변화 적을 것
초음파 sensor	1) k 값이 클 것 2) $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 1500 이상일 것 3) 온도 경시변화 적을 것
압전부저 및 진동자	1) g 값 클 것 2) $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 높을 것 3) 기계적 강도 클 것
수중음파 sensor	1) k 값 클 것 2) d, g 값 클 것 3) $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 100 부근일 것

실제로 NTK(일본특수요업)에서 제작하는 압전 ceramics 소자의 제 특성 및 용도를 보면 다음 표 2-2^o 와 같다.

표 2-2. NTK(日本特殊陶業) 압전 ceramics 의 특성

			MT-107	MT-11	MT-11H	MT-12D	MT-16D	MT-18
물 성		단 위						
전기기계 결합계수	k_p	%	63	60	63	31	45	55
	k_t		-	-	-	-	-	-
	k_{33}		71	-	-	42	-	68
유 전 율	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$		1800	2000	3200	690	1000	1400
압전정수	d_{31}	$10^{-12}m/V$	180	180	250	34	76	104
	d_{33}		455	-	-	104	-	300
	g_{31}	$10^{-3}Vm/V$	11.5	10.7	8.9	5.6	8.3	8.4
	g_{33}		25.0	-	-	17.1	-	24.0
	Y_{11}^E	$10^{10}N/m^2$	6.3	6.3	6.01	12.1	9.5	8.1
	Y_{33}		4.7	-	-	-	-	6.3
주파수 정수	N_1	KHzCm	137	-	-	-	-	164
	N_3		132	-	-	185	-	151
	N_r		196	200	194	260	2.44	224
밀 도	ρ	g/cm^3	7.7	7.5	7.5	7.6	7.5	7.6
기계적 Q			100	75	67	1700	450	1000
큐리점	T_c	$^{\circ}C$	354	270	220	350	340	300
용 도			ignitor	pickup element		filter		진동자

또 다음은 Channel Industries 사에서 제작하는 압전 ceramics의 제특성^o이 응용에로써 분류된 것이다.

표 2-3. Channel Industries사제 압전 ceramics 의 제특성 및 응용예

			Channel 5400 Navy I	Channel 5400 Navy I	Channel 5400 Navy I	Channel 5400 Navy I
물 성	기 호	단 위				
전기기계 결합계수	k_p	%	56	60	65	51
	k_{33}		68	71	75	63
유 전 율	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$		1300	1750	3300	1000
압전정수	d_{31}	$10^{-12}m/V$	-125	-175	-265	-96
	d_{33}		280	380	585	215
	g_{31}	$10^{-3}Vm/V$	-10.7	-11.2	-9.1	-10.8
	g_{33}		24.5	24.5	20.0	24.4
영 율	Y_{11}^E	$10^{10}N/m^2$	8.2	6.4	6.1	8.6
	Y_{33}		6.7	5.4	4.8	7.5
주파수 정수	N_1	KHzCm	65	57	56	66
	N_3		78	73	78	79
	N_r		88	79	76	90
밀 도	ρ	g/cm^3	7.55	7.60	7.40	7.55
기계적 Q			500	75	65	1100
큐리점	T_c	$^{\circ}C$	>300	>350	7190	>300
용 도			sonar, 초음파 cleaner, 음향기 등	sonar, cleaner 초음파 용접 수중음향기 고전압발생등	수중청음기 진동 pick up 가속계 수신기 등	sonar, transducer 비파괴검출기

제2절 압전 Ceramics 의 응용 예

압전 ceramics 는 앞에서 기술한 기본전 기능을 이용하여 그 응용분야는 크게 들로 나눌 수 있다. 즉 동력 장치에의 응용과 정보 처리에서의 응용을 들 수 있다.

동력 장치 분야에서의 응용은 가스 점화기, 초음파 발진자, 초음파 세정기, microphone, speaker, 압전 relay, 가습기, 초음파 가공기 등의 주로 진동자와 전기음향 변환기로서의 응용이다.

정보 처리에서의 응용면을 살펴 보면 filter, 초음파 지연기, 표면파 device, pick up cartridge, 압전 sounder 등이다. 이 중 가스점화기, 압전 발음 부품, 압전 transformer 에 대하여 기술하고자 한다.

1. 가스 점화기

압전 ceramics 의 응용 분야중 가장 기본적인 응용예로서 가스 점화기를 들 수 있다. 압전 ceramics 에 기계적인 힘을 가하면 이때 고전압이 발생하여 방전되게 되며 가스가 점화하게 된다. 가스 라이터, 가스렌지, 순간 온수기등에 이용되고 있다. 가스 점화기의 원리는 fig. 2-2 에서와 같다.

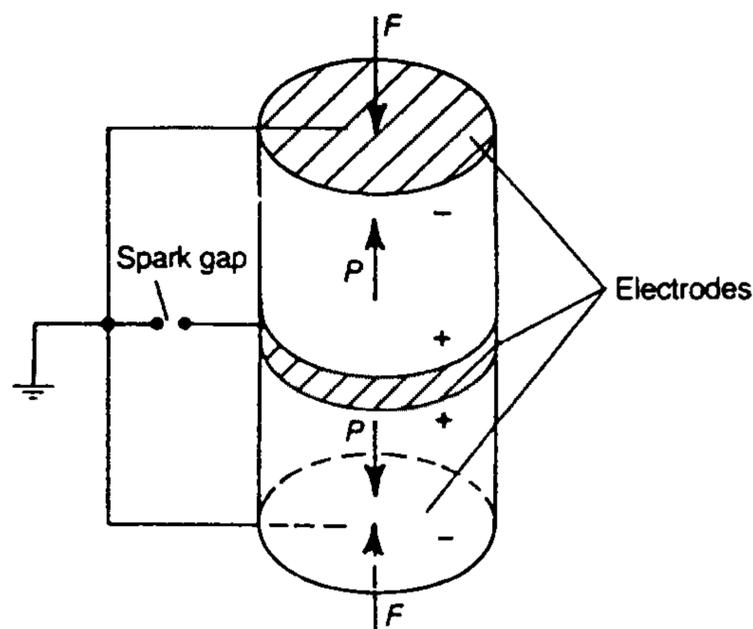


Fig. 2-2. A piezoelectric spark generator.

보통 poling 된 압전 ceramic cylinder 두 개를 poling 방향이 서로 반대가 되도록 놓는데, 한개를 사용하는 것보다 두 배의 charge 를 갖게 된다. 가스 점화기에 사용되는 압전 ceramics 의 발생하는 전압은 fig.2-3 에서 볼 때 cylinder 의 단면적 A 와 길이 L 과 관계가 있다. 또 재료의 특성에서 d_{33} , g_{33} , ϵ_{33} 와 k_{33} 과 관계가 있다.

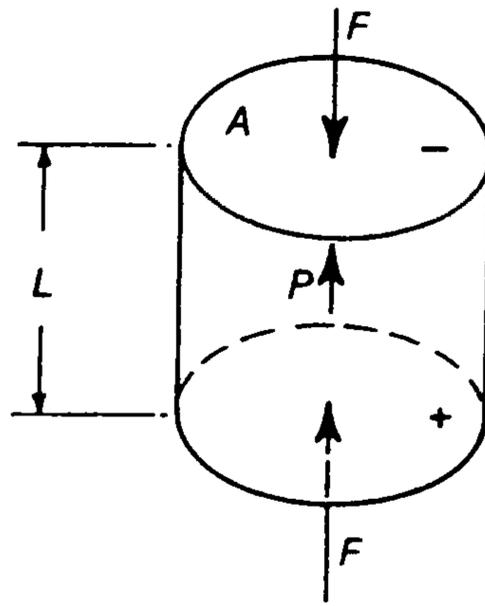


Fig. 2-3. A piezoceramic cylinder under axial compressive force.

Spark 가 발생하는 것은 두 단계로 볼 수 있는데, 첫단계에서 인가하는 힘 $-F$ 가 면적 A 에 작용하게 되면 cylinder 의 길이 L 이 $-\delta L$ 만큼 변위가 생기게 되며 이러한 일은 open-circuit 에서 일어나게 된다. 따라서

$$x = \frac{-\delta L^D}{L} = -S_{33}^D \frac{F}{A} \quad (2-1)$$

Mechanical work는

$$W_m = \frac{1}{2} F \delta L^D = \frac{1}{2} S_{33}^D \frac{F^2 L}{A} \quad (2-2)$$

로 나타낼 수 있다.

electromechanical coupling constant k^2 으로 부터 유효전기에너지 W_{el} 은 식 (2-3) 으로 표현할 수 있다.

$$W_{el} = \frac{1}{2} k_{33}^2 S_{33}^D \frac{F^2 L}{A} \quad (2-3)$$

이때 cylinder 는 양극사이에서 전압차 U 를 갖게 되며 clamped state 에서 electric potential energy 는

$$W_{el} = \frac{1}{2} C U^2 = \frac{1}{2} U^2 \epsilon_{33}^x \frac{A}{L} \quad (2-4)$$

$k_{33}^2 = g_{33} \epsilon^x / S_{33}^E$, $\epsilon_{33}^E = \epsilon_{33}^E (1 - k_{33}^2)$ 과 $S_{33}^E = S_{33}^E (1 - k_{33}^2)$ 이므로 식 (2-5)는

$$U = g_{33} F \cdot \frac{L}{A} \quad (2-5)$$

로 나타낼 수 있다.

Spark가 일어나기 위하여는 U 가 gap 의 breakdown voltage 이상이 되어야 한다. Spark 가 일어날 때 energy 발생의 두번째 단계가 시작되는데, spark 방전으로 open-circuit 에서 closed-circuit 로 변하면서 전압이 떨어지게 된다. 이때 compliance 가 S_{33}^D 에서 S_{33}^E 로 바뀌고 field strength 저하로 domain wall 이동이 일어나게 된다.

$$\delta L^E - \delta L^D = (S_{33}^E - S_{33}^D) \frac{FL}{A} = k_{33}^2 S_{33}^E \frac{FL}{A} \quad (2-6)$$

추가 strain 으로 유효 전기 에너지에서 W_{ex} 증가가 발생하게 되고,

$$W_{ex} = \frac{1}{2} k_{33}^4 S_{33}^E \frac{F^2 L}{A} \quad (2-7)$$

따라서 spark 에서 사용되는 총에너지는

$$W_T = W_{el} + W_{ex} = \frac{1}{2} k_{33}^2 (k_{33}^2 S_{33}^E + S_{33}^D) \frac{F^2 L}{A} \quad (2-8)$$

$$W_T = \frac{1}{2} k_{33}^2 S_{33}^E \frac{F^2 L}{A} = \frac{1}{2} d_{33}^2 \epsilon_{33} \frac{F^2 L}{A} \quad (2-9)$$

PZT 압전 ceramics 에서 ignitor 용으로 사용되려면 결국 재료의 특성중 g_{33} 외에 k_{33} 나 ϵ_{33} , d_{33} 값이 커야만 고전압 발생이 용이하다.

2. 압전 발음 부품

전기음향변환재료로서 압전 ceramics의 사용이 전자산업 기술의 진보와 시장의 다변화로 인해 크게 증대되고 있다. 가볍고 소형을 추구하고 경제성, 시장성을 고려할 때 전탁, 전자시계, 전자 game 외에 전자렌지나 석유팬히터와 같은 가정용품, 타자기, 프린터, 팩시밀리와 같은 OA 기기 등 전자기기의 IC화, 마이콤화에 의한 새로운 시장의 확대로 압전 발음 부품이 급속하게 발전 보급되고 있다. 또한 성형기술의 진보로 인하여 박판소자의 제조가 가능해 최근에 이르러서는 스피커 영역, 전화기의 송수화기, 액정 TV 등 소형 휴대용기기, 심지어는 재생되는 오디오용 판넬 스피커에까지 응용 범위가 확대되고 있다.

압전발음부품은 응용예가 압전진동판, 압전 sounder, 압전 buzzer, 압전 speaker 등으로 크게 나누어 사용되고 있다.

- 압전 진동판 : 압전 ceramics의 양면에 전극을 부착시킨 소자를 황동 또는 스테인레스스틸 등의 금속판으로 접착시킨 것으로 형상은 통상 원판 형상을 이용하고 있다.
- 압전 sounder : 압전 진동판을 플라스틱 등으로 된 case에 넣어 명동(鳴動)으로는 외부회로를 이용한다.
- 압전 buzzer : 압전 sounder에 내부회로를 끼어넣어 일체로 하여 외부로부터 전압을 인가함으로써 명동(鳴動)하도록 한다.
- 압전 speaker : 압전 sounder와 같은 구조로 재생주파수 대역을 음성 광대역으로까지 넓힌 것이다.

이와같이 전기음향변환기로서 압전발음부품은 보통 금속판에 압전 ceramics 소자를 접착시킨 unimorph 구조의 압전진동판의 공진특성을 이용한다. Unimorph 구조의 압전 진동판의 공진은 fig.2-4 과 같은 세 종류로서 공진주파수는 (a), (b), (c) 순으로 낮아진다.

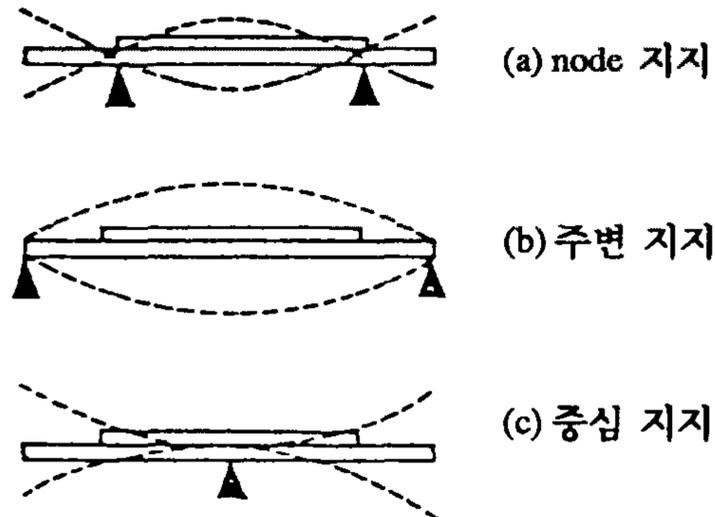


Fig. 2-4. Unimorph vibration mode.

발음부품소자는 압전 ceramics 에 전압을 인가할 때 신축되는 것을 이용한 것으로 두께방향으로 분극처리하여 교류전압을 인가함으로써 굴곡진동을 일으켜 공기에 조밀파를 전달케 하는 것이다.

효율이 좋은 발음부품을 얻으려면 소자감도를 높여야 하는데 소자감도는 자유음장(自由音場)에서 1m거리에서 음압 P와 인가전압 V 와의 비로 나타낸다.⁸⁾

$$q = 20 \log_{10} \left(\frac{P}{V} \right) + 20[\text{dB}] \quad (2-10)$$

$$O[\text{dB}] = 0.1 [\text{Pa/V}]$$

음압은 단위 전압 변위에 비례하며, 이 미소변위 ξ 는 다음 식 2-11 과 같이 나타낸다.

$$\xi \propto d_{31} \cdot V = kr \sqrt{\epsilon_{33}^T \cdot S_{11}^E \cdot \frac{1-\sigma^E}{2}} \cdot V \quad (2-11)$$

d_{31} : 압전소자의 압전 정수

kr : radial mode 의 전기기계 결합계수

ϵ_{33}^T : 유전율

S_{11}^E : 탄성 compliance (= $1/E_{11}^E$)

E_{11}^E : 영률

σ^E : poisson ratio (= $\frac{S_{12}^E}{S_{11}^E}$)

따라서 고감도, 고음압의 발음부품소자를 제조하려면 kr , ϵ_{33}^T , S_{11}^E 값이 크며 σ^E 가 작은 압전 ceramics 재료가 요구된다.

3. 압전 transformer

압전 ceramics를 진동 에너지의 전달체로 이용하는 것으로, 입출력 단자간의 전압을 변화시키는 것이 압전 transformer이다.

기본적인 구조는 fig. 2-5와 같으며 분극 방향을 다르게 만든다.

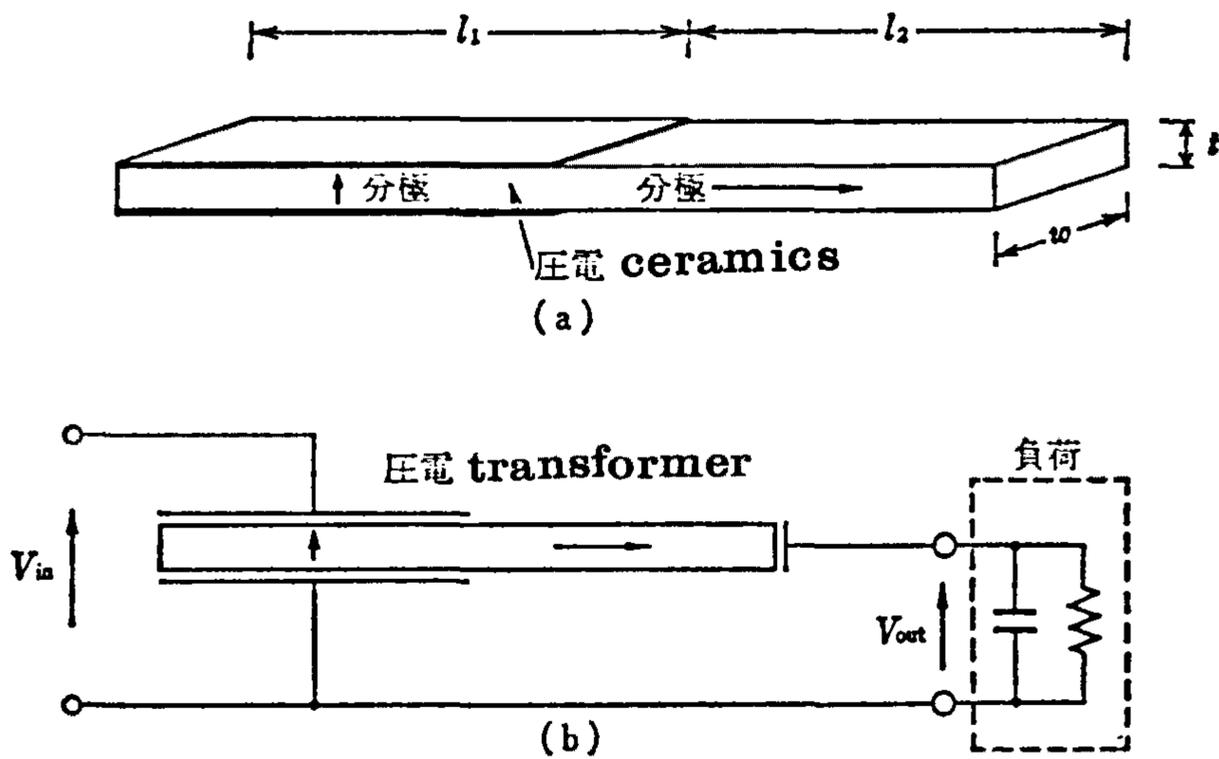


Fig. 2-5. Piezoelectric transformer.

l_1 에 해당되는 입력부와 l_2 에 해당되는 출력부에 각각 $1/2$ 파장 또는 $1/4$ 파장이 정해지도록 길이를 설정하여 전체로써 1 파장 또는 $1/2$ 파장이 되는 길이진동을 하도록 한다.

이 경우 입력전압과 출력전압의 비에서 승압비 γ 는 식 2-12와 같다.

$$r = \frac{V_{out}}{V_{in}} = 2\pi \frac{k_{31}}{k_{33}} (1-k_{33}^2) \varepsilon_{33}^T \frac{\nu b^D}{2\ell_2} W R_{L2}(1+S) \cdot \frac{\sqrt{\frac{S_{33}^E}{S_{11}^E} \left[1 - \frac{1-A\{1+SQ_{02}^2(1+S)\}}{Q_{02}^2(1+S)^2} \right]}}{1 + \frac{Q_{02}}{AQ_m} (1+S)^2 \left[1 + \frac{1}{Q_{02}^2(1+S)^2} \right]} \quad (2-12)$$

$$A = \frac{\delta k_{33}^2}{\pi^2 (1 + \sqrt{S_{33}^D/S_{11}^E})}$$

$$Q_{02} = \omega C_{02} R_L \quad R_L : \text{부하저항}$$

$$C_{02} = \frac{tW}{\ell_2} \varepsilon_{33}^T (1-k_{33}^2)$$

$$S = C_L/C_{02} \quad C_L : \text{부하용량}$$

$$Q_m = \text{압전 ceramics 의 mechanical Q}$$

식 2-12는 부하가 없는 경우 ($R_L \rightarrow \infty, C_L = 0$)

$$\gamma_{\infty} = \frac{4}{\pi^2} k_{31} k_{33} Q_m \frac{\ell_2}{t} \frac{2 \sqrt{S_{33}^E/S_{11}^E}}{1 + \sqrt{S_{33}^D/S_{11}^E}}$$

이 되어 재료의 특성에서 전기기계 결합계수 k_{33}, k_{31} 및 mechanical Q 값이 커야 승압비가 큰 transformer 를 얻을 수 있다. 또한 형상에서 길이가 크고, 두께가 얇을수록 승압비를 높일 수 있다.

제 3 장 실험 방법

제1절 개 요

본 연구에서는 1종의 변성 이성분계 PZT와 4종의 삼성분계 PZT를 선정하여 실험을 행하였다. 즉 변성 이성분계 PZT로서는 Pb의 일부를 Sr로 치환한 $Pb_{1-x}(Sr)_xZrTiO_3$ 를, 삼성분계 PZT로서는 제3의 성분으로서 $Pb(Mg_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})O_3$, $Pb(Co_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})O_3$ 및 $Pb(Mn_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})O_3$, $Pb(Ca_{\frac{1}{4}}Mn_{\frac{1}{4}}Nb_{\frac{1}{2}})O_3$ 중의 하나를 포함하는 PZT system을 선정하여 PZT 원료 분말의 합성 실험을 실시하였다.

각 system의 PZT 원료분말의 합성실험 다음의 3가지 제조방법중의 몇가지를 적용하였다. 즉, Wet Ball Milling에 의한 Dry Process 외 이를 변형시킨 Double Calcining Process, 그리고 Wet-Dry Process 등을 적용하였다.

출발원료로서는 PbO (순도 99.5%), Pb_3O_4 (순도 98%), TiO_2 (99%), ZrO_2 (99.8%)의 주성분 이외에 MgO (98% 이상), Nb_2O_5 (99.99%), Sb_2O_5 (1급 시약), CoO (99.5%), MnO_2 (99.9%), Mn_3O_4 (99.5%), Al_2O_3 (99.9%), $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (99.9%), $TiCl_4$ (99%) 및 암모니아수 (1급 시약)등을 사용하였다.

Electronic ceramics의 밀도나 미세구조에는 출발원료의 특성, 예컨대 분말의 particle size, 입도분포, 입자형상 및 응집성 등이 크게 영향을 미친다고 하였다.⁸⁾ 또한 S. Shirasaki도 분말특성이 소결성이나, 소결체의 물성에 영향을 주므로, 보다 균일한 조성이나 우수한 분말특성을 가지는 PZT 분말을 합성하는 방법으로 공침법^{9,10)}이나, 다단식 습식법^{11,12)}등을 제안하고 있다.

그외에도 PZT 소결체의 물성향상을 위한 분말 제조방법 개발에 관한 연구등이 많이 진행되어 왔다.¹³⁻¹⁵⁾

이러한 PZT 분말의 제조방법의 중요성을 감안하여 전년도에 수행한 1차년도 연구에서는 건식법, 건식법을 변형시킨 방법과 습식법등 여러가지로 분말 합성 방법을 달리하여 제조방법이 소결체의 물성에 미치는 영향을 조사한 바

있었으며, 본 2차년도 연구에서는 기본원료의 국내 공급의 용이성, 경제성 등을 고려하여 PZT 분말의 제조 방법을 두 세가지로 압축하여 시행, 각종 물성을 비교, 검토하였다.

또한 압전 착화기용 cylinder 형태의 소결체외에 용도가 훨씬 다양한 disc 형태의 소결체도 제조하여 압전 소결체의 제 특성을 조사하였다.

제2절 분말의 합성 방법

1. Wet Ball Milling - Dry Process (Process 1)

압전재료용 원료분말 제조의 가장 일반적인 합성방법으로 PbO, TiO₂, ZrO₂ 등 PZT 를 구성하는 주성분의 금속산화물과 PZT 에 고용되는 제3의 성분을 이루는 금속 산화물 또는 탄산염등 부성분을 물 또는 alcohol 등 liquid media 에서 ball milling 을 함으로써 혼합, 분쇄한 후 하소(calcining)하여 분말을 제조하는 방법이다.

하소후 ball milling 을 행할 때에도 물이나 alcohol 을 사용한다. 하소후 ball milling 로 분쇄한 분말은 PVA, stearic acid 등 binder 를 분말에 대한 중량비로 1% 정도 혼합하여 80°C에서 건조한 후 분쇄하여 140 mesh 에서 325 mesh 사이의 것만 분류하여 성형체용 분말로 사용하였다.

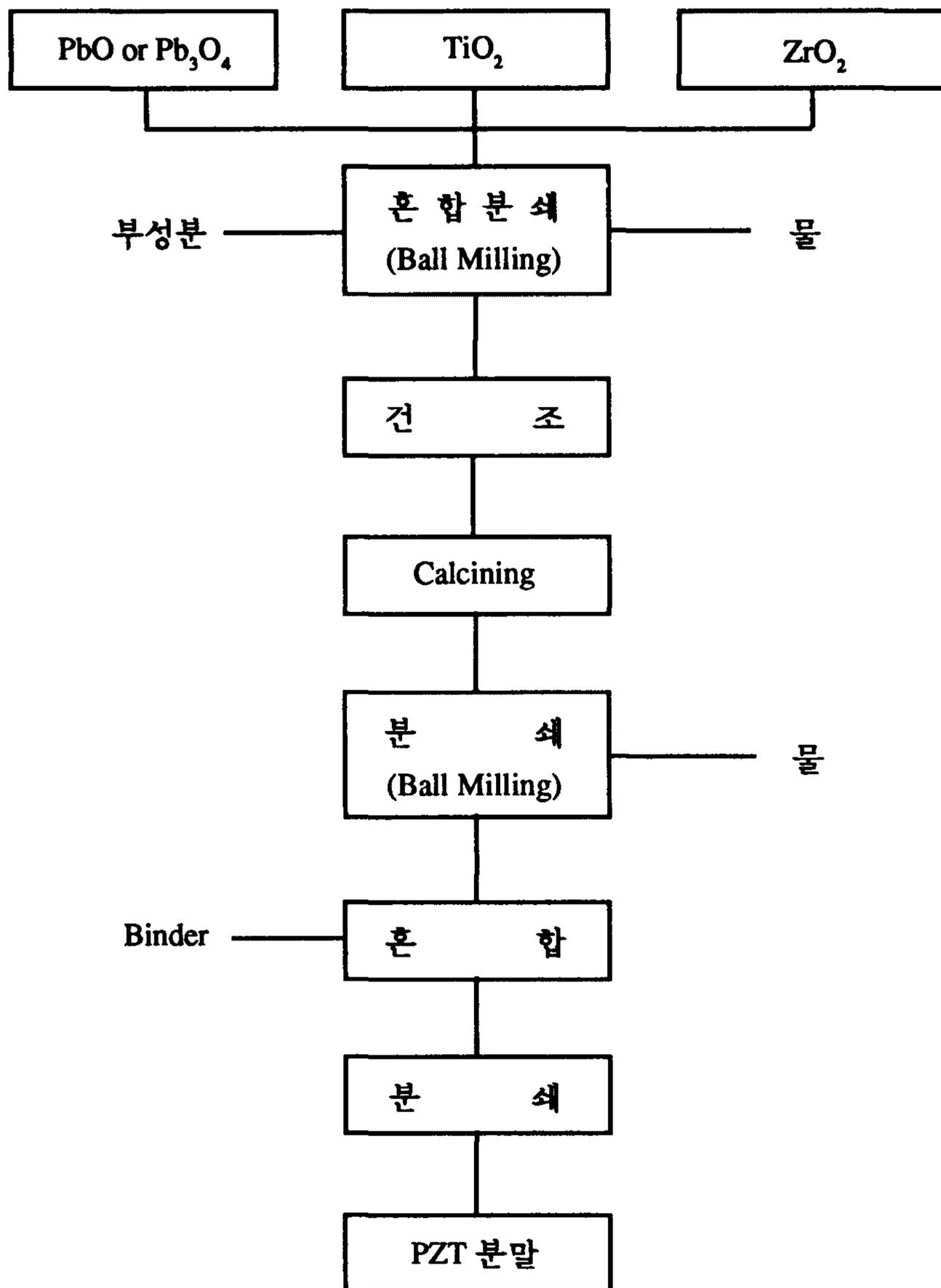


Fig. 3-1. PZT powder preparation by Wet Ball Milling Dry Process (Process 1)

2. Double Calcining Dry Process(Process 2)

이 방법은 B-site 를 구성하는 주성분의 금속산화물과 부성분의 산화물 또는 탄산염을 먼저 하소함으로써 반응시키고 난 다음에, A-site 를 구성하는 금속산화물을 혼합하여 하소함으로써 반응시키는 방법으로, 소위 Double Calcining Dry Process 라고 할 수 있다.

1차 하소온도는 750~900°C, 2차 하소온도는 750~900°C로 하고, 하소시간은 1,2차시에 각각 1시간으로 하였다. 제조공정은 다음의 fig. 3-2 와 같다.

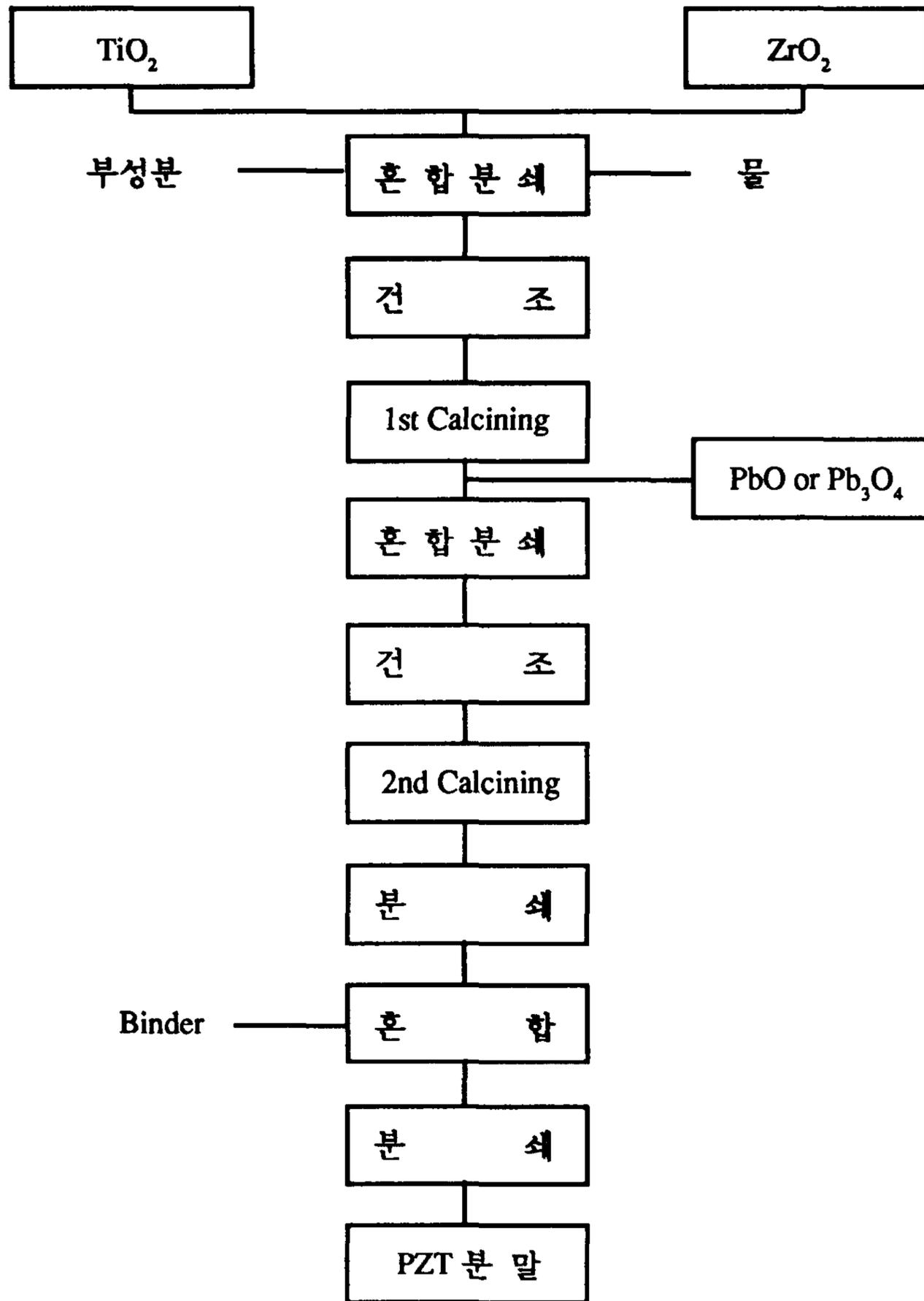


Fig. 3-2. PZT powder preparation by Double Calcining Process (Process 2)

3. Wet Dry Process (Process 3)

B site 에 들어가는 Ti^{4+} 및 Zr^{4+} 의 공급원은 Titanium tetrachloride ($TiCl_4$) 과 Zirconium oxychloride ($ZrOCl_2$)로서 이들 화합물을 물에 용해시킨 혼합 수용액에 암모니아수를 적하하여 침전물을 얻은 다음 여과, 하소한 산화물을 이용하였다.

PbO 를 혼합하는 이후 공정은 Process 1 과 동일하다.

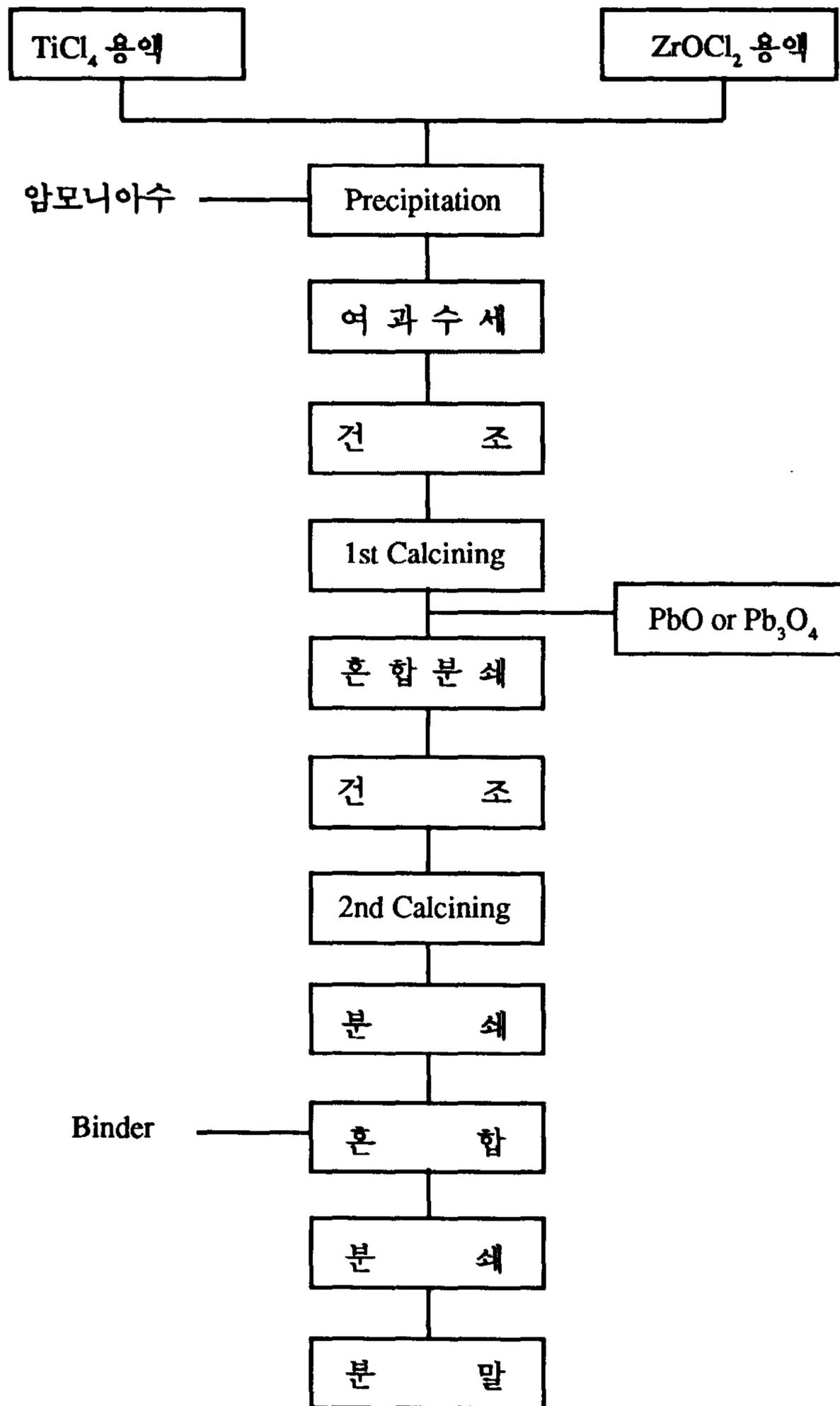


Fig. 3-3. PZT powder preparation by Wet-Dry Process (Process 3).

제3절 합성분말의 소결 및 압전체 시편 제작

상기한 방법으로 합성한 분말을 이용하여 원주형의 시편 및 원판형의 시편을 제조하였다.

직경 6mm, 길이 11-12mm 정도의 원주상 시편을 약 1 ton/cm^2 의 압력으로 등축 또는 2축 성형을 행하였으며, 성형체는 500°C 에서 1시간 탈지한 후 소결하였다. 소결체 양면은 #4000의 연마제로 최종 연마한 후 은전극을 부착하여 압전체 시편을 제작하였다.

원판형 시편은 직경 18mm, 길이 5-7mm 정도가 되도록 약 1 ton/cm^2 압력으로 등축 또는 2축 성형을 행하였으며, 성형체는 500°C 에서 1시간 탈지한 후 소결하였다. 소결체는 silicing machine (Tokyo Seimitsu사제, S-LM-50E)을 이용하여 절단하는데 직경과 두께의 비가 20:1 이 되도록 두께 약 0.6-1mm가 되도록 절단한 후 은전극을 부착하여 압전체 시편을 제작하였다.

원주상 시편이나 원판형 시편의 제조를 위하여 성형체를 소결할 때에는 성형체를 magnesia crucible 에 넣어 PbO 의 휘발을 제어하기 위하여 ZrO_2 , bubbl 및 PbZrO_3 분말로 덮고 $1150\text{-}1250^\circ\text{C}$ 에서 1-2 시간 소결하였다.

또한 은전극을 부착시킨 시편은 $50\text{-}100^\circ\text{C}$ 의 실리콘 oil 중에서 $1.5\text{-}3\text{kv/mm}$ 의 직류전압을 걸어주어 약 30분간 poling 하여 최종 시편으로 하였다.

제4절 압전소결체의 특성 평가 시험

이와같이 제작된 압전 시편의 제 특성을 조사하기 위하여 다음의 항목들을 시험하였다.

1. 압전소결체의 특성 평가

가. 성형체의 밀도 (g/cm^3)

가압 성형체를 탈지후 치수를 측정하여 밀도를 계산하였다.

나. 소결체의 밀도 (g/cm^3)

소결시료의 밀도(bulk density)는 ASTM-20 규정에 따라 수중 치환법으로 측정하였으며, 이때 porosity 도 같이 계산되어 진다.

다. X-선 분말 회절 분석

소결체를 분쇄하여 분말상으로 하여 $\text{CuK}\alpha$, Ni filter, 40kv-40mA 출력의 X-선 회절분석기 (Rigaku, Model DMAX-3B) 를 이용하여 결정상을 조사하였다.

라. 전자현미경 사진 관찰

소결체의 미세구조 및 합성분말의 특성을 관찰하기 위하여 시편에 대하여 전자현미경 (JEOL JSM - 840A) 사진을 얻어 관찰하였다.

마. 압축강도

전기적 특성을 평가한 시편을 길이 약 6mm로 절삭한 후 양면을 Logitech의 연마기 (Model PM 2A)를 사용하여 연마하여 압축강도 측정용 시편으로 하였다. 이때 연마제는 평균입도가 $9\mu\text{m}$ 인 alumina를 사용하였다.

압축 강도는 시편의 단면적을 구하기 위하여 직경을 측정하고 압축강도 측정기(Instron)에 의하여 full scale load = 5 ton, cross head speed = 1mm/min 그리고 chart speed = 20cm/min 에서 측정하였으며, 계산식은 다음과 같다.

$$\text{압축강도 (ton/cm}^2\text{)} = \frac{\text{load (ton)}}{\text{시편의 단면적 (cm}^2\text{)}}$$

2. 전기적 특성 평가

압전체 시편의 압전특성은 Impedance Analyzer (HP4194A)를 이용하여 공진 주파수 (f_r) 및 반공진 주파수 (f_a) 를 측정하고, 등가회로에서 1kHz 에서의 정전용량 (C_f) 을 측정하여 다음의 항목들을 구하였다.

가. 비유전율 ($\epsilon_{33}^T / \epsilon_0, F/m$)

$$\epsilon_{33}^T = C_f \frac{l}{S}$$

l : 시편의 길이

S : 시편의 단면적

나. 전기기계 결합 계수 (k_{33}, k_{31}, k_r)

$$\frac{1}{k_{33}^2} = 0.405 \frac{f_a}{f_a - f_r} + 0.810 \quad (\text{근사식}) \quad (3-1)$$

f_r : 공진 주파수

f_a : 반공진 주파수

$$kr^2 = k_{31}^2 \left(\frac{2}{1 - \sigma^E} \right) \quad (3-2)$$

$$\frac{1}{kr^2} = 0.395 \frac{fr}{fa - fr} + 0.574 \quad (\text{근사식}) \quad (3-3)$$

σ^E : poisson ratio

다. Strain coefficient (d_{33} , C/N)

$$d_{33} = k_{33} \sqrt{\varepsilon_{33}^T \cdot S_{33}^T} \quad (3-4)$$

$$d_{31} = k_{31} \sqrt{\varepsilon_{33}^T \cdot S_{11}^E} \quad (3-5)$$

라. Elastic compliance

$$S_{33}^E = \frac{1}{4 \rho 2f_a^2(1-k_{33}^2)}$$

$$S_{11}^E = \frac{1}{4 \rho fr^2 \ell^2} \quad (3-6)$$

ρ : 시편의 밀도

마. Voltage coefficient (g_{33} , Vm/N)

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_{33}^T} \quad (3-7)$$

$$g_{31} = \frac{d_{31}}{\epsilon_{33}^T} \quad (3-8)$$

바. 기계적 품질 계수 (Q_m)

$$Q_m = \frac{1}{2\pi f_s \cdot R_1 \cdot C_f \{1 - (\frac{f_s}{f_a})^2\}}$$

사. Curie point ($^{\circ}\text{C}$)

사용온도가 최고 500°C 까지이며, 온도 조절 능력이 0.1°C 인 Eurotherm 온도 조절기가 부착된 전기로내에 시편을 넣어 시편의 양극에 백금선을 연결하고 Impedance Analyzer(HP 4194A)를 이용하여 온도를 증가시키면서 일정 온도에서의 series capacitance를 측정한다. T_c 는 1KHz에서의 정전용량이 최대값일 때의 온도를 취하였다.

제 4 장 실험결과 및 고찰

제1절 개 요

전술한 바와 같이 압전 ceramics 를 각종 용도에 적합하게 제조하려면 용도별 요구 특성에 알맞아야 한다. 예컨대, 압전 착화소자용으로는 전압 발생의 지표인 압전 정수 g 값과 전기기계 결합계수 k 값이 커야 하며, 발전자용으로는 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 값이 커야 하며 수증음파 sensor 용으로는 d, g 및 k 값이 커야 하는 등 용도별로 특별히 제고시켜야 할 특성들이 있다.

따라서 압전재료 분말을 합성하려면 먼저 용도를 생각하여 조성을 선정하여야 한다.

1. 단순산화물의 첨가

PZT는 ABO_3 perovskite형 산화물로서 A 위치에 Pb^{2+} , B 위치에 Zr^{4+} 또는 Ti^{4+} 가 들어간다. Pb^{2+} 위치에 La^{3+} 과 같은 3가 이온이 치환되거나, Zr^{4+} 또는 Ti^{4+} 에 Nb^{5+} 와 같은 5가 이온이 치환되면 A 위치에 vacancy가 발생한다. La^{3+} 나 Nb^{5+} 가 donor 로써 작용하게 되면, 항전계가 저하되어 저항율이 커지게 되어 분극이 용이해지고 비유전율, 전기기계결합계수가 상승하게 되며, Q_m 값이 떨어지게 된다.

이와같은 물성 변화를 유발시키는 재료로는 $Nb_2O_5, Ta_2O_5, La_2O_3, Bi_2O_3, Sb_2O_3, WO_3$ ^{16,17)} 등으로 소량 첨가시에는 고용이 용이하다.

또한 MnO_2, Al_2O_3 와 Fe_2O_3, NiO, Sc_2O_3 등과 같은 산화물은 acceptor 로써 작용하여 oxygen vacancy 를 유발시켜 Q_m 값을 상승시키는 hard 재료이다.

따라서 이와같은 화합물을 적당하게 첨가하여 전기적 제 특성을 제어할 수 있다.

2. Alkali 토류 금속의 첨가

Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} 를 Pb^{2+} 대신 일부 치환시키면 물성의 변화를 효과적으로 기대할 수 있는데 보통 상온에서의 비유전율이 크게 증대되며 전기기계결합계수도 향상된다. 또한 소결성도 용이해지나 curie point 가 저해된다. 보통 15mol % 이내로 치환한다

3. 삼성분계 PZT Systems

PbTiO_3 - PbZrO_3 계 ceramics 의 물성을 개량하기 위하여 다른 perovskite 형 산화물을 고용시킨 이른바 삼성분계 PZT 압전 ceramics 의 연구가 활발하게 진행되어 와서 최근에는 대부분의 압전재료 생산업체에서 채택하여 사용하고 있다.

삼성분계 PZT 의 경우 이성분계에 비하여 PbO 휘발의 주요 성분인 PbZrO_3 의 함유비율이 낮고, 또한 PbO 와의 결합력이 강한 제3성분을 택하여 첨가하므로 PbO 의 휘발을 억제시킬 수 있다.

또한 이성분계 PZT 에 비하여 MPB 가 다소 넓어져 제삼성분의 첨가시 종류 및 양을 변화시킴으로써 제 특성을 변화시키기가 용이하다.

제삼성분계 perovskite 형 산화물중 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Sn}_{1/2} \text{Sb}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2} \text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 등은 유전율이 높고 curie point 가 낮은 유전체로써 이들을 포함하는 삼성분계 PZT 의 경우 대부분 유전율은 높으나, Q_m 값은 낮아지는 특징을 하고 있어, 압전 발음 부품용 재료 제조시에 많이 사용되고 있다.

본 연구에서는 이상과 같은 조성이나 첨가제의 영향등을 감안하고, 전년도 연구에서 분말합성 방법을 달리하였을 때에 압전소결체 물성의 변화 결과를 근거로 하여 확립한 공정에 의하여 각종 용도에 부응할 수 있는 PZT 계 압전재료의 제조를 수행하였다.

제2절 $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_3$ System

$\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ 를 포함하는 삼성분계 PZT 압전분말을 Double calcining dry process 에 의하여 합성하였다. $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ 의 양을 0.04~0.10 mole 변화시키고, Mn 의 source 로는 MnO 및 MnO_2 를 각각 사용하여 처음 원료의 Mn 산화가 변화에 따른 물성 비교를 행하였다. 그 결과는 표 4-1과 같다.

표 4-1. $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_3$ system의 물성

	x	y	밀도 (g/cm ³)	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	k_{33} (%)	d_{33} (10 ⁻¹² m/V)	g_{33} (10 ⁻³ Vm/N)	Q_M	압축강도 (kg/cm ²)
A	0.04	0.485	7.91	1171	55	229	22	141	-
	0.06	0.475	7.98	1016	71	282	31	381	6
	0.08	0.465	8.00	693	67	204	33	531	7
	0.10	0.455	8.00	963	69	247	29	825	9
B	0.04	0.485	7.95	1332	64	297	25	220	-
	0.06	0.475	7.97	1038	71	290	32	340	6
	0.08	0.465	8.01	684	66	193	32	501	8
	0.10	0.455	8.02	801	67	212	30	514	8

A: Mn source로 Mn^{2+} 화합물 사용

B: Mn source로 Mn^{4+} 화합물 사용

Ti/Zr 의 비는 0.98 로 고정시키고 $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ 의 양만 변화시킨 것으로 fig. 4-1 보면 Mn source 로써 초기원료를 Mn^{2+} 화합물이나 Mn^{4+} 화합물을 사용하면 어느 것이나 유전율은 떨어지고 종방향 전기기계 결합계수인 k_{33} 값은 증가하는 것으로 나타났으며, k_{33} 값은 $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ 가 0.06 mole 의 경우 최대값을 나타내고 있다.

또한 fig.4-2 의 Q_m 값을 보면 $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ 의 양이 많아질수록 상승하는 것을 볼 수 있다.

Mn source 로 Mn 의 산화가가 +2 가나 +4 가나 물성 변화에 같은 영향을 미치고 있다. 이는 처음에 산화가가 +4 가인 산화물을 사용하였다고 하여도 산소 분위기하에서 온도가 1080°C 이상이면 +2 또는 +3 가로 환원¹⁸⁾하기 때문에 결국 Mn 이 +2 가로 작용하여서 초기 원료에서의 산화가가 물성에 크게 다른 영향을 주지는 못하는 것 같다. 그러나, Mn^{4+} 화합물을 사용하는 것보다 Mn^{2+} 화합물을 사용하는 것이 Q_m 값을 높이는데 더욱 효과적인 것으로 사료된다.

Q_m 값 이외에도 $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ 가 0.04 mole 일 경우에는 Mn source 로써 +4 가 화합물을 사용할 때의 물성이 더 좋았으나, $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ 의 함유량이 증가될수록 유전율 또는 k_{33} 값에 Mn^{2+} 화합물이 더 좋은 영향을 주고 있음을 확인할 수 있었다.

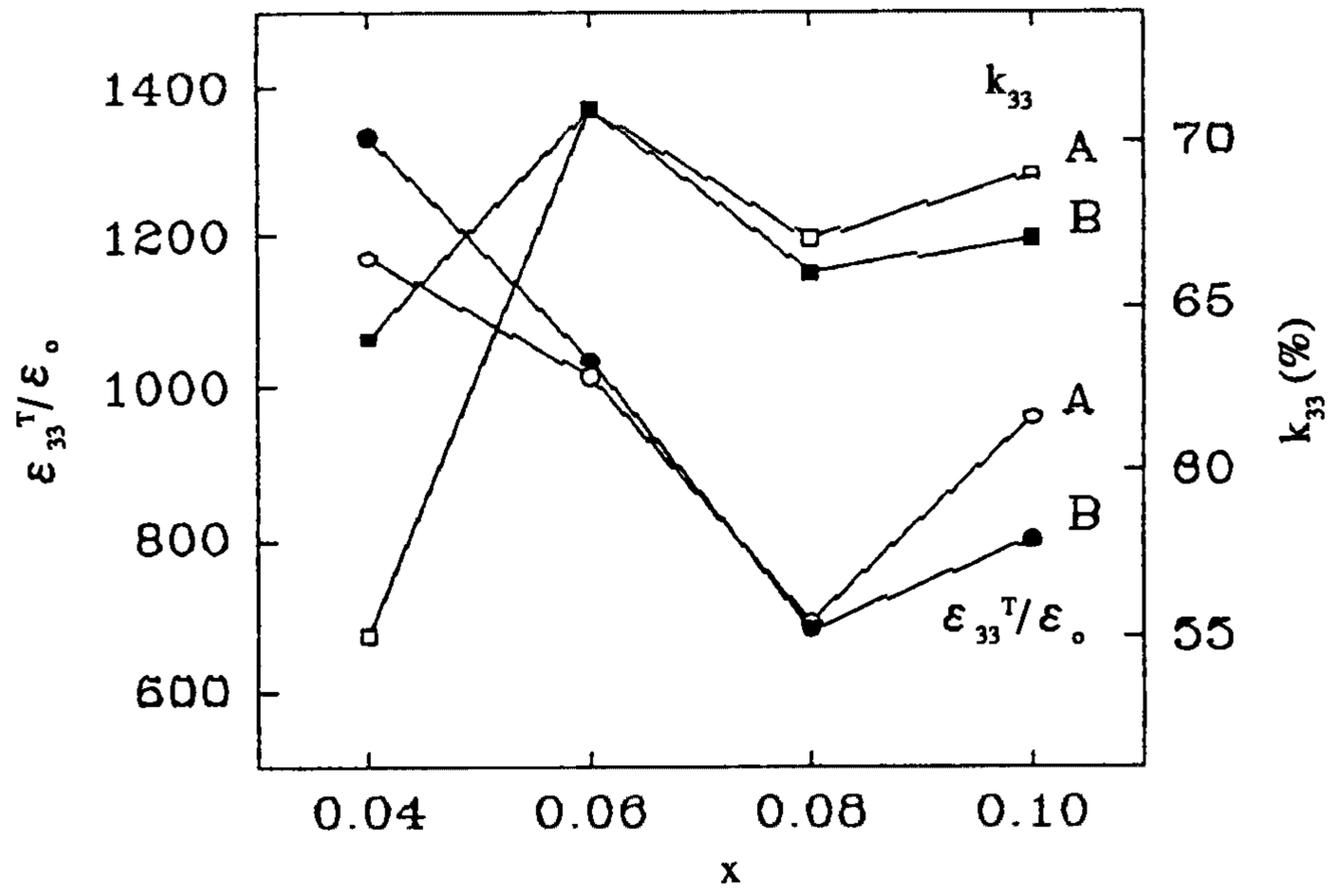


Fig. 4-1. The effects of x on $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ and k_{33} values in $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_3$ systems

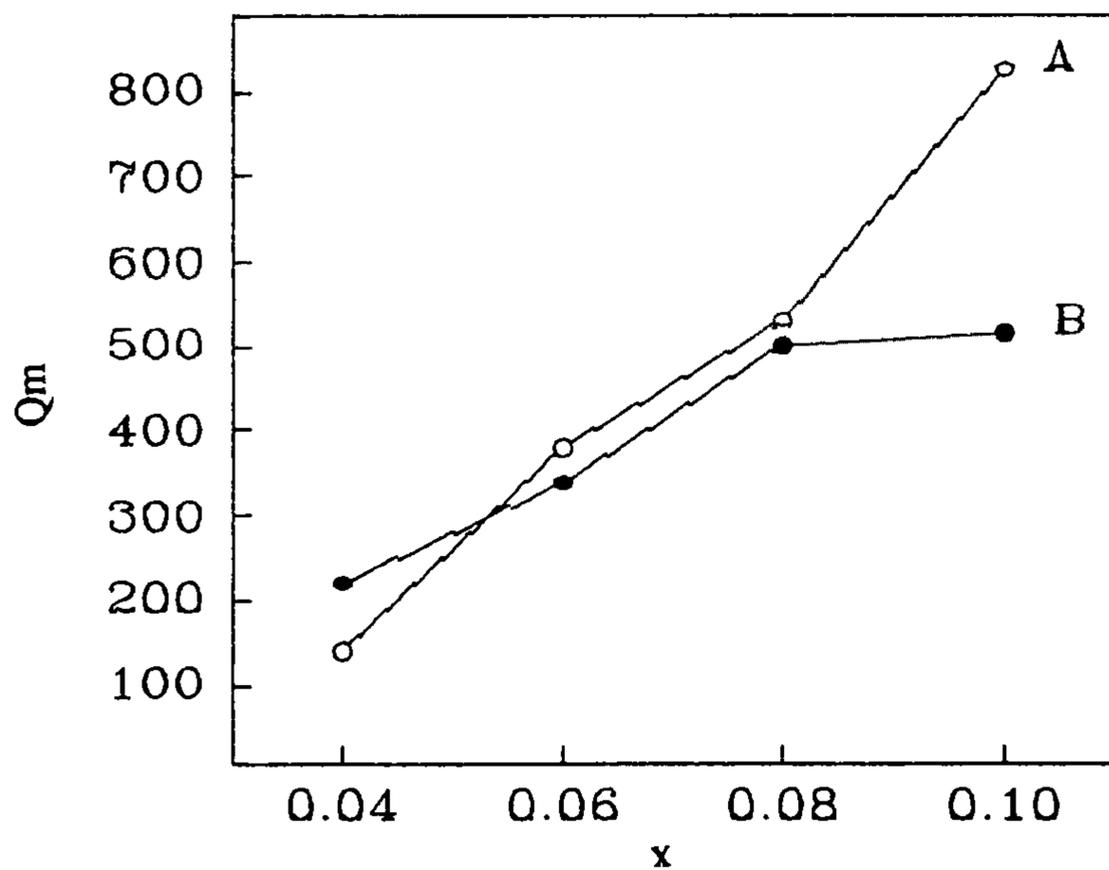


Fig. 4-2. The effects of x on Q_m in $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_3$ systems.

제3절 $Pb(Co_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})_xZr_yTi_{1-x-y}O_3$ Systems

순수한 $Pb(Co_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})O_3$ 는 상온에서의 유전율이 약 2750 정도이며 큐리점이 약 $-70^{\circ}C^{19)}$ 정도인 강유전체로 PZT와 고용체를 형성하면 MPB 근처에서 유전율 및 경방향 기계적품질계수가 극대값을 나타내고, Q_m 값은 극소값을 나타낸다.²⁰⁾ 이러한 특성으로 인하여 발음체 부품용 등 저 Q_m 용 재료로 많이 이용되고 있다.

본 연구에서는 $Pb(Co_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})O_3$ 를 포함하는 삼성분계 PZT 분말을 $Pb(Co_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})O_3$ 의 양, Ti/Zr의 비, 첨가제의 종류 및 양 등을 변화시키면서 합성하여 소결체를 제조하여 물성변화를 조사하였다.

1. 조성의 변화

$Pb(Co_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})_xZr_yTi_{1-x-y}O_3$ system에서 $Pb(Co_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})O_3$ 를 0.05, 0.10, 0.125, 0.25 몰로 변화시키고, Ti/Zr의 비도 0.91-1.09로 변화시키면서 cylinder 형 및 disk에 소결시편을 제작하여 특성을 조사한 바 다음 표 4-2에 실었다. 단 분말의 합성방법은 Process 1에 의하였으며 모든 시료에 $SrCO_3$ 를 5 mol % 첨가하였다.

표 4-2. $Pb(Co_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})_xZr_yTi_{1-x-y}O_3$ 의 조성 변화에 따른 전기적 특성

x	Ti/Zr	밀도 (g/cm ³)	$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	전기기계결합계수		압전정수				Q_m
				k_{33} (%)	kr (%)	d_{33} (10 ⁻¹² m/V)	d_{31}	g_{33} (10 ⁻³ Vm/N)	g_{31}	
0.05	0.91	7.79	1030	69	40	271	-105.8	30	-8.47	70
0.10	0.91	7.83	926	69	46	242	-131.0	30	-10.56	216
0.125	0.91	7.83	868	66	-	229	-	30	-	135
0.10	1.0	7.86	1343	66	51	227	-136.1	23	-10.7	227
0.10	1.09	7.84	1316	62	49	251	-131.0	22	-10.56	373

위 표를 보면 $Pb(Co_{\frac{1}{3}} Nb_{\frac{2}{3}})_3$ 의 몰비가 커질수록 유전율이 떨어지며, 0.125 이상이 되면 전기기계결합계수 k_{33} 값이 저하되었으며, 0.25 일 때에는 같은 소결조건으로 하였을 때, 분극처리를 전류가 크게 흘러서 분극을 행할 수 없었다.

보통 $Ti/Zr=1$ 인 경우 MPB 에서 약간 벗어나지만 이 조성에서의 유전율은 크다. 특히 $Pb(Co_{\frac{1}{3}} Nb_{\frac{2}{3}})_x Zr_y Ti_{1-x-y} O_3$ system 은 MPB 조성이 되는 $Ti/Zr=47/53$ 일 때 유전율이 크다고 보고¹⁹⁾되어 있는데, 본 실험에서는 strontium 을 첨가한 것으로 Ti/Zr 이 1 이상이 되면 유전율이 증가하는 경향을 보여주고 있다. 또한 MPB 에서 벗어날 수록 전기기계결합계수는 떨어지지만 Q_m 값은 상승하는 것으로 나타났다.

2. 첨가제의 영향

$Pb(Co_{\frac{1}{3}} Nb_{\frac{2}{3}})_x Zr_y Ti_{1-x-y} O_3$ system 에서 $Sb_2O_3, Nb_2O_5, MnO, SrCO_3$ 등을 첨가하여 물성 변화를 조사하였다. 단, 분말의 합성 방법은 Process 1에 의하였다.

표 4-3. $Pb(Co_{\frac{1}{3}} Nb_{\frac{2}{3}})_{0.1} Zr_{0.45} Ti_{0.45} O_3$ 소결체의 첨가제 효과

첨가제(wt%)	밀도 (g/cm ³)	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	k_{33} (%)	d_{33} (10 ⁻¹² m/V)	g_{33} (10 ⁻³ Vm/N)	Q_M
None	7.98	614	61	163	30	552
Sb_2O_3 0.5	7.98	775	70	226	33	165
Nb_2O_5 0.5	7.89	881	68	254	33	79
$SrCO_3$ 1.3	7.86	1343	66	277	23	111
Nb_2O_5 0.5 $SrCO_3$ 1.3	7.79	1674	72	367	25	85

전혀 첨가제를 첨가하지 않은 $\text{Pb}(\text{Co}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{1}{6}})_{0.1}\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_3$ 의 조성을 갖는 소결체의 경우 전기기계결합계수인 k_{33} 값이 61% 인데 반하여 첨가제를 가하게 되면 k_{33} 값이 크게 상승하게 되고, 특히 Nb_2O_5 및 SrCO_3 를 동시에 첨가하면 72% 로 큰 값을 나타내게 된다.

그리고 유전율과 d_{33} 값도 커지는데 Q_m 값은 첨가제를 전혀 가하지 않은 경우 그 값이 552 로 제일 크게 나타났다. 이는 Sb_2O_3 , Nb_2O_5 와 같은 화합물은 soft 재료로 이미 알려진 바 문헌과 일치되는 경향을 나타내는 것이다. 또한 유전율이 큰 PZT 압전재료를 제조하려면 Sb_2O_3 나 Nb_2O_5 를 단독으로 첨가하기 보다는 SrCO_3 와 같은 알칼리 토금속을 첨가하는 것이 보다 효과적인 것으로 사료된다.

$\text{Pb}(\text{Co}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{1}{6}})_{0.1}\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_3$ 의 조성을 기본으로 하고 Nb_2O_5 와 MnO 를 그 양을 변화하면서 첨가시켜 소결체를 제작하여 물성 변화를 보았다. 그 결과는 fig.4-3~fig.4-6 에 나타내었는데, fig.4-3을 보면 Nb_2O_5 첨가량이 2.5% 로 많아지게 되면 유전율은 크게 증가하여 2wt% 이상 첨가하는 경우 2000 이상의 값을 나타내는 반면, Q_m 값이 급격히 감소하여 Nb_2O_5 가 0.5wt% 만 첨가되어도 100 이하로 떨어지게 된다. 그러나 유전율이 증가하는데 비례하여 압전 d 정수도 크게 증가하게 된다. 또한 k_{33} 도 Nb_2O_5 의 양이 증가할 수록 증가하는 경향을 fig.4-4 에서 볼 수 있다.

반면 Nb_2O_5 를 2wt% 첨가시키고 MnO 를 첨가하게 되면 fig.4-5 에서와 같이 유전율이 감소하는데, 특히 MnO 를 0.02 mol% 첨가하면 유전율이 1500 이하로 떨어진다. 그러나 fig.4-5에서와 같이 MnO 를 첨가시킴으로써 Q_m 값은 상승시킬 수 있는 효과를 얻을 수도 있다.

Fig. 4-6을 보면 k_{33} 값이 MnO 가 0.01wt% 첨가될 때 제일 높았고 MnO 가 더 많이 증가되면 오히려 감소하였으나, g_{33} 값은 MnO 의 첨가량이 많아질수록 완만한 증가 경향을 보여주고 있다.

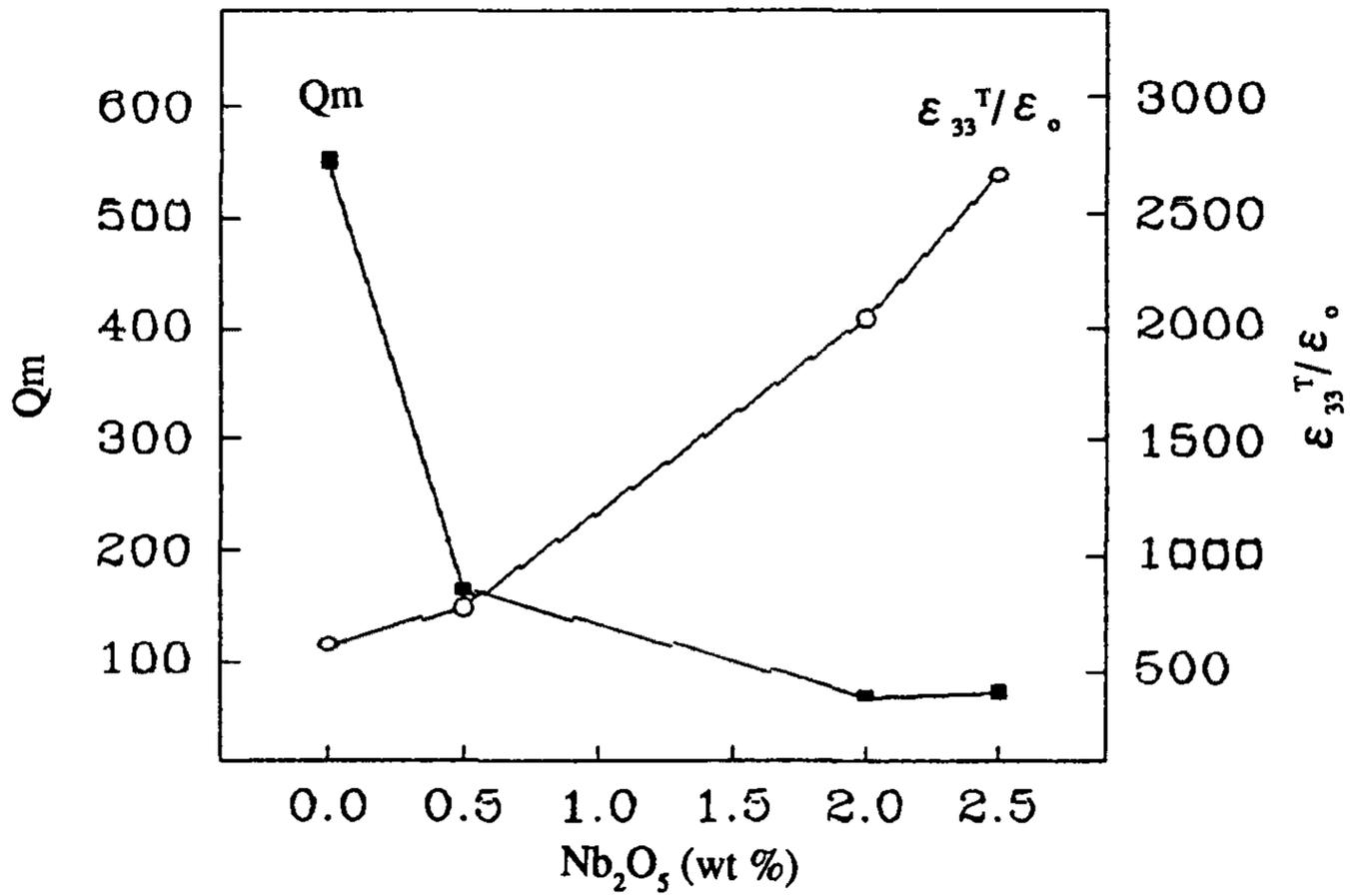


Fig. 4-3 . The effects of Nb₂O₅ on ε₃₃^T/ε₀ and Q_m in Pb(Co_{1/5} Nb_{2/5})_{0.1} Zr_{0.45} Ti_{0.45} O₃ systems.

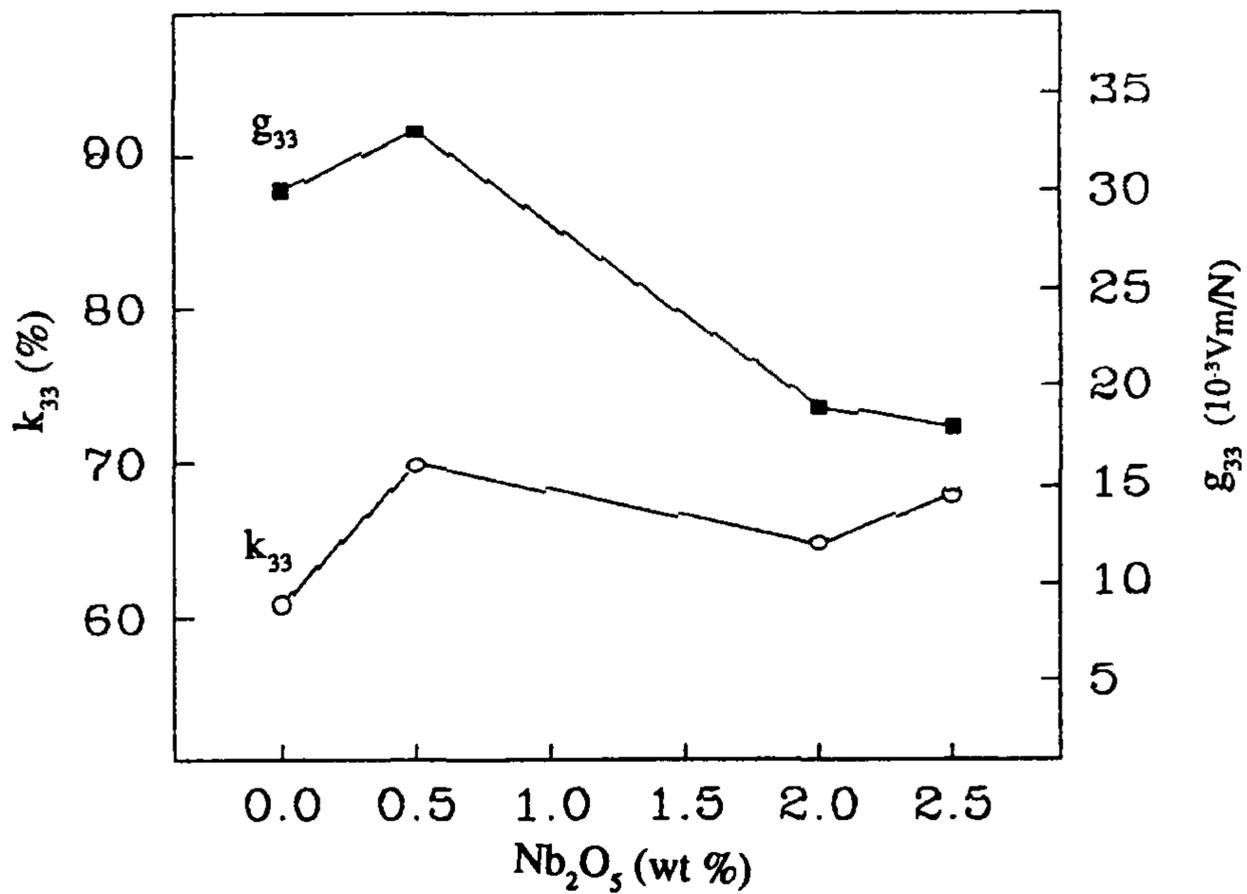


Fig. 4-4. The effects of Nb₂O₅ on k₃₃ and g₃₃ values in Pb(Co_{1/5} Nb_{2/5})_{0.1} Zr_{0.45} Ti_{0.45} O₃ systems

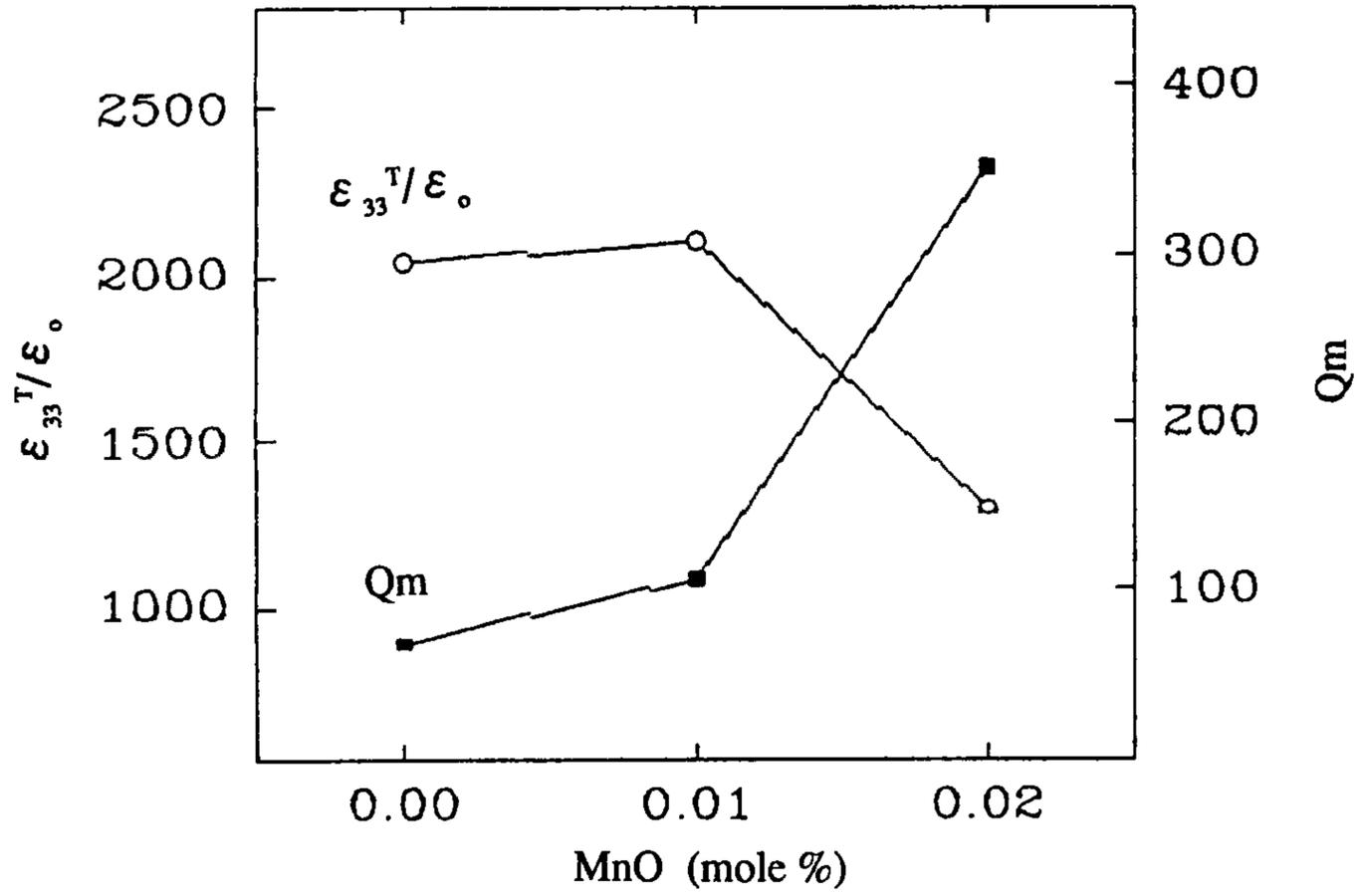


Fig. 4-5 . The effects of MnO on $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ and Qm values in $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})_{0.1} \text{Zr}_{0.45} \text{Ti}_{0.45} \text{O}_3$ with 2.0 wt% of Nb_2O_5 .

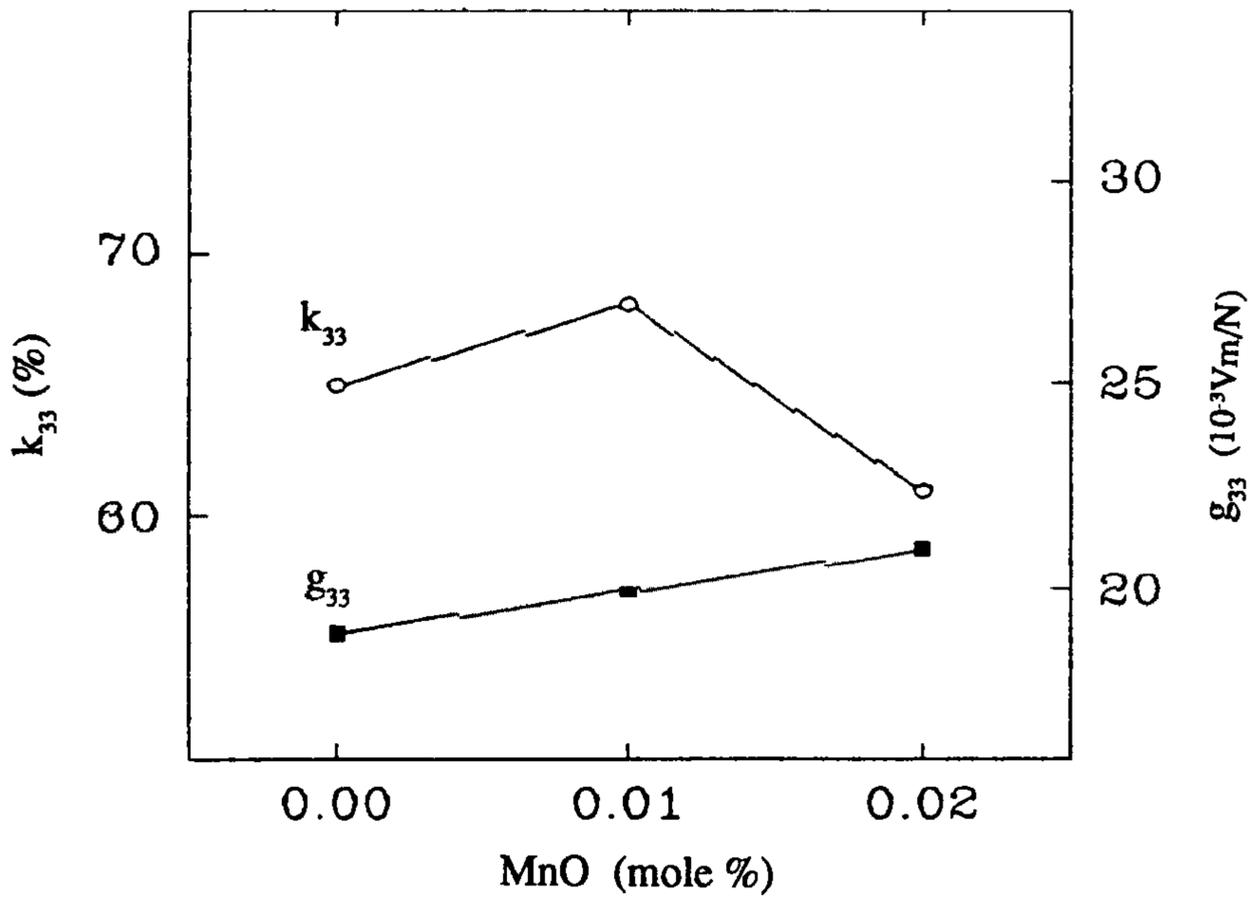


Fig. 4-6 . The effects of MnO on k_{33} and g_{33} values in $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})_{0.1} \text{Zr}_{0.45} \text{Ti}_{0.45} \text{O}_3$ with 2.0 wt% of Nb_2O_5 .

제4절 $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_3$ Systems

1. $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_{0.125}\text{Zr}_{0.435}\text{Ti}_{0.44}$ System에서 첨가제의 영향

$\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_x\text{Zr}_{1-x-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ 에서 $x=0.125, y=0.435$ 또는 0.44 의 조성을 갖도록 하고, 첨가제로는 $\text{Si}_3\text{N}_4, \text{SiC}$ 등을 그 양을 변화시키면서 첨가하여 process 2 에 의하여 소결체를 제작하여 물성변화를 조사하였다.

먼저 $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_{0.125}\text{Zr}_{0.435}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_3$ 의 조성을 갖는 소결체에서 Si_3N_4 및 SiC 의 영향을 보면 다음과 같다.

표 4-4. $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_{0.125}\text{Zr}_{0.435}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_3$ 소결체에 있어서 Si_3N_4 및 SiC 의 영향

첨가제(wt%)	밀도 (g/cm ³)	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	k_{33} (%)	d_{33} (10 ⁻¹² m/V)	g_{33} (10 ⁻³ Vm/N)
None	7.8	1350	64	320	27
Si_3N_4 0.02	7.9	582	65	191	37
0.05	7.8	1580	65	357	29
SiC 0.02	7.8	1646	67	385	26
0.05	7.8	1797	70	485	27

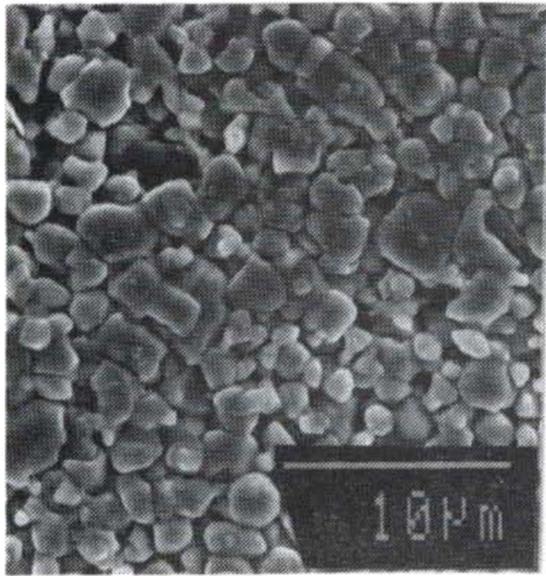
위 결과를 보면 Si_3N_4 나 SiC 등을 첨가하게 되면 첨가하지 않을 때에 비하여 소결체의 밀도에는 큰 변화가 없었으나, 유전율이나 전기기계결합계수, 압전 정수등에는 영향을 주는 것으로 나타났다. 특히 SiC를 첨가하게 되면 유전율, 전기기계 결합계수가 상승하게 되는데 SiC를 0.05% 첨가하는 경우 전기기계 결합계수가 70%, 유전율이 약 1800 정도의 물성을 나타내게 된다.

Fig.4-7은 소결체를 연마하여 1100°C 에서 10~20분간 thermal etching 한 단면의 SEM 사진이다. 이 SEM 사진을 관찰하면 Si_3N_4 나 SiC를 첨가하게 되면 [fig.4-7(b)~(d)] 첨가하지 않은 것 [fig.4-7(a)]에 비하여 grain size가 커진 것을 알 수 있는데 특히 Si_3N_4 를 0.02% 첨가하면 첨가하지 않을 때에 비하여 grain size가 상당히 커져서 Si_3N_4 가 소결조제로써의 역할을 하고 따라서 유전율이 떨어지는 것으로 보여지고 있다.

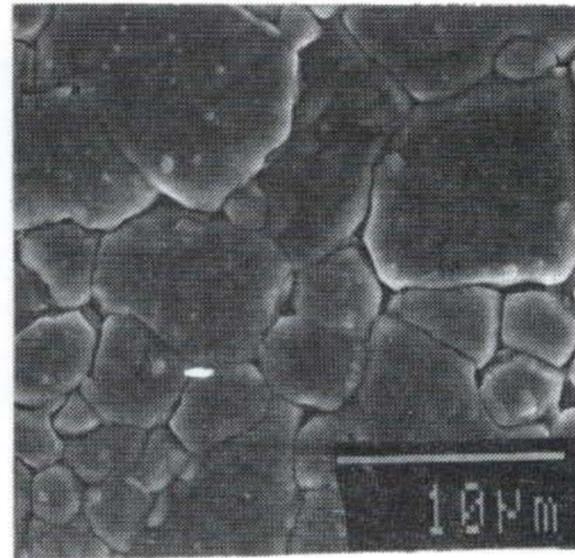
보통 유전율은 grain size와 A-site vacancy에 영향을 받는 것으로 알려져 있는데^{16,17}, 이와같이 Si_3N_4 를 0.02% 첨가하였을 때 유전율이 감소한 것은 A-site vacancy에 의한 영향이라고 하기 보다는 grain size의 영향이라고 보여진다.

그러나 Si_3N_4 를 0.05%, SiC를 0.02, 0.05% 첨가하게 되면 grain size가 이들 첨가제를 전혀 첨가하지 않았을 때에 비하여 커졌으나, Si_3N_4 를 0.02% 첨가할 때에 비하여는 작은 것으로 보아 단지 이들 첨가제가 소결조제로 작용하는 것만은 아니고 종류나 첨가량에 따라도 grain growth inhibitor로도 작용한 것 같은데, 이 경우 grain size가 커져도 오히려 유전율이 증가하게 된 것에 대하여는 반드시 grain size와 유전율과의 일반적인 관계만으로는 설명할 수 없는 것 같다.

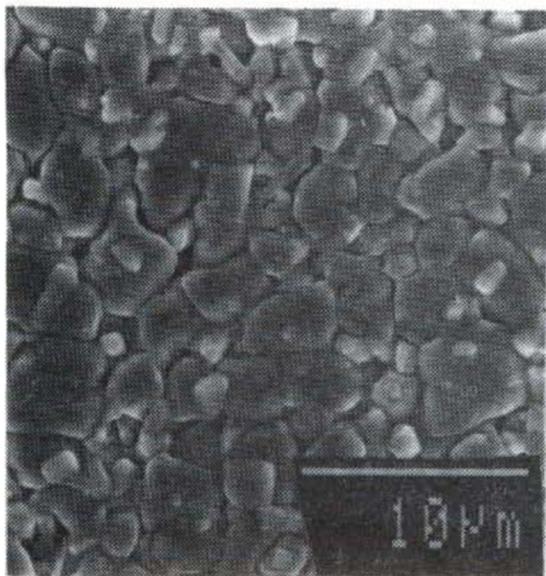
유전율의 증가에는 SiC를 첨가하는 것이 효과적인데 전기기계결합계수 k_{33} 값에도 SiC가 좋은 영향을 미치고 있어서 Si_3N_4 를 첨가하면 65%에 그치던 것이 SiC 0.05%를 첨가하게 되면 70%를 나타내고 압전 d 정수도 거의 $500 \times 10^{-12} \text{m/V}$ 정도로 큰 값을 나타냈다. 그러나 g_{33} 값은 $27 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$ 에 불과하여 착화기용 재료로는 g_{33} 값이 약간 부족하다고 보여진다.



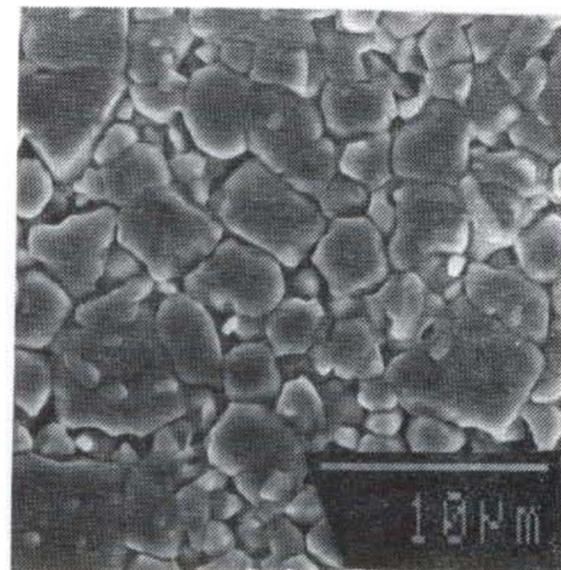
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4-7. SEM photographs of sintered bodies in $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_{0.125}\text{Zr}_{0.435}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_3$ system
(thermally etched for 10 min at 1100°C)

(a) No additives (b) Si_3N_4 0.02 wt% (c) SiC 0.02 wt% (d) SiC 0.05 wt%

2. $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_{0.125}\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.435}$ System에서 첨가제의 영향

또 앞서와는 달리 $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_{0.125}\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.435}\text{O}_3$ 의 조성을 갖는 경우에는 Si_3N_4 나 SiC 의 영향이 다르게 나타나고 있다. $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 삼성분계 고용체에서 $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$: PbTiO_3 = 59:41 mol, PbTiO_3 : PbZrO_3 = 45:55 mol로 상경계면이 형성되고 $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ 의 mol%가 증가할수록 PbTiO_3 가 많은 쪽으로 상경계면이 이동되어 $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ 가 12.5mol%가 되면 Ti/Zr이 1 이상이 되게 된다²⁰⁾. 본 연구에서 채택한 조성은 전부 MPB에서 rhombohedral phase의 결정상을 갖게 되는데, $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_{0.125}\text{Zr}_{0.435}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_3$ 의 조성을 갖는 것이 오히려 MPB에 보다 근접하게 된다.

보통 MPB에 가까울수록 유전율이 큰 값을 갖는데 본 연구실험 결과로 첨가제를 전혀 가하지 않았을 때 $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_{0.125}\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.435}\text{O}_3$ 의 경우 유전율이 940, $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_{0.125}\text{Zr}_{0.435}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_3$ 의 경우 유전율이 1350으로 나타난 것으로 미루어 보아 Ti/Zr이 1 이상이 되는 $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_{0.125}\text{Zr}_{0.435}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_3$ 의 조성이 MPB에 보다 가까운 것 같다.

그러나 첨가제를 가하게 되면 변화 경향이 각각 달라진다. $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_{0.125}\text{Zr}_{0.435}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_3$ 조성의 경우 SiC 를 첨가하는 것이 전기적 세 물성을 향상시키는데 효과적이었다고 하였다. 그러나 $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_{0.125}\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.435}\text{O}_3$ 조성의 경우, SiC 보다는 Si_3N_4 를 첨가하는 것이 물성을 향상시키는데 더 좋은 첨가제인 것으로 나타나고 있다.

표 4-5. $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.125}\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.435}\text{O}_3$ 소결체에 있어서 Si_3N_4 및 SiC 의 영향

첨가제(wt%)		밀도 (g/cm^3)	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	k_{33} (%)	d_{33} (10^{-12}m/V)	g_{33} (10^{-3}Vm/N)
None		7.8	940	68	276	33
Si_3N_4	0.01	7.9	944	72	297	36
	0.02	7.8	920	66	271	33
	0.05	7.9	1081	65	291	30
SiC	0.02	7.9	1025	61	255	28
	0.05	7.8	1029	66	284	31

위 표에서 Si_3N_4 나 SiC 를 첨가하게 되면 유전율은 첨가량이 증가하면서 약간 증가하고 있다. 그러나 전기기계결합계수 k_{33} 는 Si_3N_4 를 0.01% 첨가할 경우 72% 로 크게 증가하지만, 첨가량이 늘어나거나 SiC 를 첨가하면 오히려 감소하게 된다. 표 4-4 에서는 첨가제의 종류와 관계없이 k_{33} 값이 상승하고 특히 SiC 를 0.05% 첨가하는 경우 그 값이 제일 큰 것으로 나타났지만 표 4-5에서의 결과에서는 Si_3N_4 0.01% 첨가시에만 k_{33} 값이 최대값을 이루는 것으로 나타났다.

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.125}\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.435}\text{O}_3$ 조성의 경우 유전율이 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.125}\text{Zr}_{0.435}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_3$ 에 비하여 작지만 Si_3N_4 0.05% 첨가하거나 SiC 를 첨가하면 증가하는데 fig.4-8 의 SEM 사진에서 보면 SiC 가 첨가 되면서 grain size 가 약간 작아진 것 같으며[fig.4-8(b)~(c)] 특히, Si_3N_4 의 경우 fig.4-7 에서와는 달리 grain size 의 감소가 현저하여 grain growth inhibitor 로 작용한 것 같다.[fig.4-8(d)~(e)]

상기 실험에서 나온 결과들을 참고로 하여 유전율이 1500 이상 되는 것들만 몇가지 선택하여 disk 를 제작하여 물성을 비교하여 보았다. disk 크기는 $\phi:15\text{mm}$, $t:1\text{mm}$ 정도로 하였는데, 그 결과 다음 표 4-6 과 같다.

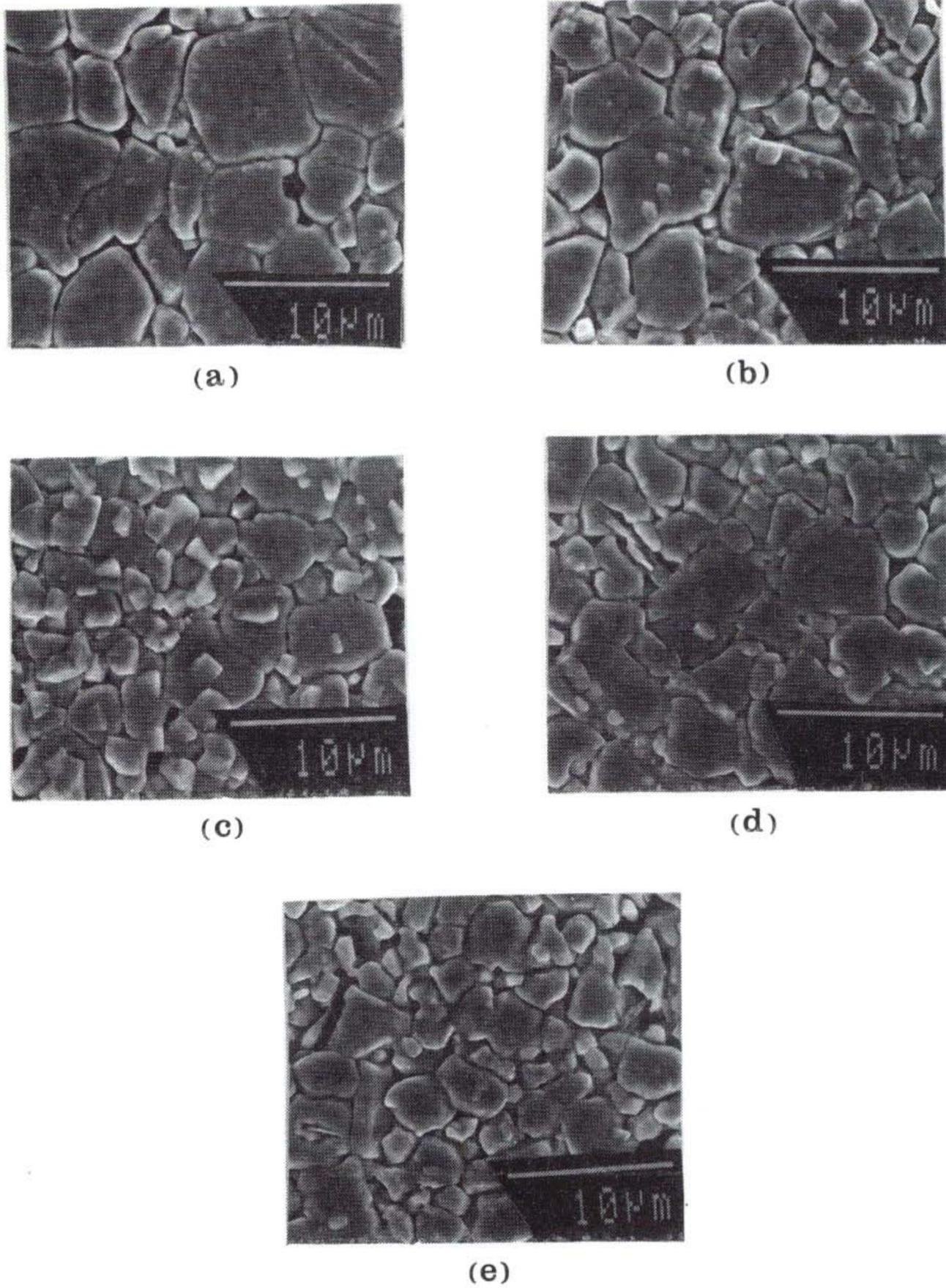


Fig. 4-8. SEM photographs of sintered bodies in $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_{0.125}\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.435}\text{O}_3$ system
 (thermally etched surface for 10 min at 1100°C)
 (a) No additives (b) SiC 0.02 wt% (c) SiC 0.05 wt% (d) Si_3N_4 0.02 wt%
 (e) Si_3N_4 0.02 wt%

표 4-6. $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_{0.125}\text{Zr}_{0.435}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_3$ disk 형 소결체의 전기적 특성

첨가제(wt%)		$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	전기기계결합계수			d_{31} (10^{-12}m/V)	g_{31} (10^{-3}Vm/N)	Nr	Tc ($^{\circ}\text{C}$)
			kr	k_{31}	k_{33}^a				
Si_3N_4	0.02	1436	50	28	65	-130	-10.2	1960	340
SiC	0.02	1767	57	32	67	-169	-10.8	1907	340
SiC	0.05	1697	54	31	70	-159	-10.6	1908	340

a) cylinder type 의 전기기계 결합계수

위 결과를 보면 종방향 전기기계결합계수(k_{33}) 값이 크다고 경방향 전기기계 결합계수(kr) 값이 반드시 크지는 않는 것으로 나타나고 있다. 표 4-6 의 실험 결과는 cylinder 형태의 시편을 제작할 때 사용한 동일한 분말을 이용하여 같은 공정을 거쳐 disk 형태로 제작한 것으로서, k_{33} 가 70% 이던 것이 kr 로는 54% 로 나타났으나, k_{33} 가 67% 이던 것은 57% 로 cylinder 형의 전기기계 결합계수의 경향과는 거꾸로 오히려 크게 나타났다. 이는 표 4-6의 실험결과가 같은 분말을 사용하고 모든 공정을 똑같이 하면서 단지 시편의 크기만 달리 한 것으로, kr 값이 큰 값을 갖는다고 k_{33} 값도 반드시 큰 값을 나타내지는 않음을 보여주고 있으며, 따라서, 시편의 크기나 형상에 따라 소결체 제조 최적 조건이 달라질 수도 있으며, 또한 종방향 전기기계결합계수의 최대값과 경방향 결합계수의 최대값을 나타내는 조성이 반드시 일치하지 않는 것 같다.

제5절 High Qm Materials

1. 조성 및 첨가제의 변화

High power 용으로 사용되는 압전재료는 Qm 값이 높아야 한다. 본 연구에서는 Qm 값을 높이기 위하여 O-site vacancy 를 유발시키고자 $\text{Pb}(\text{Ca}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 를 포함하는 다성분계 PZT 조성을 택하고 유전을 조절을 위하여 Sr 또는 Ca 와 같은 알칼리 토금속 화합물의 첨가, 소결온도 변화실험을 수행하고 소결체의 물성을 조사하였다.

$\text{Pb}(\text{Ca}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ System 은 완전히 고용되었다고 가정할 때, charge valence 가 맞지 않고 $4(-2/4+2/4+5/2)=1/2$ 만큼의 산소가 부족하여 결국 실제로는 $\text{Pb}(\text{Ca}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_{3-x}$ 로 oxygen vacancy 가 생성되게 된다. 보통 PZT 는 ABO_3 perovskite 구조를 하고 A 위치인 Pb 의 vacancy 가 형성되면 Qm 값이 감소하고 oxygen 의 vacancy 가 형성되면 Qm 값이 증가하는 것으로 알려져 있다. 이는 domain wall motion 과 internal friction 과의 관계로 설명되는데²²⁻²⁴⁾ 본 실험에서도 oxygen vacancy 가 유발되는 system이라고 생각되는 $\text{Pb}(\text{Ca}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Nb}_{1/2})_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_3$ System 을 선정하여 Qm 값 및 전기적 제 특성을 조사한 바, 그 결과를 표 4-7 에 실었다.

표 4-7. $Pb_{1-s}A_s(Ca_{\frac{1}{4}}Mn_{\frac{1}{4}}Nb_{\frac{1}{2}})_xZr_yTi_{1-x-y}O_3$ system의 전기적 특성

x	y	s	밀도 (g/cm ³)	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	kr (%)	d_{31} (10 ⁻¹² m/V)	g_{31} (10 ⁻³ Vm/N)	Q_M
0 ²⁵⁾	0.52	0	7.6	730	53	-93.5	-14.5	860
0.05	0.494	0	7.9	930	53	-103.0	-12.5	346
0.10	0.468	0	7.9	784	44	-72.9	-10.5	1186
0.20	0.416		7.7	905	32	-55.0	-6.9	1615
0.1	0.468	Sr 0.05	7.6	1040	46	-89.3	-9.7	1319
0.1	0.468	Sr 0.05 Ca 0.05	7.5	1361	33	-73.9	-6.1	448
0.1	0.468	Ba 0.05 Sr 0.05	7.6	1227	36	-75.0	-6.9	1503

표 4-7의 실험결과는 Process 2에 의하여 얻어진 분말을 성형하여 1200°C에서 1시간 소결하여 소결체를 제작하여 얻은 결과로써 $Pb(Ca_{\frac{1}{4}}Mn_{\frac{1}{4}}Nb_{\frac{1}{2}})O_{3-x}$ 의 농도가 증가할수록 Q_M 값이 증가하는 것을 알 수 있는데, Q_M 값이 증가할수록 kr 값이 감소하는 것으로 나타나고 있다. kr 값도 Q_M 값과 마찬가지로 vacancy type 과 관계가 있으며 Q_M 값이 증가하면 보통 kr 값이 감소한다고 보고되어 있는데²⁶⁾, 본 실험 결과에서도 그 경향성이 일치하고 있다. Q_M 값을 높이기 위해서는 $Pb(Ca_{\frac{1}{4}}Mn_{\frac{1}{4}}Nb_{\frac{1}{2}})O_3$ 의 농도를 증가시키면 가능한데, 20 mol%로 증가시키면 Q_M 값이 1500 이상으로 크게 향상되지만, kr 값의 감소를 동반하므로 한계가 있는 것 같다.

유전율이 커지면 보통 전기기계결합계수도 상승하게 되므로, 본 실험에서는 유전율을 상승시키기 위하여 알칼리 토류금속을 탄산염 상태로 Pb 대신 5 mol% 치환시켜 보았다.

Sr를 단독으로 치환시키거나, Ba, Ca 등을 혼합 치환시키거나 이들 알칼리 토류 금속이 치환되면 소결체의 밀도는 전반적으로 떨어지면서 유전율은 상승되고 있다. $x=0.1, y=0.468$ 의 조성을 가지면서 Sr을 5 mol% 치환시키면 유전율이 784에서 1040으로 증가하고 Q_m 값도 1186에서 1319로 증가하고 있다. kr 값도 44%에서 46%로 약간 증가하는 경향을 나타내고 있다. 따라서 Sr를 Pb 대신 5 mol% 치환시키면 보다 좋은 물성을 갖는 재료를 얻을 수 있다. 그러나 Sr과 Ca를 혼합 치환시키거나 Ba를 Sr과 혼합 치환시키게 되면 오히려 상대적으로 물성이 저하되고 있다. 특히 Sr과 Ca를 혼합 치환시키는 경우 물성 저하가 더욱 심하여 유전율만 증가하고 소결체의 밀도나 다른 전기적 특성은 다 떨어지며, Ba와 Sr을 혼합 치환시키는 경우에는 kr 값은 떨어지지만 유전율과 Q_m 값은 증가하는 것으로 나타나고 있다. 물론 Pb 대신 전체적으로 치환되는 양이 다르긴 하지만, kr 값의 저하를 유발시키지 않으면서 유전율이나 Q_m 값을 증가시키기에는 Sr만 단독으로 5 mol% 첨가시키는 것이 유전율과 Q_m 값이 크면서 비교적 전기기계결합계수가 큰 재료를 얻을 수 있다고 사료된다.

2. 소결온도의 변화

다음 표 4-8의 실험결과는 표 4-7의 실험결과에서 사용한 소결체와 시편의 제작 공정중 소결조건을 달리 한 것으로 소결온도나, 소결시간이 달라지게 되면 물성도 달라지게 된다.

표 4-8. 1200°C 에서 2시간 소결한 $\text{Pb}(\text{Ca}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Nb}_{1/2})_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_3$ system의 전기적 특성

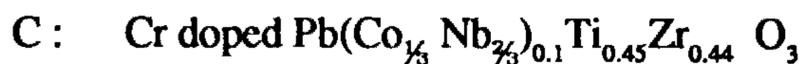
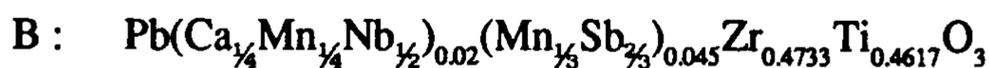
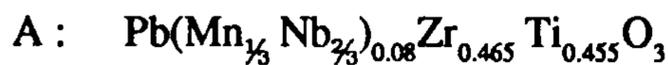
x	y	밀도 (g/cm^3)	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	kr (%)	d_{31} ($10^{-12}\text{m}/\text{V}$)	g_{31} ($10^{-3}\text{Vm}/\text{N}$)	Q_M	T_c ($^{\circ}\text{C}$)
0.05	0.494	7.9	1239	0.24	-50.0	-4.5	2212	335
0.10	0.468	7.9	823	0.36	-59.0	-8.1	2200	330
0.20	0.416	7.7	-	-	-	-	-	260

즉, 1200°C에서 2시간 소결하면 $\text{Pb}(\text{Ca}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_{3-x}$ 의 양이 20 mol %로 많아지게 되면 밀도는 7.7g/cm^3 으로 1200°C에서 1시간 소결하였을 때와 차이가 없었으나, 분극처리를 행할 수 없을 정도로 전류가 흘렀으며, Tc도 270°C로 낮아졌다. 또 다른 조성의 경우는 Qm 값이 현저하게 증가되어 2000이상이 되었으나, kr 값은 저하되었는데 1200°C에서 1시간 소결하는 경우 $x=0.05$ 의 조성에서 kr 값이 53%으로 $x=0.10$ 의 44%에 비하여 큰 값을 나타내었으나, 1200°C에서 2시간 소결하게 되면 $x=0.10$ 의 조성일때가 36%로 더 큰 값을 나타내고 있다.

상기 system 외에도 Qm 값이 큰 재료를 얻기 위하여 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{ZrTiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{ZrTiO}_3$ system 등을 택하여 Process 2에 의하여 합성한 분말을 1200°C에서 1시간 소결하여 disk로 만들어서 물성을 조사하였다. 표 4-9를 보면 본 연구에서 택한 조성의 소결체의 Qm 값은 1000 이상으로 다 높았으며, 특히 chrome 이 doping된 조성 C의 경우 Qm 값이 2000 가까이 매우 크게 나타났으나, 큐리점이 270°C로 비교적 낮았다. 반면 조성 A, B의 경우에는 kr 값이 50% 이상이면서 유전율은 1000 이상되고 Qm 값도 비교적 높게 나타났다.

표 4-9. 기타 High Q materials 의 물성

조성	밀도 (g/cm^3)	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	전기기계결합계수			압전 정수				Qm	Tc (°C)
			kr	k_{31}	k_{33}	d_{31} (10^{-12}m/V)	d_{33}	g_{31} (10^{-3}Vm/N)	g_{33}		
A	8.00	791	51	30	67	-110	204	-10.4	33	1644	350
B	7.85	1345	54	31	66	-132	299	-11.1	26	1058	310
C	7.60	910	37	21	-	-64	-	-7.9	-	1962	270



제6절 Strontium Modified PZT Systems

유전율이 큰 PZT 재료는 pick up element 나 발음부품용 재료로 이용되는데 유전율이 큰 재료를 얻으려면 dopant 를 첨가하여 Pb site vacancy 를 생성시키거나, grain size 를 작게 하는 방법이 있다. 이러한 방법은 유전율은 증가하지만 k 값의 증감도 예상되는데, k 값의 큰 변화없이 유전율을 크게 하는 방법중 알칼리 토류 금속을 치환시키는 방법도 있음은 이미 설명한 바 있다.

본 실험에서는 유전율이 큰 재료를 얻기 위하여 알칼리 토류금속을 Pb 중 일부를 치환시키고 또한 Pb site vacancy 를 유발시키기 위하여 Sb_2O_3 또는 Nb_2O_5 등을 첨가하여 제 물성을 조사하였다.

먼저 $Pb_{0.9}Sr_{0.1}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ 의 기본 조성을 갖도록 하면서 Sb_2O_3 의 양을 변화시키면서 첨가하여 Process 1 에 의하여 분말을 합성한 후 성형한 성형체를 $1200^\circ C$ 에서 2시간 소결하여 두께 1mm 의 disk 를 제작하였다. 단, 전부 MnO_2 를 0.05 wt% 첨가하였다.

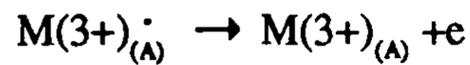
표 4-10. $Pb_{0.9}Sr_{0.1}Zr_{0.53}Ti_{0.47}$ 소결체에 있어서 Sb_2O_3 의 효과

Sb_2O_3	밀도 (g/cm^3)	$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	전기기계결합계수		압전 정수		Qm
			kr (%)	k_{31} (%)	d_{31} ($10^{-12}m/V$)	g_{31} ($10^{-3}Vm/N$)	
0 ^{a)}	-	1475	50 ^{b)}	33	-123	-11.1	500
0.3	7.52	1507	47	27	-118	-8.9	453
0.5	7.71	1851	52	28	-137	-8.4	161
1.0	7.72	2791	60	34	-217	-8.8	98

a) $Pb_{0.94}Sr_{0.06}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ 의 문헌치임¹⁶⁾

b) kp value

Sb₂O₃ 는 Nb₂O₅ 나 Sb₂O₅ 와 마찬가지로 softner 로써 알려져 있는데, 본 실험결과에서도 Sb₂O₃ 의 첨가량이 증가함에 따라 유전율이 상승하고 Qm 값이 감소하는 결과가 나타난 것으로 보아 Pb site vacancy 를 유발시키는 soft dopant 로써 작용하였음을 알 수 있다. Sb³⁺ ion 의 이온 반경은 0.76Å 으로 B site 에 들어가기에는 크고 A site 에 들어가기에는 작지만, La³⁺ 와 마찬가지로 Sb가 +3가 상태로 A site 에 들어간다면 다음과 같이 charge balance 를 이루기 위하여 A-site vacancy 가 형성되어 donor 로써 작용된다.



여기서 M_(A)는 PZT 에서 normal A site 의 metal 이며, M_(A)는 PZT 의 A site 에서의 metal ion 을 나타내며, e 는 conduction electron 이다.

다음은 Pb_{0.9}Sr_{0.1}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O₃의 기본 조성을 갖도록 하면서 Sb₂O₃의 첨가량을 1.0wt% 로 고정시키고 MnO₂의 첨가량을 변화시켜 보았다. 그 결과는 다음 fig. 4-9 -fig.4-11 에 나타내었다.

Fig.4-9 를 보면 MnO₂의 첨가량이 증가함에 따라 소결체의 밀도는 크게 변하지 않지만, MnO₂가 0.05~0.10 wt% 첨가될 때 제일 높은 값을 보여주고 있다. 반면, fig.4-10 에서 보면 유전율이나 Qm 값에는 MnO₂가 영향을 미치고 있다. MnO₂는 PZT 와 고용체를 형성할 때 Mn²⁺ 상태로 B 위치 에 들어가 산소 vacancy 를 유발시킨다고 보고되어 있는데, 본 실험의 결과를 보아도 Mn 이 4+ 상태로 B 위치에 들어갔다고 하기보다는 Mn³⁺, Mn²⁺ 상태로 B 위치에 들어가 Qm 값을 높이고, 유전율을 낮추는 hard dopant 로 작용한 것으로 사료된다.

MnO₂가 전혀 첨가되지 않으면 유전율이 약 2800 정도이고 Qm 값은 100 이하이었으나 MnO₂가 0.3wt% 첨가되면 유전율이 2200 정도로 떨어진 반면 Qm 값은 900 정도로 상승하였다. 또한 fig.4-11의 경방향 전기기계결합계수 k_r의 값을 보면 MnO₂ 첨가량의 증가에 따라 61% 에서 65% 로 크게 증가하고 있었으나, k₃₃ 값의 완만한 감소추세와는 다소 다른 경향을 보여주고 있다.

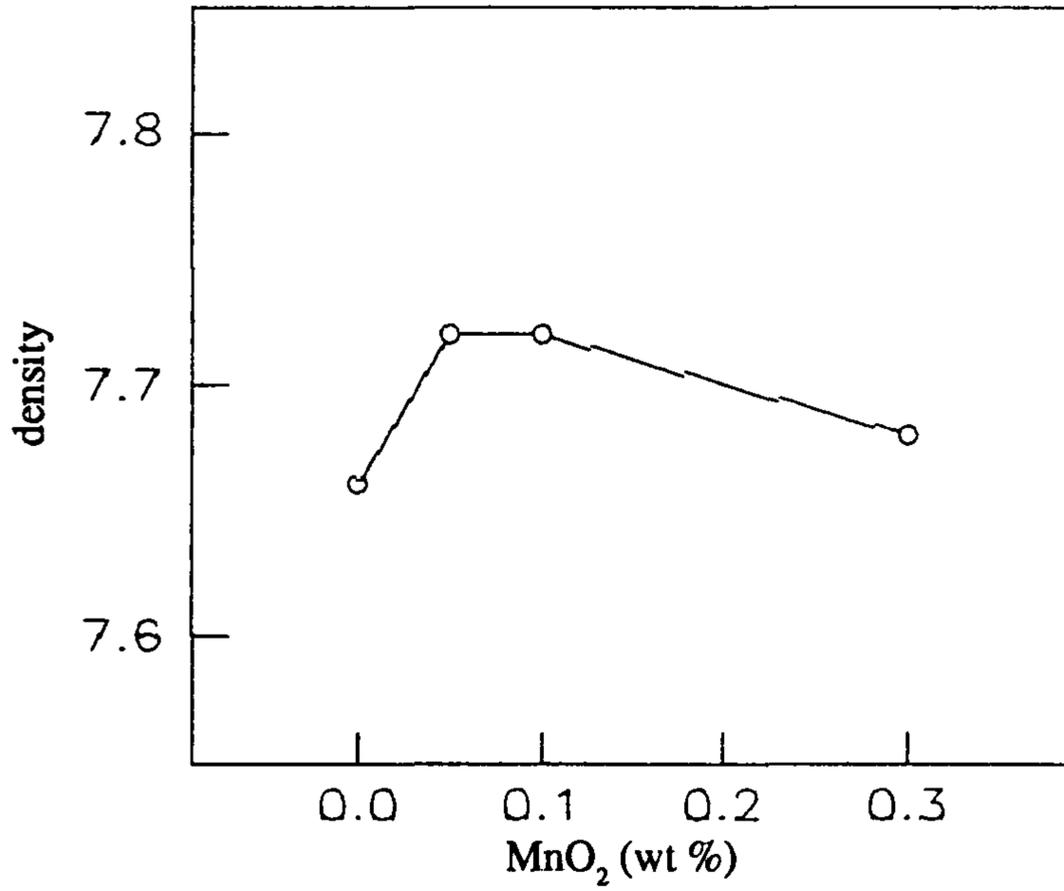


Fig.4-9. The effects of MnO₂ on densities of sintered bodies in $\text{Pb}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ system

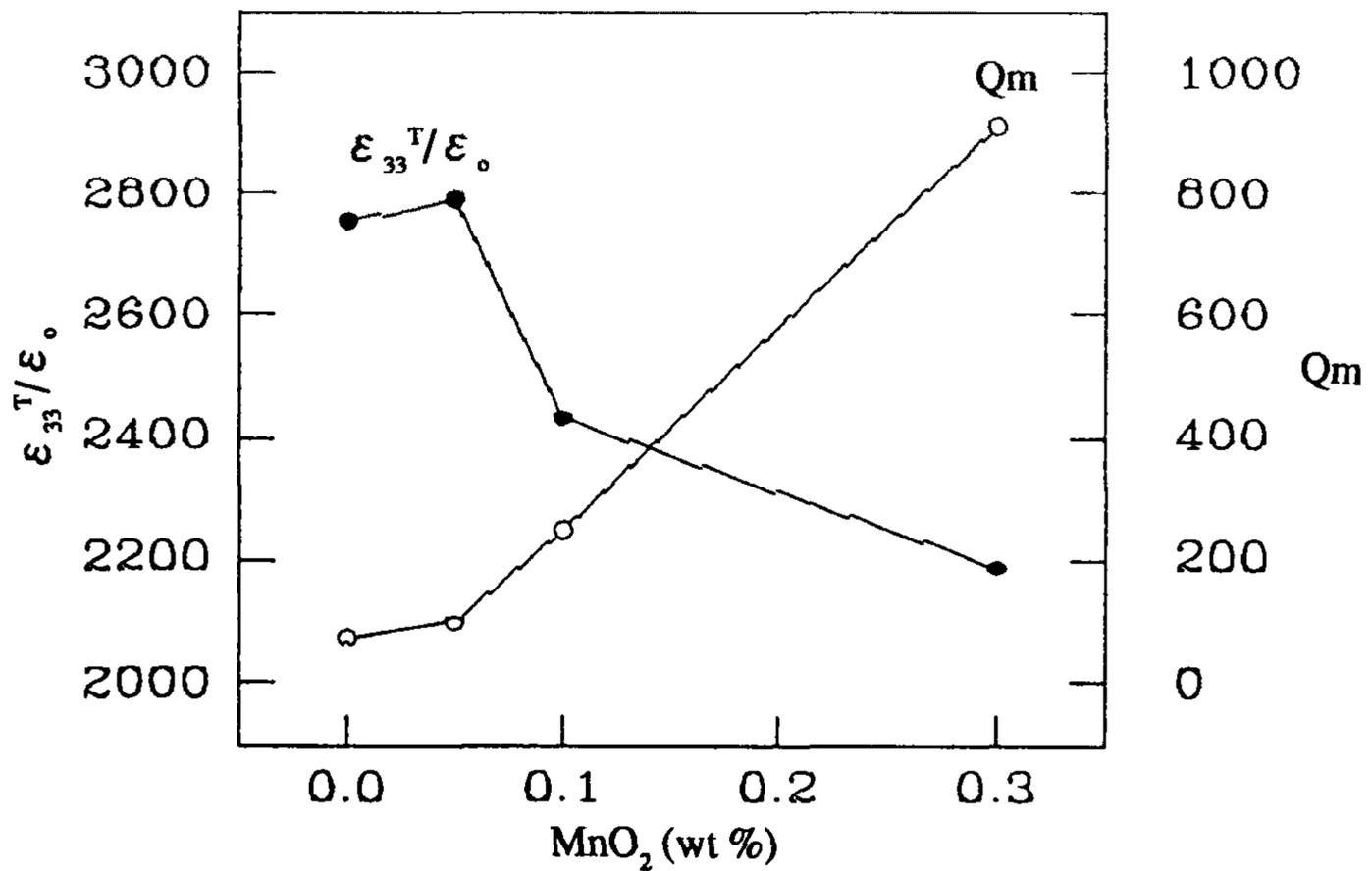


Fig. 4-10. The effects of MnO₂ on $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ and Qm values of sintered bodies in $\text{Pb}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ system

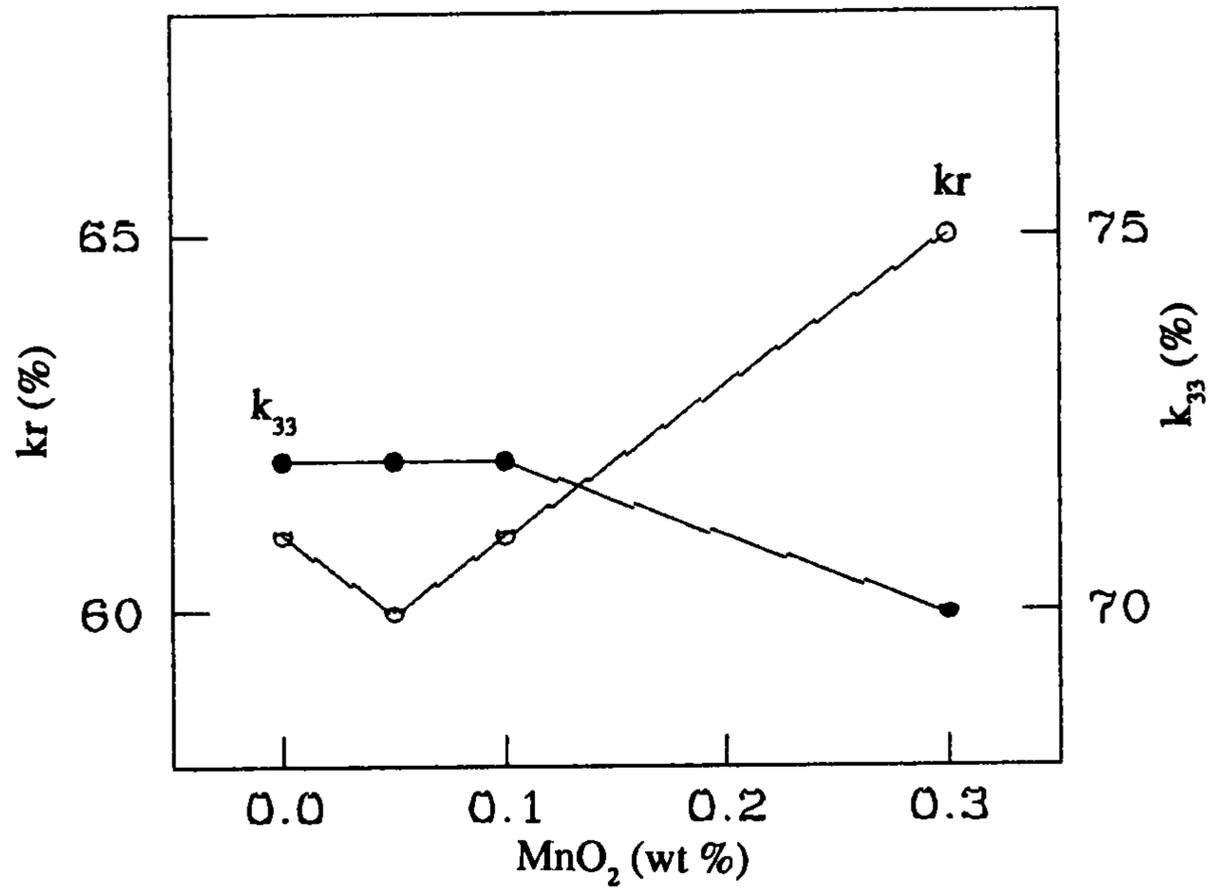


Fig. 4-11. The effects of MnO₂ on kr and k₃₃ values of sintered bodies in Pb_{0.9}Sr_{0.1}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ system

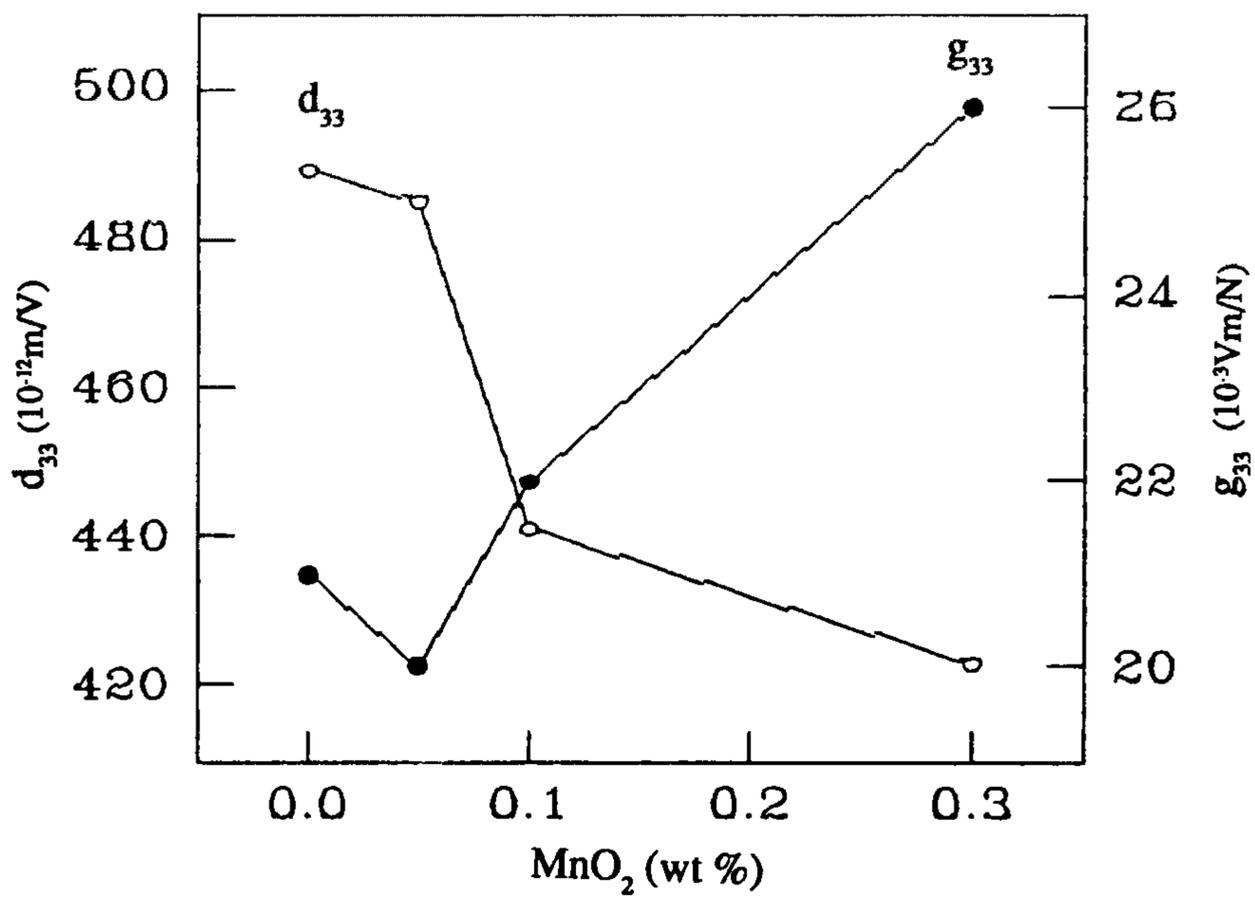


Fig. 4-12. The effects of MnO₂ on d₃₃ and g₃₃ values of sintered bodies in Pb_{0.9}Sr_{0.1}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ system

또한 fig.4-12 에서 압전정수 d_{33} 와 g_{33} 의 값이 서로 반대되는 경향이 나타나서 MnO_2 의 첨가량이 증가하게 되면 d_{33} 값은 감소하지만, g_{33} 값은 증가하고 있다. $\text{Pb}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ 조성의 소결체에서 Sb_2O_3 를 1.0wt% 첨가하고 MnO_2 를 그 양을 변화시키면서 첨가하게 되면 경방향 전기기계결합계수를 증가시키면서 Q_m 값도 증가시키는데 효과적이었다.

제7절 기 타

PZT 압전분말을 제조하는데 있어서 물성을 제어하기 위하여 최적의 조성을 선택하거나, 각종 dopant 들을 첨가하는 방법을 들 수 있으며, 이에 대하여는 전 절에서 기술하였다.

그러나 PZT 를 이루는 조성이나, dopant 의 종류 양등에 못지 않게 중요한 것은 powder 합성 기술이다. 보통 공업적으로 많이 이용되는 분말합성 방법으로는 제3장에서 설명한 바 본 연구보고서에서 Process 1 이라 칭한 Wet Dry Process 로써, 본 연구실험에서도 이 분말합성을 많이 이용하였다.

Wet Dry Process 에 의하여 분말 PZT 압전분말을 합성할 때 가장 중요한 점은 wet milling 하는 공정으로, ball size 나 milling 시간, 충전율, liquid media 의 종류 등이 크게 영향을 미칠 수 있다. PbO, TiO₂ 및 ZrO₂ 의 비중이 크게 차이가 나고, 입도의 크기나 분포등 원료분말의 특성이 각각 다르기 때문에 아무리 잘 milling 을 행한다고 하여도 원료분말간의 괴리가 일어날 수 있어 최종적으로는 PZT 압전 분말의 특성을 악화시킬 수 있다. 따라서 PZT 와 같은 fine ceramics 용 원료 분말을 제조하는데 있어서는 오랜 경험과 기술을 요한다고 할 수 있고 또 선진국으로부터 이 부분에 대한 기술 제공은 받기가 용이하지 못할 뿐만 아니라 기술 제공이 가능하다고 하여도 완전하게 소화하여 우리 것으로 만들기까지 오랜 기간이 걸릴 것으로 보여진다.

본 실험을 통하여 어느정도 분말 합성 방법에 대한 핵심 know how 를 축적한 바 이에 대하여 기술하고자 한다.

원료 분말가운데 ZrO₂ 는 응집성이 대단히 커서 보통 원료분말의 2차 입자가 상당히 크므로 particle size 가 1 μ m 이상이 된다. 또한 PbO 나 TiO₂ 등과 혼합하여 milling 하게 되면 일단 형성된 2차 입자는 잘 깨지지 않아서 하소할 때 반응성에 영향을 미치며 나아가서는 소결체의 물성에도 영향을 미치게 된다.

본 연구에서는 이와 같은 점을 보완하기 위하여 ZrO_2 의 응집성 해결방법으로 B site 원소들을 먼저 1차로 반응시킨 후 PbO를 혼합하여 하소하는 소위 Process 2 라고 칭한 Double Calcining Process 을 이용하여 물성개량을 시도하였다. Dry Process 에 의하여 얻어진 하소 분말에 비하여 대체로 분말 특성이 양호하였는데 소결체의 전기적 특성도 다소 향상되는 결과를 얻은 바 있다.

다음 표 4-11는 $Pb(Mg_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})_{0.02}Ti_{0.47}Zr_{0.51}O_3$ 조성이 되도록 하고 MnO 를 0.3 wt% 첨가한 소결체의 물성인데 Process 1 에 의한 것과 Process 2 에 의한 것을 비교한 것이다. Process 1 에 의할 때 하소조건은 $900^{\circ}C$ 에서 1시간, 소결조건은 $1200^{\circ}C$ 에서 1시간 행하였으며, Process 2 에 의할 때에는 B site 원소만 먼저 하소하는 과정인 1차 하소조건은 $750^{\circ}C$ 에서 1시간, PbO 를 혼합한 후 2차 하소조건은 $900^{\circ}C$ 에서 시간으로 하였으며 그 외의 모든 조건은 Process 1 과 동일하게 하였다.

표 4-11. Process 에 따른 PZT 의 물성

Process	밀도 (g/cm ³)	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	k_{33} (%)	d_{33} ($10^{-12}m/V$)	g_{33} ($10^{-3}Vm/N$)	Qm
1	7.88	404	65	154	43.1	433
2	7.85	370	67	142	43.3	766

위 실험결과를 보면 Process 2 (Double Calcining Process)에 의하여 제작된 시편의 물성이 더 우수하게 나타났다. 소결밀도, 유전율이나 압전정수에서는 큰 차이가 없었으나, 전기기계결합계수나 Qm 값은 크게 상승하였는데, 이로써 같은 조성이라 하여도 분말합성 공정이 달라지게 되면 최종적으로 제작되는 소결체의 물성이 달라지게 되는 것을 확인할 수 있었다.

특히 Process 3 이라 칭한 소위 Wet Dry Process 에 의하여 소결체를 제작하면 물성의 차이가 더욱 현저하게 나타난다. 이 공정은 B site source 로써 전부 수용성염을 사용하는 것이 특징인데 먼저 B site 원소의 혼합 침전물을 만들어

산화물로 전환시켜 PbO를 혼합 하소하는 과정 이후는 process 2 와 동일하다.

Process 1 과 Process 3 에 의하여 각각 만들어진 시편의 물성은 표 4-12 와 같다. 단 물성 조사시 사용된 시편은 disk 형이었다.

표 4-12. Process 에 따른 PZT 의 물성

Process	밀도 (g/cm ³)	$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	전기기계결합계수		압전 정수			Qm
			kr(%)	k ₃₁ (%)	d ₃₃ (10 ⁻¹² m/V)	d ₃₁	g ₃₃ (10 ⁻³ Vm/N)	
1	7.92	1121	42	24	230	-86.3	-8.74	146
3	7.94	3391	63	35	570	-253.7	-8.45	111

위 물성 조사시 사용한 시편의 조성은 $Pb(Ni_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})_{0.30}Zr_{0.30}Ti_{0.40}O_3$ 이었으며, 하소조건 및 소결조건은 각각 850°C 에서 1시간, 1200°C 에서 1시간이었다. 단 Process 3 에 의하면 B site 원소만 1차로 800°C 에서 1시간 전처리를 하였다.

표 4-12 의 실험결과를 보면 process 3 에 의하여 제작된 시편의 물성이 훨씬 우수하였다. 특히 유전율과 전기기계결합계수가 크게 상승하여 좋은 물성을 나타내었다. Process 3 에 의하면 1차 침전반응시 반응조건을 적절하게 조절하면 전혀 응집이 이루어지지 않는 미세한 혼합수산화 침전물을 얻는 것이 가능하고 따라서 B site 원소만 하소한 후에도 원료분말의 입경이 submicron 으로 유지되어 최종적으로 생성되는 PZT 분말의 입경도 submicron 으로 유지된다.

제8절 상용 PZT 압전체와의 물성 비교

PZT 압전체가 용도별로 요구하는 특성이 각각 다름은 이미 제2장에서 기술한 바 있으며 NTK(日本特殊陶業)의 시판 압전 ceramics의 물성을 표 2-2 에 나타낸 바 있다.

여기서는 좀 더 구체적으로 각 용도에 따라 제조회사별 상용 PZT 압전체의 물성과 본 연구실험을 통하여 얻어진 PZT 압전체의 물성을 기술하여 선진국에서 시판되는 PZT 압전체의 물성과 비교하고자 한다.

1. 시판 착화기용 압전 ceramics의 제조 회사별 물성 비교

다음은 착화기(ignitor)용으로 시판되고 있는 PZT 압전 ceramics의 제조회사별 물성치인데, 대부분 전기기계결합계수 k_{33} 가 70% 이상이고 압전정수 값이 높다.

표 4-13. 시판 착화기용 압전 ceramics 제조 회사별 특성 비교

물 성		단 위	U.P.I	松下	NTK	TDK	Phillips
전기기계 결합계수	k_{33}	%	72	71	71	70	72
유전율	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$		1350	500	1800	1300	1750
압전정수	d_{33}	10^{-12}m/V	290	164	455	299	385
	g_{33}	10^{-3}Vm/N	26.5	37	25	26	25
기계적 Q			500	600	75	600	-

2. 시판 발음부품용 압전 ceramics 의 제조회사별 물성

다음은 일본에서 생산되고 있는 발음부품용 압전 ceramics 의 제조회사별 물성치이다. 유전율 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 값이 크고, 기계적 Q값은 대부분 낮은 것이 특징이다.

표 4-14. 시판 발음부품용 압전 ceramics 제조회사별 물성

물 성 상품명	유전율 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	전기기계결합 계수 kr(%)	기계적 Q	밀 도 (g/cm ³)	큐리점 (°C)
NEPEC-86(Tokin)	3000	60	50	7.78	200
NEPEC-90(Tokin)	3700	65	70	7.78	180
NEPEC-10(Tokin)	5300	56	50	8.00	145
72A(TDK)	2000	76	80	7.5	315
42B(TDK)	4200	68	70	7.8	180
T-85(東芝ceramic)	1760	57	490	7.94	250
T-96(東芝ceramic)	2000	64	80	7.66	290
PCM-5(松下)	1950	65	70	7.65	325
PCM-33A(松下)	3200	66	50	7.65	190
MT-111H(日特)	3800	63	65	7.7	220
P-7(村田)	3100	65	80	7.8	300
P-7A(村田)	3220	64	50	7.7	190
P-7B(村田)	4720	65	70	8.0	180

3. Sonar 용 진동자의 물성

Sonar 를 구성하고 있는 진동자는 송·수화기용으로 송화기용 진동자와 수화기용 진동자에 요구되는 특성이 각각 다른데, 송화기용 진동자는 전기기계결합계수가 크고 Qm 값이 커야하며 수화기용 진동자는 압전 g 정수와 유전율이 높은 재료이어야 한다. 다음은 진동자의 특성을 나타낸 것이다.

표 4-15. Sonar 용 압전 ceramics 의 제조회사별 물성

물 성	기 호	단 위	N-6 ^{a)}	N-21	Navy I ^{b)}	Navy II	G 1408 ^{c)}
			전기기계 결합계수	k_r k_{31} k_{33}	%	55 34 68	62 38 73
유전율	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$		3020	2620	-	-	1100
압전정수	d_{31}	10^{-12}m/V	-133	-198	-125	-96	-80
	d_{33}		302	417	280	215	200
	g_{31}	10^{-3}vm/N	-10.4	-12.1	-10.7	-10.8	-9.0
	g_{33}		23.5	25.4	24.5	24.4	22
영율	Y_{11}^E	10^{-10}N/m	7.8	6.0	8.2	8.6	9.0
기계적 Q			1500	80	500	1800	1200
밀 도	ρ	g/cm^3	7.7	7.8	7.55	7.55	7.5
무리점	Tc	$^{\circ}\text{C}$	325	330	>300	>300	>300
주파수 온도계수	TK(fr)	PPM/ $^{\circ}\text{C}$	300	-300			

a) N series : 동북금속공업주식회사제 재질명

b) Navy series : Channel Industiras 사제 재질명

c) G series : Gulton Industries 사제 재질명

4. Filter 용 재료의 물성

압전 ceramics 의 응용중에서 filter 용 재료로 사용될 때 다른 응용 재료에 비하여 공진, 반공진 주파수의 환경변화 및 경시변화 특성이 엄격하여 1자리 이상의 안정성이 요구된다. 표 4-16 는 제조회사에 따른 filter 용 재료의 특성이다.

표 4-16. Filter용 압전 ceramics 의 제조회사별 물성

물 성	기 호	단 위	PZT6A ^{a)}	MT-12D ^{b)}	P-6 ^{c)}	PYE-7 ^{d)}
전기기계 결합계수	k_r	%	42	31	40	56
	k_{31}		25	18	20	32
	k_{33}		54	42	55	70
유전율	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$		1050	690	1200	820
압전정수	d_{31}	10^{-12}m/V	-	-34	-	-99
	d_{33}			104		220
	g_{31}	10^{-3}Vm/N	-	-5.6	-	-13.5
	g_{33}			17.1		35.7
영율	Y_{11}^E	10^{10}N/m	-	12.1	-	-
기계적 Q			450	1700	600	-
밀 도	ρ	g/cm^3	-	7.5	-	7.75
큐리점	Tc	$^{\circ}\text{C}$	335	350	280	320
주파수 정수	Nt	KHcm	2140	2200	2100	2200
	Ne		1770	1270	1750	1640
	N_{15}					

a) PZT series : Clevite사제 재질명

b) MT series : NTK사제 재질명

c) P series : 전기화학제 재질명

d) PYE series : phillips사제 재질명

5. 초음파 세정기로의 응용

초음파 세정기가 처음 사용될 때에는 ferrite형 자외진동자가 이용되었으나, PZT계 ceramics가 출현되면서 볼트 조임 란주반형 진동자가 만들어져 impedance 특성, 내열성이 개선되어 세정기용으로 이용되고 있다. 다음 표 4-17 는 ceramic 진동자의 특성을 나타낸 것이다.

표 4-17. Ceramic 진동자의 제조회사별 물성

물 성	기 호	단 위	PZT-4 ^{a)}	N-61 ^{b)}	G-1400 ^{c)}
전기기계 결합계수	k_{31}	%	34	33	35
	k_{33}		70	67	66
유전율	$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$		1300	1400	1300
압전정수	d_{31}	$10^{-12}m/V$	-123	-132	-120
	d_{33}		289	296	200
	g_{31}	$10^{-3}vm/N$	-11.1	-10.7	-11
	g_{33}		26.1	23.8	24
밀 도	ρ	g/cm^3	7.5	7.8	7.6
영 율	E		-	7.6	8.0
큐리점	Tc	°C	328	315	>330
주파수 온도계수	TK(fr)	PPM/°C	-	1200	-

- a) PZT-4 : Clevite사 제품 재질명
- b) N series : 동북금속공업(주)제품 재질명
- c) G series : Gulon Industries사 제품 재질명

6. KRICT 제조 PZT 압전 소결체의 물성

이상에서 현재 시판되고 있는 PZT 압전 ceramics 의 물성을 용도별로, 또한 제조회사별로 기술하였다. 다음은 본 연구를 통하여 한국화학연구소(KRICT)에서 합성한 PZT 압전 소결체의 물성으로 전술한 시판 PZT 압전 ceramics 의 물성치와 대동소이하다.

표 4-18. KRICT 제조 PZT 압전 소결체의 물성

종 류	밀도 (g/cm ³)	유전율 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	전기기계결합계수			압전 정수				Qm
			k _r	k ₃₁ (%)	k ₃₃	d ₃₃ (10 ⁻¹² m/V)	d ₃₁	g ₃₃ (10 ⁻³ Vm/N)	g ₃₁	
k-1	7.87	944	-	-	72	297	-	36	-	84
k-2	8.00	963	-	-	69	247	-	29	-	825
k-3	7.72	2791	60	34	72	441	-216.5	22	-8.7	100
k-4	7.68	2187	65	39	70	423	-207.9	26	-10.8	900
k-5	7.91	823	36	21	-	-	-59.0	-	-8.1	2000
k-6	8.00	1191	51	30	67	204	-110.0	30	-10.4	1600
k-7	7.94	3391	63	35	-	570	-253.7	-	-8.45	111

제 5 장 결 론

본 연구는 "압전성 재료용 PZT 원료 제조 기술 개발"의 2차년도 연구로써 1차년도에는 주로 합성 방법의 개발 및 cylinder 형 시편의 물성만을 조사하였지만, 본 2차년도 연구에서는 1차년도 연구 결과를 토대로 하여 원판형의 시편의 물성도 조사하여 PZT 압전재료가 응용되는 각 용도별로 적합한 분말 합성 기술 확보에 주력하였다.

특히 본 연구의 특징으로는 주 원료를 현재 국내에서 생산되고 있는 화합물을 사용하거나, 또는 조속한 시일내에 생산가능한 화합물을 선정, 사용하여 가능한 한 주원료의 해외 의존도를 줄이고자 하였다.

즉 Sr 변성 PZT 및 $Pb(Mg_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})_xZr_yTi_{1-x-y}O_3$, $Pb(Co_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})_xZr_yTi_{1-x-y}O_3$, $Pb(Mn_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})_xZr_yTi_{1-x-y}O_3$, $Pb(Ca_{\frac{1}{4}}Mn_{\frac{1}{4}}Nb_{\frac{1}{2}})_xZr_yTi_{1-x-y}O_3$ 등 삼성분계 또는 사성분계 PZT system 을 선정하여 첨가제의 양과 종류를 변화시키고, 하소 및 소결조건을 변화시켜서 High k, High ϵ 그리고 High Q_m 등 용도별로 요구되는 특성을 향상시키는 실험을 수행하였다.

o 고전기기계 결합계수, 고 유전율 PZT Ceramics

(1) Sr 변성 PZT ceramics ($Pb_{1-x}Sr_xZr_yTi_{1-y}O_3$)

- . Pb 대신 Sr 를 일부 치환시킴으로써 고유전율, 고 전기기계결합계수 압전 소결체를 얻을 수 있었다.
- . Sr 변성 PZT ceramics 의 경우 k_{33} 가 70% 이상, kr 이 60% 이상, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 가 2000 이상의 물성을 갖는 소결체가 얻어졌다.
- . MnO_2 , Sb_2O_3 등 첨가제들을 조합하여 첨가량을 변화시키면 압전 특성을 변화시키기가 용이하다.

(2) $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{y}{3}} \text{Nb}_{\frac{x}{3}})\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-x-y} \text{O}_3$ ceramics

- $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{y}{3}} \text{Nb}_{\frac{x}{3}})\text{O}_3$ 의 양이 6 mol% 일 때 k_{33} 가 70% 이상 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 가 1000 이상의 물성을 가진 소결체를 얻을 수 있었다.
- $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{y}{3}} \text{Nb}_{\frac{x}{3}})\text{O}_3$ 의 양이 증가할수록 Q_m 값이 상승되어 cylinder 형으로써 $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{y}{3}} \text{Nb}_{\frac{x}{3}})\text{O}_3$ 가 10 mol% 일 때 Q_m 값이 800 이상이 되는 소결체를 얻을 수 있었으며 이때 k_{33} 는 69% 이었다.
- $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{y}{3}} \text{Nb}_{\frac{x}{3}})\text{O}_3$ 의 양이 6 mol% 이상이면 g_{33} 값이 $30 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$ 이상이 될 수 있다.
- Mn source 로 Mn 의 oxidation state 가 소결체의 물성에 큰 영향을 미치지 못하였지만, Q_m 값 상승에는 Mn^{2+} 화합물을 사용하는 것이 효과적이었다.

(3) $\text{Pb}(\text{Co}_{\frac{y}{3}} \text{Nb}_{\frac{x}{3}})\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-x-y} \text{O}_3$ Ceramics

- $x=0.05 \sim 0.10$, $1-x-y/y=0.91$ 로 하면 $k_{33}=69\%$, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0=1000$, $g_{33}=30 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$ 정도이었으나 Q_m 값은 아주 낮았다.
- soft dopant 로써 Sb_2O_5 , Nb_2O_5 가 효과적이었으며 Nb_2O_5 를 2 wt% 이상 첨가하면 k 값의 큰 변동없이 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 값이 2000 이상되는 소결체를 얻을 수 있다.

(4) $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{y}{3}} \text{Nb}_{\frac{x}{3}})\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-x-y} \text{O}_3$ Ceramics

- $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{y}{3}} \text{Nb}_{\frac{x}{3}})_{0.125} \text{Zr}_{0.435} \text{Ti}_{0.44} \text{O}_3$ 소결체의 경우 SiC 를 첨가하면 유전율, 전기기계결합계수 및 압전정수를 상승 시킬 수 있다.
- $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{y}{3}} \text{Nb}_{\frac{x}{3}})_{0.125} \text{Zr}_{0.44} \text{Ti}_{0.435} \text{O}_3$ 소결체의 경우 Si_3N_4 를 첨가하면 유전율은 크게 변화하지 않으면서 k_{33} 또는 g_{33} 값은 상승시킬 수 있었으며, Si_3N_4 를 0.01 wt% 첨가시킬 때 k_{33} 값은 72%, g_{33} 값은 $36 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$ 이었다.

(5) $\text{Pb}(\text{Ca}_{\frac{1}{4}}\text{Mn}_{\frac{1}{4}}\text{Nb}_{\frac{1}{2}})_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_3$ Ceramics

- $\text{Pb}(\text{Ca}_{\frac{1}{4}}\text{Mn}_{\frac{1}{4}}\text{Nb}_{\frac{1}{2}})_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_3$ 의 조성은 소결체의 Qm 값이 대체로 1000 이상으로 high Qm 소결체를 제조하는데 적합하였다.
- 소결온도 및 시간이 소결체의 물성에 큰 영향을 주었으며 1200°C에서 2시간 소결하면 $\text{Pb}(\text{Ca}_{\frac{1}{4}}\text{Mn}_{\frac{1}{4}}\text{Nb}_{\frac{1}{2}})_{0.1}\text{Zr}_{0.432}\text{Ti}_{0.462}\text{O}_3$ 조성의 경우 Qm 값이 2000 이상으로 되었으나, kr 값은 36% 에 불과하였다.
- 그러나 $\text{Pb}(\text{Ca}_{\frac{1}{4}}\text{Mn}_{\frac{1}{4}}\text{Nb}_{\frac{1}{2}})_{0.02}\text{Zr}_{0.518}\text{Ti}_{0.462}\text{O}_3$ 로 하면 Qm 값은 1000 이상, kr 값은 54% 로 되었다.

(6) 분말 합성 방법의 영향

- Ti와 Zr의 처음 원료를 산화물이 아닌 수용성을 사용하여 침전화시켜 혼합산화물을 만들어 PZT를 합성하는 Process 3을 이용하면 Process 1에 의한 것보다 PZT 압전 소결체의 물성이 크게 향상되어 유전율 3000 이상, kr 63%, k_{31} 35% d_{33} 570의 소결체를 얻을 수 있었다.

이상의 실험결과들을 통하여 PZT계 압전소결체의 밀도, 전기적 특성등 제 물성은 PZT를 구성하고 있는 기본적 조성이나 첨가제등에 의하여 영향을 받고 있음을 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라 소결체의 제조 공정중 하소 및 소결 조건도 소결체의 물성을 좌우할 수 있는 주요 인자가 될 수 있으며 특히 분말 제조 방법과 밀접한 관련이 있다고 보여지는 PZT 압전 분말의 특성이 소결체의 제물성에 크게 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있었다.

그러나 이는 단지 실험실적으로 수행한 것에 불과하며 산업화로 이어지게 하려면 기업이 참여하여 용도에 따른 소자 제조 및 공업화 시험의 수행이 수반되어야 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. S.Roberts, J.Am. Ceram. Soc., 33, 63(1950)
2. B.Jaffe, U.S.Pat. 2708244 (1955)
3. B.Jaffe et al., J.Appl. Phys., 24, 809 (1954)
4. G.A.Smolensky, Sovet Phys. Solid State, 1, 150 (1959)
5. 정형진, 장성도, 요업재료의 과학과 기술 5(2), 106 (1990)
6. 坂野久夫, 淺野辛泰 자동차용 세라믹스 p41 (1987)
7. エレクトラ・セラミツス, 冬號, 37 (1981)
8. Man F. Yan, Mater Sci & Eng., 48, 53 (1981)
9. H.Yamamura et al., (일본)요업학회지 94(5) 470 (1986)
10. H.Yamamura et al., (일본)요업학회지 94(6) 545 (1986)
11. 일본특허 소 61-53115
12. 일본특허 소 61-53115
13. 안영필 외, 요업학회지 25(1) 54(1988)
14. K.Kakekawa et al., J.Am. Ceram. Soc., 71(1) 49 (1988)
15. K.H.Lee et al., J.Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed., 95, 694 (1987)
16. F. Kulscar, J. Amer. Ceram. Soc., 42, 343 (1959)
17. H. Banno, Japan J. Appl. Phys., 6, 954 (1967)
18. Y.S. NG, et al., Ferroelectrics, 51,81 (1983)
19. Toshiyuki Kudo, Takehito Yazaki, Fumito Naito, shoji sugayo, J. Amer. Ceram. Soc., 53(6) 326 (1970)
20. 渡邊, エレクトラ・セラミツス, 2, 63 (1971)
21. Hiromu Ouchi, Maranitsu Nishida, Shigem Hayakawa, National Technical Report, 12(4), 251 (1966)

22. Postnikov, Sov. phys. Solid State, 10, 1267 (1968)
23. Postnikov, J. Phys. Chem. Solids, 31, 1785 (1970)
24. Postnikov, Sov. Phys. Solid State, 13, 745 (1971)
25. 岡崎清者, セラミック 誘電體工學 第3版, p334 (1983)
26. Long Wu et al J. Phys. c : Solid state phyp., 96, 2813 (1983)
27. 강원호, 박원규, 김호기 요업학회 24(6) 537 (1987)