Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 18, No. 9, p. 821, September 2005.

논문 18-9-8

하소온도변화에 따른 (Na,K)NbO_3계 무연 압전세라믹스의 압전 및 유전특성

Piezoelectric and Dielectric Characteristics of Lead-free (Na,K)NbO_3 Piezoelectric Ceramic System according to Calcination Temperature

류성림[1], 정광현[2], 류주현[2,a], 이병률[3], 정영호[4]
(Sung-Lim Ryu[1], Kwang-Hyun Chung[2], Ju-Hyun Yoo[2,a], Byung-Youl Lee[3], and Yeong-Ho Jeong[4])

Abstract

In this paper, in order to develop lead-free piezoelectric ceramics, $(Li_{0.04}Na_{0.44}K_{0.52})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ ceramics were fabricated with the variation of calcination temperature and sintering temperature. The ceramics couldn't be sintered at temperature less than 1110 ℃ and showed the highest density at calcination temperature of 800 ℃. Crystal structure of the ceramics showed pseudo-tetragonal phase. At the calcination temperaure of 800 ℃ and sintering temperature of 1110 ℃, the optimal values of density=4.64 g/cm^3, kp=0.45, εr=1336, d_{33}=254pC/N and Tc=335 ℃ were obtained.

Key Words : Lead-free piezoelectric ceramics, Calcination temperature, Pseudo-tetragonal phase

1. 서 론

Pb(Zr,Ti)O_3계 세라믹스는 우수한 압전 및 유전특성으로 초음파센서, 압전변압기, 액츄에이터, 필터, 레조네이터와 같은 여러 응용분야에 널리 사용되어지고 있다[1,2]. 그러나, 납을 포함한 세라믹스는 환경오염에 의하여 그 사용에 대한 규제가 강화되고 있어 납을 포함하지 않는 무연 압전세라믹스에 대한 연구가 활발히 진행중에 있다[3,4]. 최근, 무연 세라믹스중에서 (Na,K)NbO_3계 세라믹스는 높은 큐리온도와 우수한 압전특성으로 PZT계 압전세라믹스를 대체할 수 있는 압전재료로서 주목받고 있다[5-8]. 그러나, 1140 ℃이상의 소결온도에서 급격히 발생하는 K의 휘발특성과 압전세라믹스 제조시 대기중의 수분을 흡수하는 조해성에 의해 높은 밀도를 갖는 세라믹스를 제조하기 어렵다는 단점을 가지고 있다. 그러므로 낮은 온도에서 (Na,K)NbO_3계 세라믹스의 밀도를 증가시키기 위하여 Hot pressing, Hot forging, RTGG(Reactive Template Grain Growth), SPS(Spark Plasma Sintering), 소결조제의 첨가와 같은 여러 가지 방법들을 통해 고밀도의 압전세라믹스를 제조하는 연구가 시도되고 있으며[9-11], 최근 Saito등은 RTGG의 제조방법에 의해 k_p=0.61, d_{33}=416pC/N으로 우수한 압전특성을 나타내는 무연 압전세라믹스를 개발하여 보고한 바 있다[12]. 그러나 이러한 방법들은 시편의 제조공정이 복잡하고 재현성이 양호하지 않다는 문제점을 가지고 있어 대량생산이 불가능한 단점을 가지고 있다. 따라서, 본 연구에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 하소온도변화에 따라 시편을 제작하여 하소온도와 소결온도에 따른 시편의 밀도특성과 압전특성 및 유전특성을 분석하여 제조공정상 유리한 산화물 혼합법으로 무연 압전세라믹스 제조시, 최적의 소결조건을 조사하고자 한다.

1. 충주대학교 신소재공학과/
친환경 에너지변환, 저장소재 및 부품개발 연구센터
2. 세명대학교 전기공학과
(충북 제천시 신월동 산 21)
3. 산업자원부
4. 한전 전력연구원
a. Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr
접수일자 : 2005. 6. 28
1차 심사 : 2005. 7. 16
심사완료 : 2005. 7. 27

2. 실 험

2.1 시편제조 및 실험 방법

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.

$$(Li_{0.04}Na_{0.44}K_{0.52})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3 \quad (1)$$

위의 조성을 순도 99 %이상의 파우더로 10^{-4}g까지 칭량하였으며, 아세톤을 분산매로 하여 지르코니아 볼을 이용해 24시간 볼밀 하였다. 볼밀 한 시료를 항온조에서 12시간 이상 건조하였으며, 건조된 시료를 700~950 ℃의 온도에서 5시간 동안 하소하였다. 하소된 파우더를 24시간 재혼합 분쇄, 건조 후 binder로 PVA 0.5 wt%수용액을 0.5 wt% 첨가하고 100 mesh로 조립하였으며, 21 Φ의 몰더를 사용해 2 ton/㎠의 힘을 가해 일축 성형하였다. 성형된 시편은 600 ℃에서 3시간 동안 burn-out 하였으며 burn-out된 시편은 소결온도를 1110 ℃와 1140 ℃에서 2시간 동안 소결하였다. 소결된 시편은 특성 평가를 위해 두께 1 ㎜로 연마하였으며, 시편의 양면에 Ag전극을 screen printing법으로 도포하였다. 도포된 전극은 600 ℃에서 10분간 열처리 하고, 120 ℃의 실리콘유에서 DC 30 kV/㎝의 전계를 가해 30분 동안 분극처리 하였다.

2.2 측정방법

유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter(ANDO AG-4304)로 1kHz에서의 정전용량을 측정하여 상온에서의 유전상수와 유전상수의 온도의존성을 산출하였고, 시편의 미세구조와 결정구조는 각각 SEM (Hitachi, S-2400)과 XRD(Rigaku, D/MAX-2500H)를 통해 분석하였으며, 또한 IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer(Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 산출하였으며, d_{33} meter(APC 8000)로 압전상수를 측정하였다.

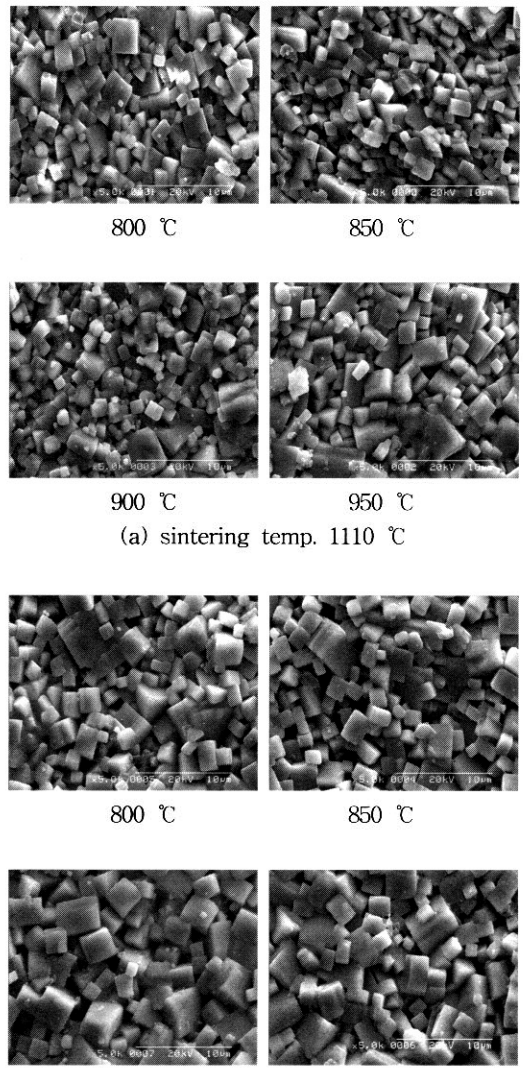

그림 1. 하소온도에 따른 시편의 미세구조.

Fig. 1. Microstructure of specimen with calcination temperature.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)와 (b)는 하소온도의 변화에 따라 제작된 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 하소온도의 증가에 따라 결정립의 크기는 다소 증가하는 특성을 나타냈으며, 또한 소결온도의 증가에 의해서도 고상반응의 증가로 결정립이 성장하는 특성을 나타냈다. 그러나, 1140 ℃의 소결온도에서 제작된 시편의 미세구조에서는 기공의 분포가 1110 ℃의 소결온도에서 제작된 시편에서보다 크게 나타났으며, 이러한 결과는 칼륨(K)의 휘발에 의한 것으로 사료된다.

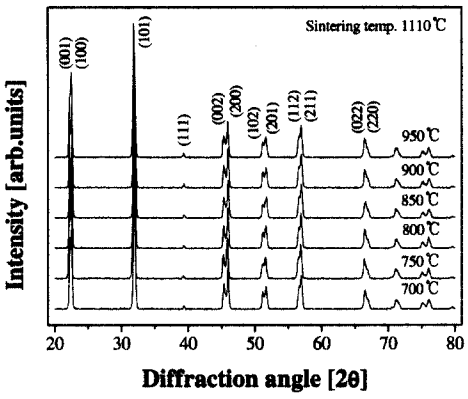

그림 2. 하소온도에 따른 X선 회절모양.

Fig. 2. X-Ray diffraction patterns with calcination temperature.

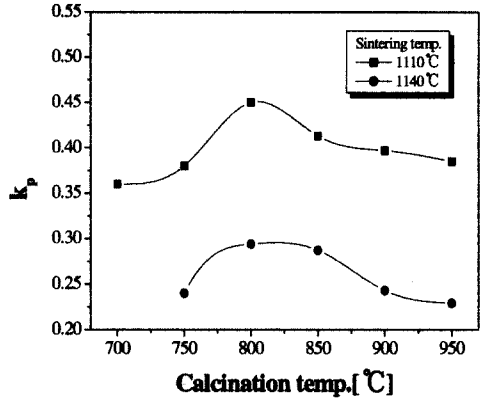

그림 4. 하소온도에 따른 전기기계결합계수(k_p).

Fig. 4. Electromechanical coupling factor(k_p) with calcination temperature.

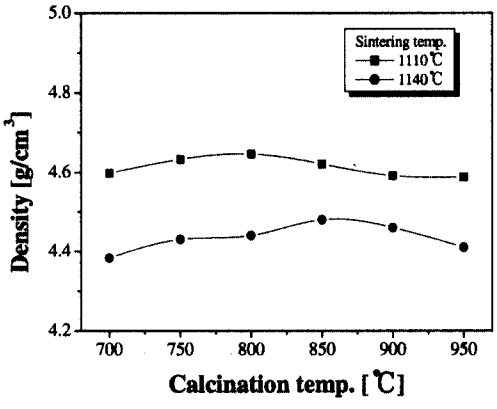

그림 3. 하소온도에 따른 밀도.

Fig. 3. Density with calcination temperature.

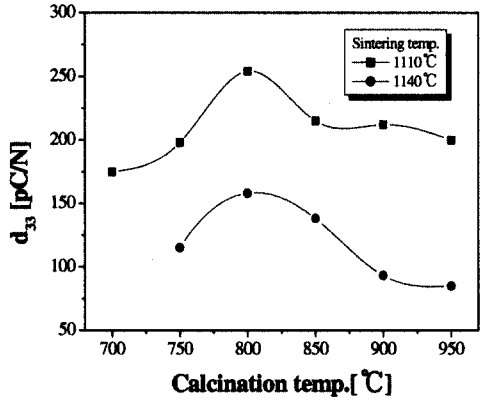

그림 5. 하소온도에 따른 압전상수(d_{33}).

Fig. 5. Piezoelectric constant(d_{33}) with calcination temperature.

그림 2는 1110 ℃의 소결온도에서 하소온도의 변화에 따라 제작된 시편의 X선 회절모양을 나타낸 것이다. 제작된 시편은 하소온도에 관계없이 모두 45°부근의 회절각에서 분리된 (002), (200) 피크를 나타내었고, 40°부근에서 감소된 (111) 피크를 보이며 준정방정상(pseudo-tetragonal phase)의 결정구조를 나타냈다. 또한, 2차상은 나타나지 않았고 정방성(tetragonality)은 하소온도에 관계없이 일정한 값을 나타냈다.

그림 3은 하소온도의 변화에 따라 제작된 시편의 밀도를 나타낸 것이다. 1110 ℃미만의 소결온도에서는 소결이 잘 안되었다. 하소온도의 증가에 따라 밀도는 다소 증가하는 특성을 나타내었고, 1110 ℃의 소결온도시 800 ℃의 하소온도로 제작된 시편에서 4.64 g/cm^{3}의 최대값을 나타내었다. 1140 ℃의 소결온도에서 제작된 시편의 밀도는 1110 ℃의 밀도특성에 비해 현저히 감소하는 특성을 나타내었으며, 850 ℃의 하소온도에서 최대값을 나타내었다. 이러한 결과는 무연압전세라믹조성으로 사용

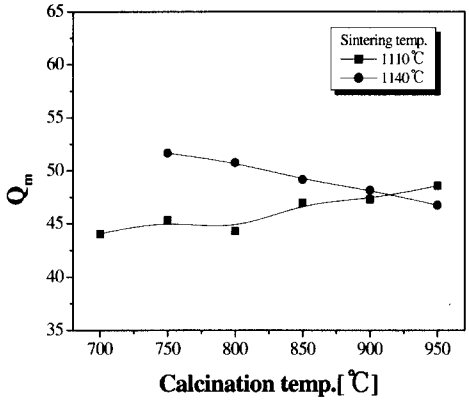

그림 6. 하소온도에 따른 기계적품질계수(Q_m).

Fig. 6. Mechanical quality factor(Q_m) with calcination temperature.

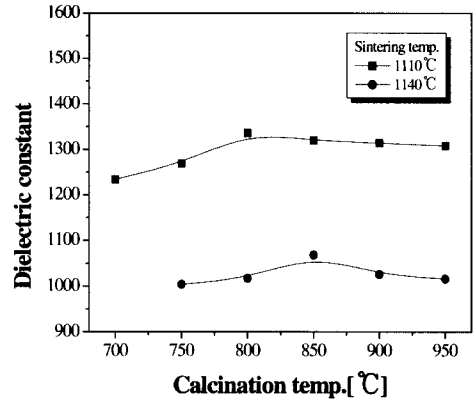

그림 7. 하소온도에 따른 유전상수.

Fig. 7. Dielectric constant with calcination temperature.

된 시료중 1140 ℃부근에서 급격히 휘발하는 칼륨의 특성에 의한 것으로 사료되며, 칼륨의 휘발로 인한 기공의 발생으로 밀도가 현저히 감소한 것으로 판단된다. 따라서, 최적의 소결조건은 1110 ℃의 소결온도에서 800 ℃의 하소온도로 제작된 시편에서 나타났으며, 이러한 결과는 800 ℃의 하소온도에서 가장 최적의 화학적 조성이 이루어진 것으로 판단된다.

그림 4는 하소온도의 변화에 따라 제작된 시편의 전기기계결합계수(k_p)를 나타낸 것이다. 1140 ℃의 소결온도에서 700 ℃의 하소온도로 제작된 시편은 분극이 되지 않았다. 이는 700 ℃의 하소온도는 하소온도가 너무 낮아, 초기 예비반응이 잘 안되어 더욱 소결성이 덜어졌기 때문으로 생각된다. 하소온도의 증가에 따라 전기기계결합계수는 증가하는 특성을 나타냈으며, 1110 ℃의 소결온도에서 800 ℃의 하소온도로 제작된 시편에서 0.45로 최대값을 나타냈다. 또한, 1140 ℃의 소결온도에서 제작된 시편은 1110 ℃의 소결온도에서 제작된 시편에 비해 감소하는 특성을 나타내었으며, 이러한 결과는 밀도특성에서 나타난 결과와 일치하는 특성을 보였다. 즉, 밀도의 증가에 의하여 압전특성이 증가하는 것으로 사료되며 따라서, 본 실험에 사용한 조성은 800 ℃의 하소온도에서 최적의 압전특성을 보이는 것으로 판단된다. 그림 5는 1110 ℃와 1140 ℃의 소결온도에서 하소온도의 변화에 따라 제작된 시편의 압전상수(d_{33})를 나타낸 것이다. 하소온도와 소결온도에 따른 압전상수의 변화도 전기기계결합계수와 일치하는 특성을 보였으며, 1110 ℃의 소결온도에서 800 ℃의 하소온도로 제작된 시편에서 254pC/N의 최대값을 나타냈다.

그림 6은 하소온도의 변화에 따라 제작된 시편의 기계적품질계수(Q_m)를 나타낸 것이다. 기계적품질계수는 1110 ℃의 소결온도에서는 하소온도의 증가에 따라 800 ℃의 하소온도까지는 거의 일정한 값을 나타내다가 850 ℃이상에서는 하소온도의 증가에 따라 점차 증가하는 특성을 보였다. 이러한 결과는 850 ℃이상의 하소온도에서 전기기계결합계수의 감소와 반대의 경향을 나타내고 있으며, 이는 전기기계결합계수 감소에 따른 상대적인 증가로 생각된다. 또한, 1140 ℃의 소결온도에서는 소결온도가 다소 높아 하소온도의 증가에 따라 기공의 증가로 인하여 점차 감소하는 특성을 나타냈으며, 전기기계결합계수의 경향과 반대로 1110 ℃의 소결온도에서 제작된 시편보다 높은 값을 나타냈다.

그림 7은 하소온도의 변화에 따라 제작된 시편의 유전상수를 나타낸 것이다. 1140 ℃의 소결온도에서 700 ℃의 하소온도로 제작된 시편은 소결성의 낮음으로 인하여 분극할 수 없었다. 하소온도의 증가에 따라 유전상수는 증가하는 특성을 나타냈으며 1110 ℃의 소결온도에서 800 ℃의 하소온도로 제작된 시편에서 1336의 최대유전상수값을 나타냈다. 또한, 1140 ℃의 소결온도에서 제작된 시편은 1110 ℃의 소결온도에서 제작된 시편보다 유

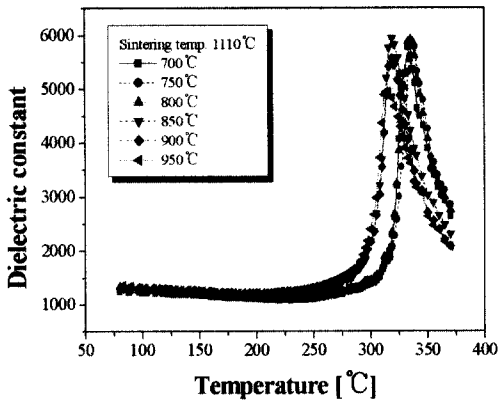

그림 8. 하소온도에 따른 유전상수의 온도의존성.
Fig. 8. Temperature dependence of dielectric constant with calcination temperature.

표 1. 시편의 물성.
Table 1. Physical characteristics of specimens.

Sintering temp. [℃]	Calcination temp.[℃]	Density [g/cm^3]	kp	Qm	Dielectric constant	d_{33} [pC/N]
1110	700	4.59	0.36	44	1234	175
	750	4.63	0.38	45	1269	198
	800	4.64	0.45	44	1336	254
	850	4.62	0.41	47	1320	215
	900	4.59	0.39	47	1314	212
	950	4.58	0.38	48	1308	200
1140	700	4.38				
	750	4.43	0.24	51	1004	115
	800	4.44	0.29	50	1017	158
	850	4.48	0.28	49	1068	138
	900	4.46	0.24	48	1026	93
	950	4.41	0.22	46	1016	85

전상수가 현저히 감소하는 특성을 나타냈으며, 이러한 결과는 밀도특성에서 나타난 결과와 일치하는 것으로 칼륨의 휘발에 의한 저유전율을 갖는 기공이 증가하여 유전상수가 감소한 것으로 판단된다.

그림 8은 1110 ℃의 소결온도에서 하소온도의 변화에 따른 유전상수의 온도의존성을 나타낸 것이다. 온도의 증가에 따라 최대유전상수의 크기는 하소온도에 관계없이 거의 일정한 값을 나타냈으며, 큐리온도는 하소온도의 증가에 따라 점차 감소하는 특성을 나타내었고 최대밀도를 나타낸 800 ℃의 하소온도에서 335 ℃의 큐리온도를 나타냈다. 또한, 상온으로 갈수록 유전상수값이 증가하는 경향으로 볼때 사방정상과 정방정상의 상경계가 나타난 것으로 생각된다. 일반적으로 $NaKNbO_3$의 사방정상-정방정상, 정방정상-입방정상의 상경계는 각각 210 ℃, 420 ℃이지만, 실험에 사용된 조성은 이 조성에 Li^{1+}, Ta^{5+}, Sb^{3+}의 불순물을 치환시킴으로서 발생하는 치환효과에 의하여 각각의 상경계 온도가 감소한 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 우수한 압전특성을 가지는 무연 압전세라믹스를 일반 산화물 혼합법으로 개발하기 위하여 $Li_{0.04}(Na_{0.44}K_{0.52})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ 세라믹스의 하소온도와 소결온도에 따른 압전 및 유전특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 하소온도의 증가에 따라 무연 압전세라믹스의 소결밀도는 점차 증가하여 1110 ℃의 소결온도에서 800 ℃의 하소온도로 제작된 시편에서 최대값을 나타냈으며, 1140 ℃의 소결온도에서는 칼륨의 휘발에 의하여 밀도가 감소하는 특성을 나타냈다.
2. 하소온도의 증가에 따라 시편의 결정립은 성장하는 특성을 나타냈으며, 1140 ℃의 소결온도에서는 K의 휘발에 의한 기공률이 증가하는 특성을 나타냈다.
3. 하소온도와 소결온도의 변화에 따라 제작된 무연 압전세라믹스는 준정방정상의 결정구조을 나타냈고, 정방성은 일정한 크기를 보였다.
4. 하소온도의 증가에 따라 시편의 유전상수는 증가하여 800 ℃의 하소온도에서 최대값을 나타냈고, 1140 ℃의 소결온도에서는 감소하는 특성을 나타냈다. 또한, 큐리온도는 하소온도의 증가에 따라 감소하는 특성을 보였다.
5. 1110 ℃의 소결온도에서 전기기계결합계수, 압전상수는 하소온도에 따라 증가하여 800 ℃에서 최대값을 나타냈으며, 기계적품질계수는 반대의 경향을 나타냈다.
6. 1110 ℃의 소결온도와 800 ℃의 하소온도에서 제작된 세라믹스에서 kp=0.45, εr=1336, d_{33}= 254pC/N, Tc=335 ℃의 값을 보이며 최적의 압전 및 유전특성을 나타냈다.

이상의 결과로 부터, 무연압전세라믹스의 제조방법중 일반적인 산화물혼합법에 의한 최적의 소결조건을 이룰 수 있었으며, 이후 화학적 개량을

통하여 우수한 압전 및 유전특성을 가지는 무연 압전세라믹스조성의 개발이 가능할 것으로 판단된다.

참고 문헌

[1] 류주현, 오동언, "PNW-PMN-PZT 세라믹스를 이용한 윤곽진동모드 압전트랜스포머의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 7호, p. 602, 2002.

[2] 민석규, 오동언, 윤광희, 류주현, 박창엽, 김종선, "Pb(La,Ce)TiO_3계 세라믹스의 길이와 두께비(l/t)에 따른 공진특성", 전기전자재료학회논문지, 14권, 9호, p. 720, 2001.

[3] Commission of the European communities, Brussels, 13.6.2000.

[4] E. Ringgaard and T. Wurlitzer, "Lead-free piezoceramics based on alkali niobates", J. Europ. Cera. Soc., Vol. 25, Iss. 12, p. 2701, 2005.

[5] H. Birol, D. Damjanovic, and N. Setter, "Preparation and characterization of ($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO_3 ceramics", J. Europ. Cera. Soc., In press, 2005.

[6] T. Wada, K. Toyoike, Y. Imanaka, and Y. Matsuo, "Dielectric and piezoelectric properties of ($A_{0.5}Bi_{0.5}$)TiO_3-$ANbO_3$ (A=Na,K) Systems", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40, No. 9B, p. 5703, 2001.

[7] K. Kakimoto, I. Masuda, and H. Ohsato, "Solid-solution structure and piezoelectric property of $KNbO_3$ ceramics doped with small amounts of elements", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 43, No. 9B, p. 6706, 2004.

[8] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, "($Na_{0.5}K_{0.5}$)NbO_3-$LiTaO_3$ lead free piezoelectric ceramics", Materials Letters, Vol. 59, Iss. 2-3, p. 241, 2005.

[9] S. H. Park, C. W. Ahn, S. Nahm, and J. S. Song, "Microstructure and piezoelectric properties of ZnO-added ($Na_{0.5}K_{0.5}$)NbO_3 Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 43, No. 8B, p. L1072, 2004.

[10] R. Wang, R. Xie, T. Sekiya, and Y. Shimoyo, "Fabrication and characterization of potassium sodium niobate piezoelectric ceramics by spark plasma sintering method", Materials Research Bulletin, Vol. 39, p. 1709, 2004.

[11] M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta, and S. Hirano, "Sintering and piezoelectric properties of potassium sodium niobate ceramics with newly developed sintering aid", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44, No. 1A, p. 258, 2005.

[12] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, "Lead-free piezoceramics", Nature, Vol. 43214, p. 84, 2004.