

실험계획법을 적용한 무연 (Na_{1/2}K_{1/2})NbO₃세라믹스의 CuO 및 MnO₂ 첨가에 따른 압전 및 유전 특성

Piezoelectric and Dielectric Characteristics of Lead Free (Na_{1/2}K_{1/2})NbO₃ Ceramics Doped with CuO and MnO₂ using Design of Experiments

윤중락^{1,*}, 이창배¹, 이경민¹, 이현용², 이동희³

(Jung-Rag Yoon^{1,*}, Chang-Bae Lee¹, Kyong-Min Lee¹, Heun Young Lee², and Dong-Hee Rhie³)

Abstract

Lead-free piezoelectric (Na_{1/2}K_{1/2})NbO₃ ceramics doped with CuO and MnO₂ were fabricated using the conventional oxide-mixing technique. With increasing content of CuO and MnO₂, the dielectric constant(ϵ_{33}) and mechanical quality factor(Q_m) value increased, while electromechanical coupling factor(K_p) and piezoelectric constant(d₃₃) decreased. The piezoelectric and dielectric properties (Na_{1/2}K_{1/2})NbO₃ ceramics doped with CuO 2.461 wt% and MnO₂ 0.538 wt% at sintered temperature 1050 °C were attained $\epsilon_{33} = 403$, K_p = 15, Q_m = 122 and d₃₃ = 36 pC/N. Based on response surface methodology results using design of experiment, it was concluded that (Na_{1/2}K_{1/2})NbO₃ doped with CuO 0.477 wt% and MnO₂ 0.269 wt% has possibility composition of being used for piezoelectric transformer.

Key Words : Lead-free piezoelectric ceramics, Response surface methodology, Design of experiment, Piezoelectric transformer

1. 서론

압전현상은 대칭중심을 갖고 있지 않은 결정에 응력을 가하면 응력에 비례하여 유전분극이 발생하여 양단면에 전하가 발생하는 압전 효과와 결정에 전계를 가하면 분극이 일어나 전계에 비례하는 기계적 응력이 발생하는 압전 역효과가 있다 [1]. 압전세라믹재료에는 일반조성식이 ABO₃, A(B_{1/2}B⁺_{1/2})O₃, A²⁺(B³⁺_{1/2}B⁵⁺_{1/2})O₃, A²⁺(B³⁺_{1/2}B⁵⁺_{2/3})O₃ 인 페로브스카이트형 및 복합 페로브스카이트형으로 불리우는 결정 구조를 가지는 것이 있으며 대표적으로 BaTiO₃, PbZrO₃ 와 Pb(Ti,Zr)O₃계 등이

있다. 특히, PZT(Pb(Ti,Zr)O₃)계 세라믹스는 액츄레이터, 트랜스듀서, 압전 변압기, 마이크로 센서 등에 광범위하게 응용되고 있다. 하지만 이 재료는 납(Pb)을 주 원료로 사용함으로써 제조 과정에서 환경오염을 발생하거나 사용 중 인체에 위험을 줄 수 있다. 따라서 최근에는 납이 포함되지 않는 무연계 압전세라믹스 개발을 위하여 많은 연구가 진행되고 있으며 대표적인 조성으로 Smolenskii에 의해 알려진 (Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃와 높은 상전이 온도 및 잔류 분극 특성을 가지는 (Na_{1/2}K_{1/2})NbO₃계, 전기기계적 결합계수가 큰 BaTiO₃계 압전세라믹스등이 일부 적용되고 있으나 현재까지는 낮은 유전상수 및 상전이 온도등에 의해 응용 범위가 한정되어 있다[2-6]. 무연계 압전세라믹스중에서도 PZT 압전재료의 성능을 대체할 만한 재료로서 (Na_{1/2}K_{1/2})NbO₃계가 가장 유력하지만 주원료인 Na₂CO₃, K₂CO₃가 소결 중 휘발하거나 제조시 수분을 흡수하는 조해성에 의해 일반적인 제조방법으로는 균일한 압전특성을 가지는 세라믹스를 얻기 어렵다는 단점을 가지고 있다. 이와 같은 문제점을

1. 삼화콘덴서공업(주) 부설연구소
(경기도 용인시 남사면 복리 124)
2. 영지대학교 전기공학과
3. 수원대학교 전기공학과
* Corresponding Author : yoonjungrag@yahoo.co.kr
접수일자 : 2009. 5. 13
1차 심사 : 2009. 6. 16
심사완료 : 2009. 7. 20

해결하고자 hot press, spark plasma sintering과 같은 소결 방법을 적용하거나 LiTaO₃, LiNbO₃, ZnO, Bi₂O₃, CuO, Na₂CO₃등을 첨가하여 소결 및 압전 특성을 향상시키는 노력을 하고 있다. 하지만 아직은 산업체에서 여러 용도로 응용하기에는 소결성에 대한 문제뿐만 아니라 응용별 압전 특성에 대한 연구가 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 압전변압기에 적합한 압전특성을 얻기 위하여 실험계획법을 적용하여 순수 (Na_{1/2}K_{1/2})NbO₃에 CuO 및 MnO₂를 단독 또는 동시에 첨가하여 첨가량에 따른 압전특성을 조사하였으며 PZT를 대체할 무연계 압전세라믹스 소재로서의 응용 가능성을 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 실험방법

본 실험에 사용된 원료는 99.9 %이상의 순도를 가지는 Na₂CO₃, K₂CO₃, Nb₂O₅, CuO 및 MnO₂를 적용하였다. 원료분말을 (Na_{1/2}K_{1/2})NbO₃ 조성비에 맞게 평량한 후 지르코니아 볼과 알콜을 이용하여 24시간 분쇄, 혼합후 건조하였으며 건조한 분말을 800 °C에서 2시간 하소하였다. 하소된 분말에 표 1에 따라 CuO 및 MnO₂를 첨가하여 24시간 재혼합 분쇄, 건조 후 바인더로 PVA 10 wt% 수용액을 5 wt% 첨가하고 100 mesh로 과립화한 후 1 ton/cm²압력으로 성형하여 성형체를 제조하였다. 성형체를 600 °C에서 2시간 탈 바인더 한 후 1000 ~ 1100 °C의 온도범위에서 2시간 소결하였다. 압전 및 전기적 특성 평가를 위하여 1 mm 두께로 연마한 시편에 Ag 전극을 도포하여 600 °C, 10분간 열처리 한 후, 120 °C의 절연유에서 DC 30 ~ 50 kV/cm의 전계를 가하여 30분 동안 분극처리 하였다. 소결온도 및 분극 처리는 각 조성마다 달리한 이유는 첨가제에 따라 소결온도가 달라지거나 분극시 저전압에서 절연과피가 일어나는 경우가 발생하여 이를 고려하였다. 상온 유전율 및 온도특성은 Impedance Analyzer (HP,4294A)로 1 KHz에서 정전용량 측정하여 산출하였으며 전기결합계수(K_p)와 기계적품질계수(Q_m)는 IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer (HP,4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 계산하였다. 압전상수(d₃₃)는 d₃₃ meter(APC 8000)로 측정하였으며 결정상분석 및 미세구조는 XRD(Rigaku,D/MAX-2500H)와 SEM(Hitachi, S-2400)을 통해 분석하였다.

2.2 반응표면 분석법

반응표면분석법은 통계소프트웨어인 MINITAB을 이용하여 실험설계는 중심합성(central composite)법을 적용하였다[7]. 실험인자로는 NKN((Na_{1/2}K_{1/2})NbO₃), CuO, MnO₂ 첨가량으로 하였으며 특성으로는 밀도, 유전율, 전기기계 결합계수(K_p), 기계적 품질계수(Q_m), 압전상수(d₃₃)로 하였다. 표 1에는 3인자 혼합물 실험 설계를 통한 첨가량을 나타내었으며 CuO 0 ~ 2.461 wt%, MnO₂ 0 ~ 0.538 wt%의 범위에서 실험을 설계하였다. 2번 실험조건에서는 분극시 절연저항에 저하에 의해 분극이 되지 않아 특성 분석에서 제외하였다.

표 1. 실험계획법을 적용한 실험조건.

Table 1. Test condition using design of experiments.

Batch No.	NKN	MnO ₂ [wt%]	CuO [wt%]
[1]	100	0.000	0.000
[2]	100	0.000	2.435
[3]	100	0.538	2.461
[4]	100	0.511	0.000
[5]	100	0.154	0.611
[6]	100	0.158	1.831
[7]	100	0.424	1.841
[8]	100	0.413	0.614

3. 결과 및 고찰

그림 1은 최적 소결온도에서 소결한 (Na_{1/2}K_{1/2})NbO₃조성의 CuO 및 MnO₂ 첨가량에 따른 XRD 결과를 나타낸 그림이다. 첨가량에 따른 결정상의 변화는 크게 나타나지 않았으며 40° 부근에서 (111), 45° 부근에서(002),(200) 피크가 분리됨을 볼 수 있으며 준정방상(pseudo-tetragonal phase)의 결정구조를 보여주고 있다.

그림 2는 최적소결온도에서 소결한 (Na_{1/2}K_{1/2})NbO₃ 조성의 CuO 및 MnO₂ 첨가량에 따른 미세구조를 나타낸 그림으로 입계면이 각진(faceted)구조를 나타내고 있다. CuO 및 MnO₂를 첨가하지는 않은 경우 1100 °C에서 소결한 시편에서(No.1) 3 ~ 10 μm

크기의 입자들이 존재하는 데 비하여 MnO_2 가 0.511 wt% 첨가된 경우(No.4) 1050 °C 소결조건에서 10 ~ 20 μm 로 거대 입성장을 보이고 있다. CuO 가 2.435 wt% 첨가된 경우(No.2) 1000 °C 소결조건에서 SEM 사진에서 나타나듯이 입자 계면에 역상으로 보이는 결정립들을 볼 수 있으며 저온 소결이 가능함을 확인 할 수 있었다.

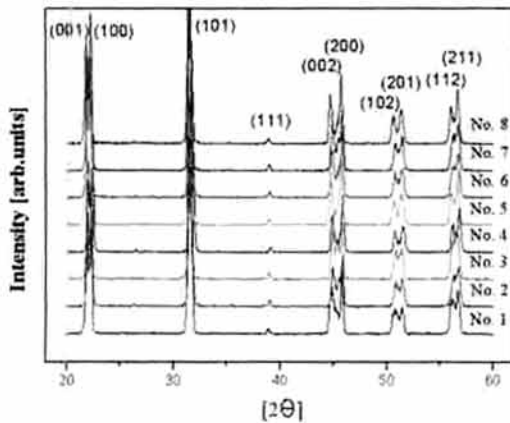


그림 1. 최적 소결온도에서 소결한 $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ 조성의 CuO 및 MnO_2 첨가량에 따른 XRD 결과.

Fig. 1. X-ray diffraction results of $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ ceramics sintered at the optimum sintering temperature as a function of CuO and MnO_2 contents.

그림 3은 최적 소결온도에서 소결한 $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ 조성의 CuO , MnO_2 첨가량에 따른 밀도를 나타낸 그림이다. 순수 $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ 조성의 밀도는 4.043 g/cm^3 값을 나타내고 있으며 CuO 만 첨가시 소결온도와 밀도가 같이 감소함을 볼 수 있었다. 특히 CuO 와 MnO_2 동시에 첨가하는 경우(그림 2, No.7) 밀도가 급격히 감소하여 3.83 g/cm^3 의 값을 나타내고 있으며 SEM 사진에 나타나듯이 각진 입자들의 입성장에 의해 기공이 많아 나타난 결과로 판단된다. 반면 MnO_2 만을 첨가한 경우(그림 2, No.4) 밀도가 4.05 g/cm^3 로 증가함을 볼 수 있으며 SEM 사진에서도 입자간 치밀성을 보여주고 있다.

그림 4는 최적 소결온도에서 소결한 $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ 조성의 CuO 및 MnO_2 첨가량에 따른 유전율을 나타낸 그림이다. 순수 $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ 조성의 유전율은 364로서 기존의 연구 결과와 유사한 값을 보이고 있으며[4] CuO 및 MnO_2 단독으로 첨가시 유전율이 증가하는 경향을 보이는데 비하여 CuO 와 MnO_2 동시에 첨가하는 경우 유전율이 감소함을 볼 수 있다. 일반적으로 유전율은 입자 크기와 A-site 공공에 영향을 받는 것으로 알려져 있으며 [1] PZT 세라믹에서 A-site 공공을 형성하기 위해 도너 첨가제로서 La^{3+} , Nb^{5+} 등이 첨가하면 유전율이 증가한다. 하지만 본 논문에서 첨가된 CuO 와 MnO_2 는 유전율이 감소한다고 알려진 액셉터로 작용하므로 유전율이 증가하는 것은 원자가 치환에 의한 것보다는 그림 2의 SEM 사진에서 보듯이 입자크기에 의한 영향이 큰 것으로 판단된다.

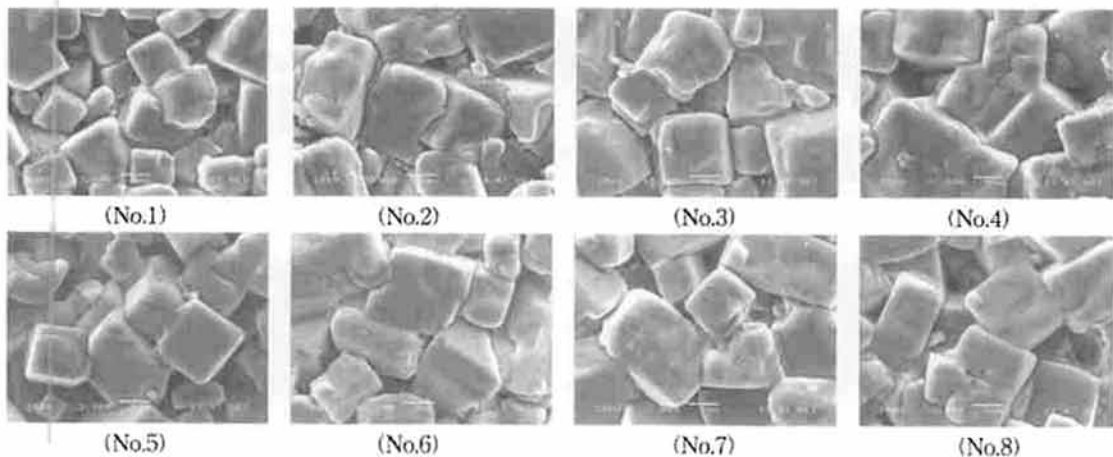


그림 2. 최적 소결온도에서 소결한 $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ 조성의 CuO 및 MnO_2 첨가량에 따른 SEM 사진.

Fig. 2. Scanning electron microscopy results of $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ ceramics sintered at the optimum sintering temperature as a function of CuO , MnO_2 contents.

Surface Plot of 밀도

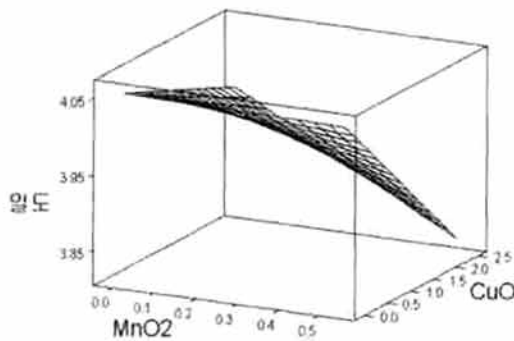


그림 3. 최적 소결온도에서 소결한 $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ 조성의 CuO , MnO_2 첨가량에 따른 밀도.

Fig. 3. Density of $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ ceramics sintered at the optimum sintering temperature as a function of CuO and MnO_2 contents.

Surface Plot of Q_m

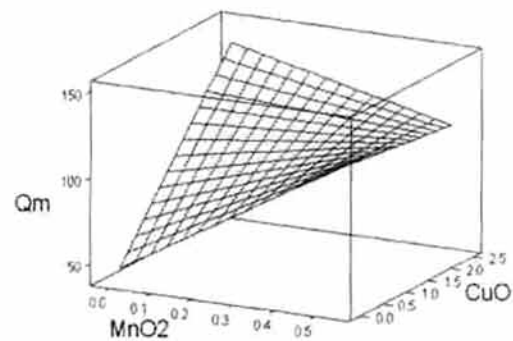


그림 5. 최적소결온도에서 소결한 $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ 조성의 CuO 및 MnO_2 첨가량에 따른 기계적 품질계수(Q_m).

Fig. 5. Mechanical quality factor(Q_m) of $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ ceramics sintered at the optimum sintering temperature as a function of CuO and MnO_2 contents.

Surface Plot of DC

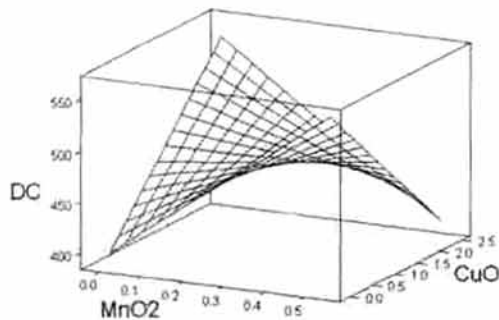


그림 4. 최적 소결온도에서 소결한 $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ 조성의 CuO 및 MnO_2 첨가량에 따른 유전율.

Fig. 4. Density of $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ ceramics sintered at the optimum sintering temperature as a function of CuO and MnO_2 contents.

그림 5는 최적소결온도에서 소결한 $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ 조성의 CuO 및 MnO_2 첨가량에 따른 기계적 품질계수(Q_m)를 나타낸 그림이다. 순수 $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ 조성에 비하여 CuO 와 MnO_2 를 단독 또는

동시 첨가시 기계적 품질계수가 증가함을 볼 수 있다. PZT계 압전 세라믹스에 CuO 와 MnO_2 의 경우 억셉터로 작용하여 산소공공을 유발시켜 기계적 품질계수를 증가시킨다는 보고와 유사한 결과를 볼 수 있으며 특히 MnO_2 첨가시 $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ 와 고용체를 형성할 때 $\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$ 상태로 B site에 들어가 기계적 품질계수를 증가시키는 것을 판단 된다[5].

그림 6은 최적소결온도에서 소결한 $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ 조성의 CuO 및 MnO_2 첨가량에 따른 전기기계 결합계수(K_p)를 나타낸 그림이다. 순수 $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ 조성에 비하여 CuO 와 MnO_2 를 단독 또는 동시 첨가시 전기기계 결합계수가 감소함을 볼 수 있으며 기계적 품질계수와 상반되는 경향을 나타내고 있다. PZT 압전체와 같이 전기기계 결합계수도 기계적 품질계수와 마찬가지로 공공에 따라 상관관계를 가지며 기계적 품질계수가 증가하면 전기기계 결합계수가 감소한다는 기존의 보고와 유사한 경향을 보인다[1,5].

그림 7은 최적 소결온도에서 소결한 $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ 조성의 CuO 및 MnO_2 첨가량에 따른 압전상수(d_{33})를 나타낸 그림이다. 순수 $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ 조성에 비하여 CuO 와 MnO_2 를 단독 또는 동시 첨가시 전기기계 결합계수가 감소함을 볼 수 있으며 전기기계적 결합계수와 동일 경향을 나타내고 있다.

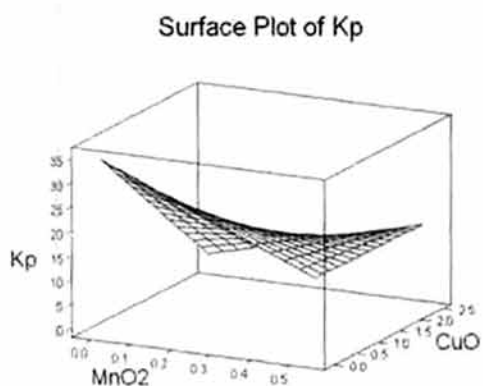


그림 6. 최적소결온도에서 소결한 $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ 조성의 CuO 및 MnO_2 첨가량에 따른 전기기계결합계수(K_p).

Fig. 6. Electromechanical coupling factor(K_p) of $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ ceramics sintered at the optimum sintering temperature as a function of CuO and MnO_2 contents.

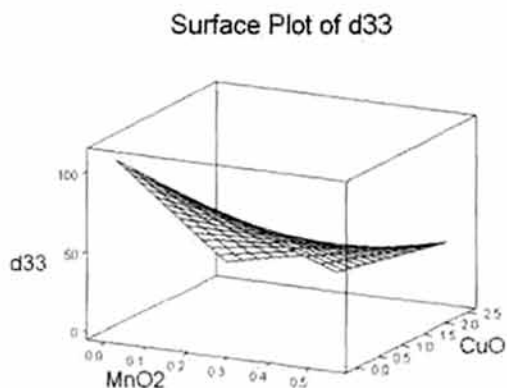


그림 7. 최적소결온도에서 소결한 $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ 조성의 CuO 및 MnO_2 첨가량에 따른 압전상수(d_{33}).

Fig. 7. Piezoelectric constant(d_{33}) of $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ ceramics sintered at the optimum sintering temperature as a function of CuO and MnO_2 contents.

그림 8은 압전 변압기로 제작을 위한 최적조성을 도출하기 위해 첨가제에 따른 각 인자들의 주효과를 중심으로 하여 교호작용을 분석한 결과이

다. 압전 변압기로 사용하기 위해서는 높은 전기기계결합계수 및 기계적 품질계수 필요하지만 본 실험에서는 만족할만한 압전 특성은 얻지 못하였지만 실험범위에서 교호작용을 분석한 결과 CuO 0.477 wt%, MnO_2 0.269 wt%가 적절함을 확인 할 수 있었다.

New D	Hi Cur Lo	MnO2 0.5380 [0.2690] 0.0	CuO 2.4610 [0.4771] 0.0
Kp Maximum y = 21.8662 d = 0.09331			
Om Maximum y = 92.4843 d = 0.00000			
d33 Maximum y = 68.2595 d = 0.00000			
DC Maximum y = 477.9962 d = 0.00000			

그림 8. 최적소결온도에서 소결한 $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ 조성의 CuO 및 MnO_2 첨가량에 따른 교호작용 분석.

Fig. 8. Interaction analysis of $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ ceramics sintered at the optimum sintering temperature as a function of CuO and MnO_2 contents

4. 결론

본 연구에서는 $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ 조성에 CuO 및 MnO_2 단독 또는 동시에 첨가하여 첨가량에 유전 및 압전 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{NbO}_3$ 조성에 CuO 및 MnO_2 동시에 첨가시 낮은 소결 밀도를 보이나 소결온도를 1100 °C에서 1050 °C로 낮출 수 있었고 유전율은 364에서 532로 증가함을 볼 수 있었다.

2. 최적 소결온도에서 소결한 $(\text{Na}_{1.2}\text{K}_{1.2})\text{NbO}_3$ 조성의 CuO 및 MnO_2 첨가량에 따른 기계적 품질계수는 MnO_2 첨가량에 따라 31에서 122로 급격히 증가하는 특성을 보여주고 있으며 억셉터로 작용하여 산소공공을 유발시키는 것으로 판단된다.
3. 전기결합계수와 압전상수는 CuO 및 MnO_2 첨가량이 증가할수록 저하되는 특성을 나타내고 있으며 전기결합계수는 38에서 15로 감소되었고 압전상수는 120 pC/N에서 44 pC/N로 감소하는 특성을 얻을 수 있었다.
4. 실험계획법을 적용하여 압전변압기 특성에 가까운 조성을 얻기 위한 최적 조건은 실험 범위내에서 CuO 0.477 wt%, MnO_2 0.269 wt%가 적절함을 확인하였다.

참고 문헌

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic. New York, 1971.
- [2] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, and E. Otsuki, "Dielectric and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{1.2}\text{Bi}_{1.2})\text{TiO}_3$ - $(\text{K}_{1.2}\text{Bi}_{1.2})\text{TiO}_3$ systems", Vol. 38, No. 9B, p. 5564, 1999.
- [3] E. Li, H. Kakemoto, S. Wada, and T. Tsurumi, "Influence of CuO on the structure and piezoelectric properties of the alkaline niobate-based lead free ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 90, No. 6, p. 1787, 2007.
- [4] D. Lin, K. W. Kwon, and H. L. W. Chan, "Piezoelectric and ferroelectric properties $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ lead-free ceramics with MnO_2 and CuO doping", Journal of alloys and compounds, Vol. 461, p. 273, 2008.
- [5] 김도형, 류주현, 김민성, 송재성, "소결시간변화에 따른 $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ 계 세라믹스의 유전 및 압전특성", 전기전자재료학회논문지, 21권, 10호, p. 901, 2008.
- [6] 노영우, 유영배, 손세모, 정수태, " $(\text{Na,K,Cd})\text{NbO}_3$ 무연 세라믹스의 압전특성", 전기전자재료학회 논문지, 19권, 8호, p. 717, 2006.
- [7] Minitab Release ver. 13 : User's Guide 1.2.3, 2000.