

ZrO₂ 첨가된 0.96(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.04SrZrO₃ 압전세라믹스의 환원분위기 소결

강경민^{1,2}, 조정호¹, 남중희¹, 고태경², 전명표^{1,a}

¹ 한국세라믹기술원 전자부품센터

² 인하대학교 세라믹공학과

Sintering of ZrO₂-modified 0.96(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.04SrZrO₃ Piezoelectric Ceramics in a Reduced Atmosphere

Kyung-Min Kang^{1,2}, Jeong-Ho Cho¹, Joong-Hee Nam¹, Tae-Gyung Ko²,
and Myoung-Pyo Chun^{1,a}

¹ Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

² Department of Ceramic Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received April 25, 2011; Revised June 13, 2011; Accepted June 27, 2011)

Abstract: The most widely used piezoelectric ceramics are lead oxide based ferroelectrics (PZT). However, the toxicity of lead oxide and its high vapor pressure during processing have led to a demand for alternative lead-free piezoelectric materials. We synthesized Lead-free piezoelectric ceramics of 0.96(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.04SrZrO₃+x mol% ZrO₂ [KNN-SZ+xZrO₂; x= 0~0.10] doped with 0.1 wt% MnO₂ by a conventional solid state method. We investigated the piezoelectric properties and microstructures of these disk samples sintered in reduced atmosphere in order to evaluate the possibility of the multilayered piezoelectric ceramics having the base metal such as Ni as a internal electrode. All of these KNN-SZ samples sintered in 3%H₂-97%N₂ atmosphere at 1,140°C exhibit pure perovskite structure irrespective of the content of ZrO₂. Meanwhile, the sintering density and piezoelectric properties such as K_p, Q_m and d₃₃ of KNN-SZ samples as a function of ZrO₂ content show the maxima (k_p= 28.07%, Q_m= 101.34, d₃₃= 156 pC/N) at x= 0.04 and it is likely that there is some morphotropic phase boundary(MPB) in this KNN-SZ+xZrO₂ composition system. These results indicate that the ceramic composition is a promising candidate material for applications in lead free multilayer piezoelectric ceramics.

Keywords: Lead-free, (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃, Reduced atmosphere, Piezoelectric

1. 서 론

현재 사용되는 대표적인 압전세라믹 조성은 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)계열이다 [1,2]. PZT는 우수한 압

전특성을 가지나 인체에 유한 납 성분을 포함하고 있으며, 국제적으로 대체물질의 개발이 시급한 실정이다 [3,4]. 따라서, 최근 PZT를 대체할 무연계 (lead-free) 압전 세라믹스의 조성개발에 관심이 높아지고 있으며, 대표적인 무연 압전 조성물인 (K,Na)NbO₃ (KNN) [5] 과 (Bi,Na)TiO₃ (BNT) [6,7]를 중심으로 많은 연구가

a. Corresponding author; myoungpyo@kicet.re.kr

진행되고 있다. 특히, KNN 압전 세라믹스는 높은 상전이 온도(420°C), 높은 잔류 분극, 높은 전기기계결합계수 등의 특성을 가지고 있어 PZT 세라믹스를 대체할 수 있는 대표적인 물질중의 하나로 주목받고 있다 [5,8].

최근 전자기기가 고기능화, 경박단소화 됨에 따라 전자부품의 소형화가 요구되어지고 압전 세라믹스도 소형화 및 고성능화를 위하여 적층화 연구가 활발히 진행되며, 높은 변위와 저전압 구동을 요구하는 제품에 응용이 가능하다 [9]. 적층형 압전 세라믹스는 후막공정을 이용하여 세라믹시트와 전극페이스트를 인쇄/적층하여 제조되며, 현재 상업적으로 이용되는 압전 세라믹스의 경우 내부전극으로 고가의 Pd, Ag-Pd 등이 주로 사용되고 있으므로 제조 원가가 높은 단점이 있다. 고가의 내부전극소재인 Pd, Ag-Pd를 대체할 수 있는 전극 재료로는 비귀금속의 Ni, Cu 등이 있으나, 공기 중에서 소결하면 공기와 반응하여 NiO, CuO 등으로 산화되어 절연체가 되므로 내부전극으로써의 역할을 못하게 되므로 환원분위기에서 소결해야만 된다 [10-12].

그러나 세라믹재료는 환원분위기 소결 시 환원되어 반도체 특성이 나타나므로 내환원성을 갖는 압전세라믹스의 조성개발이 필요하다. 한편, 무연압전세라믹스 조성에 대한 환원분위기 소결 연구는 국내, 외적으로 거의 없으며, 본 연구실에서 수행하였던 KNN계 조성의 환원분위기 소결 시 3%H₂-97%N₂에서 가장 좋은 소결 특성 결과를 보였다.

본 연구에서는 KNN 압전특성을 향상시키기 위해 0.96(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.04SrZrO₃ 세라믹조성에 ZrO₂를 0~0.10 mol% 첨가하여 고상반응법으로 합성하고, 환원분위기 (3%H₂-97%N₂)에서 소결하여 상합성 및 미세구조 그리고 압전 및 유전 특성의 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 고상합성법을 이용하여 KNN-SZ+xZrO₂ (x=0~0.10) 세라믹스를 제작하였다. 출발물질로 사용한 분말 원료는 K₂CO₃ (high purity chemicals, 99%), Na₂CO₃ (high purity chemicals, 99%), Nb₂O₅ (high purity chemicals, 99.9%), SrCO₃ (high purity chemicals, 99%), ZrO₂ (high purity chemicals, 98%), MnO₂ (high purity chemicals, 99%)이며 전자저울을 사용하여 원료분말을 ±0.1 mg의 오차범위에서 정밀하게 평량하였다.

평량한 분말을 지르코니아 불을 사용하여 용매로 에탄올을 사용하여 24시간 동안 볼밀링(ball milling)하여 혼합하였다. 혼합된 시료는 120°C의 건조기 속에서 6시간 동안 유지시켜 건조한 후, 900°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 소결시편의 밀도 향상을 위하여 0.1 wt%의 MnO₂를 첨가하고, 입자 크기를 최소화하기 위해 지르코니아 불을 사용하여 48시간 동안 에탄올과 함께 다시 볼밀링 후 건조하였다.

건조된 시료는 성형하기 전 성형성을 증가시키기 위해 10 wt% PVA용액을 10 wt% 첨가하였다. PVA용액을 첨가한 분말을 알루미늄 유발로 분쇄하여 100 mesh 표준 체를 이용하여 과립을 만들었다. 과립 분말을 지름 10 mm의 mold로 800 kgf/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 성형체간의 반응을 방지하기 위하여 하부에 백금판 (Pt plate)을 깔고, 그 위에 시편을 놓았다. 공기분위기에서 승온 온도를 2°C/min로 650°C에서 5시간 동안 유지하여 PVA binder를 제거하였다.

이 후 10%H₂-90%N₂ 혼합 가스와 3%H₂-97%N₂ 혼합 가스를 사용하였다. 10%H₂-90%N₂ 혼합 가스의 경우 압전특성 값이 3%H₂-97%N₂ 혼합 가스보다 낮은 압전특성 값을 나타내어 3%H₂-97%N₂ 혼합 가스의 환원분위기에서 승온 온도를 3°C/min로 하였다. 1,120°C의 경우 미소결 상태가 나타났고 1,160°C의 경우는 과소결 상태를 보여 1,140°C에서 2시간 동안 유지하여 소결하였다. 혼합 가스는 포화 수증기를 만들도록 30°C로 유지되는 항온수조를 통해 튜브로 내에 주입되었다.

소결된 시편의 결정구조 및 상 합성여부를 확인하기 위하여 X선 회절기기(Siemens D5,005D)를 사용하여 분석하였다. 결정립 크기 및 미세구조를 관찰하기 위하여 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL JSM 6,700F)을 사용하였다.

유전 및 압전 특성은 Ag 전극을 소결 시편의 표면에 도포한 후 700°C에서 10분 간 소결하여 형성하였다. 시편의 압전특성을 평가하기 120°C의 실리콘오일에서 2.5 kV/mm의 전계를 30분 동안 가하여 분극(poling)처리한 후 편을 24시간 동안 공기중에서 에이징처리하였다.

이 시편을 d₃₃ meter (PIEZOTEST, PMI00)를 이용하여 압전상수(d₃₃) 측정하였고 network analyzer (E5,100A, Agilent, U.S.A.)를 사용하여 공진주파수(f_r)와 반공진주파수(f_a), 1 kHz에서의 정전용량을 측정하여 이로부터 압전 특성을 측정하였다.

유전 상수의 온도의존성에 관한 관찰은 챔버 (Delta 9,023, Delta design, U.S.A.)를 이용하여 온도에 따른 유전율의 변화를 측정하였고, 유전율, 유전손실은 HP 4,192 impedance analyzer를 이용하여 측정하였다. 조성에 따른 항전계와 잔류분극량을 비교하기 위한 분극 이력곡선은 high voltage amplifier와 trek model 609B를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1,140°C에서 2시간 소결한 ZrO₂의 첨가량에 따라 제작된 시편의 X-선 회절 분석결과로서 ZrO₂의 첨가량에 관계없이 페로브스카이트 단일상 구조를 잘 보여준다.

한편, ZrO₂가 0.02 mol% 이하 첨가된 조성에서는 회절각(2 θ) 44°-47° 범위에서 (002)와 (200)의 두 개의 회절 피크가 관찰되고 있으나, ZrO₂가 0.06 mol% 이상 첨가된 경우 (002)와 (200)의 회절 피크가 분리되지 않고 합쳐져 한 개로 관찰되고 있다. 이는 ZrO₂가 0.06 mol% 이상 첨가되면 orthorhombic 결정구조에서, tetragonal 결정구조로 상 전이 하는 것으로 사료된다.

그림 2는 1,140°C에서 2시간 소결한 ZrO₂의 첨가량에 따라 제작된 시편의 상대밀도를 나타내며, ZrO₂가 0.04 mol%에서 상대밀도가 약 95.6%로 최대를 보인다. 이는 그림 3의 SEM 미세구조에서 알 수 있듯이 ZrO₂가 0.04 mol%에서 가장 치밀한 소결 미세구조를 보이기 때문으로 사료된다.

그림 3은 1,140°C에서 2시간 소결한 ZrO₂의 첨가량에 따른 시편의 FE-SEM 미세구조로서 1 μ m 이하의 미세한 결정립 크기를 보여준다. ZrO₂의 첨가량이 증가함에 따라 ZrO₂가 0.02 mol%에서 결정립 크기는 약간 감소하며, 소결조직은 치밀해짐을 보이며, ZrO₂가 0.04 mol%으로 증가되면 결정립 크기는 가장 크며, 소결조직은 가장 치밀함을 나타낸다.

한편, ZrO₂가 0.06 mol% 이상으로 증가되면 결정립 크기는 감소하며, 소결조직의 치밀도도 감소한다. 따라서, ZrO₂가 0.04 mol%까지는 소결을 촉진시키는 역할을 하지만, 그 이상으로 첨가 시에는 오히려 결정립 성장 및 소결을 억제하는 역할을 한다고 생각할 수 있다.

ZrO₂가 결정립의 크기를 억제하는 소결억제제 역할은 Guo 등의 논문에서도 나타내고 있다 [14].

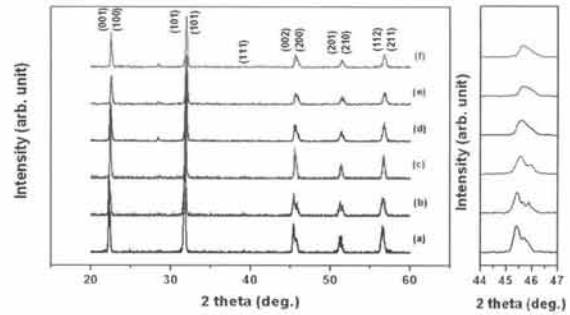


Fig. 1. XRD patterns of 0.96KNN-0.04SZ+xZrO₂ ceramics sintered at 1,140°C for 2 h : (a) x= 0, (b) x= 0.02, (c) x= 0.04, (d) x= 0.06, (e) x= 0.08, (f) x= 0.10.

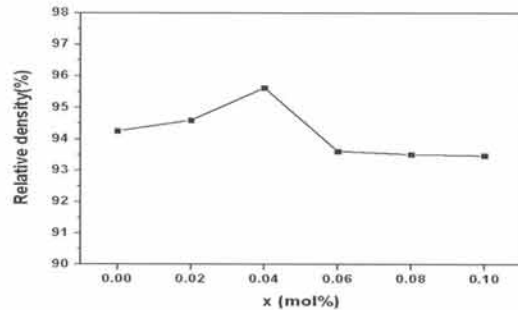


Fig. 2. Relative density of 0.96KNN-0.04SZ+xZrO₂ ceramics sintered at 1,140°C for 2 h.

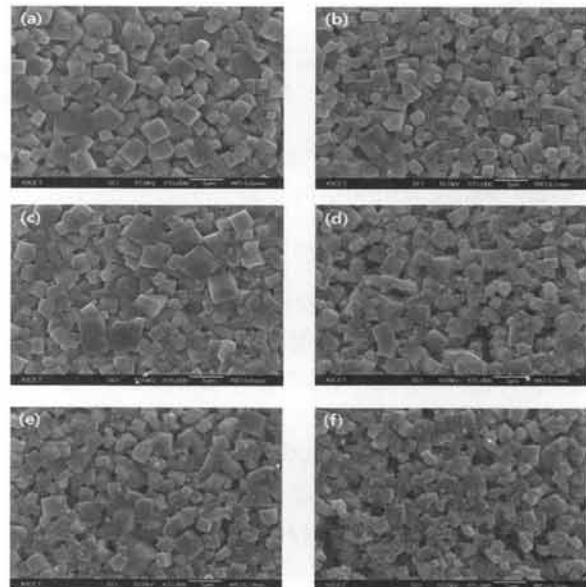


Fig. 3. SEM images of 0.96KNN-0.04SZ+xZrO₂ ceramics sintered at 1,140°C for 2 h: (a) x=0, (b) x=0.02, (c) x=0.04, (d) x=0.06, (e) x=0.08, (f) x=0.10.

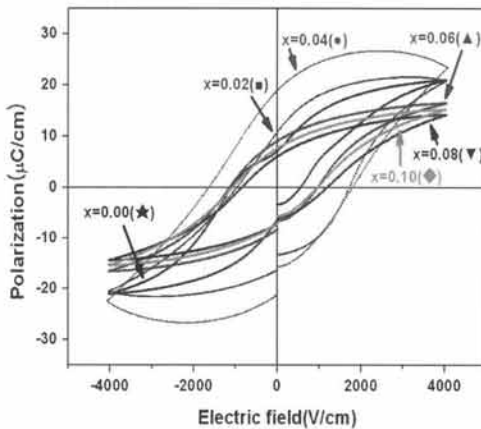


Fig. 4. Polarization-electric hysteresis loops at 4 kV/mm of 0.96KNN-0.04SZ+xZrO₂ ceramics sintered at 1,140°C for 2 h.

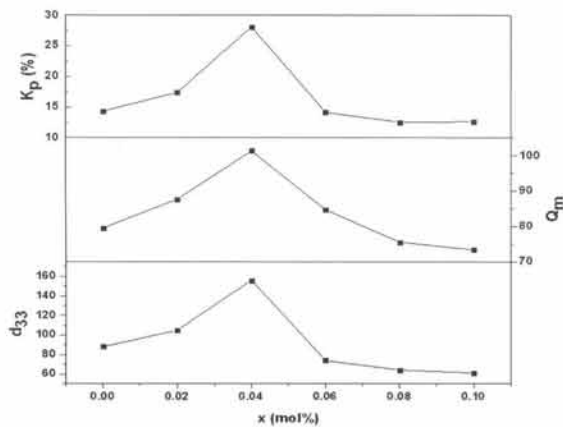


Fig. 5. Variations of the K_p , Q_m , d_{33} of 0.96KNN-0.04SZ+xZrO₂ ceramics sintered at 1,140°C for 2 h.

그림 4는 1,140°C에서 2시간 소결한 ZrO₂의 첨가량에 따라 제작된 시편의 잔류분극(P_r)과 항전계(E_c)의 변화를 나타내었다. 모든 시편에서 자발분극을 가지며 전장에 의하여 자발분극이 반전되는 강유전 특성을 나타내었다. ZrO₂는 0.04 mol%의 경우 잔류분극 값은 약 18.95 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 항전계 값은 1,790.12 V/mm으로 가장 높았으며, 다른 조성에 비하여 그림 1에서 보여주듯이 상대밀도가 높고, 그림 1의 XRD상에서 orthorhombic과 tetragonal 상이 공존하기 때문으로 사료된다.

그림 5는 1140°C에서 2시간 소결 한 ZrO₂의 첨가량에 따라 제작된 시편의 전기기계결합계수 및 압전상수(d_{33})의 변화를 나타내었다. 그림 5에서 나타났듯이

ZrO₂가 0.04 mol% 첨가된 KNN-SZ 시편은 전기결합계수(K_p), 압전상수(d_{33}) 및 기계적품질계수(Q_m)가 각각 28.1%, 156 pC/N 및 107.3로 최대값을 보여주고 있다. 따라서, ZrO₂가 0.04 mol% 첨가된 KNN-SZ 조성은 환원분위기에서 우수한 압전특성을 나타내므로 전극 산화를 억제하기 위한 환원분위기 또는 중성분위기 소결이 필요한 비귀금속 Ni, Cu등을 내부전극으로 하는 적층압전소자용 소재로서의 응용 가능성을 갖는다.

4. 결론

본 연구에서는 무연계 내환원성 압전 조성물을 연구하고자 KNN계 압전세라믹스 0.96(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ - 0.04SrZrO₃+x mol% ZrO₂ [0.96KNN-0.04SZ+xZrO₂] (x=0~0.10) 조성을 고상반응법으로 합성하고, 환원성 소결분위기(3%H₂-97%N₂)에서 소결하고, 상합성, 미세구조 및 압전 및 유전특성과 같은 전기적특성을 조사하였다. 본 연구의 KNN계 시편은 ZrO₂의 함량에 관계없이 페로브스카이트구조의 단일상이 합성됨을 x-ray 회절분석을 통하여 확인하였으며, ZrO₂의 함량이 증가됨에 따라 ZrO₂가 0.06 mol% 이상 조성에서 2 $\theta = 44^\circ - 47^\circ$ 범위의 두 개로 분리되었던 (002)와 (200)의 회절피크가 한 개로 합쳐지면서 orthorhombic에서 tetragonal로 상전이 되는 현상이 관찰되었으며, ZrO₂가 0.04 mol% 조성에서는 가장 치밀한 소결미세구조와 우수한 압전특성을 보였다. 따라서, ZrO₂가 0.04 mol% 첨가된 KNN-SZ+xZrO₂ 조성은 우수한 내환원성 압전조성물로서의 가능성을 보여주었으며, 이러한 우수한 압전특성은 orthorhombic과 tetragonal의 상공존과 소결미세구조에 기인하는 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- [1] Y. Xu, *Ferroelectric materials and their applications* (North Holland, Amsterdam, 1991) p. 101.

- [2] T. Yamamoto, *J. Appl. Phys.*, 35, 510 (1996).
- [3] P. K. Panda, *J. Mater. Sci.*, 44, 5049 (2009).
- [4] T. Hayashi, J. Tomizawa, T. Hasegawa, and Y. Akiyama, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 1037 (2004).
- [5] L. Egerton and D. M. Dillon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 438 (1959).
- [6] C. F. Buhner, *J. Chem. Phys.*, 36, 798 (1962).
- [7] H. Nagata and T. Takenaka, *J. Appl. Phys.*, 36, 6055 (1997).
- [8] E. Ringgaard and T. Wurlitzer, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 2701 (2005).
- [9] J. J. Choi, J. H. Lee, B. D. Hahn, W. H. Yoon, and D. S. Park, *Master. Resea. Bull.*, 43, 483 (2008).
- [10] S. Kawada, M. Kimura, Y. Higuchi, and H. Takagi, *J. Appl. Phy. Expr.*, 111401 (2009).
- [11] B. C. Sales and M. B. Maple, *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1636 (1977).
- [12] A. Strawbridge and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 1905 (1994).
- [13] B. Maliw, J. Bernard, A. Benwan, and M. Kosec, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28, 1191 (2008).
- [14] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Solid State Commun.*, 129, 279 (2004).