

저온소결 (Na,K,Li)(Nb,Sb,Ta)O₃계 세라믹스의 미세구조 및 압전특성

이갑수¹, 류주현^{2,a}, 이지영^{3,b}

¹ 영월 청정소재 산업진흥원

² 세명대학교 전기공학과

³ 세명대학교 컴퓨터공학부

Microstructure and Piezoelectric Properties of Low Temperature Sintering (Na,K,Li)(Nb,Sb,Ta)O₃ Ceramics

Kab-Soo Lee¹, Ju-Hyun Yoo^{2,a}, and Jie-Young Lee^{3,b}

¹Yeongwol Eco-Materials Industry Foundation, Yeongwol 26240, Korea

² Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 27136, Korea

³ Department of Computer Science, Semyung University, Jecheon 27136, Korea

(Received February 10, 2016; Revised February 25, 2016; Accepted March 8, 2016)

Abstract: In this paper, piezoelectric ceramics with the composition of (Na_{0.525}K_{0.4425}Li_{0.0375})(Nb_{0.8975}Sb_{0.065}Ta_{0.0375})O₃ + 0.3 wt% CoO + x CuO (0.005 ≤ x ≤ 0.025) (abbreviated to NKL-NST) were fabricated for ultrasonic sensor application. The effects of CuO addition and sintering on the microstructure and the piezoelectric properties of the NKL-NST ceramics were systematically studied. Excellent piezoelectric properties such as electromechanical coupling factor(k_p) = 0.415, piezoelectric constant (d₃₃) = 166 pC/N and piezoelectric figure of merit d₃₃*g₃₃ = 5.47 pm²/N were obtained from the 2.5 mol% CuO doped NKL-NST+0.3 wt%CoO ceramics sintered at 1,000 °C for 3 h.

Keywords: CuO, Lead-free piezoelectric, NKN

1. 서 론

Pb(Zr,Ti)O₃계 압전세라믹스는 유전 및 압전 특성이 우수하고, 온도 안정성이 뛰어나기 때문에 초음파센서, 필터, 압전 변압기, 에너지하베스팅 소자, 액츄에이터 등으로 폭 넓게 사용되어 왔다 [1]. 그러나 현재 압전 세라믹 재료로 널리 이용되고 있는 PZT계의 납(lead)

계 소재는 PbO를 60 wt%이상 포함하고 있다. PbO 성분은 소결공정 중 1,000 °C 이상에서 휘발하는 특성을 가지고 있어서 환경오염과 인체에 해를 야기하기 때문에 선진국을 중심으로 친환경적인 Pb-free 압전세라믹스의 개발을 서두르고 있는 실정이다 [2]. 이러한 친환경적인 Pb-free 압전세라믹스의 3가지 타입으로 Bi-layer-structured ceramics, Bi-perovskite type ceramics, NKN based ceramics가 폭 넓게 연구되고 있다. 이 중에서 Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ NKN 계 세라믹스는 압전특성이 우수하여 수많은 논문과 특허가 나오고 있는 상황이다 [3]. 그러나, NKN계 세라믹스는 주성분인 Na와 K가 고온 소성 중 휘발하므로 조성의 재현이 어렵다는 단점을 지니고 있다. 이들 성분의 휘발을 억

a. Corresponding author; juhyun57@semyung.ac.kr

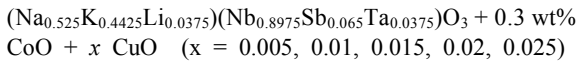
b. Corresponding author; lji@semyung.ac.kr

Copyright ©2016 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

제하기 위해서는 저온소결이 불가결하다. 따라서 본 연구에서는 압전성능지수($d_{33}+g_{33}$)가 커서 초음파 센서용으로 적합한 Pb-free (Na,K)NbO₃계 세라믹스에 CoO, CuO 등을 저온소결용 조제로 첨가하여 산화물 혼합법으로 저온소결 시편을 제작하여 그 유전 및 압전 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 다음의 조성식을 이용하여 시편을 제조하였다.



시편은 산화물 혼합법을 이용하여 제조하였다. 원료의 칭량은 조성비대로 전자 천칭을 사용하여 10⁻⁴ g의 정밀도로 시행하였다. CuO를 제외한 원료 성분들을 지르코니아 볼(3 mmφ)을 사용하여 아세톤을 매질로 24 시간 동안 1차 혼합·분쇄하였고, 혼합·분쇄가 완료된 시료를 80°C의 전기오븐에서 완전히 건조시켰다. 건조된 분말을 조립한 후 알루미늄 도가니에서 850°C로 5 시간 동안 하소하였다. 하소된 파우더에 소결첨가제인 CuO를 넣고, 2차 혼합·분쇄하여 다시 전기오븐에서 80°C로 건조하였다. 건조 분말에 5 wt% PVA 수용액을 5 wt% 첨가하여 유발로 균일하게 섞은 후 100 mesh 체를 통과시켜 과립을 만들었다. 과립은 직경 17 mm 원통형 몰드 또는 금형을 사용하여 1 ton/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 600°C에서 3시간동안 결합제를 휘발시킨 뒤, 990~1,080°C에서 3 시간 소결하였다. 소결 시편은 상온의 실리콘 오일 속에서 30 kV/cm의 전계를 30분 간 가하여 분극처리를 하여 상온에서 24시간 경과한 후 압전상수 d_{33} 는 Piezo- d_{33} meter(APC, YE 2730A)을 이용하여 측정하였다. 또한 IEEE 규정에 따라 Impedance Analyzer(Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계 결합계수(k_p)를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 각 소결온도와 CuO의 첨가량에 따른 시편의 X-ray 회절패턴의 변화를 나타낸 것이다. 모든 시편에서 이차상이 존재하지 않는 단일 페로브스카이트 상을

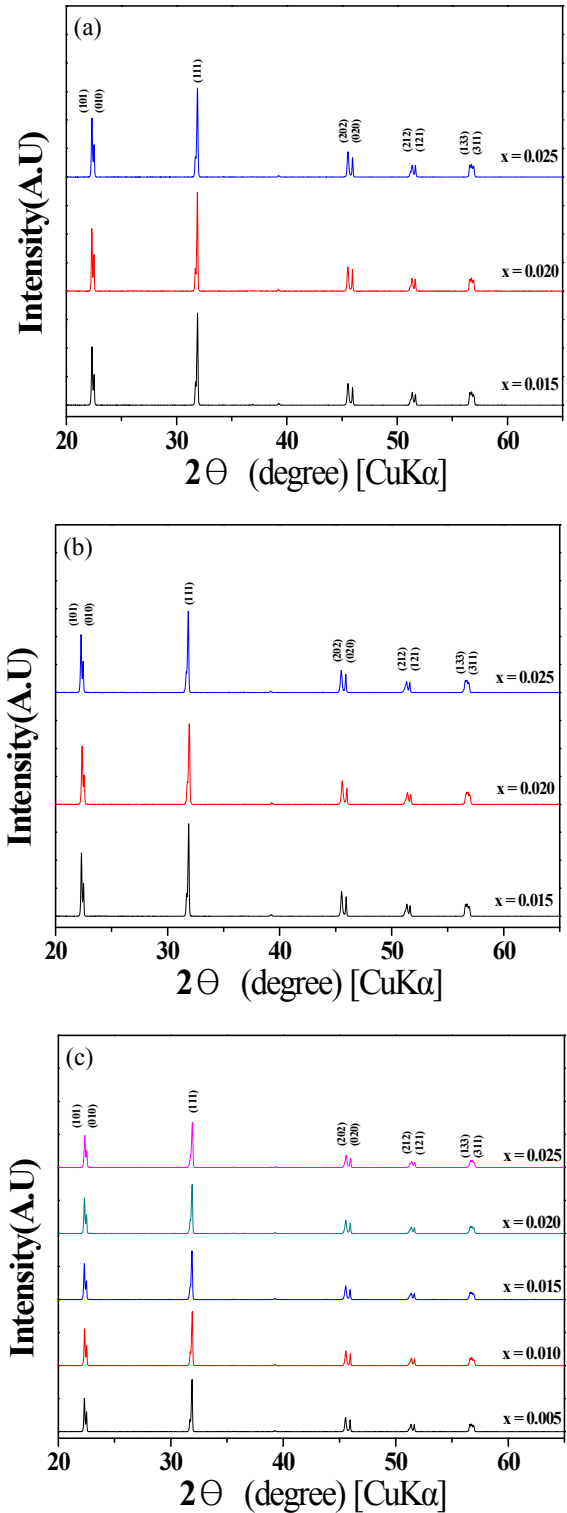


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of NKL-NST added with 0.005 ~ 0.025 mol CuO, sintered at (a) 990 °C, (b) 1,000 °C, and (c) 1,020 °C.

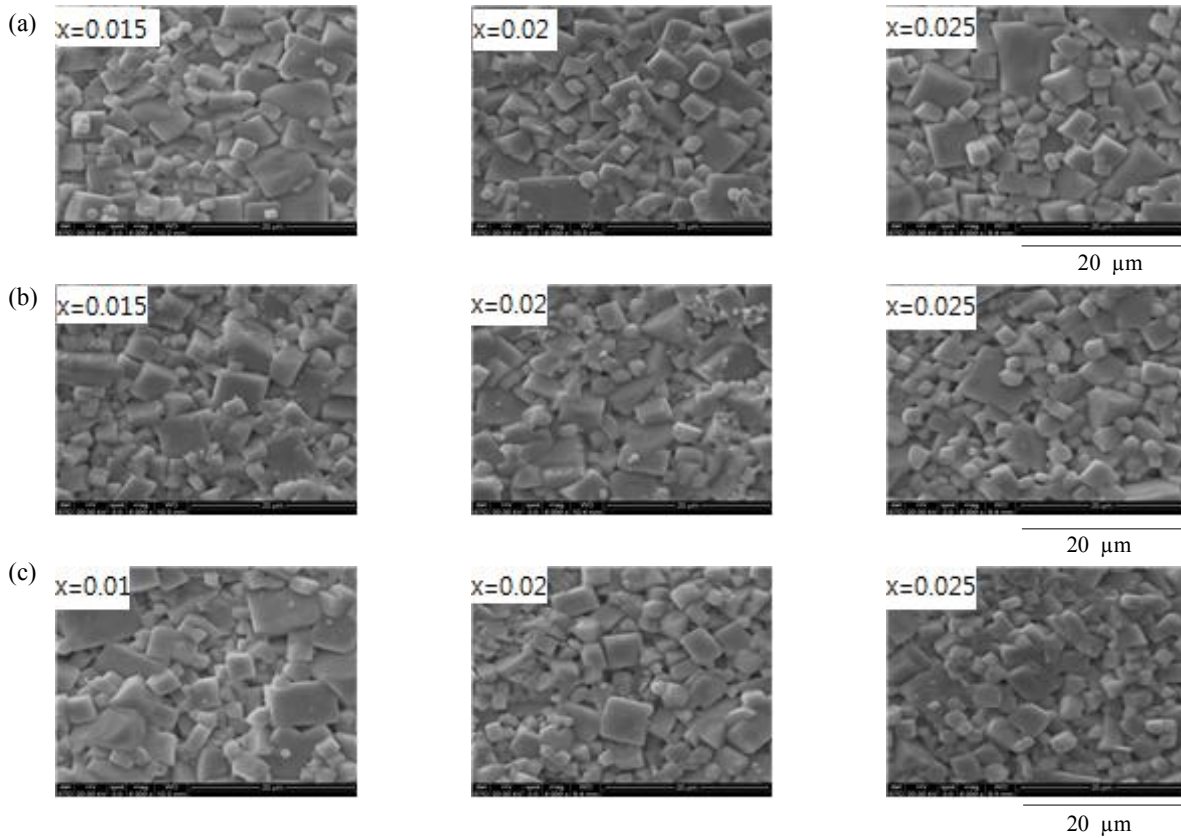


Fig. 2. SEM photographs of CuO-doped NKL-NSTCeramics sintered at (a) 990 °C, (b) 1,000 °C, and (c) 1,020 °C. (bar=20 μm)

나타내었다. 이 결과는 CuO가 NKL-NST 세라믹에 완전고용 되었거나 첨가량이 분석 한계 이하임을 시사한다. 또한, CuO의 첨가량의 증가에도 회절 면간격의 변화는 관찰되지 않았다. 이는 Cu^{2+} 이온반경($\approx 0.72 \text{ \AA}$)이 Nb^{5+} 이온반경($\approx 0.69 \text{ \AA}$) 및 Li^+ 이온반경($\approx 0.76 \text{ \AA}$)과 매우 유사하기 때문으로 사료된다.

그림 2는 CuO의 첨가량을 달리하여 990 ~ 1,020 °C로 소결한 NKL-NST 시편의 SEM 사진이다. 소결온도의 증가에 따라 평균 입경은 증가하였으며, 기공크기가 감소하는 경향을 나타내었다. 990 °C와 1,000 °C에서 소결하고 2 mol% CuO가 첨가된 시편에서 3.6 μm 및 3.7 μm 의 평균 입경을 나타내었으며, 1,020 °C에서 소결하고 0.5 mol% CuO가 첨가된 시편에서 4.2 μm 의 크기를 나타내었다. 이러한 결과는 CuO의 첨가가 시편의 소결성에 영향을 주어 저온 소성에서의 치밀화 및 일정 첨가량 범위에서 입성장을 촉진한 결과로 판단된다.

그림 3은 CuO의 첨가량과 온도 변화에 따른 밀도를 나타낸 것이다. 1,000 °C와 1,020 °C에서는 첨가량의

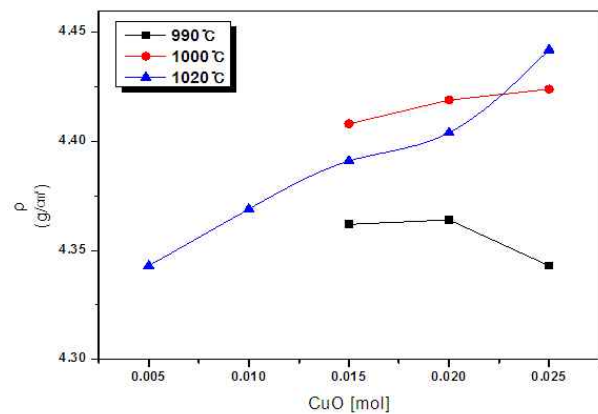


Fig. 3. Density as function of the amount of added CuO and sintering temperature.

증가에 따라 소결 밀도가 증가하였다. 그러나 990 °C에서는 CuO 2 mol%이상에서는 감소하였다.

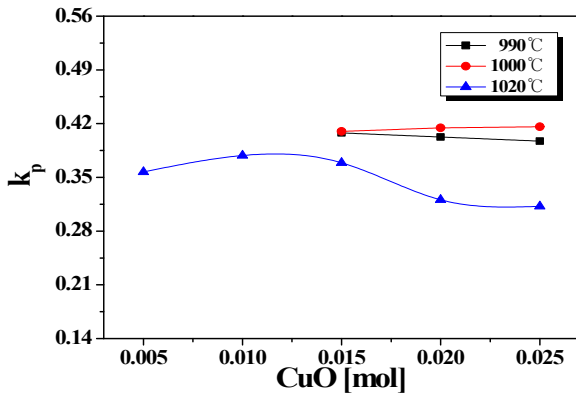


Fig. 4. Electromechanical coupling factor (k_p) as a function of the amount of added CuO and sintering temperature.

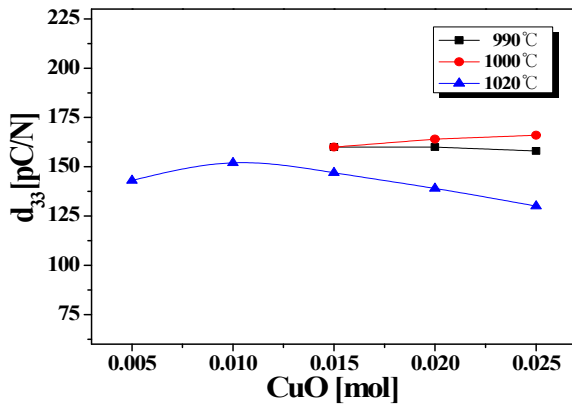


Fig. 5. Piezoelectric constant d_{33} as a function of the amount of added CuO and sintering temperature.

그림 4는 CuO의 첨가량과 소결온도에 따른 시편의 전기기계 결합계수(k_p)의 변화를 나타낸 것이다. k_p 는 2.5 mol% CuO를 첨가한 1,000°C에서 소결한 시편에서 0.416의 최대값을 나타내었다. 이 결과는 소결성의 향상으로 인한 밀도의 증가에 기인한 것으로 사료된다. 990°C에서 소결한 시편의 k_p 는 동일 조성의 1,000°C 소결시편에 비해 조금 작았다. 1,020°C에서 소결한 시편에서는 CuO의 증가에 따라 k_p 는 증가하다 감소하는 경향을 나타내었으며, 대체로 낮은 값을 나타내었다. u^{2+} 이온반경($\approx 0.72 \text{ \AA}$)은 Nb^{5+} 이온반경($\approx 0.69 \text{ \AA}$) 및 Li^+ 의 이온반경($\sim 0.76 \text{ \AA}$)과 유사하므로 전기음성도차를 무시하면 A-site 또는 B-Site에 치환 고용이 가능할 것으로 사료된다. 따라서 1,020°C에서 소결한 시편이 전반적으로 낮은 압전 특성을 나타내는

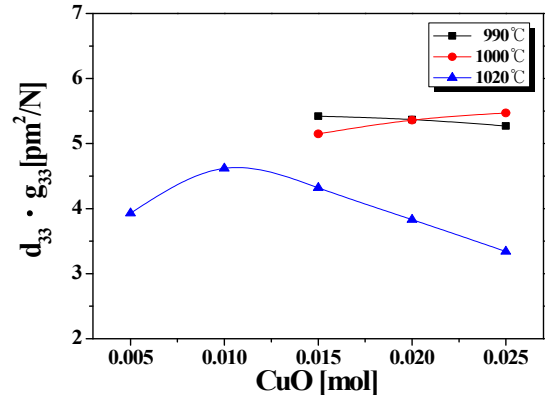


Fig. 6. Piezoelectric constant $d_{33} \cdot g_{33}$ as a function of the amount of added CuO and sintering temperature.

Table 1. Physical properties of specimens as a function of CuO addition and sintering temperature.

Sintering Temp. (°C)	X	ρ (g/cm ³)	k_p	ϵ_r	d_{33} (pC/N)	g_{33} (10 ⁻³ mV/N)	$d_{33} \cdot g_{33}$ (pm ² /N)
990	0.015	4.362	0.407	533	160	33.9	5.42
	0.02	4.364	0.402	537	160	33.6	5.37
	0.025	4.343	0.397	533	158	33.4	5.27
1,000	0.015	4.408	0.498	561	160	32.2	5.15
	0.02	4.419	0.414	565	164	32.7	5.36
	0.025	4.424	0.415	567	166	33.0	5.47
1,020	0.005	4.343	0.357	587	143	27.5	3.93
	0.01	4.369	0.378	564	152	30.4	4.62
	0.015	4.391	0.368	564	147	29.4	4.32
	0.02	4.404	0.320	567	139	27.6	3.83
	0.025	4.442	0.312	570	130	25.7	3.34

것은 Cu의 치환에 의한 조성 변화에 기인한 것으로 판단된다. 따라서 2.5 mol% CuO가 첨가된 시편의 최적의 소결온도는 1,000°C이다.

그림 5는 CuO의 첨가량과 소결온도에 따른 시편의 압전상수(d_{33})를 나타낸 것이다. 모든 시편의 d_{33} 는 k_p 와 유사한 경향을 나타내었고, d_{33} 은 2.5 mol% CuO가 첨가되고 1,000°C에서 소결된 시편에서 166 pC/N의 최대값을 나타내었다. 이러한 결과는 적절한 소결온도에서 CuO가 소결조제로 작용하여 소결밀도가 증가한 데 따른 것으로 사료된다.

그림 6은 CuO의 첨가량 변화와 소결온도를 달리해 제작한 시편의 $d_{33} \cdot g_{33}$ 를 나타낸 것이다. CuO의 첨가량에 따른 $d_{33} \cdot g_{33}$ 의 변화 양상은 d_{33} 의 그것과 별다른 차이를 나타내지 않았다. 2.5 mol% CuO를 첨가하고

1,000°C에서 소결한 시편에서 $d_{33}+g_{33}=5.47 \text{ pm}^2/\text{N}$ 의 가장 큰 값을 나타내었다. 위 값은 10~13 pm^2/N 정도의 값을 갖는 PZT계의 압전성능계수보다는 많이 낮은 값이지만 저온소결한 무연소자로서는 비교적 큰 값으로 간주된다.

표 1에 CuO 첨가량과 소결온도 변화에 따른 시편의 물성을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 $(\text{Na}_{0.525}\text{K}_{0.4425}\text{Li}_{0.0375})(\text{Nb}_{0.8975}\text{Sb}_{0.065}\text{Ta}_{0.0375})\text{O}_3+0.3 \text{ wt}\%$ CoO로 한 초음파 센서용 무연 압전 세라믹스(NKL-NST)에 저온 소결조제로 CuO를 0.00 5~.025몰 첨가하여 CuO의 첨가량에 따른 소결 및 압전 특성의 변화를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. CuO의 첨가량 증가에 따른 소결 밀도는 소결온도 1,000°C까지 증가하였으나, 1,020°C에서 완만히 감소하였다.
2. CuO의 첨가와 소결온도의 증가에 따라 결정 입자의 평균 크기가 증가하였으며, 기공크기가 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, CuO의 첨가가 소결온도를 감소시켰다.
3. 2.5 mol% CuO가 첨가되고 1,000°C에서 소결된 시편에서 밀도, 전기기계결합계수(k_p), 압전상수(d_{33}), 압전성능지수($d_{33}+g_{33}$)가 각각 4.424 g/cm^3 , 0.415, 166 pC/N, $d_{33}+g_{33}=5.47 \text{ pm}^2/\text{N}$ 으로서 최적의 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2015년도 세명대학교 교내학술연구비로 수행하였음.

REFERENCES

- [1] Y. H. Lee, D. H. Kim, J. H. Yoo, I. S. Kim, J. S. Song, and J. I. Hong, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **22**, 489, (2009).
- [2] B. H. Seo and J. H. Yoo, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **23**, 617 (2010).
- [3] S. J. Park, H. Y. Park, K. H. Cho, S. Nahm, H. G. Lee, D. H. Kim, and B. H. Choi, *Mater. Res. Bull.*, **43**, 3580 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.01.015>]