

논문 21-10-6

## 소결시간변화에 따른 (Na,K)NbO<sub>3</sub>계 세라믹스의 유전 및 압전특성

### Dielectric and Piezoelectric Characteristics of (Na,K)NbO<sub>3</sub> Ceramics System According to Sintering Time

김도형<sup>1</sup>, 류주현<sup>1,a</sup>, 김인성<sup>2</sup>, 송재성<sup>2</sup>

(Do-hyung Kim<sup>1</sup>, Ju-hyun Yoo<sup>1,a</sup>, Insung Kim<sup>2</sup>, and Jaesung Song<sup>2</sup>)

#### Abstract

In this study, 0.95(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.05Li(Sb<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub>+0.2 wt%Ag<sub>2</sub>O were investigated as a variations of sintering times in order to improve dielectric and piezoelectric properties of lead-free piezoelectric ceramics. Ag<sub>2</sub>O were used as sintering aids and the specimens were sintered during 3, 5, 7, 9 and 11 hours, respectively. At the specimen sintered during 7 hour, Electromechanical coupling factor (k<sub>p</sub>), density, dielectric constant (ε<sub>r</sub>), piezoelectric constant (d<sub>33</sub>) and curie temperature (T<sub>c</sub>) of composition ceramics showed the optimal value of 0.450, 4.274 [g/cm<sup>3</sup>], 1007, 257 [pC/N] and 396 °C, respectively.

**Key Words** : Lead-free piezoelectric ceramics, (Na,K)NbO<sub>3</sub>, Sintering times, Grain size, Electromechanical coupling factor, Dielectric constant

#### 1. 서론

Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>계 세라믹스는 우수한 압전 및 유전 특성으로 초음파센서, 압전변압기, 액추에이터, 필터, 레조네이터와 같은 여러 응용분야에 널리 사용되어지고 있다[1,2]. 그러나 납을 60 wt%이상 포함하므로 환경오염에 의하여 그 사용에 대한 규제가 강화되고 있어 납을 포함하지 않는 무연 압전세라믹스에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다[3,4]. 무연계 압전재료 중에 PZT 압전소자의 기능을 대체할 만한 물질로는 높은 큐리온도와 우수한 압전 특성 보이는 (Na,K)NbO<sub>3</sub>세라믹스가 가장 유력한 것으로 알려져 있다[5-8]. 그러나, 1140 °C이상의 소결온도에서 급격히 발생하는 K의 휘발특성과 압

전세라믹스 제조시 대기 중의 수분을 흡수하는 조해성에 의해 높은 밀도를 갖는 세라믹스를 제조하기 어렵다는 단점을 가지고 있다. 그러므로 낮은 온도에서 (Na,K)NbO<sub>3</sub>계 세라믹스의 밀도를 증가시키기 위하여 Hot pressing, Hot forging, RTGG (Reactive Template Grain Growth), SPS(Spark plasma Sintering)와 같은 여러 가지 방법들을 통해 고밀도의 압전세라믹스를 제조한다[9-11]. 그러나, 이는 무연 세라믹스의 대량생산 과정에서 어려운 문제를 가지고 있고, 저가격 관점에서 볼 때 보통 소성법이 보다 바람직하다. 그래서 보통소성법으로 (Na,K)NbO<sub>3</sub>세라믹스의 소결성을 향상시키고 비교적 높은 압전특성을 얻기 위해서 Ba, LiTaO<sub>3</sub>, alkaline-earth(Mg, Ca, Sr, Ba, Ag) 등을 첨가한 논문들이 보고되고 있으며, 이러한 재료들의 k<sub>p</sub>는 대략 0.3-0.4를 나타내었다[12,13].

본 연구에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 유전 및 압전특성을 높이고자 무연 (Na,K)NbO<sub>3</sub>계 세라믹스에 Ag<sub>2</sub>O를 소결조제로 사용하여 소결시간을 변화시켜 1020 °C의 소결온도에서 시편을 제작하여 그 압전 및 유전 특성을 관찰 하였다.

1. 세명대학교 전기공학과

(충북 제천시 신월동 579)

2. 한국전기연구원 압전소자그룹

a. Corresponding Author : juhyun57@semyung.ac.kr

접수일자 : 2008. 8. 13

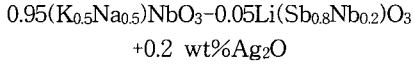
1차 심사 : 2008. 9. 5

심사완료 : 2008. 9. 23

## 2. 실험

### 2.1 시편제조 및 실험방법

본 실험은 다음의 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



99 %이상의 순도를 가지는 원료를 조성에 따라 칭량 하였고 아세톤을 분산매로 하여 3 φ zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 하였다. 볼 밀 한 시료를 항온조에서 12시간 이상 건조한 뒤, 알루미늄이나 도가니로 850 °C에서 6시간 하소하였다. 하소된 시료는 Ag<sub>2</sub>O를 소결조제로 첨가하여 24시간동안 재 혼합 분쇄 하였다. 건조된 시료에 PVA(5 wt%수용액) 5 wt%를 첨가하고 100 mesh로 조립하여, 21 mmφ의 몰더로 1 ton/cm<sup>2</sup>의 힘을 가해 성형하였다. 성형된 시편은 600 °C에서 3 시간동안 결합제를 태워버린 뒤, 승 하강 온도구배를 3 °C/min로 하여 1020 °C의 온도에서 3, 5, 7, 9, 11시간 소결하였다. 소결된 시편을 1 mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 스크린 프린트법으로 도포한 뒤, 650 °C에서 10분간 열처리하였고 120 °C의 실리콘유속에서 30 kV/cm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후 재 특성을 측정하였다.

### 2.2 측정방법

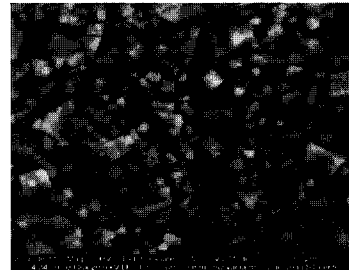
유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter(ANDO AG-4304)로 1 kHz에서의 정전용량을 측정하여 유전 상수를 산출하였고, 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 SEM(Scanning Electron Microscope)과 XRD(X-ray Diffraction)를 통해 분석하였다. 입자의 크기는 선형 간섭법(Lineal Intercept Technical Methode)을 사용하여 산출하였으며, 또한 IEEE 규정에 따라 Impedance Analyzer (Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계결합계수(k<sub>p</sub>)와 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)를 산출하였다.

## 3. 결과 및 고찰

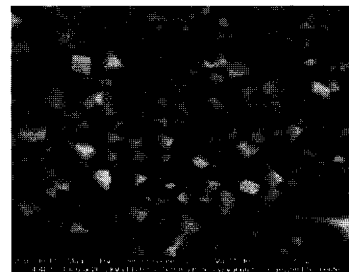
모든 시편은 소성온도 1020 °C에서, 소성시간(Holding time)을 3, 5, 7, 9, 11 시간으로 변화를 주어 소성시간 변화에 따른 미세구조, 유전 및 압전특성을 조사하였다.

그림 1은 소성시간의 변화에 따른 제작된 시편

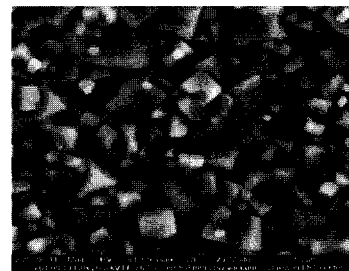
의 미세구조를 나타낸 것이다. 그림에서 보여 것처럼 소성시간 증가에 따라 결정립의 크기는 증가하였고, 소성시간 7시간에서 3.19 μm의 최대크기를



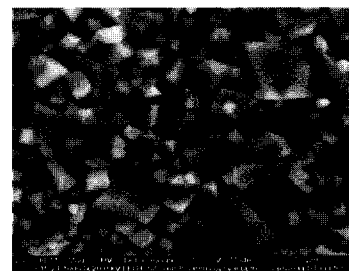
(a) 3 hour



(b) 5 hour



(c) 7 hour



(d) 9 hour

그림 1. 소성시간 변화에 따른 시편의 미세구조.  
Fig. 1. Microstructure of specimens with variations of sintering time.

보인 후 다소 감소하였다. 또한, 7시간에서 결정립의 크기가 균일 하고 치밀하며, 7시간 이후에는 결정립의 크기가 균일하지 못하고 치밀도는 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 소성시간이 길어짐에 따라 결정립 성장에 필요한 열적 에너지를 많이 받고, 결정립 경계 사이에 형성된 액상이 근접한 결정립을 잡아당겨 결정립의 입성장이 일어난 것으로 보인다. 일반적으로, 소성시간이 길어지면 결정립 성장이 많이 일어나고 또한 균일하며 치밀한 결정립을 얻게 된다. 그러나, 7시간 이후의 소성시간에서는 소성시간이 너무 길어지면서 액상 및 칼륨(K)이 휘발하고, 그와 동시에 액상이 결정립을 잡아당기는 작용이 없어지면서 결정립이 수축된 것으로 보인다.

그림 2는 소성시간의 변화에 따른 제작된 시편의 밀도를 나타낸 것이다. 소성시간 증가에 따라 7시간시 4.274 g/cm<sup>3</sup>로 밀도가 증가하는 경향을 보이고, 그 이상 소성시간시에는 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 특성은 시편의 미세구조 변화특성에서 알 수 있듯이, 소성시간이 증가함에 따라 7시간시에는 결정립의 치밀도가 증가하여 밀도가 증가하다가 그 이상 소성시간시에는 결정립의 치밀도가 감소하고 결정립의 크기가 균일하지 못하여 밀도가 저하하는 것으로 사료된다.

그림 3은 소성시간 변화에 따른 제작된 시편의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 제작된 시편은 소성시간에 관계없이 모두 45° 부근의 회절각에서 분리된 (002), (200) 피크를 나타내었고, 40° 부근에서 (111) 피크를 보이며 준정방정상(pseudo tetragonal phase)의 결정구조를 나타냈다. 또한, 2차상은 나타나지 않았다.

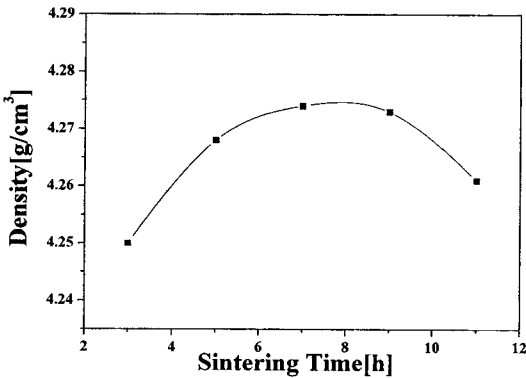


그림 2. 소성시간 변화에 따른 시편의 밀도.  
Fig. 2. Density of specimens with variations of sintering time.

그림 4는 소성시간 변화에 따른 제작된 시편의 전기기계결합계수( $k_p$ )를 나타낸 것이다. 전기기계결합계수는 소성시간이 증가함에 따라 7시간 까지 증가하다가 감소하는 특성을 보이고 있다.

이러한 결과는 밀도 측정 결과와 일치하고 있다. 밀도측정 결과에서 언급했던 것처럼 약 953 °C의 용점을 가지는 Ag<sub>2</sub>O 액상반응에 의해 결정립의 크기가 균일해지고 치밀도가 증가하여 7시간 소성시간시 최대값을 나타낸 것으로 사료되며, 이후 감소하는 이유는 소성시간이 너무 길어지면서 액상 및 칼륨(K)이 휘발하여 결정립의 치밀화가 감소된 결과로 사료된다.

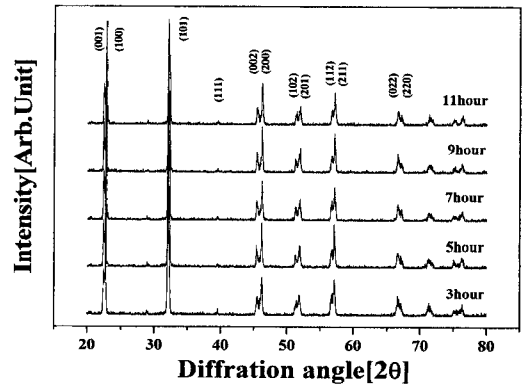


그림 3. 소성시간 변화에 따른 시편의 XRD 패턴.  
Fig. 3. XRD pattern of specimens with variations of sintering time.

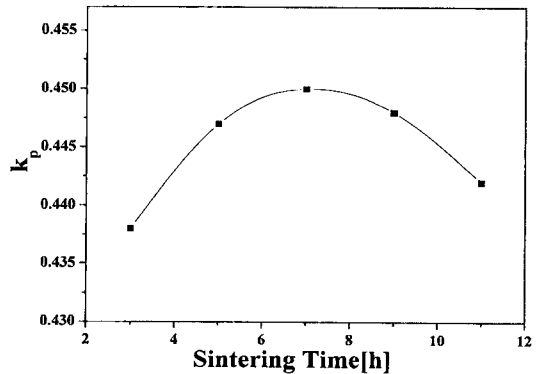


그림 4. 소성시간 변화에 따른 전기기계결합계수( $k_p$ ).  
Fig. 4. Electromechanical coupling factor ( $k_p$ ) with variations of sintering time.

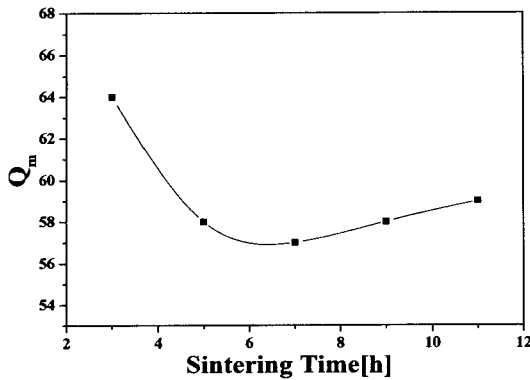


그림 5. 소성시간 변화에 따른 기계적품질계수( $Q_m$ ).  
Fig. 5. Mechanical quality factor ( $Q_m$ ) with variations of sintering time.

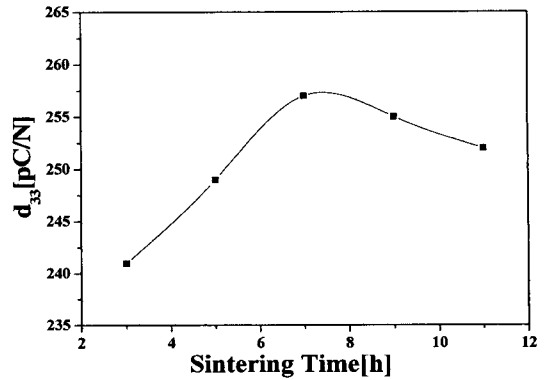
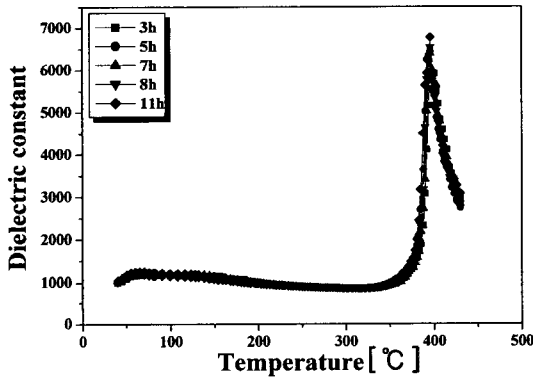
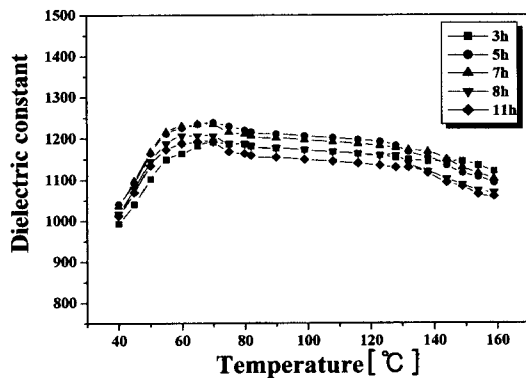


그림 7. 소성시간 변화에 따른 시편의 압전상수( $d_{33}$ ).  
Fig. 7. Piezoelectric constant( $d_{33}$ ) of specimens with variations of sintering time.



(a)



(b)

그림 6. 소성시간에 따른 유전상수의 온도의존성.  
Fig. 6. Temperature dependence of dielectric constant with sintering time.

그림 5는 소성시간의 변화에 따른 제작된 시편의 기계적품질계수( $Q_m$ )를 나타낸 것이다. 기계적품질계수는 소성시간 변화에 따라 감소하는 특성을 나타내었으며, 전기기계결합계수와 반대의 결과를 나타내었다. 이는 기계적품질계수가 전기기계결합계수와 상반되는 특성을 나타낸다는 일반적인 특징으로 볼 수 있다.

그림 6(a)은 소성시간의 변화에 따른 제작된 시편의 유전상수의 온도의존성을 나타낸 것이다. 그림에서 모든 시편이 75 °C 부근과 396 °C 부근에서 상이 변화하는 것을 확인 할 수 있다. 75 °C 부근에서는 orthorhombic 상에서 tetragonal 상으로 변하는 온도이고, 396 °C 부근에서는 tetragonal 상에서 cubic 상으로 변하는 온도로서 큐리온도이다. 그림 6(b) 1차 상전이 온도 부근을 확대하여 그린 것이다. 그림 6(b)에서 75 °C 부근에서 orthorhombic 상에서 tetragonal 상으로 변하는 것을 확인 할 수 있다.

그림 7은 소성시간의 변화에 따른 제작된 시편의 압전상수( $d_{33}$ )를 나타낸 것이다. 소성시간 증가에 따라 7시간 시 257 pC/N으로 압전상수가 증가하는 경향을 보이고, 그 이상 소성시간 시에는 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 밀도와 전기기계결합계수( $k_p$ )의 결과와 일치하였다.

표 1에 시편의 물성을 정리하여 나타내었다.

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical characteristics of specimens.

Sintering Temp. [°C]	Sintering Time [h]	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	$k_p$	$Q_m$	Dielectric constant	$d_{33}$ [pC/N]	Grain Size [μm]
1020	3	4.250	0.438	64	969	241	1.65
	5	4.268	0.447	58	1000	249	2.19
	7	4.274	0.450	57	1007	257	3.19
	9	4.273	0.448	58	1005	255	2.99
	11	4.261	0.442	59	1000	252	2.62

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $0.95(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.05(Sb_{0.8}Nb_{0.2})O_3$ 의 기본조성식에 0.2 wt%의  $Ag_2O$ 를 첨가하여 소성시간 변화에 따른 시편의 압전특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소성시간에 따라 밀도는 7시간일때 최고값을 보이고 이후에 감소하는 특성을 나타내었다.
2. 제작된 시편은 75 °C 부근에서 orthorhombic상에서 tetragonal상으로 변하고, 396 °C 부근에서 tetragonal상에서 cubic상으로 변하는 것을 확인 할 수 있다.
3. 소성시간에 관계없이 모두 45° 부근의 회절각에서 분리된 (002), (200) 피크를 나타내었고, 40° 부근에서 (111) 피크를 보이며 준정방정상(pseudo tetragonal phase)의 결정구조를 나타냈다.
4. 1020 °C의 소결온도에서 7시간 소결된 시편에서 밀도, 전기기계결합계수, 기계적품질계수, 유전상수, 압전d상수, 큐리온도는 각각 4.274 [g/cm<sup>3</sup>], 0.450, 57, 1007, 257 [pC/N], 396 °C로 최적의 특성을 보였다.

#### 참고 문헌

- [1] 류주현, 오동연, "PNW-PMN-PZT 세라믹스를 이용한 윤곽진동모드 압전트랜스포머의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 7호, p. 602, 2002.
- [2] 민석규, 오동연, 윤광희, 류주현, 박창엽, 김종선, "PB(La,Ce)TiO<sub>3</sub>계 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<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> ceramics", J. Europ. Cera. Soc., Vol. 26, Iss. 6, p. 861, 2006.
- [6] T. Wada, K. Toyoiike, Y. Imanaka, and Y. Matsuo, "Dielectric and piezoelectric properties of (A<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-ANbO<sub>3</sub> (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<sub>3</sub> 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<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-LiTaO<sub>3</sub> 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<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> 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. Yamguchi, 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. Wang, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, P. Yu, L. Wu, and X. Li, "Piezoelectric properties of (Li, Ag, Sb) modified (K<sub>0.50</sub>Na<sub>0.50</sub>)NbO<sub>3</sub> lead-free ceramics", J. Alloys Comp, Vol. 462, p. 310, 2008.
- [13] 이갑수, 류주현, 홍재일, 이석태, 김용운, 정희승, "Na/K 비 변화에 따른 무연 [Li<sub>0.04</sub>(Na<sub>y</sub>K<sub>1-y</sub>)<sub>0.94</sub>](Nb<sub>0.86</sub>Ta<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.04</sub>)O<sub>3</sub> 세라믹스의 압전 및 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 20권, 1호, p. 25, 2007.