ZnO를 첨가한 $(Na,K)NbO_3$계 무연 압전 세라믹스의 유전 및 압전 특성에 관한 연구

류성림, 김시철, 이경선, 이충호*, 류주현**, 김영민***
충주대학교신소재공학과/친환경, 에너지변환, 저장소자 연구센터,
충주대학교*, 세명대학교**, 충북대학교***

A Study on the Characteristics of Dielectric and Piezoelectric in $(Na,K)NbO_3$-system Pb-free Piezoelectric Ceramics add ZnO

Sung-Lim Ryu*, Si-Chul Kim, Kyung-sun Lee, chung-ho Lee*, Ju-Hyun Yoo**, Young-min Kim***
Chungju Univ/ReSEM, Chungju Univ*., Semyung Univ.**, Dongguk Univ***

Abstract : In this paper, in order to develop Pb-free piezoelectric ceramics, $[Li_{0.04}(Na_{0.44}K_{0.52})-(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})]O_3$ ceramic was fabricated with the variation of ZnO addition. Piezoelectric properties of the ceramic were varied with the amount of ZnO addition and showed the maximum kp value at 0.2 wt% ZnO addition. Qm of ZnO added ceramics showed lower values than the non-added ceramics, however, the kp was increased by the addition of ZnO up to 0.2 wt%. At the sintering temperature of 1110℃ and the calcination temperature of 850℃, the optimal values of density=473g/cm^3, kp=0.473, εr=1403 were obtained.

Key Words : Lead-free piezoelectric ceramics, calcination, sintering temperature

1. 서 론

현재 압전 세라믹스의 주류를 이루는 $Pb(Zr,Ti)O_3$계, $PbTiO_3$계 등의 압전 세라믹스는 WEEE(Waste Electrical and Electronic Equipment)에서 규제할 만큼 인체에 매우 유해한 다량의 PbO을 함유하여 심각한 환경문제를 야기함은 물론 제조 공정 중 PbO 휘발 억제 시설 구비에 따른 경제적 부담 등 문제점이 지적되었다. 이러한 문제를 해결하기 위해 최근에는 무연계 세라믹스중에 $(Na,K)NbO_3$는 높은 큐리온도와 우수한 압전 특성으로 PZT계 압전 세라믹스를 대체할 수 있는 압전 재료로서 크게 주목받고 있다. 그러나, K의 휘발특성과 조해성에 의해 높은 밀도를 갖는 세라믹스를 제조하기 어렵다는 단점을 가지고 있다. $(Na,K)NbO_3$의 밀도를 증가시키기 위하여 Hot pressing, 소결조제의 첨가와 같은 여러 가지 방법들이 연구되고 있으나, 시편의 제조공정이 복잡하고 재현성이 양호하지 않다는 문제점을 가지고 있다. 따라서, 본 연구에서는 페로보스카이트 구조를 갖고 등방성을 갖는 무연 세라믹스를 대량 생산에 유리한 보통 소성법으로 제작하기 위하여 $[Li_{0.04}(Na_{0.44}K_{0.52})-(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})]O_3$ 조성을 선택하여 하소온도 변화, ZnO 첨가량을 변화시켜 시편을 제조하여 그에 따른 시편의 밀도특성과 압전 특성을 분석하여 무연 압전 세라믹스 응용의 가능성을 규명 고찰하고자 한다..

2. 실 험

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다. $[Li_{0.04}(Na_{0.44}K_{0.52})-(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})]O_3$+ZnO(0.1 ~ 0.4wt%) 조성에 따른 시료는 10^{-4}g까지 평량하여 아세톤을 분산매로 3mm zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미나 도가니에서 850℃에서 5시간 하소하였다. 하소한 분말을 24시간동안 재 혼합, 분쇄 후 건조하여, PVA(5% 수용액) 8%를 첨가하고 21mmφ 몰더로 2ton/cm^{2}으로 성형하였다. 이 성형된 시편을 600℃에서 3시간동안 결합제를 휘발시킨 뒤, 1110℃의 온도에서 2시간 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 도포한 뒤, 열처리 후 120℃의 절연유 속에서 3kV/cm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후에 제 특성을 측정하였다. 유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter(ANDO AG-4304)를 사용하였고, 시편의 결정구조는 XRD(Rigaku)를 통해 분석하였으며, 또한 IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer(Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계 결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 ZnO첨가에 따라 제작된 시편의 밀도를 나타낸 것이다. ZnO첨가하지 않은 시편의 밀도는 4.62g/cm^{3}이고, ZnO을 0.1wt% 첨가한 시편은 4.73g/cm^3 이며, ZnO을 0.2wt% 첨가한 시편은 4.75g/cm^3 이다. 그리고 ZnO을 0.3wt% 첨가한 시편은 459g/cm^3 로 밀도가 높아진 후 낮아지는 경향을 보이고 있다.

그림 2는 ZnO첨가량에 따른 X선 회절분석으로 ZnO첨가량에 따른 시편의 결정구조를 나타낸 것이다. 제작된 시편은 첨가량에 관계없이 정방성(tetragonality)는 거의 일정한 크기를 나타냈다.

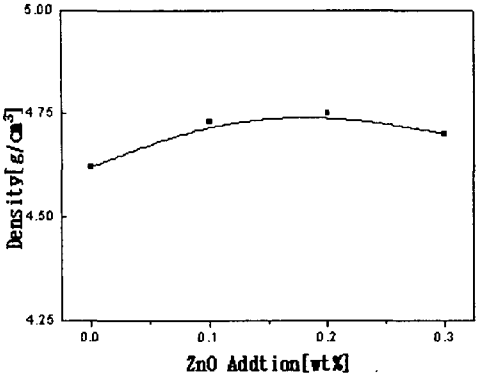


그림 1. ZnO첨가량에 따른 밀도

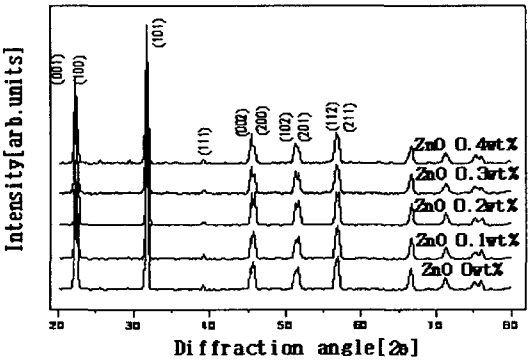
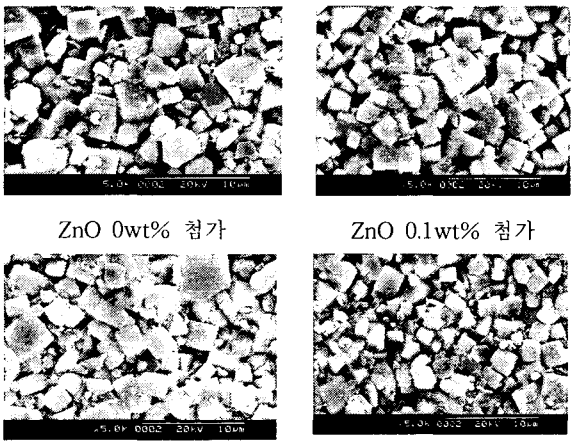


그림 2. ZnO첨가량에 따른 X선 회절분석



ZnO 0wt% 첨가 ZnO 0.1wt% 첨가

ZnO 0.2wt% 첨가 ZnO 0.3wt% 첨가

그림 3. ZnO첨가량에 따른 SEM 사진

그림 3은 ZnO첨가량에 따른 SEM 사진이다. 그레인 싸이즈의 변화가 ZnO 무첨가 ZnO 0.1wt% 첨가시편, ZnO 0.2wt% 첨가시편 순으로 켜졌다. ZnO 0.3wt% 첨가시편은 줄어들었다. 그림 4는 ZnO첨가량에 따른 전기기계 결합계수(kp)와 기계적 품질계수(Qm)를 나타낸 것이다. 전기기계 결합계수의 변화는 밀도특성에서 알 수 있듯이 최적밀도를 나타낸 ZnO 0.2wt% 첨가 제작된 시편에서 0.45로 가장 큰 값을 나타내었다. 기계적 품질계수의 변화는 1110℃의 소결시, 전기기계결합계수와 반대의 경향으로 도메인 모먼트의 감소에 기인하여 증가하는 특성을 나타내었다.

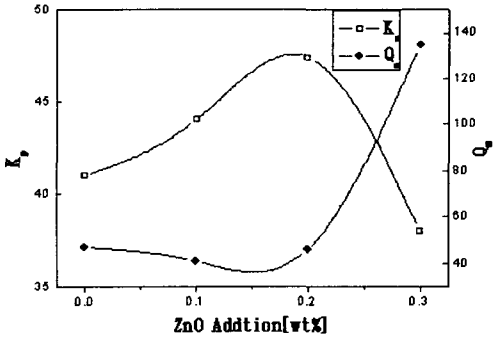


그림 4. ZnO첨가량에 따른 kp, Qm

그림 5는 ZnO첨가량 변화에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. 유전상수의 변화 또한 전기기계결합계수의 특성과 같이 밀도변화와 같은 특성을 보였다.

표 1은 ZnO 첨가량변화에 따라 제작된 시편의 물성을 나타냈다. 표 1에서 ZnO 첨가량이 0.2wt% 시편에서 밀도, 전기기계 결합계수, 유전율이 최적인 상태로 나타났다.

본 조성은 하소온도 850℃로 소결온도는 1110℃로 하고 ZnO를 첨가량을 변화를 주어 시편을 제작하여 압전특성을 측정한 결과 ZnO 첨가량이 0.2wt%인 시편에서 최적 상태로 이 시편이 압전 소자로 이용이 가능할 것으로 사료된다.

표 1. ZnO첨가량에 따라 제작된 시편의 물성

첨가량 wt%	밀 도 g/cm²	k_p	Q_m	Dielectric constant
0	4.62	0.41	47	1320
0.1	4.73	0.44	47.5	1336
0.2	4.75	0.473	46	1403
0.3	4.59	0.388	135	729

3. 결 론

본 연구에서는 $[Li_{0.04}(Na_{0.44}K_{0.52})-(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})]O_3$계 무연 압전 세라믹스의 산화물혼합법에 의한 최적제조조건을 측정하기 위하여 ZnO 첨가량 변화에 따라 시편을 제작하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 하소온도변화에 따라 제작된 시편은 모두 정방정상의 상구조를 나타내었다.
2. 시편의 최대밀도는 ZnO 0.2wt% 첨가하여 제작된 시편에서 나타났고, 압전 및 유전특성은 각각 kp=0.47, εr=1403 으로 최대값을 보였다.

이와 같은 결과로 ZnO 0.2wt% 첨가하여 제작된 시편이 $[Li_{0.04}(Na_{0.44}K_{0.52})-(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})]O_3$의 조성을 압전센서 소자로 이용이 가능할 것으로 본다.

본 연구는 산업자원부의 지역협력센터 육성사업에 의해 수행되었습니다.