

MnO₂ 첨가에 따른 0.95(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.05Li(Sb_{0.8}Nb_{0.2})O₃ 세라믹스의 유전 및 압전특성

김도형, 류주현, 김인성*, 송재성*
세명대학교, 전기연구원*

Dielectric and Piezoelectric Characteristics of 0.95(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.05Li(Sb_{0.8}Nb_{0.2})O₃ Ceramics with the amount of MnO₂ addition

Do-Hyung Kim, Ju-Hyun Yoo, In-Sung Kim*, Jae-Sung Song*
Semyung Univ, KERI*

Abstract : In this study, 0.95(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.05Li(Sb_{0.8}Nb_{0.2})O₃ + Ag₂O + x wt% MnO₂ were investigated as a function of the amount of MnO₂ addition in order to improve dielectric and piezoelectric properties of Lead-free piezoelectric ceramics. With increasing the amount of MnO₂ addition, density and electromechanical coupling factor (k_p) increased up to 0.3wt.% MnO₂ and decreased above 0.3wt.% MnO₂. At the sintering temperature of 1020 °C, Electromechanical coupling factor (k_p), density, dielectric constant (ε_r) and mechanical quality factor (Q_m) of composition ceramics with 0.4wt.% Ag₂O addition showed the optimal value of 0.431, 4.33 g/cm³, 820 and 119, respectively.

Key Words : Lead-free piezoelectric ceramics, (Na,K)NbO₃, Sintering times, Mechanical quality factor

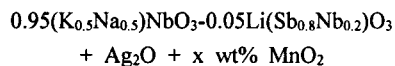
1. 서론

최근 압전 세라믹 기술의 급속한 발전과 함께 압전체를 이용한 압전 디바이스의 개발도 급속하게 이루어지고 있다. 현재 압전재료로 사용되고 있는 PZT계 세라믹스는 우수한 압전 및 유전특성으로 초음파 센서, 압전변압기, 액츄에이터, 필터, 레조네이터와 같은 여러 응용분야에 널리 사용되어지고 있다[1,2]. 그러나 납을 60 %이상 포함하므로 환경오염에 의하여 그 사용에 대한 규제가 강화되고 있어 최근에는 납을 함유하지 않은 무연 환경친화형 압전 세라믹스가 주목받고 있다. 현재 무연 조성 세라믹스에는 tungsten-bronze type, bismuth layer type, perovskite type 등이 이으며, 그 중 perovskite type을 제외하고는 보통 소성법 조제시 낮은 압전특성을 갖는다. 그러므로 압전특성을 증가시키기 위하여 Hot pressing, Hot forging, RTGG(Reactive Template Grain Growth), SPS(Spark Plasma Sintering), 그러나 이는 무연 세라믹스의 대량생산 과정에서 어려운 문제를 가지고 있고, 저가격 관점에서 볼 때 보통소성법이 보다 바람직하다. 그래서 보통소성법으로 NKN세라믹스의 소결성을 향상 시키고 비교적 높은 압전특성을 얻기 위해서 Ba, LiTaO₃, alkaline-earth(Mg, Ca, Sr, Ba) 등을 첨가한 논문들이 보고되고 있으며, 이러한 재료들의 k_p는 대략 0.3 - 0.4를 나타내었다.

본 연구에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 유전 및 압전특성을 높이고자 무연 (Na,K)NbO₃계 세라믹스에 Ag₂O, MnO₂를 소결조재로 사용하여 MnO₂의 첨가량을 변화시켜 1020 °C의 소결온도에서 시편을 제작하여 그 유전 및 압전특성을 조사하였다.

2. 실험

본 실험은 다음의 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다



99 %이상의 순도를 가지는 원료를 조성에 따라 칭량하였고 아세톤을 분산매로 하여 3 ϕ zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 하였다. 볼밀 한 시료를 항온 조에서 12시간 이상 건조한 뒤, 알루미늄이나 도가니로 850 °C에서 6시간 하소하였다. 하소된 시료는 Ag₂O, MnO₂를 소결조재로 첨가하여 24시간동안 재 혼합 분쇄 하였다. 건조된 시료에 PVA(5 wt%수용액) 5 wt%를 첨가하고 100 mesh로 조립하여, 21 mmϕ의 몰더로 1 ton/cm²의 힘을 가해 성형하였다. 성형된 시편은 600 °C에서 3 시간동안 결합제를 태워버린 뒤, 승 하강 온도구배를 3 °C/min로 하여 1020 °C의 온도에서 5 시간 소결하였다. 소결된 시편을 1 mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 스크린 프린트법으로 도포한 뒤, 650 °C에서 10 분간 열처리하였고 150 °C의 실리콘유속에서 30 [kV/cm]의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후 재 특성을 측정하였다. 분극 된 시편을 24시간 경과 후 Impedance analyzer(Agilent 4294)를 이용하여, 주파수 및 impedance특성을 측정하였고, LCR meter(ANDO AG4304)를 사용하여 유전특성을 측정하였다. 시편의 압전 및 유전 특성은 IEEE 규정에 따라 공진 반공진법을 이용하여 계산 하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 MnO₂ 첨가량 변화에 따른 시편의 밀도를 나타낸 것이다. MnO₂ 0.3wt% 일 때 밀도는 4.36[g/cm³]으로 최대값을 보이고 이후에 감소하였다. 이러한 결과는 약 953 ℃의 융점을 가지는 Ag₂O가 MnO₂와 반응하여 액상이 시편의 소결반응을 촉진시켰기 때문인 것으로 사료되며 0.3wt% 이후의 감소하는 경향은 액상의 과다형성으로 인한 결과로 사료된다.

그림 2는 MnO₂ 첨가량에 따른 전기기계결합계수(k_p)을 나타낸 것이다. 전기기계결합계수는 MnO₂ 첨가량이 증가함에 따라 0.3wt%까지 증가하다가 감소하는 특성을 보이고 있다. 이러한 결과는 MnO₂ 첨가시 밀도 측정 결과와 일치하고 있다.

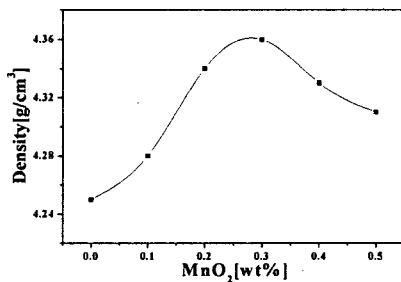


그림 1. MnO₂ 첨가량에 따른 밀도

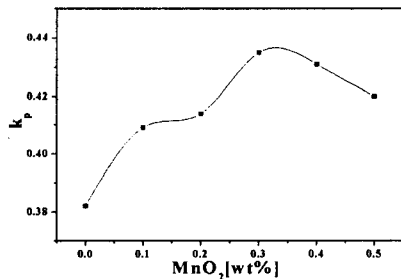


그림 2. MnO₂ 첨가량에 따른 전기기계결합계수

그림 3는 MnO₂ 첨가량에 따른 기계적품질계수(Q_m)를 나타낸 것이다. MnO₂ 첨가량이 0.4wt%일 때 기계적품질계수의 값은 119로 최대값을 보이고 0.4wt%에서 감소하는 특성을 보이고 있다. 이러한 특성은 MnO₂ 첨가에 의한 Mn³⁺이온이 페로브스카이트 구조(ABO₃)인 (K,Na)NbO₃-Li(Sb,Nb)O₃세라믹스에서 하드너로서 이온치환을 발생시킨 것으로 사료된다.

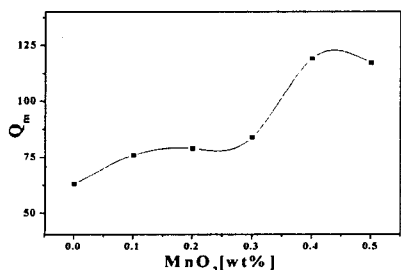


그림 3. MnO₂ 첨가량에 따른 기계적품질계수

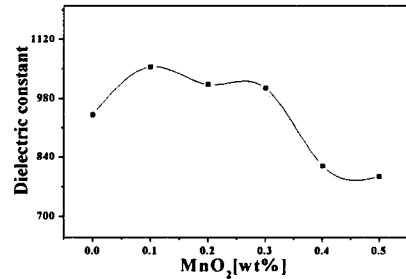


그림 4. MnO₂ 첨가량에 따른 유전상수

그림 3은 MnO₂ 첨가량에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. 유전상수는 MnO₂ 0.1wt% 일 때 1055로 최대값을 보이고 이후에 감소하였다.

표 1에 시편의 물성을 정리하여 나타내었다.

표 1. MnO₂ 첨가량에 따른 시편의 물성

Sintering Temp. [℃]	MnO ₂ [wt%]	Density [g/cm ³]	Dielectric constant	k _p	Q _m
1020	0	4.25	931	0.382	63
	0.1	4.28	1055	0.409	76
	0.2	4.34	1013	0.414	79
	0.3	4.36	1004	0.435	84
	0.4	4.33	820	0.431	119
	0.5	4.31	794	0.420	117

4. 결론

본 연구에서는 0.95(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.05(Sb_{0.8}Nb_{0.2})O₃의 기본조성식에 Ag₂O, MnO₂를 소결조제로 사용하여 MnO₂의 첨가량에 따라 시편을 제작 하여 압전특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MnO₂ 첨가량에 따라 밀도와 전기기계결합계수(k_p)는 0.3 wt%일때 최고값을 보이고 이후에 감소하는 특성을 나타내었다.
2. MnO₂ 첨가량에 따라 유전상수는 0.1 wt%일때 최고값 1055를 보이고 이후에 감소하는 특성을 나타내었다.
3. 1020 ℃의 소결온도에서 0.4 wt%의 MnO₂ 첨가된 시편에서 밀도, 전기기계결합계수, 기계적품질계수, 유전상수는 각각 4.33 [g/cm³], 0.431, 119, 820로 최적의 특성을 보였다.

참고문헌

- [1] 류주현, 오동언, "PNW-PMN-PZT 세라믹스를 이용한 윤곽진동모드 압전트랜스포머의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 7호, p. 602, 2002.
- [2] 민석규, 오동언, 윤광희, 루주현, 박창엽, 김중선, "PB(La,Ce)TiO₃계 세라믹스의 길이와 두께비(l/t)에 따른 공진특성", 전기전자재료학회논문지, 14권, 9호, p. 720, 2001.