

# Ag<sub>2</sub>O 첨가량에 따른 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> 무연 세라믹스의 유전 및 압전특성

## Dielectric and Piezoelectric Characteristics of 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> Pb-free Ceramics with amount of Ag<sub>2</sub>O Addition

김도형<sup>1</sup>, 류주현<sup>1,a</sup>, 정영호<sup>2</sup>

(Do-Hyung Kim<sup>1</sup>, Juhyun Yoo<sup>1,a</sup>, and Yeong-Ho Jeong<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> ceramics were investigated as a function of the amount of Ag<sub>2</sub>O addition in order to improve dielectric and piezoelectric properties of lead-free piezoelectric ceramics. With increasing the amount of Ag<sub>2</sub>O addition, density and electromechanical coupling factor (k<sub>p</sub>) increased up to 0.2 wt.% Ag<sub>2</sub>O and decreased above 0.2 wt.% Ag<sub>2</sub>O. At the sintering temperature of 1020°C, electromechanical coupling factor (k<sub>p</sub>), density, dielectric constant (ε<sub>r</sub>) and curie temperature (T<sub>c</sub>) of ceramics with 0.2 wt.% Ag<sub>2</sub>O showed the optimal values of 0.42, 4.33 g/cm<sup>3</sup>, 738 and 393°C, respectively.

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

### 1. 서론

Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>계 세라믹스는 우수한 압전 및 유전 특성으로 초음파센서, 압전변압기, 액츄에이터, 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 물질로써 높은 큐리온도와 우수한 압전 특성 보이는 (Na,K)NbO<sub>3</sub>(NKN)세라믹스가 가장 유력한 것으로 알려져 있다[5-8]. 그러나, 1140°C이

상의 소결온도에서 급격히 발생하는 K의 휘발특성과 압전세라믹스 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. 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, LiTaO<sub>3</sub>, alkaline-earth(Mg, Ca, Sr, Ba) 등을 첨가한 논문들이 보고되고 있으며, 이러한 재료들의 k<sub>p</sub>는 대략 0.3~0.4를 나타내었다.

본 연구에서는 무연 (Na,K)NbO<sub>3</sub>계 세라믹스에 Ag<sub>2</sub>O를 소결조제로 사용하여 Ag<sub>2</sub>O의 첨가량을

1. 세명대학교 전기공학과  
(충북 제천시 신월동 579)

2. 충주대학교 전기공학과

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

접수일자 : 2009. 7. 15

1차 심사 : 2009. 10. 13

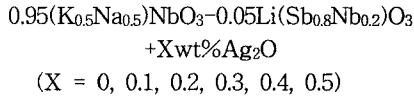
심사완료 : 2009. 10. 21

변화시켜 1020~1050℃의 소결온도에서 시편을 제작하여 그 압전 및 유전 특성을 관찰 하였다.

## 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. 불 밀 한 시료를 항온조에서 12시간 이상 건조한 뒤, 알루미늄 도가니로 850℃에서 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 물더로 1 ton/cm<sup>2</sup>의 힘을 가해 성형하였다. 성형된 시편은 600℃에서 3 시간 동안 결합제를 태워버린 뒤, 승 하강 온도구배를 3℃/min로 하여 1020~1050℃의 온도에서 5시간 소결하였다. 소결된 시편을 1 mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 스크린 프린트법으로 도포한 뒤, 650℃에서 10분간 열처리하였고 150℃의 실리콘유속에서 30 kV/cm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극 처리를 하였으며, 24시간 후 제 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(Linear Intercept Technique)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

그림 1은 1020℃의 소성온도에서 Ag<sub>2</sub>O 첨가량 변화에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 그

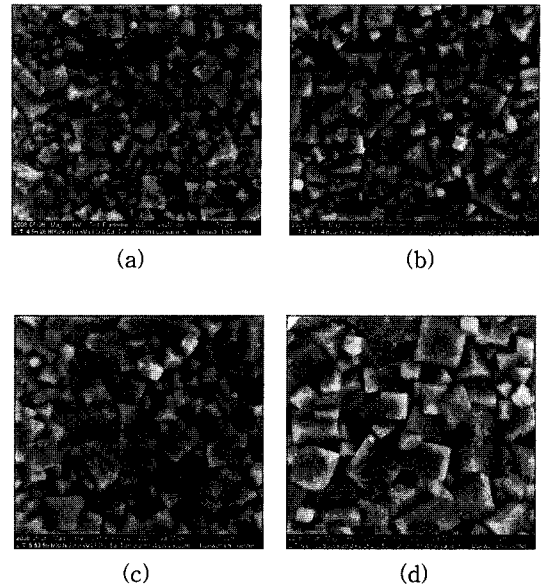


그림 1. Ag<sub>2</sub>O첨가량에 따른 미세구조. (a) 0.1 wt% Ag<sub>2</sub>O, (b) 0.2 wt% Ag<sub>2</sub>O, (c) 0.4 wt% Ag<sub>2</sub>O, (d) 0.5 wt% Ag<sub>2</sub>O

Fig. 1. Microstructure with the amount of Ag<sub>2</sub>O addition. (a) 0.1 wt% Ag<sub>2</sub>O, (b) 0.2 wt% Ag<sub>2</sub>O, (c) 0.4 wt% Ag<sub>2</sub>O, (d) 0.5 wt% Ag<sub>2</sub>O

림에서 보여진 것처럼 Ag<sub>2</sub>O량이 증가함에 따라 입경은 증가하는 특성을 보이고 있다. 이러한 결과는 약 953℃의 용점을 가지는 Ag<sub>2</sub>O반응에 의한 액상이 시편의 소결반응을 촉진시켰기 때문인 것으로 사료되며 0.2 wt% 이후의 감소하는 경향은 액상의 과다형성으로 인한 결과로 사료된다.

그림 2는 Ag<sub>2</sub>O 첨가량 변화에 따른 시편의 밀도를 나타내었다. 1020℃ 소결온도에서 Ag<sub>2</sub>O 첨가량의 증가에 따라 0.2 wt% 첨가시 4.33 g/cm<sup>3</sup>로 밀도가 증가하는 경향을 보이고, 그 이상 첨가시에는 감소하는 특성을 나타내었다.

이러한 특성은 시편의 미세구조 변화특성에서 알 수 있듯이, Ag<sub>2</sub>O 첨가량이 증가함에 따라 0.2 wt%첨가시에는 그레인의 치밀도가 증가하여 밀도가 증가하다가 그 이상 첨가시에는 그레인의 치밀도가 감소하여 밀도가 저하하는 것으로 사료된다. 또한 1050℃ 소결온도보다 1020℃ 소결온도에서 더 높은 특성값을 보이는데 이는 Ag<sub>2</sub>O 첨가가 소결성을 향상시킨 것으로 사료된다.

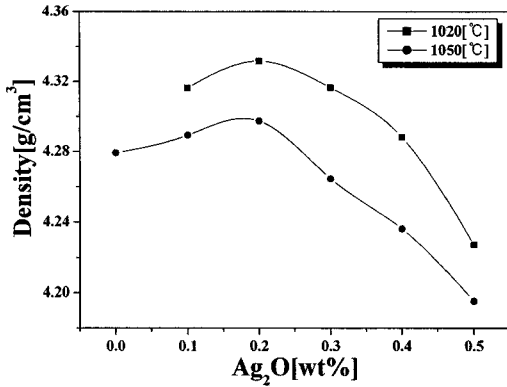


그림 2. Ag<sub>2</sub>O 첨가량에 따른 밀도.  
Fig. 2. Density with the amount of Ag<sub>2</sub>O addition.

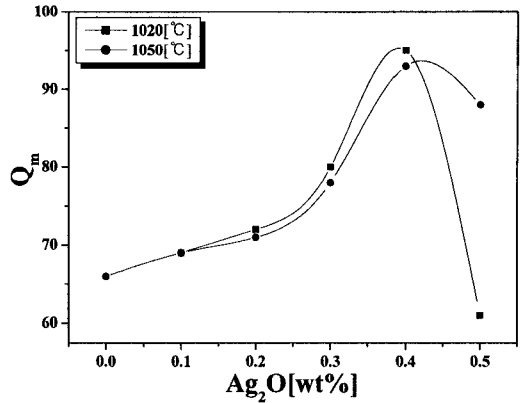


그림 4. Ag<sub>2</sub>O 첨가량에 따른 기계적품질계수(Q<sub>m</sub>).  
Fig. 4. Mechanical quality factor (Q<sub>m</sub>) with the amount of Ag<sub>2</sub>O addition.

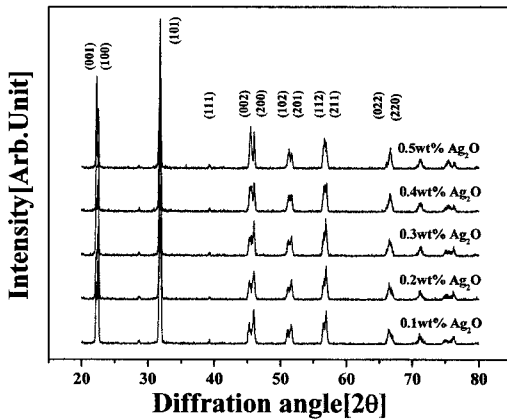


그림 3. Ag<sub>2</sub>O 첨가량에 따른 X 선 회절 패턴.  
Fig. 3. XRD pattern with the amount of Ag<sub>2</sub>O addition.

그림 3은 1020°C의 소성온도에서 Ag<sub>2</sub>O 첨가량 변화에 따른 시편의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 제작된 시편은 Ag<sub>2</sub>O 첨가량에 관계없이 모두 45° 부근의 회절각에서 분리된 (002), (200) 피크를 나타내었고, 40° 부근에서 (111) 피크를 보이며 정방정상(tetragonal phase)의 가까운 결정구조를 나타냈다. 또한, 2차상은 나타나지 않았다.

그림 4는 Ag<sub>2</sub>O 첨가량에 따른 시편의 기계적품질계수(Q<sub>m</sub>)를 나타낸 것이다. 1020°C의 소성온도에서 Ag<sub>2</sub>O 첨가량이 0.4 wt%일 때 기계적품질계수의 값은 95로 최대값을 보이고 이후에 감소하였다.

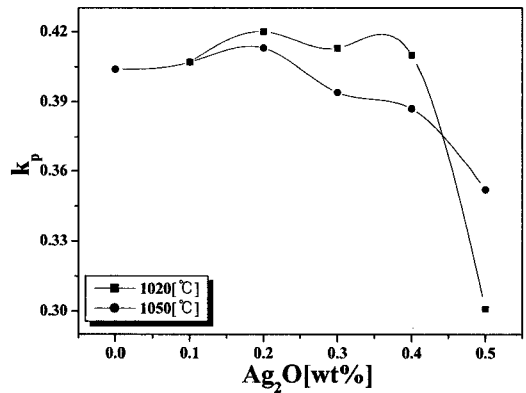


그림 5. Ag<sub>2</sub>O 첨가량에 따른 전기기계결합계수(k<sub>p</sub>).  
Fig. 5. Electromechanical coupling factor (k<sub>p</sub>) with the amount of Ag<sub>2</sub>O addition.

그림 5는 Ag<sub>2</sub>O 첨가량에 따른 시편의 전기기계결합계수(k<sub>p</sub>)를 나타낸 것이다. 전기기계결합계수는 Ag<sub>2</sub>O 첨가량이 증가함에 따라 0.2 wt% 까지 증가하다가 감소하는 특성을 보이고 있다.

이러한 결과는 Ag<sub>2</sub>O 첨가시 밀도 측정 결과와 일치하고 있다. 밀도 측정 결과에서 언급했던 것처럼 Ag<sub>2</sub>O 액상반응에 의해 결정립의 크기가 균일해지고 치밀화가 증가하여 Ag<sub>2</sub>O를 0.2 wt% 첨가시 최대값을 나타낸 것으로 사료되며, 이후 감소하는 이유는 과잉첨가로 인하여 결정립의 치밀화가 감소된 결과로 사료된다.

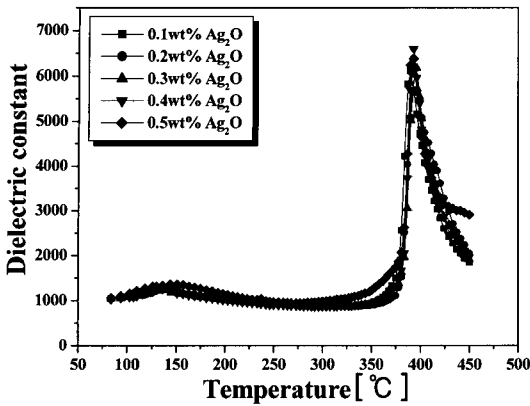


그림 6. Ag<sub>2</sub>O 첨가량에 따른 유전상수의 온도의존성.

Fig. 6. Temperature dependence of dielectric constant with the amount of Ag<sub>2</sub>O addition.

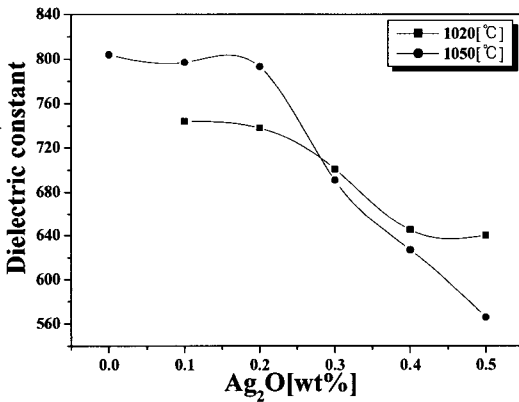


그림 7. Ag<sub>2</sub>O 첨가량에 따른 유전상수.

Fig. 7. Dielectric constant with the amount of Ag<sub>2</sub>O addition.

그림 6은 1020°C의 소성온도에서 Ag<sub>2</sub>O 첨가량 변화에 따른 유전상수의 온도의존성을 나타낸 것이다. 그림에서 모든 시편이 144°C 부근과 393°C 부근에서 상이 변화하는 것을 확인 할 수 있다. 144°C 부근에서는 orthorhombic상에서 tetragonal상으로 변하는 온도이고, 393°C 부근에서는 tetragonal상에서 cubic상으로 변하는 온도로서 큐리온도이다.

그림 7은 Ag<sub>2</sub>O 첨가량에 따른 시편의 유전상수를 나타낸 것이다. 유전상수는 Ag<sub>2</sub>O 첨가량이 증

표 1. 시편의 물성.

Table 1. Physical characteristics of specimens.

Sintering Temp.[°C]	Ag <sub>2</sub> O [wt%]	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	Dielectric constant	k <sub>p</sub>	Q <sub>m</sub>
1020	0.1	4.31	744	0.407	69
	0.2	4.33	738	0.420	72
	0.3	4.31	701	0.413	80
	0.4	4.28	645	0.410	95
	0.5	4.23	640	0.301	61
1050	0	4.27	804	0.404	66
	0.1	4.28	797	0.407	69
	0.2	4.29	793	0.413	71
	0.3	4.26	691	0.394	78
	0.4	4.23	627	0.387	93
	0.5	4.2	566	0.352	88

가함에 따라 감소하는 것을 볼 수 있는데 이러한 결과는 일부가 AgNbO<sub>3</sub>으로 형성되어 약한 강유전성의 증가에 유전상수가 감소하는 것으로 사료된다.

표 1에 시편의 물성을 정리하여 나타내었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 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>의 기본조성식에 Ag<sub>2</sub>O를 첨가시켜 첨가량에 따른 시편의 압전특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ag<sub>2</sub>O 첨가량에 따라 밀도는 0.2 wt%일때 최고 값을 보이고 이후에 감소하는 특성을 나타내었다.
2. 제작된 시편은 144°C 부근에서 orthorhombic상에서 tetragonal상으로 변하고, 393°C 부근에서 tetragonal상에서 cubic상으로 변하는 것을 확인 할 수 있다.
3. Ag<sub>2</sub>O 첨가량에 따라 유전상수는 지속적으로 감소하는 특성을 나타내었다.
4. 1020°C의 소성온도에서 0.2 wt%의 Ag<sub>2</sub>O 첨가된 시편에서 밀도, 전기기계결합계수, 기계적품질계수, 유전상수, 큐리온도는 각각 4.33 g/cm<sup>3</sup>, 0.42, 72, 738, 393°C로 최적의 특성을 보였다.

#### 참고 문헌

- [1] 류주현, 오동언, "PNW-PMN-PZT 세라믹스를 이용한 윤곽진동모드 압전트랜스포머의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 7호, p. 602, 2002.
- [2] 민석규, 오동언, 윤광희, 루주현, 박창엽, 김종

- 선, "PB(La,Ce)TiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 길이와 두께 비(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, No. 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.