

# A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>계를 중심으로 한 고온용 압전체의 개발동향 기술해설-2

## The Recent Trend of A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Piezoelectric Ceramics Having High Curie Temperature

남효덕

(Hyo-Duk Nam)

**Key Words(중요용어)** : high Curie temperature Piezoelectric material(고온용압전체), A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> crystal and poly crystal (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 단결정 및 다결정), grain-orientation (입자배향)

### 1. 서 론

1954년 Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>(PZT)의 압전성이 발견된 이래 응용면의 다양화와 수요의 증가에 부응하는 새로운 압전세라믹스의 개발과 그 특성의 향상을 위해 끊임없는 노력을 계속해 왔으며 많은 다결정 압전재료들이 실온에서 널리 사용될 뿐만 아니라 재료에 따라서는 이용 온도범위도 수백도에 까지 이른다<sup>1)</sup>. 한편 압전세라믹스의 중요한 응용분야의 하나인 압전액츄에이트의 수요가 증가함에 따라 이에 관한 연구 또한 활발히 진행되어 왔는데 전 왜재료로는 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>7</sub>(PMN)에 PbTiO<sub>3</sub>을 약간 치환한 조성이 주로 사용되어 왔다<sup>2)</sup>. 그런데 연소가스 조정용 액츄에이터를 비롯한 특수용 압전체 응용분야에는 1000℃ 이상의 온도에서도 정상적인 동작이 되어야 하기 때문에 이에 부착시키는 압전체 역시 대단히 높은 Curie온도가 요구되고 있으나 현재 사용하고 있는 PZT, PbTiO<sub>3</sub> 등은 Curie온도가 500℃를 넘지 못하여 새로운 재료 개발이 요구되고 있다.

다행히 1950년대에 Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 발견된 것이 계기가 되어 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>형 화합물 재료의 일부에서 압전성이 발견되었고 그 중에 Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 등은 Curie온도가 1300℃가 넘는다.<sup>3,5)</sup> 그렇지만 이들 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>형 압전재료는 개발 초기에는 단결정으로 성장시켜야 했으며, 지금까지 연구대상도 상전이점이나 결정구조를 조사하는 것을 비롯한 기초적 연구가 진행되어 왔을 뿐이고 압전특성을 향상시키는 실용적인 연구는 아직까지 미흡하다. 따라서 유전 및 압전체를 단결정으로 성장시키기 위해서는 많은 시간과 경비가 소요되고 있다는 점과 전자소자의 소형화 및 집적화 추세에 맞추어 다결정재료의 개발과 재료의 박막화가 요구되고 있다.

이와 같이 고온센서용 압전체가 필요하고 실용화할 수 있는 다결정 압전세라믹스 및 박막재료가 요구되는 점을 함께 감안하여 본고에서는 고온에서도 사용할 수

있는 단결정 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>형의 성장과 그 전기적 특성 및 최근 개발을 시도하고 있는 다결정 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>형 압전체에 대한 지금까지의 개발동향을 문헌 소개와 함께 필자의 연구결과 일부도 보고하며 아울러 박막화의 가능성도 제시하고자 한다.

### 2. 단결정 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>형 화합물

#### 2.1. A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 단결정의 결정구조와 큐리온도

지금까지 발견된 대부분의 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>형 화합물은 주로 평판형 페로브스카이트 구조를 하고 있는데 이를 대별하면 (010)면에 평행한 것과 (100)면에 평행한 것으로 대별된다. 전자의 것으로는 Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 등이 있고 후자의 것으로는 Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>등이 있다. 그 중 Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>을 예를 들면 이는 평판 모양의 페로브스카이트 구조(Perovskite Slab Structure)를 하고 있으며 1342℃와 -156℃에서 상전이점을 갖고 이 온도 범위에서 Orthorhombic 구조를 하고 있는 것으로 알려져 있다. 이 Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과 같은 대부분의 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>형 고온 압전재료는 발견 초기에서부터 최근에 이르기까지 단결정으로 성장시켜야 했으며 그 연구 대상도 상전이점, 결정구조 등을 조사하는 것을 비롯한 기초적 연구가 진행되어 왔을 뿐이고 압전특성을 향상시키는 실용적인 연구는 아직까지 미흡하다.

복합화합물의 경우 구성원소의 종류와 그 구성비에 따라 물리적 전기적 세특성이 달라짐은 물론 큐리온도도 변하기 마련이다. 지금까지 밝혀진 대표적인 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>형 화합물의 큐리온도는 Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 -107℃에서부터 La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 1500℃ 및 그 이상의 것이 있다. Nanamatsu등<sup>3)</sup>은 이 큐리온도가 원자반경과 밀접한 관계가 있다는 흥미로운 결과를 발표하였는데, Fig.1에서 보는 바와 같이 (Sr<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(B-Ta, Nb)계를 예로 들면 치환된 원소 A의 반경이 커짐

에 따라 큐리온도가 낮아진다. 다시 말하면 Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>보다 (Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 큐리온도가 높은 것은 Sr보다 Ca의 이온반경이 작기 때문이고, Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>에 비해 (Sr<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>와 (Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 큐리온도가 낮은 것은 Sr에 비해 Pb나 Ba의 이온반경이 크기 때문인 것이다. 즉 A 자리에 적당한 이온반경을 가진 원자를 치환하고 그 성분비를 조절함으로써 큐리온도를 임의로 조절할 수 있다는 것이다.

한편 큐리온도만 생각한다면 원자반경이 큐리온도와 밀접한 관계가 있다는 이러한 결과로부터 큐리온도는 조정할 수 있겠지만 그 치환원소와 양에 따라 유전특성도 함께 변한다는 사실에 유의하여야 하겠다. Fig.2는 극히 높은 Curie 온도(T<sub>c</sub> = 1342°C)를 가진 Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과 극히 낮은 Curie 온도(T<sub>c</sub> = -107°C)를 가진 Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 고온용 Sr<sub>2</sub>(Ta<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>에 대해 여러 가지 조성비 x에 대해 유전상수의 온도의존성과 큐리온도를 나타낸 것이다<sup>5)</sup>

그림에서 x값이 클수록 큐리온도가 높아짐과 동시에 큐리온도에서의 유전율이 증가함을 볼 수 있고 여타의 전기적특성도 달라지게 마련이다.

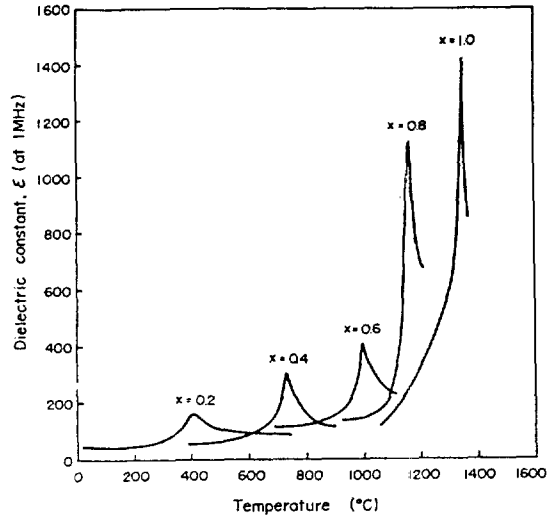


그림 2. Sr<sub>2</sub>(Ta<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 세라믹스의 유전율의 온도의존성

Fig. 2. Temperature dependence of dielectric constants of Sr<sub>2</sub>(Ta<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramics.

2.2. A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>형 화합물의 유전 및 압전특성

A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>형 단결정의 유전 및 압전특성은 1970년대 초 Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>나 Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>에서 이미 발견되었지만<sup>3,4)</sup> 그 후에도 전기적특성은 크게 개선되지 않고 있다. 표1은 지금까지 연구된 대표적인 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>형 단결정의 결정구조, 이론밀도, 큐리온도 및 전기적특성을 나타낸 것이다.<sup>3,5)</sup> 물질에 따라 큐리온도 및 결정구조, 자발분극방향, 결정면 등이 다른은

표 1. A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>형 단결정의 물리적 전기적 특성

Table 1. Physical and electrical characteristics of A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> family

|  | Sr <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | Sr <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | Nd <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |
|--|--|--|--|--|--|
| crystal system                                       | orthorhombic                                   | orthorhombic                                   | monoclinic                                     | monoclinic                                     | monoclinic                                     |
| theoretical density [g/cm <sup>3</sup> ]             | 5.15   | 7.02   |  | 5.78   | 6.08   |
| spontaneous polarization P <sub>s</sub>              | {001}  | {001}  | {010}  | {010}  | {010}  |
| cleavage plane                                       | {010}  | {010}  | {100}  | {100}  |  |
| Curie temperature (°C)                               | 1342   | 107  | -1600  | 1500   | >1500  |
| P <sub>r</sub> [10 <sup>-2</sup> C m <sup>-2</sup> ] | 9  |  | 7  | 5  | 9  |
| E <sub>33</sub> [10 <sup>3</sup> V m <sup>-1</sup> ] | 6  |  | 65   | 45   | 200  |
| dielectric constant E <sub>r</sub> (f=1KHz)          | 43   | 644  |  | 52   | 47   |
| piezoelectric constant d <sub>33</sub>               | 18   |  |  |  | 3  |
| electromechanical factor k                           | k <sub>33</sub> =0.29                          |  |  | k <sub>31</sub> =0.06                          | k <sub>32</sub> =0.15                          |

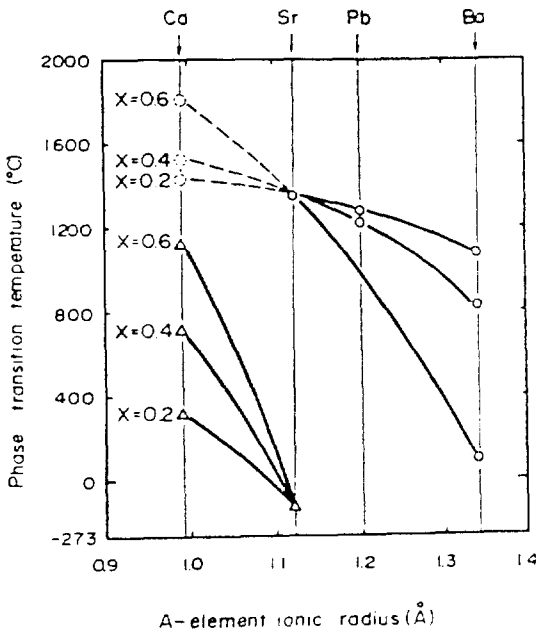


그림 1. (Sr<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(△)과 (Sr<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(○)에서 A원소의 이온반경에 따른 큐리온도.

Fig. 1. Curie temperature of (Sr<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(△) and (Sr<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(○) as a function of A-element ionic radius.

물론 유전 및 압전특성도 각기 다르기 마련이다. 표에 예시된 이들  $A_2B_2O_7$  화합물들은 압전정수 및 전기기계결합계수 등 압전특성은 PZT에 비해 훨씬 떨어지고 있으며 더욱이 이들이 모두 단결정이라는 점을 감안한다면 같은 화합물을 다결정으로 제조될 경우 그 압전특성은 더욱 떨어질 것으로 예상된다. 그러나 이들  $A_2B_2O_7$  화합물은 1000°C 이상의 높은 온도에서도 사용할 수 있는 압전체라는 점에서 크게 주목을 받고 있으며 동시에 고온에서 사용이 가능한 압전체는 이들  $A_2B_2O_7$  화합물의 압전특성을 향상시키는 방법 외에는 지금까지 다른 대안이 없는 것도 사실이다.

### 3. 다결정 $A_2B_2O_7$ 형 압전체의 제조

#### 3.1. 용융염합성법에 의한 저온소성

이와같이 1000°C 이상의 높은 온도에서도 사용할 수 있는 압전체로는  $A_2B_2O_7$  화합물이 유일한 대안이고 그나마 최근까지 연구된 대상도 단결정에 국한되어 있으며 단결정 유전체를 성장시키기 위해서는 많은 시간과 경비가 소요되고 있다는 점을 감안한다면,  $Sr_2Nb_2O_7$ 과 같은 고온용 유전체도 쉽게 양산화 할 수 있는 다결정 소결체의 제조가 시급히 요구되고 있다. 그러나 최근에 와서야 이  $A_2B_2O_7$ 형 화합물을 다결정으로 제조하려는 몇 가지 방안이 제안되고 있는 실정이다. 즉 Furier 등<sup>8)</sup>은 고상반응법으로 다결정  $La_2Ti_2O_7$ 을 만들었으며, Prasadaraу 등<sup>9)</sup>은 졸-겔법으로 다결정  $A_2B_2O_7$ 형 세라믹스를 제조하는 등 제조방법을 달리하면서 다결정 압전체를 제작하기에 이르렀다. 그러나 아직까지 이들 다결정체는 압전특성이 뚜렷이 나타나고 있지 않아 고온용 액츄에이터에 이용하는 것을 비롯한 실용화를 위해서는 많은 문제점이 있다. 그 가운데 국내에서는 필자가 처음으로  $Sr_2Nb_2O_7$ 과  $La_2Ti_2O_7$ 을 중심으로  $A_2B_2O_7$ 형 압전체를 다결정으로 제조하고 그 특성을 조사한 바 있다<sup>10,11)</sup>. 먼저 고상반응법을 이용하여 조성과 하소 및 소결 조건에 따른 소결특성과 전기적특성 등을 조사하였으며 이를 단결정에서 얻은 결과와 비교하였고, NaCl과 KCl을 flux로 사용한 용융염합성법(molten salt synthesis method : MSS)을 이용함으로써 고상반응법에 비해 소성온도를 현저히 낮출 수 있음을 보고하였다. 예를 들어 고상반응법과 용융염합성법 및 다음절에서 소개하는 화학적공침법(Chemical Coprecipitation Method : CCP)으로 합성한  $Sr_2Nb_2O_7$  분말의 XRD 패턴을 Fig.3에 나타내었는데, 고상반응법의 경우 900°C에서야 단일상이

나타난 반면 용융염합성법의 경우 750°C의 하소온도에서 거의 단일상이 얻어졌다. 또 화학적공침법의 경우 600 ~ 700°C 부근에서 중간생성물이 나타난 후 800°C에서 단일상이 나타남을 볼 수 있다.

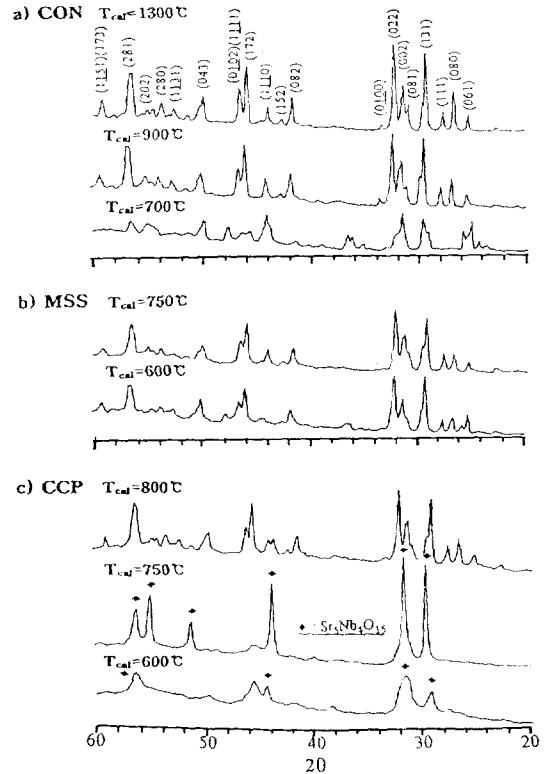


그림 3. 여러 가지 방법으로 합성한  $Sr_2Nb_2O_7$  분말의 하소온도에 따른 X선회절패턴.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of  $Sr_2Nb_2O_7$  powders calcined at different temperature by various method.

또 Fig.4는 고상반응법으로 1500°C에 소결한  $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$  ( $x = 0.0 - 1.0$ ) 시편의 조성  $x$ 의 변화에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 그림에서 두드러진 특징으로 Nb의 조성이 클수록 (080) peak치를 비롯한 {0k0}의 peak치 즉 {h0k}치들이 현저히 커짐을 볼 수 있다. 이와같은 XRD패턴으로부터 Lotgering식<sup>12)</sup>

$$f = (P - P_0) / (1 - P_0) \dots \dots \dots (1)$$

에 의해 입자배향도  $f$ 를 구할 수 있는데, 여기서  $P$ 는 측정하고자 하는 배향된 시료에 대한  $\Sigma I(hk0) / \Sigma I(hkl)$  값이고  $P_0$ 는 기준으로 삼은 배향되지 않은

시료의  $\Sigma I(0k0) / \Sigma I(hkl)$  값이다. 이와같이 구한 입자배향도를 다른 특성과 함께 표1에 나타내었는데, Nb 조성값이 커짐에 따라 입자배향도가 현저히 커짐을 알 수 있고 이는 Fig.4의 XRD 패턴으로도 그 경향을 쉽게 읽을 수 있다.

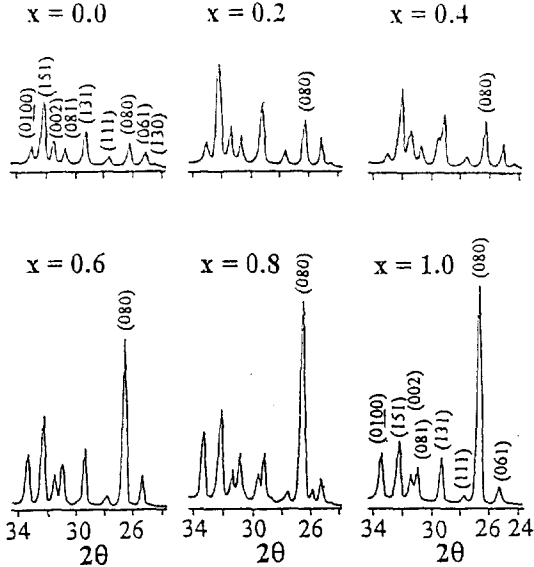


그림 4. 고상반응법으로 1500℃에서 소결한 Sr<sub>2</sub>(Ta<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (x = 0.0 -1.0) 세라믹스의 X선 회절패턴.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns for Sr<sub>2</sub>(Ta<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (x = 0.0 -1.0) ceramics sintered at 1500℃ by the conventional method.

3.2. 화학적공침법에 의한 입자배향.

한편 화학적공침법(Cheical Coprecipitation Method :CCP)은 각각의 원료분말을 완전히 용해시켜서 이를 용액상태로 혼합시켜 반응시킴으로서 낮은 온도에서 미세하고 균일한 분말을 얻을 수 있으며 불순물의 혼입을 방지할 수 있는 이점이 있다. 이와같은 화학적공침법으로 강유전체를 만든 예로서는 아주 미세한 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 저온에서 합성할 수 있다는 보고서를 비롯하여 다수가 있다<sup>12)</sup>.

그러나 이 화학적공침법으로 Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과 같은 고온용 압전체재료의 제조에 적용시킨 시도는 국내 외적으로 필자가 처음인 것으로 사료된다.

이 화학적공침법은 고상반응법에 비해 선택할 수 있는 출발원료가 다양할 뿐만 아니라 제조과정 또한 여러 가지로 변경시킬 수 있다. 예를 들어 Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>을 화학적공침법으로 제조할 경우 Fig.5와

같은 공정이 가능하고 Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 분말이 합성되는 과정은 다음 (1)-(4)식과 같이 생각된다. 필자가 화학적공침법으로 Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 다결정을 제조한 연구 중에서 가장 흥미로운 결과는 이 방법을 이용함으로써 미세하고 균일한 분말을 합성할 수 있을 뿐만 아니라 핫-프레스 등의 특수한 방법을 이용하지 않고도 일축성결정립을 가진(Grain-Oriented) 압전세라믹스를 제조할 수 있음을 알게 되었다<sup>11)</sup>.

다결정 유전체의 경우 결정구조가 전기적 특성에 지대한 영향을 미치고 있으며 그 중에 결정립을 같은 방향으로 배향시킬 수 있다면 전기적 특성도 향상시킬 수 있으므로 Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과 같은 고온용 유전체에 대해서도 입자배향도를 높이는 기술은 큰 관심을 모우고 있다.

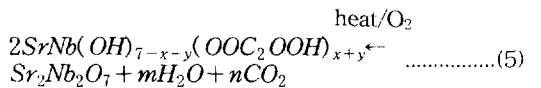
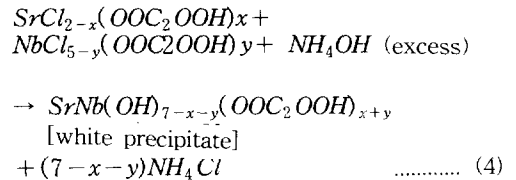
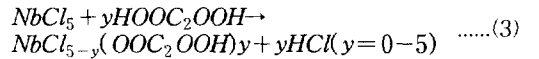
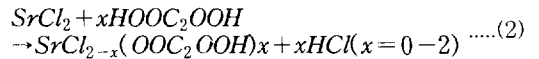


Fig.6은 제조방법을 달리하고 소결온도를 1500℃로 했을 때 Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 세라믹스의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 그림에서 두드러진 특징은 고상반응법과 용융염합성법에 비해 화학적공침법에 의해 제조된 시료의 (0k0)면의 peak강도가 확실히 크게 나타났고, 특히 화학적공침법에서는 소결온도가 높아짐에 따라 입자배향도가 현저히 증가하였다. Fig.6에서 화학적공침법의 경우에 XRD 패턴으로부터 식(1)에 의해 구한 입자배향도가 최고 0.94에 이른다는 사실은 주목할 만 하다. 즉 입자배향도가 아주 높기 때문에 절단방향에 따라 전기적특성의 이방성이 뚜렷하리라 예상할 수 있다. 결정방향에 따른 이방성을 조사하기 위해 Fig.7과 같이 3가지 방향으로 절단하고 절단방향에 따른 유전율을 측정하고 이를 단결정의 것과 비교하였다. 표2에서 볼 수 있는 바와 같이 절단방향에 따라 유전율이 현저히 달랐고 특히 a-cut인 경우 그 유전율의 값이 단결정에 비해 손색이 없음을 볼 수 있다.

표 2. 여러 가지 방법으로 1500°C에서 소결한  $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$  및  $La_2Ti_2O_7$  세라믹스의 제특성.

Table 2. Experimental date for  $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$  and  $La_2Ti_2O_7$  ceramics sintered at 1500°C by various method.

| Sample                         | $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ |         |                          |                          |                                     | $La_2Ti_2O_7$ |               |
|--------------------------------|---------------------------|---------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------------|---------------|---------------|
|                                | CON                       |         |                          | MSS                      | CCP                                 | CON           | MSS           |
| Composition                    | x = 0.0<br>$Sr_2Ta_2O_7$  | x = 0.6 | x = 1.0<br>$Sr_2Nb_2O_7$ | x = 1.0<br>$Sr_2Nb_2O_7$ | x = 1.0<br>$Sr_2Nb_2O_7$            | $La_2Ti_2O_7$ | $La_2Ti_2O_7$ |
| Cal.Temp.(°C)                  | 1000                      | 950     | 900                      | 750                      | 800                                 | 1000          | 900           |
| Dielectric Const. $\epsilon_r$ | 76                        | 60      | 59                       | 70                       | 86(a-cut)<br>44(b-cut)<br>35(c-cut) | 52            | 55            |
| Theoretical Density            | 87.6                      | 93.7    | 94.2                     | 94.0                     | 97.0                                | 93.8          | 95.1          |
| Grain Orientation              | 0.01                      | 0.02    | 0.34                     | 0.31                     | 0.94                                | 0.27          | 0.25          |

\* dielectric constant for  $Sr_2Nb_2O_7$  single crystal by ref.5) : 75(a-cut), 46(b-cut), 43(c-cut)

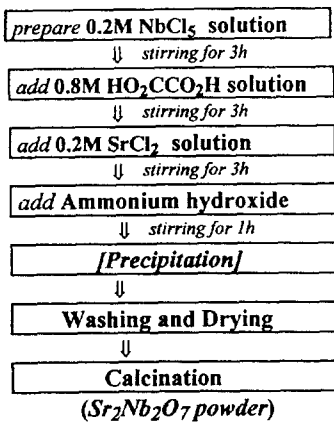


그림 5. 화학적공침법에 의한  $Sr_2Nb_2O_7$  분말의 제조과정.

Fig. 5. Schematic outline of the preparation of  $Sr_2Nb_2O_7$  powder by the chemical coprecipitation method.

#### 4. 박막형 $A_2B_2O_7$ 형 유전체의 제조

전자소자의 소형화 및 집적화 추세에 맞추어 재료의 박막화가 요구됨에 따라 유전체의 박막제조에 관해서도 다양한 기술이 개발되었다. 박막을 제조하는 방법으로는 Thermal Evaporation, Sputtering, Laser Ablation, Molecular Beam Epitaxy (MBE)를 비롯한 Physical Vapor Deposition(PVD) 공정이나 Chemical Vapor Deposition(CVD), Metallorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD), Plasma-Enhanced Chemical Vapor

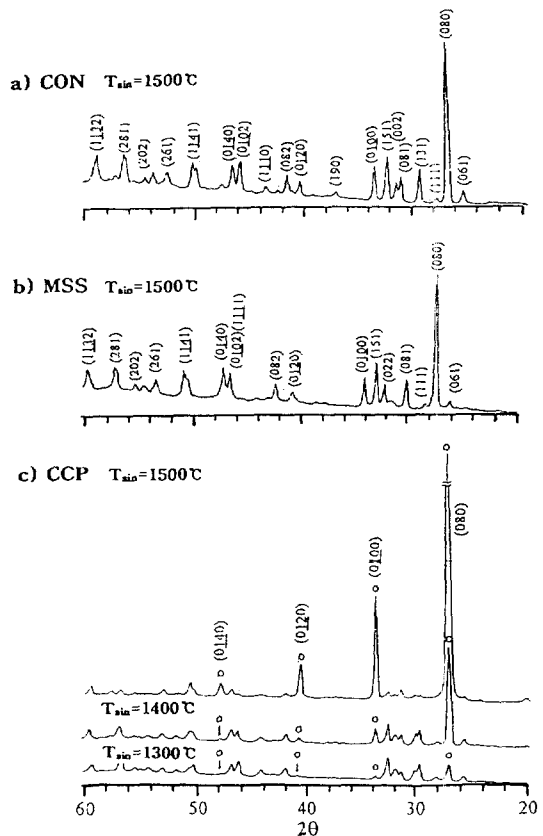


그림 6. 제조방법을 달리하면서 1500°C에서 소결한  $Sr_2Nb_2O_7$  세라믹스의 X선회절패턴.

Fig. 6. X-ray diffraction patterns for  $Sr_2Nb_2O_7$  ceramics sintered at 1500°C by various method.

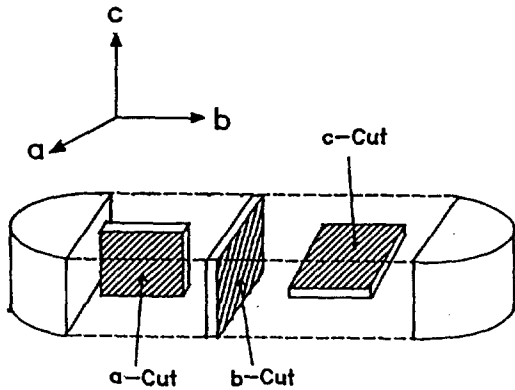


그림 7. 화학적공침법에 의해 입자배향된  $Sr_2Nb_2O_7$  세라믹스의 절단방법.

Fig. 7. Cutting of grain-oriented  $Sr_2Nb_2O_7$  ceramics fabricated by the chemical coprecipitation method.

Deposition(PECVD), Sol-Gel Process, Metallorganic Deposition(MOD) 공정 등이 그 예이다. 그 중 금속유기물증착법(MOD)<sup>13)</sup>과 졸-겔법으로  $A_2B_2O_7$ 형 박막을 제조하기 위해서는 Fig.8과 같은 공정을 거친다. 특히 금속유기물증착법은 조성조절이 용이하고, 균일한 막을 얻을 수 있으며, 간단한 장치에 의하여 박막을 만들 수 있을 뿐만 아니라 졸-겔법에 비해 가수분해의 공정을 거치지 않는 장점 때문에 앞으로 널리 이용될 전망이지만 국내

에서는 유전체의 박막제조에 이 금속유기물증착법을 이용한 보고서는 흔하지 않다.

$A_2B_2O_7$ 형 유전체를 박막형으로 제조하고자 하는 시도도 최근에는 시작되었는데, Prasadarao 등<sup>9)</sup>은 졸-겔법으로  $Sr_2Nb_2O_7$  Gel과 함께  $Sr_2Nb_2O_7$  박막에 성공하였으나 압전특성에 관한 보고는 아직까지 없다. 한편 국내에서는  $A_2B_2O_7$  박막에 대한 연구 역시 본연구팀이 최근 금속유기물증착법<sup>13)</sup>으로  $La_2Ti_2O_7$  박막을 제조하려는 시도가 처음인 실정이다.

### 5. 요약

연소가스 조정용 액추에이터를 비롯한 특수용 압전체의 응용분야에는 1000°C 이상의 온도에서도 정상적인 동작이 가능해야 하기 때문에 대단히 높은 Curie온도의 압전체가 요구되고 있는데, 지금까지 높은 Curie온도의 대표적인 압전체에는  $A_2B_2O_7$ 형 화합물이 유일한 대안이다. 대부분의  $A_2B_2O_7$ 형 화합물은 주로 평판형 페로브스카이트 구조를 하고 있으며, 그 중  $Sr_2Nb_2O_7$ 와  $La_2Ti_2O_7$ 은 큐리온도가 각각 1342°C와 1500°C나 되면서 비교적 좋은 압전특성을 갖고 있다. 그런데  $A_2B_2O_7$ 형 고온 압전체로는 발견 초기에서부터 최근에 이르기까지 단결정으로 성장시켜야 했으며 그 연구 대상도 상전이점, 결정구조 등을 조사하는 것을 비롯한 기초

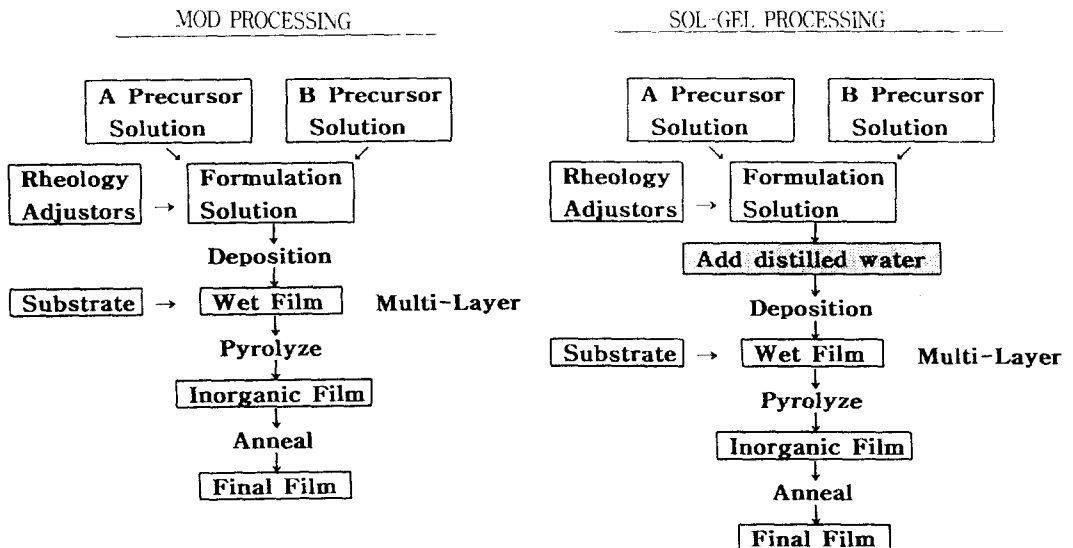


그림 8. 금속유기물증착법과 졸-겔법에 의  $A_2B_2O_7$  박막의 제조

Fig. 8. Fabrication of  $A_2B_2O_7$  thin film by the metallorganic deposition method and sol-gel process.

적 연구가 진행되어 왔을 뿐이고 압전특성을 향상시키는 실용적인 연구는 아직까지 미흡하다.

한편 단결정 재료의 제조공정이 복잡함을 감안하여  $A_2B_2O_7$ 형 압전체를 다결정으로 제조하기 위한 노력은 국내외를 막론하고 최근에야 시작되었고 그 중  $Sr_2Nb_2O_7$ 과  $La_2Ti_2O_7$ 을 중심으로 일부 보고되고 있다. 특히 용융염합성법을 이용함으로써 고상반응법에 비해 소성온도를 현저히 낮출 수 있으며 화학적공침법으로 입자배향도를 높일 수 있다는 보고는 주목할 만 하다. 또 전자소자의 소형화 및 박막화 추세에 맞추어  $A_2B_2O_7$  화합물도 박막으로 제조하고자 하는 시도가 최근 시작되었는데, 졸-겔법과 금속유기물증착법으로  $Sr_2Nb_2O_7$ 와  $La_2Ti_2O_7$ 의 박막제조에 성공한 것이 그 대표적인 예이다.

\* 본고 내용의 일부 데이터는 한국과학재단 지원 연구비(951-0802-029-2)에 의해 이루어진 것임을 밝힙니다.

### 참 고 문 헌

1. B. Jaffe. W. R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, (1971).
2. K. Uchino, "Essential of Development and Applications of Piezoelectric Actuators", Electronic Essentials No.3(Nippon Kogyo Center), Tokyo(1984).
3. S. Nanamatsu, M. Kimura K. Doi and M. Takahashi, "Ferroelectric Properties of  $Sr_2Nb_2O_7$  Single Crystal", J. Phys. Soc. Japan., 30, pp. 300 - 301, (1971).
4. S. Nanamatsu, M. Kimura, K. Doi, S. Matsushida and N. Yamada, "A New Ferroelectric ( $La_2Ti_2O_7$ )", Ferroelectrics, 8, pp. 511-513, (1974)
5. S. Nanamatsu, M. Kimura, T. Kawamura and M. Takahashi, "Crystallographic and Dielectric Properties of Ferroelectric  $A_2B_2O_7$  ( $A=Sr, B=Ta, Nb$ ) Crystals and Their Solid Solution", J. Phys. Soc. Japan, 38(3), pp. 817-824 (1975).
6. N. Ishizawa F. Marumo, T. Kawamura and M. Kimura, "The Crystal Structure of  $Sr_2Nb_2O_7$ , a Compound with Perovskite Type Slabs", Acta Crystallogr. B31, pp. 1912-15 (1975).
7. Y. Akikuni, M. Kobayashi, K. Ohi and E. Sawaguchi, "Dielectric and Ferroelectric Properties in the low Temperature Phase of Strontium Niobate", J. Phys. Soc. Japan, 55 (7), pp. 2270-77(1986).
8. M. Fukuhara, C.H. Huang, A.S. Bhalla, and R. E. Newnham, "Grain Orientation and Electrical Properties of  $Sr_2Nb_2O_7$  Ceramics", J. Mat. Sci., 26, pp. 61-66 (1991).
9. A. V. Prasadarao, U. Selvaraj, S. Komarneni and A. S. Bhalla, "Sol-Gel Synthesis of Strontium Pyroniobate", J. Am. Ceram. Soc., 75, pp.2697-2701, (1992).
10. H. D. Nam, "Low Temperature Sintering and Dielectric Properties of  $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$  Ceramics by the Flux Method", J. Korea Institute of Electrical and Electronic Material Eng., 8(3), pp.158-164 (1995).
11. I.H.Park, H.D.Nam and H.Y.Lee, "Low Temperature Sintering and Electrical Properties of  $Sr_2Nb_2O_7$  Ceramics by the Chemical Coprecipitation Method", 6th Conference on Sensor Technology, 6(1), PP.378-383(1995).
12. K.S.Mazdiyasi, R.T.Dolloff, and J.S. Smith, "Preparation of High-Purity Submicron Barium Titanate Powders," J. Am. Ceram. Soc. 52(10), pp.523-526(1969).
13. K.H.Cho, C.H.Son, H.D.Nam, C.O.Park and H.Y.Lee, "A Study on the Preparation and Characteristics of Thin Film by Metalorganic Process", 2nd Symposium on Ferroelectrics, P143 (1996).

### 저자소개



남효덕

1970년 경북대학교 물리학과 (이학사), 1972년 경북대학교 대학원 물리학과 (이학석사), 1984년 경북대학교 대학원 전자공학 (공학박사), 1985년 일본 방위대학교 Post-Doc, 1994년 미국 Virginia Tech. 방문교수, 1979년 ~ 현재 영남대학교 전자공학 과 교수