

Tape casting 법을 이용한 적층형 세라믹 액츄에이터의 제작

Fabrication of Multilayer Ceramic Actuator using Tape Casting Method

하문수*, 이동만**, 정순종*, 김인성*, 민복기*, 송재성*

(Mun-Su Ha*, Dong-Man Lee**, Soon-Jong Jeong*, In-Sung Kim*, Bok-Ki Min*, Jae-Sung Song*)

Abstract

The rheological characteristics of PNN-PZT ceramics with high electromechanical coupling factor and electricstrictive constant was investigated. Green sheets of piezoelectric PNN-PZT ceramics were made by tape-casting method with controlling the mixing ratio of a dispersant, an organic binder, and a plasticizer. When the dispersant content was 1 wt.%, the slurry showed the best rheological characteristics for tape casting. The amounts of the plasticizer and the binder was simultaneously varied in the ranges of 1.5~18 and 3~9 wt.%, respectively. When both the plasticizer and binder of 6 wt. % mixed in the solution, respectively, the highest green density of the sheet was obtained without macrodefects. Multilayered structures of PNN-PZT/Ag-Pd were successfully fabricated using the optimized tape casting condition. The polarization behavior of these actuators seemed to similar to typical electricstrictive polarization behavior. The multilayer ceramic actuator is about 0.6×10^{-3} of strain.

Key Words : Multilayer ceramic actuator, Tape casting, Dispersant, Binder, Strain behavior

1. 서 론

상온에서 전기기계결합계수(kp)와 비유전율(ϵ_r)과 전왜계수가 큰¹⁾ Pb(Ni,Nb)O₃-Pb(Zr,Ti)O₃는 E. A. Buyanova²⁾ 등에 의해서 연구가 된 이후, 최근에는 세라믹 액츄에이터용 재료의 연구개발이 활발하게 진행됨에 따라 관심이 높아졌다. 세라믹 액츄에이터는 큰 변위, 높은 resolution, 빠른 응답속도, 큰 발생력, 낮은 구동전압 등의 장점을 가지고 있다. 특히, 더 낮은 구동전압에서 큰 변위를 얻기

위해서 tape casting 공정을 이용한 적층형 세라믹 액츄에이터(MCA)의 연구³⁾가 활발히 진행되고 있으며, tape casting법은 세라믹 slurry를 sheet 형태로 가공하여 금속전극과 교대로 적층하여 동시에 소성하여 제조하는 복잡한 공정을 통하여 제조된다. Tape casting법의 가장 큰 이점은 얇고 평평한 세라믹 sheet를 대면적으로 제조할 수 있다는 것이다. Tape casting법은 일반적으로 20~100 μ m의 두께를 가진 green ceramic sheet로 제조되기 때문에 handling, cutting, punching, screen printing, lamination 등의 후공정을 위해서 충분한 강도와 저장성을 가지고 있어야 한다. 이것은 보통 결합제와 가소제 등의 유기물의 첨가로 특성을 제어할 수 있으며, 유기물 system은 tape 형성 초기 단계에서 균일하고 밀도가 높은 green sheet를 제조하는데 있어서 필수적이고 가장 중요한 단계이다. Tape 성형공정에서 발생할 수 있는 문제점으로는

* : 한국전기연구원 전자기소자연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1,
Fax: 055-280-1644
E-mail : ocygen@orgio.net)

** : 스마트전자(주) DEC 연구개발팀
(울산광역시 울주군 삼동면 조일리 1406
Fax : 052-254-0560
E-mail : ldm@smart-ele.co.kr)

pinhole 및 균열과 같은 거시적 결함, 내부전극과의 열팽창계수(수축율)의 차이에 따른 delamination, 치수의 불안정성 등이 있다. Tape 성형을 위한 양질의 slurry를 만들기 위해서는 ① 유기 분산제에 의한 slurry의 안정화, ② 적당한 점도와 shear thinning 특성, ③ 소성과정 중에 발생하는 수축율을 줄이기 위한 높은 solid loading 등이 필요하다.⁴⁾

본 연구에서는 먼저 $0.6\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.4\text{Pb}(\text{Zr}_{0.475}\text{Ti}_{0.525})\text{O}_3$ (이하 PNN-PZT) 세라믹 소재의 tape 성형공정을 적정화하기 위하여, 분산제, 결합제, 가스제 등의 유기물의 배합비를 변화시켜 제조한 압전세라믹 slurry의 점탄성학적 거동과 sheet의 제 특성을 살펴보고, 적정화된 조건을 사용하여 $100\mu\text{m}$ 의 green sheet를 제조한 후 20층을 적층하여 소결체를 제작하고 액추에이터의 전기적 특성을 살펴보았다.

2. 실험 방법

순도가 99.9%이상인 PbO , ZrO_2 , TiO_2 , NiO , Nb_2O_5 분말을 출발원료로 사용하였다. 고상반응 과정에서 pyrochlore 상을 억제하기 위해⁵⁾ NiO 와 Nb_2O_5 를 먼저 반응시키고, PbO , TiO_2 , ZrO_2 를 2차로 고상 반응시키는 columbite precursor 방법을 이용하여 $0.6\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.4\text{Pb}(\text{Zr}_{0.475}\text{Ti}_{0.525})\text{O}_3$ (이하 PNN-PZT) 분말을 제조하였다. Slurry의 분산성을 알아보기 위해 분산제를 1~4wt%로 변화시켜 10 vol% suspension을 제조한 후 sedimentation test를 하였고, 분말과 유기용매의 양을 변화시킨 후 적당한 작업점도를 결정하였다. 그리고, binder/plasticizer의 배합비를 변화시켜 점도를 측정하였고, green sheet를 제조한 후 표면상태를 광학현미경을 사용하여 관찰하였다. 제조된 green sheet를 45°C 에서 260kgf 로 가압하여 3층의 적층체를 제조하여 green density 변화를 살펴보았다. 두께가 $100\mu\text{m}$ 인 green sheet를 제조한 후 Ag-Pd 전극과 교대로 20층을 적층하여 1150°C 에서 동시소성하여 적층형 세라믹 액추에이터(MCA)를 제작하였다. 제조된 MCA을 파단 후 세라믹층의 grain size와 분포를 알아보기 위해서 20kV 의 가속전압을 인가하여 주사전자현미경으로 미세구조를 관찰하였고, 소결후의 결정성은 X-선 회절분석기를 사용해서 $20^\circ \sim 60^\circ$ 에서 살펴보았다. 그리고, 전계에 따른 polarization hysteresis를 알아보기 위하여 sawyer tower 회로를 사용하였고, 전계

유기변형특성은 시편에 $\pm 75\text{V}$ 까지 전압을 인가한 후 60Hz 에서 laser vibrometer(OVF 303 VIBROMETER SCANNING HEAD, polytech)를 사용하여 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

Tape casting에 사용되는 slurry는 내부에 다량의 유기물을 포함하고 있으며, 이들 유기물에 의해 특성이 결정된다. slurry의 특성은 tape casting 법에 의해 제조된 많은 제품들의 특성에 크게 영향을 미치기 때문에 slurry의 특성 제어가 tape casting 공정에서 매우 중요하다.⁶⁾

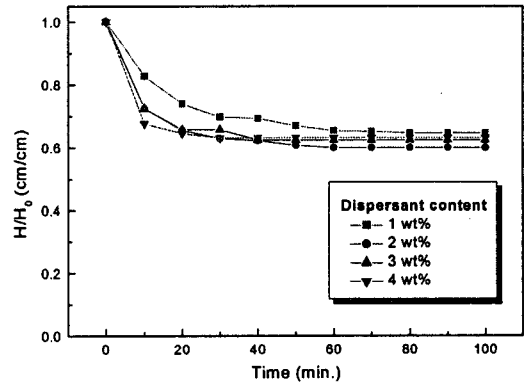


그림 1. 분산제 함량에 따른 세라믹 슬러리의 침강속도

Fig. 1. Effect of dispersant content on the sedimentation behavior of a ceramic slurry.

그림 1에 분산제 함량에 따른 세라믹 반죽의 침강속도를 나타내었다. 모든 조건에서 침전 초기에는 침강속도가 빨라지고 있으며, 30분 이후부터는 침전속도의 변화가 거의 일정해지는 것을 알 수 있는데, 이는 일정시간이 경과한 다음 입자의 충전율이 높아졌기 때문으로 판단된다. 그리고 분산제의 함량이 증가함에 따라 ceramic slurry의 침강속도가 빨라지는 것을 알 수 있다. Ball milling 과정에서 분산제가 분말 입자 표면에 흡착을 하고, 분산제의 함량비가 증가할수록 흡착되는 분산제의 양도 증가하게 한다. 흡착된 분산제는 분말 표면에 분자사슬을 형성하게 되고, 이들 분자사슬은 다른 분말 입자의 접근을 억제하게 되는데, 분산제가 과

임으로 흡착된 경우에는 분산제는 분말 표면에 더 많은 분자사슬을 만들어 응집체를 형성하므로 분산효과를 떨어뜨린다.7)

따라서, 본 실험에서는 분산제가 1wt% 첨가되었을 때, 가장 우수한 침전도를 보였으며, 분산성이 우수한 것으로 판단된다.

그림 2에 분산제 함량에 따른 slurry의 점도를 나타내었다. 분산제 함량에 상관없이 모든 조건에서 shear thinning 거동을 보였으며, 분산제의 함량이 증가할수록 점도는 증가하였다. 이러한 현상은 그림 1의 경향과 일치하는 것으로 분산제 함량 증가에 따른 입자응집정도의 증가 때문인 것으로 사료된다.

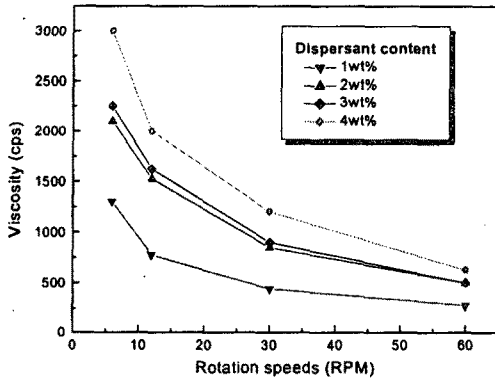


그림 2. 분산제 함량에 따른 점도특성.

Fig. 2. Viscosity of suspension with different disperant.

그림 3에 유기용매와 분말의 함량비에 따른 green sheet의 표면 미세구조의 변화를 나타내었다. 분말:유기용매의 비가 4:6, 5:5인 시편 a)와 b)는 다량의 유기용매에 의해서 낮은 solid loading 유지하고 있으며 green sheet의 표면상태가 거칠음을 알 수 있다. 그러나 분말:유기용매의 비가 7:3인 시편 d)에서는 부분적인 고밀도 응집체나 "crow's foot cracking"과 같은 결함이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 분말:유기용매의 비율이 60/40인 green sheet가 아무런 결함을 가지고 있지 않고, 높은 solid loading을 유지하고 있음을 볼 수 있다. 일반적으로 tape casting에 사용되고 있는 점도는 5000~7000cps 정도로 탈포공정에서 이루어 지는데, 본 실험에서는 탈포공정을 고려하여 400~5000cps정도의 slurry를 제조하였다.

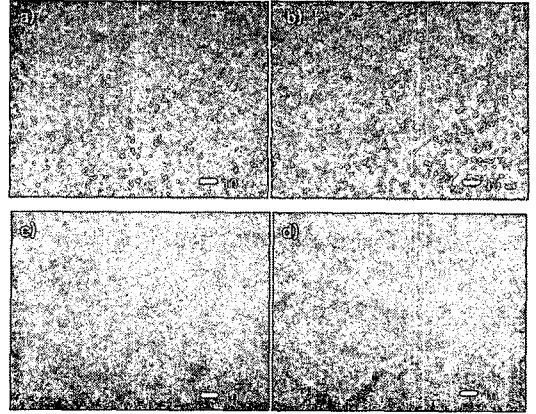


그림 3. 분말/유기용매의 비에 따른 green sheet의 표면상태. a) 4:6, b) 5:5, c) 6:4, d) 7:3

Fig. 3. Surface micrographs green sheets prepared with different ratios of powder to solvent. a) 4:6, b) 5:5, c) 6:4 and d) 7:3

그림 4에 결합제와 가소제의 첨가량에 따른 slurry의 점도의 변화를 나타내었다. 결합제 양이 6wt%까지 증가함에 따라 slurry의 점도는 감소하다가 6wt% 이상 첨가되면 점도는 다시 증가하는 경향을 보였다. 그리고, 가소제의 함량이 증가함에 따라 점도는 대체적으로 감소하였고, 결합제와 가소제의 첨가량이 각각 6wt%, 12wt%일 때 가장 낮은 점도를 보였다. 보고에 따르면^{8), 9)} 일반적으로 분산성이 좋은 slurry는 입자의 응집이 적기 때문에 낮은 점도를 보인다. 따라서 결합제가 6wt%일 때 분산성이 우수한 것으로 판단되고, 결합제가 3wt% 함유되었을 때는 분산제에 의해 분산된 입자표면에 결합제의 분자사슬이 형성될 수 있는 충분한 양이 결핍되어 입자의 응집을 유발하고, 9wt%일 때는 과잉의 결합제에 의해 입자와 입자사이의 결합력이 증가하여 입자응집을 유발하여 분산성이 나빠진 것으로 사료된다. 이것은 가소제의 영향을 살펴 보면 알 수 있는데, 결합제의 첨가량이 일정할 때, 가소제의 양이 증가할수록 점도는 낮아짐을 볼 수 있다. 가소제의 두 가지 역할 중에 binder solvent로서의 작용 때문에 결합제의 분자사슬이 일부 파괴되고, 입자와 입자사이의 결합력은 감소하게 되는데 이는 점도가 낮아지는 현상으로 나타나게 되는 것이다. 따라서, 본 실험의 결과에서 결합제가 6wt% 함유되었을 때 가장 우수한 분산성을 얻을 수 있었으며, 가소제가 12wt% 함유되었을

때 가장 낮은 점도를 얻을 수 있었다.

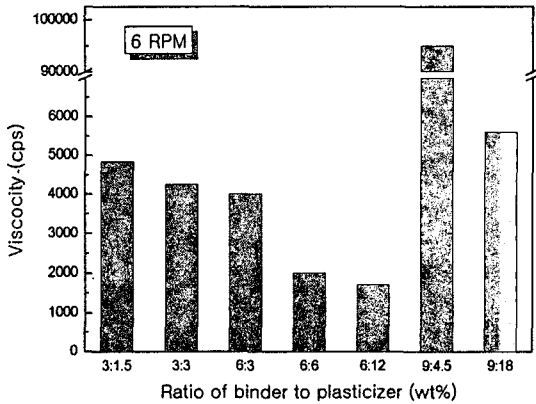


그림 4. 결합제와 가소제의 비에 따른 6RPM에서의 슬러리 점도.

Fig. 4. Viscosity of slurry at 6 rpm as a function of ratio of binder to plasticizer.

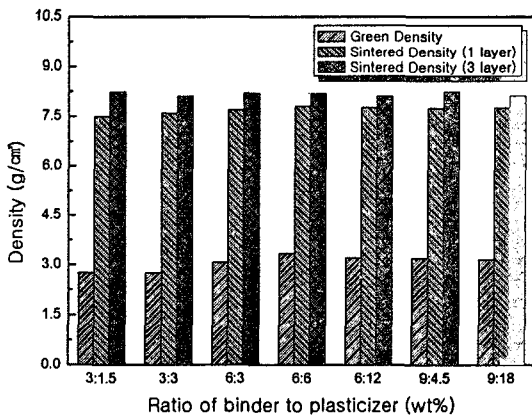


그림 5. 결합제와 가소제의 비에 따른 소결된 green sheet의 밀도 변화.

Fig. 5. Density of green and sintered sheets with various amounts of binder to plasticizer.

그림 5에 제조된 green sheet의 소결 전후의 밀도 변화를 나타내었다. 결합제의 양이 3wt%일 때는 green density가 일정하게 나타났고, 6wt%부터 증가하다가 9wt%부터 다시 감소하는 것으로 나타났다. 결합제와 가소제의 양이 모두 6wt%일 때 green sheet의 밀도와 소성밀도가 각각 3.7g/cm^3 와

7.5g/cm^3 으로 최대가 되었다. 이는 slurry의 분산성이 우수하기 때문으로 그림 4의 결과와도 일치하는 것이다. 가압성형하여 3층의 적층체를 제조한 후 동일한 조건에서 소결한 시료에서는 가압성형하지 않은 시료보다 밀도가 증가하였고, 모든 조건에서 거의 유사한 값을 나타내었다. 이것은 가압하는 동안 인가해준 압력에 의해서 sheet 내부의 입자의 충진율이 높아졌기 때문으로 판단된다.

이상과 같이 적층화된 slurry 배합조건을 이용하여 tape 성형법으로 $100\mu\text{m}$ 의 PNN-PZT green sheet를 제조한 후 20층을 적층하고 1150°C 에서 내부전극과 동시소성하여 적층체를 제작하였다. 그림 6은 saywer-tower 회로를 이용해서 60Hz에서 전압을 변화시켜 측정된 적층형 세라믹 액츄에이터의 polarization hysteresis curve를 나타낸 것인데, 전형적인 강유전체의 P_r 보다 작은 P_r 을 보이고 있다. 이것은 본 실험에서 사용된 0.6PNN-0.4PZT 세라믹스는 전액재료와 압전재료와의 고용체로 자발분극량(P_s)은 PZT의 물비에 의해 지배적으로 영향을 받게 되는데, 강유전성을 나타내는 PZT의 물비가 산만상전이를 하는 PNN의 물비보다 상대적으로 작기 때문에 이력특성이 작고, P_r 이 작은 것으로 사료된다.

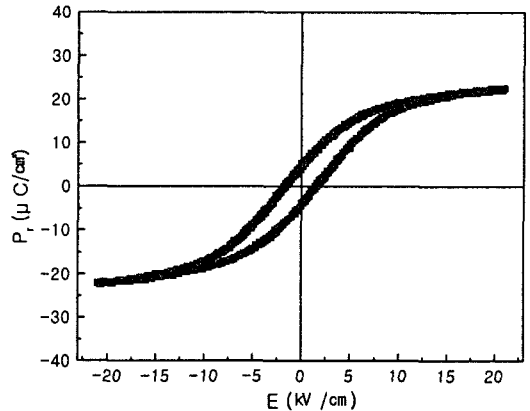


그림 6. 적층형 세라믹 액츄에이터의 P-E 곡선.

Fig. 6. Polarization vs. electric field curves of multilayer ceramic actuator.

그림 7은 60Hz에서 $\pm 75\text{V}$ 까지 인가하여 측정된 적층형 세라믹 액츄에이터의 strain 거동을 나타낸 것인데 전형적인 전액재료의 특성인 나비형 strain 거동을 나타내고 있으며, $\pm 75\text{V}$ 에서 약 0.6×10^{-3} 의 strain을 보이고 있다.

참고 문헌

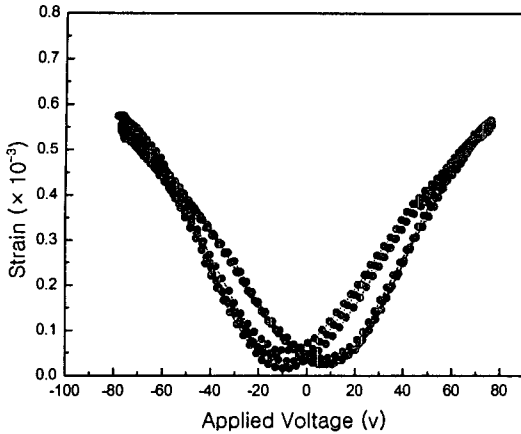


그림 7. 적층형 세라믹 액츄에이터의 전계유기변형특성.

Fig. 7. Electric field-induced strain of multilayer ceramic actuators.

4. 결론

PNN-PZT 세라믹 적층소자 제작을 위하여 유기첨가제의 배합비가 tape 성형공정에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분산제의 함량에 따른 분산성을 조사한 결과 분산제의 함량이 1wt%일 때 가장 우수한 분산성을 나타내었다.
2. 세라믹 분말과 유기용매의 혼합비율이 중량비로 6:4일 때 표면 상태가 가장 우수한 green sheet를 얻을 수 있었다.
3. 결합제와 가소제의 첨가량이 모두 6wt%일 때 slurry의 분산성이 우수하였고, 밀도가 가장 높은 green sheet를 얻을 수 있었다.
4. 이상과 같은 tape 성형공정의 적정화를 통하여 내부결합이 없는 양호한 PNN-PZT/Ag-Pd 적층체를 제조할 수 있었고, 작은 이력특성을 가지며, 0.6×10^{-3} 의 strain을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21c 프론티어 연구 사업 중 차세대 소재 성형기술 사업단의 지원에 의해 수행되었습니다.

- [1] J. H. Sohn, H. D. Nam and S. H. Cho, "Dielectric and piezoelectric properties of $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ solid solution ceramics", J. Kor. Ceram. Soc., 25(5), pp. 523-531, 1988.
- [2] E. A. Buyanova, P. L. Strelets, I. A. Serova and V. A. Isupov, "Ferroelectric properties of $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ solide solution", Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser., 29, pp 1877-1900, 1965.
- [3] C. Schuh, K. Lubitz, Th. Steinkopff, A. Wolff, "Piezoelectric components for technical applications", C. Galassi et al. (eds.), *Piezoelectric Materials : Advances in Science, Technology and Applications*, 391-399, 2000, Kluwer Academic Pubrihers. Printed in the Netherlands.
- [4] J. H. Feng and F. Dogan, "Effect of solvent mixtures on dispersant of Lanthanum-modified lead zirconate titanate tape casting slurries", J. Am. Ceram. Soc. 83 [7] 1681-86, 2000.
- [5] 김태주, 남효덕, 최세곤, "2단계하소법에 의한 미립 PZT분말의 합성과 저온소성", 전기전자재료학회논문지, 6(5), pp. 436-45, 1993.
- [6] Richard E. Mistler and Eric R. Twiname, "Tape Casting ; theory and practice" Published by The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1999.
- [7] 이명재, 김재룡, "세라믹 slip casting에 있어서 분산기구 및 유동 특성에 대한 고찰", 요업재료의 과학과 기술, Vol. 6, No. 1, pp. 53-63, 1991.
- [8] J. K. Kang, W. S. Um, H. S. Lee, M. S. Kang, K. W. Chung and J. H. Park, "Effect of polymer molecular weight variations on PZT slip for tape casting", J. Eur. Ceram. Soc., 20, pp. 685-688, 2000.
- [9] L. A. Salam, R. D. Matthews and H. Robertson, "Optimization of thermoelectric green tape charateristics made by the tape casting method", Mater. Chem. and Phys., 62, pp. 263-272, 2000.