

무연 Bi(Na,K)TiO₃계 세라믹을 이용한 압력센서의 전기적 특성

이현석, 류주현 정영호*, 홍재일**, 정광현***, 류성림****
세명대학교, 한전전력연구원*, 동서울대학**, 인하대학교***, 충주대학교****

Electrical Properties of pressure sensor using a Pb-free Bi(Na,K)TiO₃-SrTiO₃ Ceramics

Hyun-Seok Lee, Ju-Hyun Yoo, Yeong-Ho Jeong*, Jae-Il Hong**, Kwang-Hyun Chung***and Sung-Lim Ryu****

Semyung Univ, KEPRI*, Dongseoul col**, Inha Univ*** and Chungju Univ****

Abstract

(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ (BNT) is considered to be an excellent candidate for the key material of lead-free piezoelectric ceramic due to properties of strong ferroelectricity with a relatively large remanent polarization Pr=38μC/cm², and a large coercive field, Ec=73KV/cm. In this study, electrical properties of pressure sensor using a 0.96Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO₃+0.04SrTiO₃+0.2wt%La₂O₃ ceramics are investigated. Resonant frequency of pressure sensor was decreased with increasing pressure. However, its anti-resonant frequency was increased with increasing pressure.

Key Words : 무연, 압력센서, BNKT

1. 서론

Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)는 현재 가장 우수한 압전 특성을 가진 압전 재료로서 많이 이용되고 있다. PbTiO₃와 PbZrO₃의 고용체는 정방정계-삼방정계의 상경계(MPB)에서 강한 압전성을 가지며 390℃의 Curie 온도를 가지는 PZT 고용체가 발견됨에 따라서 이 세라믹스를 이용해서 압전 정효과, 역효과를 이용한 액추에이터나 압전트랜듀서, 센서, 레조네이터 등 압전세라믹스의 활용에 대한 연구가 광대하게 이루어져왔다. 그러나 압전성이 우수한 세라믹스들은 Pb가 포함되어 있기 때문에 1000℃ 이상에서 급격하게 PbO가 휘발되는 성질에 따라서 조성의 변동이 생겨 재현성이 어려우며 또한 이를 방지하기 위해 과잉 PbO를 첨가시켜 제조하고 있다. 이는 환경오염을 야기시키는 물론이요 가격 경쟁력 측면에도 많은 문제를 가지고 있어 Pb-free 조성 세라믹스개발에 관한 연구가 활발히

진행되고 있다.

Smolenskii에 의해 알려진 perovskite 형 결정구조인 (Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃ (BNT)는 무연 압전세라믹스에서 가장 좋은 압전 특성을 가지고 있다. 강한 압전성과 320℃정도의 높은 상전이점, 38μC/cm²의 잔류분극(Pr:remnant polarization)을 가져 납을 기본 조성으로 하는 압전세라믹스를 대체할 수 있는 대표적인 물질 중 하나라고 여겨지고 있다. 그러나 이 BNT세라믹스는 200℃부근에서 강유전체에서 반강유전체로의 전이, 73KV/cm의 항전계와 분극과정 중 높은 도전성으로 분극처리의 어려움이 있어서 이 BNT세라믹스에 BaTiO₃, CeO₂, Bi₂O₃, ScO₂ 등을 첨가 및 치환시키는 화학적 개량에 대한 많은 연구가 수행되어졌다.

이중에서 Bi_{0.5}(Na_{0.86}K_{0.14})_{0.5}TiO₃ (BNKT) 세라믹스에서 x=0.16~0.2 부근에서 삼방정상인 (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃와 정방정상인 (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ 사이의 상경계가 존재하며 이 상경계 부근에서 PZT의 상경계 특성

과 유사한 높은 유전 및 압전성이 발견되었다.

따라서, 본 연구에서는 압전특성을 증가시키기 위해 알칼리 토금속인 Sr과 희토류 금속인 La를 각각 치환, 첨가시켜 시편을 제조하고, 이를 이용하여 압전 압력센서로 응용하고자 한다. 압력센서의 주요 구조는 금속판과 압전소자의 접합으로 이루어져 있으며 공기의 압력을 금속판이 감지하여 그 진동과 압력을 압전소자가 전기적인 물리량으로 변환하는 것이다.

이러한 압력센서를 설계하려면 먼저 금속판과 압전소자로 이루어진 압력센서의 구조를 결정하고 그 공진주파수를 확인하여야 한다. 이를 위하여 유한요소 프로그램인 ANSYS를 이용하여 압력센서 시뮬레이션을 하고, 실제로 제작하여 그에 관한 특성을 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1 시편제조

본 연구에서는 다음과 같은 기본 조성식을 사용하여 실험을 하였다.

$0.96\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3 + 0.04\text{SrTiO}_3(\text{BNKT}) + 0.2\text{wt}\%\text{La}_2\text{O}_3$. 우선 $\text{BiO}_2(99\%)$, $\text{Na}_2\text{CO}_3(99.5\%)$, $\text{TiO}_2(99.9\%)$, $\text{K}_2\text{CO}_3(99.5\%)$, $\text{SrCO}_3(99.9\%)$, $\text{La}_2\text{O}_3(99.9\%)$ 를 출발원료로 사용하였다. 조성에 따른 시료를 아세톤을 분산매로 하여 지르코니아분을 사용하여 24시간 혼합, 분쇄하였으며, 불밀한 시료를 80°C 에서 10시간동안 건조하였으며, 건조된 분말을 100mesh로 조립한 후 알루미늄 도가니에서 800°C 에서 1시간 하소하였다. 하소 후 1차 밀링과 동일하게 24시간 혼합, 분쇄하고, 80°C 에서 10시간동안 건조하였다. PVA(5wt%수용액)을 5wt% 첨가하여 직경이 30mm 로 1[ton/cm²]의 힘으로 일축 성형하였다. 성형된 시편을 CIP하고 1150°C 에서 2시간동안 소결하였고, 두께를 0.3mm로 연마하였다. 은전극을 부착시켜 $25\sim 120^\circ\text{C}$ 에서 실리콘유에 넣어서 15분간 1.2KV/mm의 전계를 가해 분극하였다. Impedance analyzer (Agilent 4294)를 사용하여 압전 특성을 조사하였다.

2.2 압전소자 설계

공진형 압력센서에서 가장 중요한 것은 공진주

파수이다. 공기압력 감지에 적합한 공진주파수는 $50\sim 100\text{kHz}$ 이므로 이에 맞는 크기의 압전소자를 설계하였다.

공진형 압전소자의 크기가 결정된 후에 금속판으로 조립된 압력센서의 구조를 설계하고 이에 따른 공진주파수를 구하였다. 그림 1은 압력센서의 2차원 모델 1/2 구조를 나타내며 표 1에는 시뮬레이션에 필요한 금속판 황동(Brass)의 재료정수를 나타내었다.

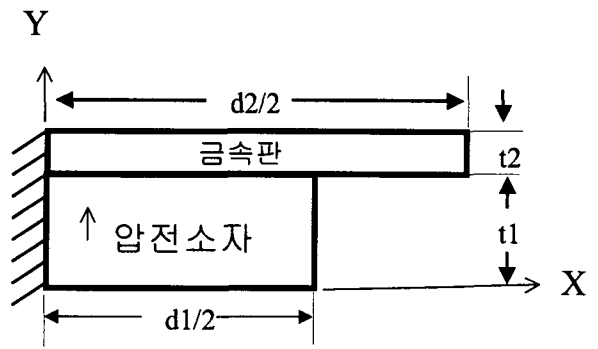


그림 1. 압력센서의 구조

표 1. Brass의 재료정수

| 항 목 | 값 |
|--------|---|
| ρ | 8500 kg/m ³ |
| 영률 E | 1.006×10^{11} N/m ² |
| G | 0.373×10^{11} N/m ² |
| 포아손비 | 0.349 |

2.3 압력센서 제작

압력을 감지하기에 가장 적당한 크기의 금속판(직경 34.76mm, 두께 0.25mm)과 압전소자(직경 24.07mm, 두께 0.3mm)로 결정하여 그림 1의 모델과 같이 제작하였으며 주요 구성 성분은 다음과 같다.

- (1) 금속판 : 일반적으로 압력센서에서 압력을 감지하는 부분으로서 진동을 크게 증가시켜서 압전소자에 잘 전달되도록 하는데 목적이 있다. 본 연구에서 재질은 황동판(Brass)을 사용하였다.
- (2) 압전소자 : 압전소자로서 널리 쓰이는 것은 압전세라믹으로서 기계적인 진동을 전기적인 신호로

변환시키는 압전효과를 이용하며 압력센서에서는 압력신호를 전기신호로 만드는 핵심적인 역할을 한다. 본 연구에서는 조성 연구에서 얻은 비납계 압전세라믹인 d 압전상수가 우수한 $0.96\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3 + 0.04\text{SrTiO}_3 + 0.2\text{wt}\%\text{La}_2\text{O}_3$ 세라믹을 사용하였다.

(3) 접착제 : 금속판으로부터의 압력신호를 압전소자로 잘 전달하려면 압전소자와 금속판을 치밀하게 부착해야 하며 이를 위해 epoxy를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

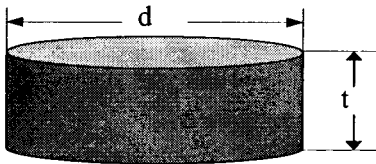


그림 2. 압전소자의 구조

그림 2는 압전소자의 구조이며 두께와 직경을 변화시켜 시뮬레이션하였다. 표2는 시뮬레이션에 사용한 PZT-5A의 재료정수를 나타낸 것이다.

표 2. PZT-5A의 재료정수

| 재료 정수 | PZT-5A |
|--------------------------------------|--------|
| $\rho(10^3\text{kg/m}^3)$ | 7.75 |
| $\epsilon_{33}^T(10^{-8}\text{F/m})$ | 1.51 |
| $\epsilon_{11}^T(10^{-8}\text{F/m})$ | 1.53 |
| $c_{11}^E(10^{10}\text{N/m}^2)$ | 12.1 |
| $c_{12}^E(10^{10}\text{N/m}^2)$ | 7.54 |
| $c_{33}^E(10^{10}\text{N/m}^2)$ | 11.1 |
| $c_{13}^E(10^{10}\text{N/m}^2)$ | 7.52 |
| $c_{44}^E(10^{10}\text{N/m}^2)$ | 2.11 |
| $c_{66}^E(10^{10}\text{N/m}^2)$ | 2.26 |
| $e_{33}(\text{C/m}^2)$ | 15.8 |
| $e_{31}(\text{C/m}^2)$ | -5.4 |
| $e_{15}(\text{C/m}^2)$ | 12.3 |

그림 3은 경방향진동모드인 ($24.73\text{mm}\phi\times 6.5\text{mm}$)에 대해 시뮬레이션한 결과의 임피던스특성곡선이 다.

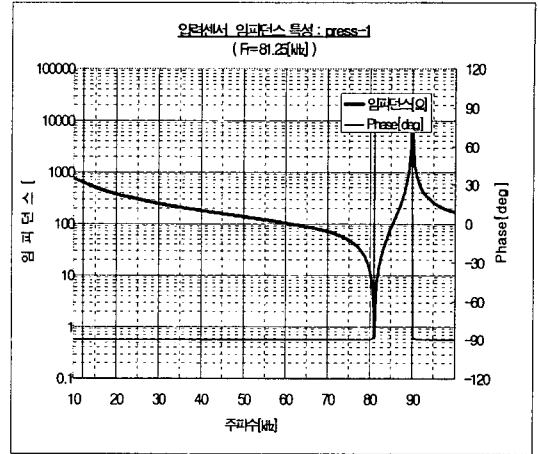


그림 3. 압전소자의 임피던스 특성곡선($\phi=24.73\text{mm}$)

압전소자의 직경을 20.73 mm부터 4 mm씩 변화시키면서 5가지를 시뮬레이션한 결과 공진주파수는 직경에 반비례하여 변화하였으며 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3. 직경에 따른 시뮬레이션 결과

| 압전소자 직경[mm] | 공진주파수[kHz] |
|-------------|------------|
| 20.73 | 96.75 |
| 24.73 | 81.25 |
| 28.73 | 70 |
| 32.73 | 61.25 |
| 36.73 | 54.75 |

압전소자와 황동판을 부착한 압력센서의 압전소자 두께에 따른 시뮬레이션 결과와 압전소자 직경에 따른 시뮬레이션 결과를 표 4와 표 5에 나타내었다.

압전소자의 두께를 0.1 mm 간격으로 증가시키며 시뮬레이션한 결과, 압전소자만 있을 때보다 공진주파수가 감소하였으며 61 kHz로 두께에 따른 변화는 거의 없었다. 이는 압력센서는 두께 진동을 이용하는 것이 아니고 경방향 진동을 이용하는 것

표 4. 두께에 따른 시뮬레이션 결과

| 압전소자 두께[mm] | 공진주파수[kHz] |
|-------------|------------|
| 0.163 | 61 |
| 0.263 | 61 |
| 0.363 | 60.75 |
| 0.463 | 60.75 |
| 0.563 | 60.75 |

표 5. 직경에 따른 시뮬레이션 결과

| 압전소자 직경[mm] | 공진주파수[kHz] |
|-------------|------------|
| 20.73 | 72.75 |
| 24.73 | 61 |
| 28.73 | 52.25 |
| 32.73 | 44.75 |
| 36.73 | 40.75 |

이기 때문에 두께는 공진주파수에 거의 영향을 주지 않는 것이다. 그러나 압전소자 직경에 따른 시뮬레이션 결과는 압전소자의 직경에 따라서 공진주파수가 반비례하는 것으로 나타났다. 직경을 4 mm 간격으로 변화하여 시뮬레이션한 결과 20.73 mm 일 때 공진주파수가 72.75 kHz이던 것이 36.73 mm로 증가시킬 때 공진주파수가 40.75 kHz로 급격하게 감소하였다. 이 결과를 통하여 압력센서는 경방향 진동을 이용하는 것을 확인할 수 있었다. 표 6은 본 실험에서 제작한 압전압력센서용 조성세라믹스의 물성을 나타낸 것이다. 전기기계 결합계수 k_p 및 압전 g 상수가 높아 압력센서로서 적합함을 알 수 있다.

표 6. 시편의 물성

| La wt% | Density [g/cm ³] | Qm | k_p | ds [pC/N] | g_p [mV/m] | Dielectric Constant |
|--------|------------------------------|-----|-------|-----------|--------------|---------------------|
| 02 | 5.75 | 118 | 0.40 | 215 | 31 | 66 |

그림 4는 압력에 따른 공진주파수와 반공진주파수 변화특성을 나타낸 것이다. 압력이 증가할 수록 공진 주파수는 증가하고, 반공진 주파수는 감소하는 특성을 보이고 있다. 따라서, 압력변화에 따른

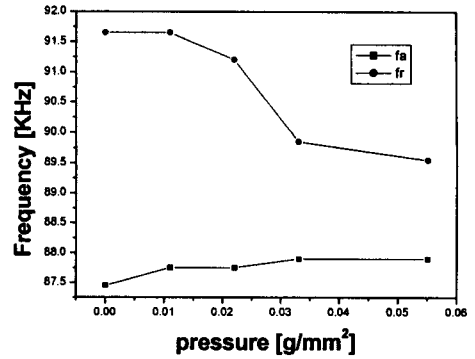
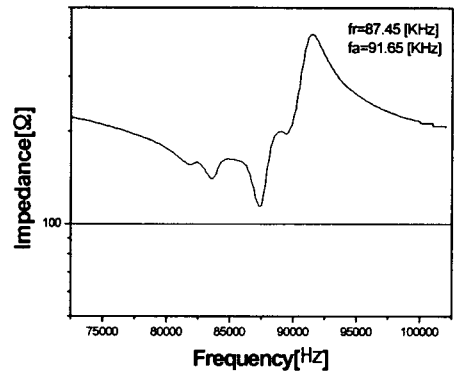
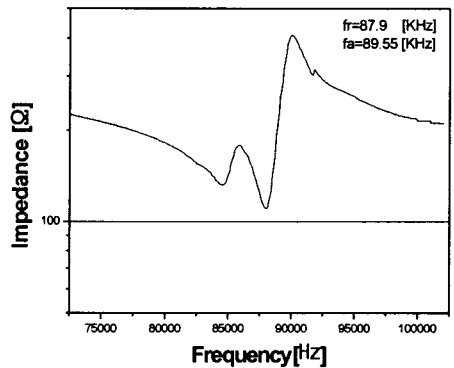


그림 4. 압력에 따른 공진반공진주파수변화



(a) No pressure



(b) Pressure=0.055 [g/mm²]

그림 5. 압력센서의 임피던스 특성곡선

공진, 반공진 주파수 변화가 생기기 때문에, 압력 센서로에 적용이 가능한 것으로 생각된다. 그림 4는 무압력일 때와 0.055g/mm^2 일 때의 임피던스 특성 곡선을 나타낸 것이다. 역시, 압력이 인가될 때 공진 반공진 주파수가 변화함을 확인 할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 무연 압전 세라믹스를 이용하여 압력 센서를 제작하여 그에 관한 전기적 특성을 조사하였다. 먼저, 시뮬레이션 한 결과, 압전 소자 직경에 따른 시뮬레이션은 압전 소자의 직경에 따라서 공진 주파수가 반비례하는 것으로 나타났다. 직경을 변화하여 시뮬레이션한 결과 20.73 mm 일 때 공진 주파수가 72.75 kHz 이던 것이 36.73 mm로 증가시킬 때 공진 주파수가 40.75 kHz로 급격하게 감소하였다. 이 결과를 통하여 압력 센서는 경반향 진동을 이용하는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 실제로 제작한 압력 센서는 압력이 증가할 수록 공진 주파수는 증가하고, 반공진 주파수는 감소하는 특성을 보였다.

본 연구를 통해 무연(BNKT) 세라믹스가 압전 압력 센서로서의 응용 가능성을 확인 하였다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 전력산업 연구 개발 사업(과제 번호 : R-2003-B-340)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press London, p. 115, 1971.
- [2] 민석규, 류주현, "전극 직경 크기에 따른 SMD형 PbTiO_3 계 세라믹 공진자의 전기적 특성", 전기전자재료학회 논문지, 15권, 8호, p. 671, 2002.
- [3] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agrano vskaya and N. N. Krainik, Sov. Phys.-Solid State(Eegl. Tranl.) 2, p. 2651, 1961.
- [4] T. Takenaka, K. Maruyama and K. SaKata, " $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 system for leed-

free piezoelectric ceramics", Jpn. J. ppl. Phy., Vol. 30, No. 9B, p. 2236, 1991.

- [5] X. Wang, H. L. Chan and C. Choy, "piezoelectric and dielectric properties of CeO_2 -added $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ leed-free ceramics", Solid State Communication. Vol. 125, p. 395, 2003.
- [6] T. Takenaka, United State Patent, 6004474, 1999.
- [7] H. Nagata and T. Takenaka, "Additive effects on electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics", J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 21, p. 1299, 2001.