

적층 액츄에이터용 아크릴릭계 바인더/압전 세라믹계의 열분해 거동

박성의[†] · 이전국 · 정형진
한국과학기술연구원 광전세라믹스연구소
(1993. 4. 10. 접수)

Pyrolysis Behavior of Acrylic Binder/Piezoelectric Ceramic System for Multilayer Actuator

Soung-Uy Park[†], Jeon-Kook Lee and Hyung-Jin Jung

Electro-Optic Ceramics Lab. Korea Institute of Science & Technology, Seoul, 136-791, Korea

(Received Apr. 10, 1993)

요약 : 적층 액츄에이터에서 바인더의 열적 거동이 액츄에이터의 물성을 좌우하므로 압전-전체 재료로서 우수한 PNN-PZT/Acrylic binder의 혼합물에서 고분자 열분해 메카니즘과 결합제 번아웃 공정에 영향을 끼치는 요소들을 FTIR, DSC, TGA와 같은 분석기기를 통하여 분석하였다. 결합제는 2단계를 거쳐 번아웃이 되며, 산소 분위기일 경우 열분해가 활발해져서 최종 잔유물이 5% 내외로 최소화되므로 물성이 좋은 액츄에이터를 얻을 수 있다.

Abstract : The thermal behavior of binder in multi-layer actuator has an effect on the properties of actuator. Binder burn-out process and thermal degradation mechanism of PNN-PZT/Acrylic binder were analyzed by FTIR, DSC, TGA. Binder was burnt out by two step. In oxygen atomsphere, thermal degradation was activated and final residue was minimized to 5%.

Key words : Actuator, Thermal degradation.

1. 서론

특성이 우수한 세라믹스 액츄에이터 재료를 이용하여 적층형 액츄에이터를 다테블레이딩에 의한 그린쉬트로 제조, 적층형 소자 제작 및 적층체의 내부 전극 연결 방법을 미세 절연층 제조방법으로 사용하여 전압-변위 특성을 개선하는 연구가 활발하다. 특히, 바인더는 세라믹 파우더들을 함께 결속시키고 세라믹의 성형에 필요한 그린 스트렝스(green strength)를 공급하는

데 중요한 작용을 한다. 그러나 불완전한 결합제 번아웃은 세라믹의 물리적 성질에 불리한 영향을 미칠 수 있으므로 물성이 좋은 액츄에이터를 개발하기 위해서는 sintering 전에 바인더 및 잔유물이 완전히 제거되어야 한다.¹

바인더는 열분해에 의해 거의 정량적으로 monomer를 얻을 수 있는데, 분해 과정은 고분자화의 역과정으로 다음과 같다.² 아크릴릭계 폴리머의 일종인 PMMA의 열분해는 두 개의 다른 단계로 일어나는데, 진공상태에

서 PMMA sample의 약 50%가 220~250℃ 사이에서 분해되고 잔유물은 300℃에서 정량적인 양의 monomer를 얻었다. 또한 이 반응을 두 stage로 분리할 수 있었다. 첫 단계는 50%의 monomer를 만드는 매우 빠른 과정이며 뒤따르는 두번째 단계는 느린 반응으로 모든 폴리머가 분해될 때까지 연속적으로 진행된다. PMMA 분해에 대한 chain initiation 반응에는 두 가지 유형이 있는데, 한 가지는 chain-end initiation으로 저온에서 일어나며, 또 하나는 고분자화가 일어나는 동안 불균형 termination의 결과로써 만들어지는 unsaturated chain end가 반응하기 때문에 더 높은 온도에서 일어난다. 이때 polymer chain을 따라 random position에서 분해가 시작되므로 이들 두 반응의 상대적인 중요도는 depolymerization 온도에 있다.³

아크릴계 바인더는 다양한 세라믹스 제조공정에 사용된다. PMMA와 같은 acrylate들은 depolymerization에 의해 열분해되며, 반응 메카니즘에서는 순수한 폴리머가 열분해 이후 산화나 비산화 내의 저온에서 안정하다는 잇점이 있다.⁴ 순수한 폴리머의 열분해 연구가 잘 진행되고 있지만, 현존하는 세라믹 내에서의 열분해에 대한 정보는 많지 않다. 따라서 이 연구는 순수한 폴리머와 세라믹과 폴리머의 혼합물의 열분해에서 mechanism의 이해를 증진시키는 데 목적이 있다.⁵

2. 실험방법

2. 1. 출발 물질과 그린쉬트 제조

적층 액츄에이터용 분말 조성으로는 0.5Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.5 Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃을 선택하여 몰과 지르코니아 불을 넣고 질량비로 1:1:1로 섞어서 80rpm으로 24시간 동안 밀링한 후 150℃에서 12시간 건조하여 2시간 하소(heating rate는 300℃/hr, 900℃에서 1시간 holding)한다. 이렇게 하소하여 제조된 세라믹 분말과 유기 결합제의 혼합물은 분말의 비표면적과 비중을 측정하여 다음 식에 의해 유기결합제(Acrylic Binder:Motoramic Science, Inc사의, B73180)의 혼합량을 구한다.

(Wt.% of powder) =

$$\frac{1}{0.01 + \frac{D}{C \times A} \times \left(\frac{100}{55 - 2 \times (B - 3)} - 1 \right)}$$

- where, A: ceramic specific gravity
- B: ceramic specific surface area, m²/g
- C: binder solid wt. %=18.85
- C: binder solid specific gravity=1

윗 식으로부터 구해진 유기 결합제와 하소된 세라믹 분말을 섞은 뒤 불을 넣고 120rpm의 속도로 15시간 동안 충분히 혼합하여 슬러리를 제조한다.⁶

선택된 조성의 원료를 충분히 혼합 분쇄한 후 하소한 분말은 비중이 8.10 정도이고, 비표면적은 0.38에서 0.79m²/g 정도이며, 평균 입자 크기는 2.6~4.8 마이크로로서 결정상은 Fig. 1처럼 다결정 페로브스카이트 구

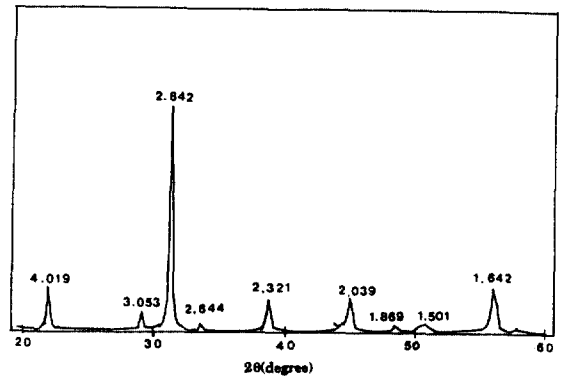


Fig 1. X-ray diffraction pattern of PNN-PZT calcined at 900℃ for 2hrs.

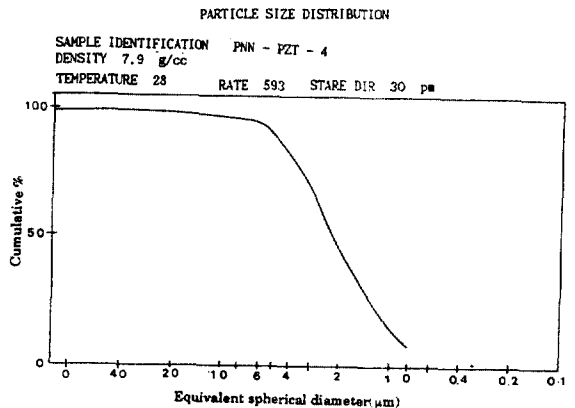


Fig 2. Particle size distribution of PNN-PZT calcined at 900℃ for 2hrs.

조를 나타내고 있다. 분말의 입도 분포는 Fig. 2처럼 0.8~6 마이크로 크기에 걸쳐서 분포를 나타내고 있으며, 양호한 입도 분포로 사료된다. 분말의 형상은 Fig. 3처럼 하소에 의해서 약간 뭉쳐 있는 상태이며, 여러 크기의 입자가 섞여 있는 상태이다. 이 실험에 사용된 적층

형 액츄에이터 분말은 소결성과 결정성이 좋으며, 액츄에이터의 미세 변위 이동 특성인 d_{31} 값만 약간 작고 유전상수와 품질계수는 종합적으로 양호한 값을 갖는다.

미국 Integrated Ceramic Technology(incetek)사의 모델 104-세라믹스 테이프 캐스터를 사용하여 테이

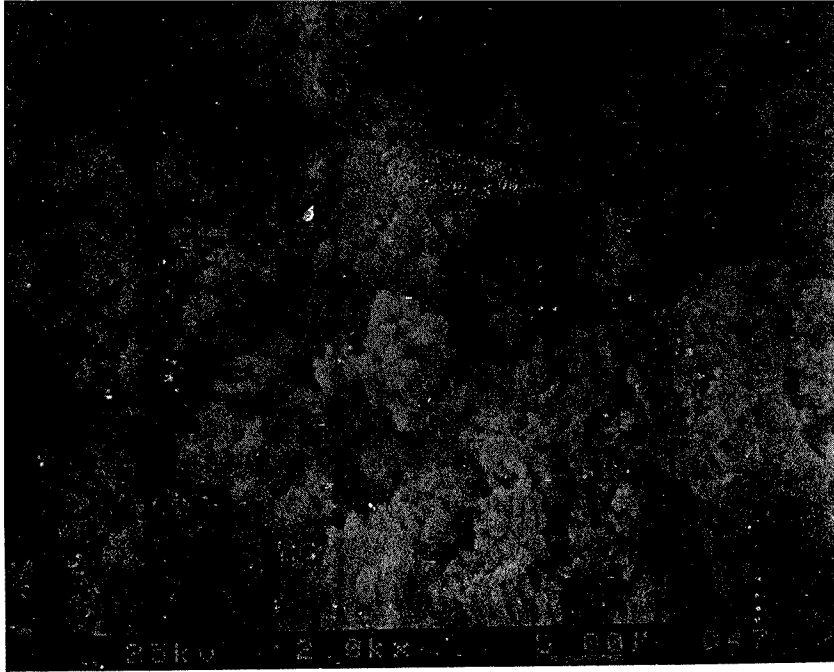


Fig 3. Morphology of PNN-PZT powder calcined at 900°C for 2hrs.

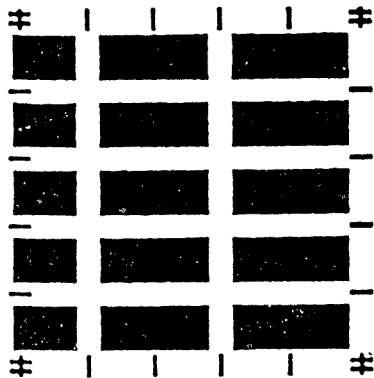


Fig 4. Morphology of inner electrode.

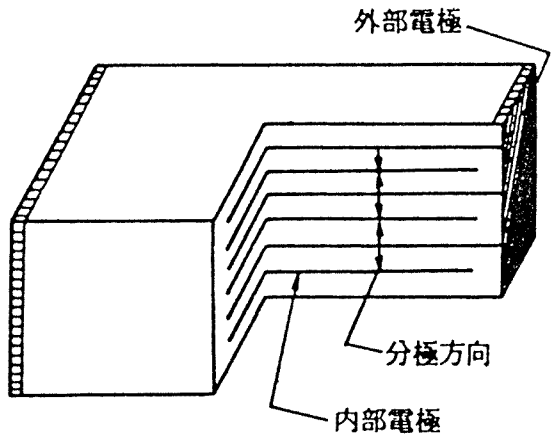


Fig 5. Schematic diagram of multilayer ceramics actuator.

프 성형을 하였다. 마일러 필름 위에 성형된 세라믹 슈트를 프레임에 부착하여 스크린 인쇄법으로 Fig. 4와 같은 형태의 내부전극을 형성하였다. 원하는 층으로 적층하여 150℃로 가열하고 80kg/cm²의 압력으로 가압하여 적층하였다. 적층체의 단면이 Fig. 5처럼 되게 절단하여 적층 그린 슈트를 제조한다. 결합제 태우기와 내부전극 및 세라믹 본체의 동시 소성을 여러 조건으로 열처리를 하였다. 특히 유기 결합제의 열분해에 의한 미세 구조의 변화 및 잔류 물질의 영향을 줄이기 위해 유기 결합제의 분해 온도 범위에서 열처리 조건을 조절하였다. 시편에 외부 전극을 형성시키고, 분극처리한 후 전기적 특성을 관찰하였다. 또한 적층 액츄에이터의 결합 및 물성 저하를 관찰하기 위하여 광학현미경과 주사전자현미경을 사용하여 미세조직을 관찰하였다.

2. 2. 아크릴계 결합제와 PNN-PZT/Acrylic Binder Mixture의 기기 분석

유기결합제의 열분해 거동을 관찰하기 위해 Stanton Redcroft사의 모델 DSC 1500과 Perkin-Elmer사의 모델 TGA-2 열분석기와 Bruker사의 모델 IFS·66:FTIR 스펙트로스코프를 이용하여 관찰하였다. 질소와 산소 두 분위기에서 일정량을 완전 연소시킨 뒤 순수한 유기 결합제와 PNN-PZT/Acrylic Binder Mixture의 열적 분해 거동을 관찰하였다. (1) DSC 분석은 순수한 유기 결합제를 44.00mg을 사용하고, 혼합물은 52.00mg을 사용하였다. heating rate는 5℃/min이고, gas의 flow rate는 60ml/min을 사용하였다. TGA 분석은 순수한 유기결합제는 11.1026mg을 사용했고, 혼합물은 55.45mg을 사용했으며, heating rate는 DSC와 같다. (2) FTIR은 그린 슈트를 heating rate 10℃/min으로 각 온도별로 태워서 나온 혼합물의 분말을 KBr과 1:100 비율로 막자사발에 곱게 섞은 뒤 몰드에 펠렛을 만들어서 쥌다. Acrylic Binder은 cell에 고루 묻힌 뒤에 쥌다. FTIR의 wavenumber 범위는 400cm⁻¹~4000cm⁻¹으로 정하고, transmittance는 0~100% 사이를 기준으로 분석한다. 그리고 scanning 수는 200으로 한다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 아크릴계 결합제의 열분해 거동

(1) 결합제의 번아웃 온도 결정

아크릴계 결합제는 폴리머와 기타 유기물질이 섞인 혼합물이다. 이 결합제를 열분해시켜 FTIR peak를 분석하면 결합제가 depolymerization mechanism에 의해 decomposition된다. Fig. 6의 TGA 결과는 산소와 질소 분위기에서 결합제의 열분해를 나타낸 것이다. 이 두 분위기

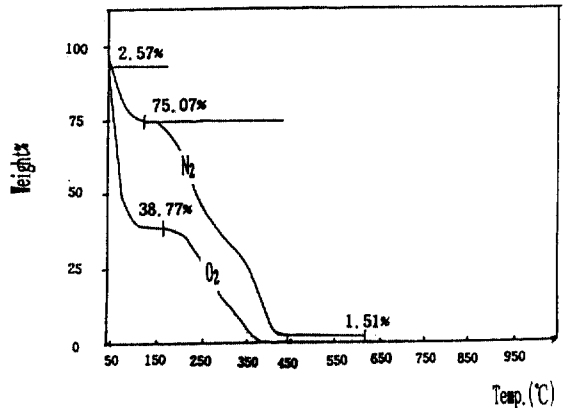


Fig 6. TGA results for Acrylic Binder in oxygen and nitrogen.

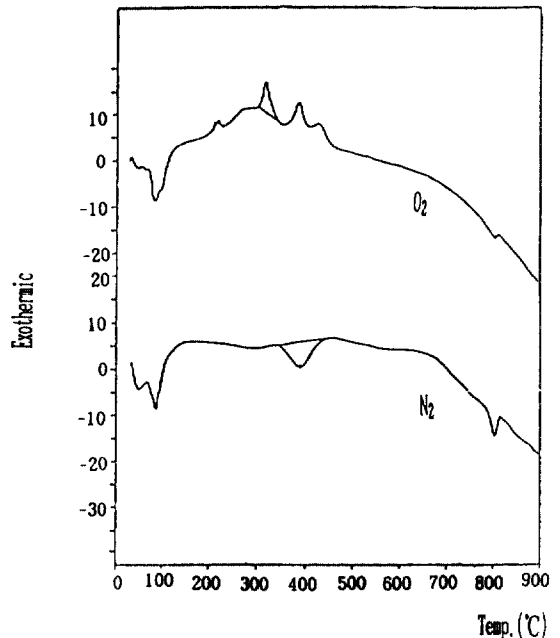


Fig 7. DSC results for Acrylic Binder in oxygen and nitrogen.

에서, 폴리머는 비교적 낮은 온도에서 완전히 변이아웃되었다. Fig. 6의 TGA와 Fig. 7의 DSC의 결과를 비교해 보면 최초의 질량 loss가 일어났을 때 두 gas 분위기는 모두 흡열반응을 보이다가, 점차 온도가 높아지면서 두번째 질량 loss가 일어날 때는 산소 분위기에서는 발열, 질소 분위기에서는 흡열반응을 일으킴을 알 수 있다. 두번째 질량 loss의 경우 산소는 발열을 촉진하는 radical 반응을 하지만 질소는 그렇지 못하기 때문이다. 폴리머의 질량 감소 대부분은 한정된 온도 범위인 280~400°C 사이에서 일어나는 depolymerization에 의해 감소되거나, side-group elimination이 일어남을 나타내 준다.

흡수 peak 대부분이 온도가 증가함에 따라 강도가 감소하는데, 그것은 Fig. 8에서 보이는 C=O, C-O stretching peak와 C-H asymmetric stretching의 온도별 함수와 관계 있는 peak의 감소에 의해 나타난다.

Fig. 9 안의 흡수 peak의 대부분이 비록 side group 제거반응에 의한 결과로 모두 감소하지만, 300~400°C 사이의 열처리 경우 (C=O)의 carbonyl peak만이 높은 흡수율을 유지하고 작은 peak인(같은 온도 범위에서) C=C bonds도 함께 보인다. 이는 열분해하는 동안 새로운 peak(1600cm⁻¹의 C=C)의 증가와 주어진 모든 peak의 감소로써, 긴 폴리머가 끊어지는 depolymerization mechanism과 관계가 있다. C=O와 C=C bond 형성은 carbon back-bone의 분리와 side group 제거의 결과로 이루어졌는데, 그것은 Main chain 분리에 의해 소량의 저분자 화합물인 ketonic, alcoholic, water, carboxylic acid, CO₂ compound가 열분해하는 동안 형성된 것이다.

위의 FTIR peak들을 비교해보면 갑자기 줄어드는 peak가 생기는 온도가 320~450°C 사이이다. 이 온도

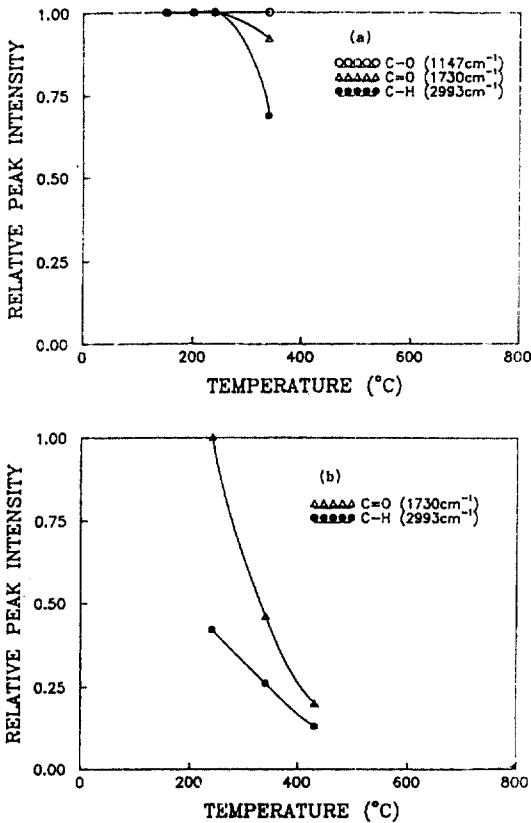


Fig 8. Relative peak intensities(from the FTIR spectra) as a function of temperature during pyrolysis of Acrylic Binder in oxygen(a) and nitrogen(b).

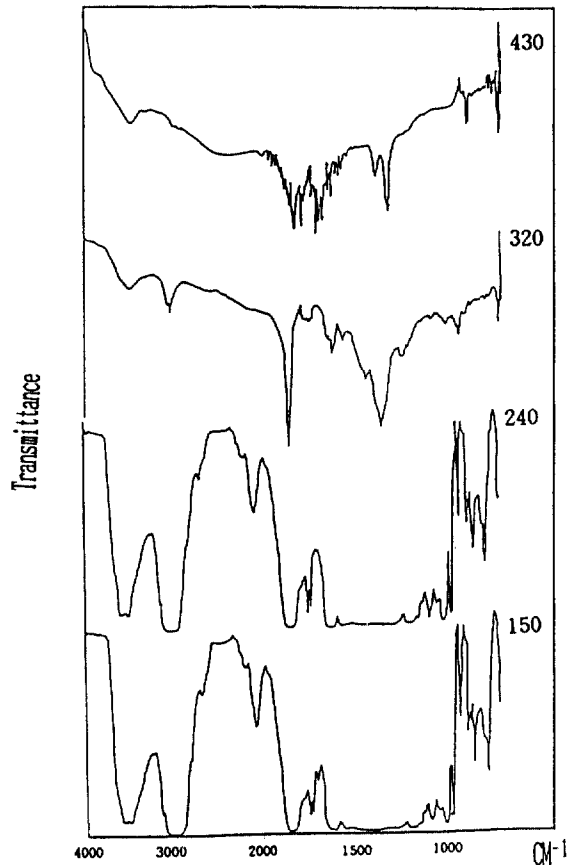


Fig 9. FTIR spectra of the polymer residue at the indicated during pyrolysis of Acrylic Binder in oxygen.

를 사용된 폴리머의 burnout 온도로 추정할 수 있으므로 예상 폴리머를 살펴보면 poly(metacrylic acid) 혹은 poly(acrylic acid) 혹은 poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid)으로 추정할 수 있다. Fig. 9는 공기 중에서의 열처리 온도에 따른 관여물의 적외선 흡수 스펙트럼의 변화이다. 이 spectra는 질소 분위기에서의 경우인 Fig. 10과 비교해 볼 때 매우 흡사한 점을 지나 몇 가지 차이점은 있다. 첫째, side group 제거반응이 산소 분위기 열분해일 때는 낮은 온도에서 시작되나(240~320°C), 질소 분위기 열분해일 때는

340°C 이상에서 C-H stretching peak가 사라진다. 둘째, 산소 분위기 열분해에서는 150~320°C 사이에서 강한 carbonyl peak(1730cm⁻¹)이 높게 나타나는데, 이것은 side group 제거반응과 main chain 분리가 oxidation mechanism에 의해 활발하게 일어남을 시사한다.

Fig. 6의 두 TAG curve는 두번의 질량 손실 상태를 보여주는데, 각 경우 처음 단계는 main chain 분리 뿐만 아니라, side group 제거반응을 일으키는 것이므로 산소 분위기 중에서 처음 상태의 질량 loss가 두번째 질량 loss보다 큰 것은 FTIR 결과와 일치한다. TGA curve 속에 두번째 질량 손실 상태(높은 온도)의 존재는 분해에 저항하는 cyclic과 crosslinked 구조(교차 결합 구조)가 side group 제거와 chain 분리 반응이 진행되는 동안 형성되었다가 높은 온도에서 decomposition된 것을 시사한다.⁷ 그 증거로는 cyclic과 crosslinked 구조가 산소 분위기 열분해시 낮은 온도에서 나타나는 것을 들 수 있다. 산소 열분해일 때 두번째 단계는 질소 분위기일 때보다 더 많은 잔유물을 가지고 있으면서 시작된다. Fig. 9 안의 FTIR의 결과 역시 cyclic 구조(1001cm⁻¹)가 240~320°C 사이에서 사라진다. 깨짐)가 산소 분위기 중에서 낮은 온도에 나타나는 것을 가리킨다. 질소 분위기에서의 열분해시킬 때 첫 단계에서 폴리머가 깨져서 생긴 cyclic 구조와 crosslinked 구조의 흡수율이 산소 분위기일 때보다 훨씬 덜하다. 이 때문에 TGA 첫 단계에서 질량 loss가 생기나, oxidation degradation mechanism이 질소 분위기 열분해에서는 생성되지 않으므로 첫 단계에서 생긴 cyclic 구조와 crosslinked 구조는 더 높은 온도에서도 깨지기가 매우 어렵다. 따라서 질소 분위기 열분해시 1000°C가 넘는 고온에서도 다량의 잔유물(1.5%)이 남아 있다. Fig. 11은 산소 분위기 열분해에 대한 DSC curve와 TGA curve를 함께 도시한 것이다. 두번째 단계에서의 weight loss(즉, second TGA peak)가 첫번째 단계보다 훨씬 작지만, 첫번째 단계가 흡열인데 비해 두번째 단계는 발열이다. 이것은 열분해의 초기 단계에 만들어진 crosslinked 구조와 cyclic 구조의 산화적 깨짐을 나타낸 것이다. 첫번째 weight loss되는 동안에 관찰되어지는 endothermic은 저온의 FTIR peak에서 관찰되어지는 강한 carbonyl peak와 관련이 있다.^{8,9} 첫번째 단계(side group 제거와 main chain 분

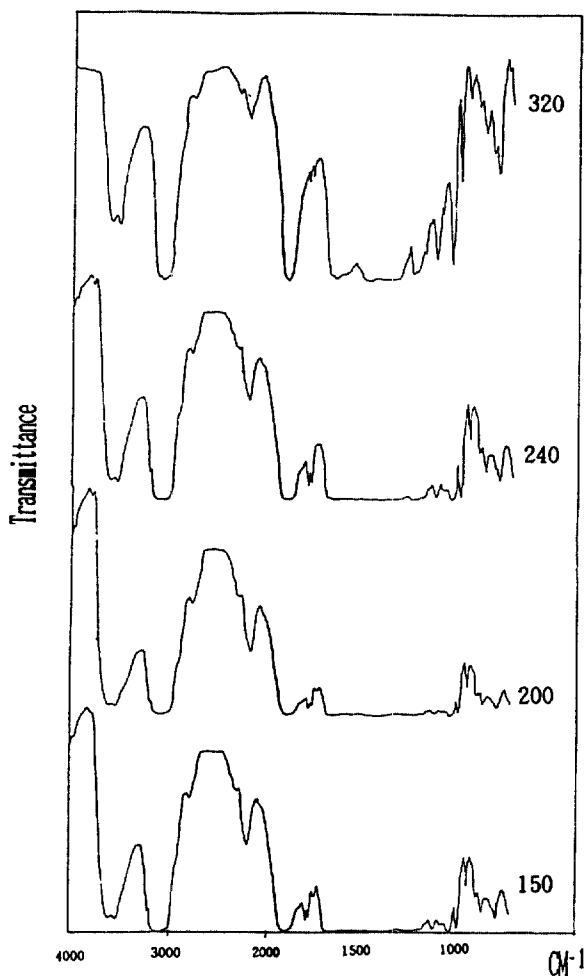


Fig 10. FTIR spectra of the polymer residue at the indicated during pyrolysis of Acrylic Binder in nitrogen.

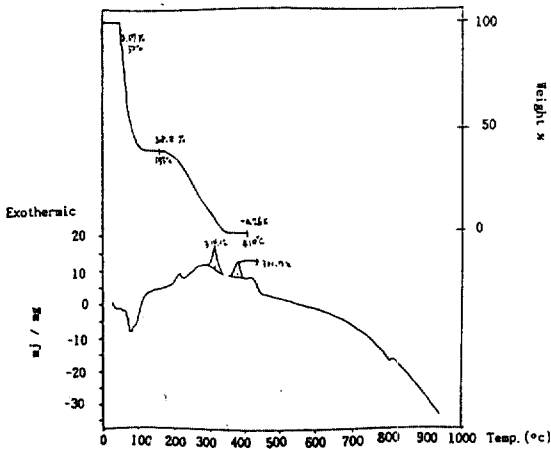


Fig 11. DSC and TGA results for Acrylic Binder in oxygen.

해)와 관련된 반응은 일반적으로 산소가 존재하지 않을 때이므로 endothermic이다(실제로 질소 분위기에서 Binder가 열분해하는 동안에는 350°C~450°C 사이에 endothermic peak가 관찰된다). 그러므로 산소 분위기 열분해 동안에 oxidation 때문에 방출되는 열은 exothermic이 되기에 충분히 큼을 알 수 있다.

3. 2. PNN-PZT와 아크릴계 결합제 혼합물의 열분해 거동

PNN-PZT와 아크릴계 결합제 사이의 결합 메커니즘을 알아내기 위해 PNN-PZT/Acrylic Binder 혼합물의 열분해를 실시하였다. 실온에서 PNN-PZT와 아크릴계 결합제 사이의 결합 메커니즘을 알아내기 위해 FTIR spectroscopy는 Binder transmission에 있어서 PNN-PZT 표면의 hydroxyl group의 중요성을 증명하기 위해 사용되었다.

Fig. 12의 맨 위에 있는 (a) spectrum은 PNN-PZT를 보여 주고 있는데, 3700~3000cm⁻¹ 범위의 아주 broad한 peak는 물리적으로 흡착된 surface의 hydroxyl group과 물분자의 수소결합으로 보여진다. 중간에 있는 spectrum은 바인더가 PNN-PZT에 흡착된 peak를 나타낸 것인데, 이 peak가 크게 증가한 것은 바인더가 PNN-PZT에 흡착되었기 때문에 얻어진 것이다. 또한 Fig. 13에 나타난 것처럼 2번의 exothermic이

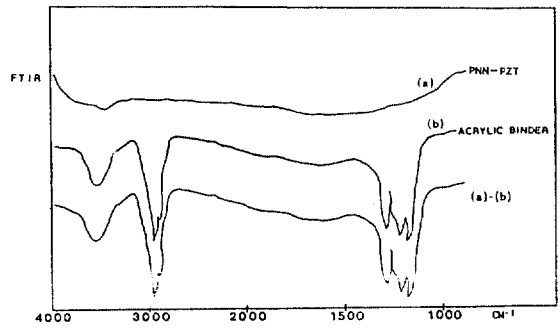


Fig 12. FTIR spectra of PNN-PZT (top) and PNN-PZT containing transmittance Acrylic Binder (bottom). The difference spectrum (bottom) is obtained by subtracting the middle spectrum the top spectrum.

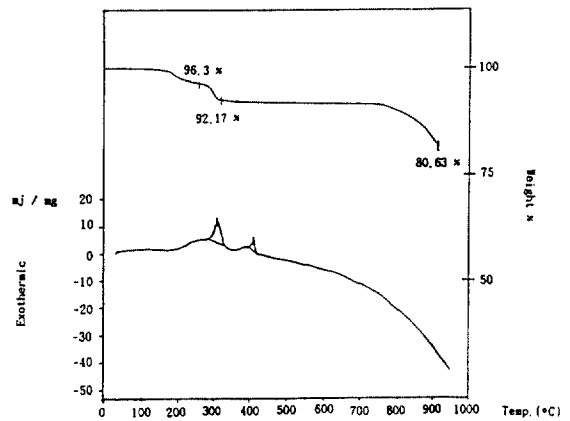


Fig 13. DSC and TGA results for green-sheet in oxygen.

나타나는 온도가 300~450°C 사이이며 2번의 질량 loss로 약 20% 손실된 것이 바인더만의 손실과 거의 비슷하다. PNN-PZT/Binder 혼합물에서 바인더의 분해 mechanism은 바인더만의 분해와 매우 유사함이 발견되었다. 그것은 산소와 질소 분위기에서 열분해되었을 때 나타난 FTIR 결과로 알 수 있다. 비록 폴리머의 hydroxyl side group과 입자 표면의 hydroxyl group 사이의 수소 결합²에 의해 바인더가 PNN-PZT에 부착되기는 하지만 더 높은 온도에서는 둘 사이에 직접적인 화학적 반응이 일어나지 않음을 시사한다. 또한 FTIR 결과와 혼합물의 DSC, TGA의 결과(Fig. 13)를

이용해서 정량분석이 가능한데, Fig. 13에서 보면 결합체가 314°C에서 약 7.83%의 weight loss가 보이며 800~900°C에서는 19.37% weight loss가 있었음을 계산할 수 있다. TGA 측정에 사용된 혼합물의 질량은 약 55.45mg이다. 그래서 결합체:세라믹=24%:76%이므로 실제량은 바인더가 13.31mg(=55.45×24/100)이고 세라믹은 42.14mg(=55.45-13.31)이다. 세라믹은 무기질 분말이므로 유기물질인 결합체보다 열에 강하기 때문에 온도 증가에 의한 열분해시 세라믹보다는 결합체 분해가 먼저 일어난다고 볼 수 있고, 열분해에 의한 weight loss는 모두 결합체만의 weight loss라 볼 수 있으므로 314°C에서의 질량 감소 7.83%는 결합체만이 4.318mg(=55.45×7.83/100) 감소한 것이다. 따라서 결합체가 8.992mg이 남아 있는 셈이다. 열분해 후 남아 있는 혼합물의 질량은 44.709mg(=55.45-10.741)이며, 열분해한 후 혼합물 속에 존재하는 결합체의 양은 2.569mg이므로 전체에 약 5.75%(=2.569/44.709×100)를 차지한다.

4. 결론

1. 열분해한 후 잔유물의 분석으로 아크릴계 결합체와 ceramic/Acrylic binder Mixture를 분석하였다. DSC, TGA와 FTIR 결과들은 아크릴계 결합체의 depolymerization mechanism에 의해 질량이 감소되었음을 보여 준다. 아크릴계 결합체는 열분해시 열안정성이 낮은 linkage가 생기고, depolymerization reaction은 산소가 존재할 때 가속됨을 보여 준다.

폴리머의 carbonyl group 사이의 상호작용은 depolymerization 과정에서 생겨난 cyclic linkage와 crosslinkage 구조에 의해 폴리머의 열분해가 지연되는 "blocking effect"의 영향을 받으므로, 매우 높은 온도에서의 완전한 번아웃을 요구하게 되었다. 그러므로 처음엔 side group의 제거, 또는 crosslinking, cyclization 등을 먼저 일으키고, 분해를 막는 cyclic 구조나 crosslinked 구조를 끊기 위해서는 더 높은 온도가 필요하다. 따라서 결합체의 완전연소(Burnout)는 2단계를 거쳐서 일어난다는 사실을 알았다.

2. 결합체의 분해행동은 Atomsphere에 크게 의존한다. depolymerization reaction은 oxygen이 존재할 때가 nitrogen이 존재할 때 보다 가속된다.

3. PNN-PZT/Acrylic binder Mixture 속의 acrylic binder의 분해 역시 depolymerization에 의해 처음으로 나타나는데, 높은 온도에서 둘 사이의 표면 반응은 carboxylate ion의 FTIR peak의 관찰로 알 수 있다. 열분해 과정에서 acrylic binder degradation mechanism은 폴리머만의 것과 매우 유사하다는 것이 발견되었다. 더 높은 온도에서도 둘 사이에 chemical reaction은 일어나지 않는다.

4. 적층 액츄에이터를 제조할 때에는 아래의 조건을 만족시켜 주면 유기물의 열분해가 잘 일어나서 최종 잔유물이 5% 미만인 물성이 좋은 액츄에이터를 얻을 수 있다. ① 아크릴계 유기 결합체를 약 24% 중량% 사용하여 ② 산소 분위기에서 450°C까지 48시간 동안 천천히 온도를 올려 태워 준 후 ③ 1180°C에서 1시간 소성하여 남은 잔유물을 마저 태워 준다.

참고문헌

1. J. M. Brownlow and T. S. Plaskett, U. S. Patent 4, 474, 731, Oct. 2, 1984.
2. Sun Yu-Nan, "Pyrolysis behavior of polymer binder", Ph. D. Thesis, University of Florida, U. S. A., 1988.
3. J. F. Rabek, "Oxidative Degradation of Polymer" ; in Chemical Kinetics, Vol. 14, p. 425, C. H. Bamford and C. F. H. Tipper Eds., Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1975.
4. M. Gordon, *J. Phys. Chem.*, **64**, 19(1960).
5. M. Wesselmann and k. Magrini, "Techniques for Estimation for Slurry Loading Levels in MLC Dielectric Component", Presented at Am. Ceram. Soc. Meeting, Sandiego, CA, U. S. A, Nov. 1987.
6. R. E. Mistler, *Am. Ceram. Bull.*, **52**, 850(1973).
7. R. Hiatt, T. Mill, and F. R. Mayo, *J. Org. Chem.*, **33**, 1416(1968).
8. N. Grassie and G. Scott, *Polymer Degradation and Stabilization*, p. 23, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
9. N. Grassie, "Chemistry of High Polymer Degradation Processes", Interscience, New York, 1956.
10. K. Uchino, "Piezoelectric/Electrostrictive Actuator", p. 79, 1986.