

적층형 세라믹 액츄에이터의 세라믹-전극간 계면이 전기적 특성에 미치는 영향에 대한 연구

Effect of Ceramic-Electrode Interface on the Electrical Properties of Multilayer Ceramic Actuators

하문수*, 정순종*, 송재성*, 이재신**
(Mun-Su Ha*, Soon-Jong Jeong*, Jae-Sung Song*, and Jae-Shin Lee**)

Abstract

The polarization and strain behavior of multilayer ceramic actuators fabricated by tape casting using a PNN-PZT ceramics were investigated in association with electrode size and internal layer number. Spontaneous polarization and strain decreased with increasing electrode size. In addition, the increase of internal layer number brought reduced spontaneous polarization and increased the field-induced strain. Because the actuators structure is designed to stack ceramic layer and electrode layer alternatively, the ceramic-electrode interfaces may act as a resistance to motion of domain wall. To analyze the effect of ceramic-electrode interface, the diffraction intensity ratio of (002) to (200) planes was calculated from X-ray diffraction patterns of samples subjected to a voltage of 200 V. The diffraction intensity ratio of (002) to (200) planes was decreased with increasing electrode size and internal layer number. The diffraction intensity ratio and straining behavior analyses indicate that the polarization and strain were affected by the amount of 90° domain decreasing with increasing electrode size and internal layer number. Consequently, the change of polarization and displacement with respect to electrode size and layer number is likely to be caused by readiness of the domain wall movement around the interface.

Key Words : Actuator, Ceramic-electrode interface, 90° domain reorientation, Electric field induced strain

1. 서론

액츄에이터 (actuator)란 전기적 에너지를 기계적 에너지로 변환하는 소자로 유압식, 공압식, 전기식 액츄에이터로 분류할 수 있다. 전기식 액츄에이터 중에서도 세라믹 액츄에이터는 큰 변위, 높은 분해능, 빠른 응답속도, 큰 발생력, 낮은 구동전압 등의 장점을 가지고 있다. 특히, 더 낮은 구동전압

에서 큰 변위를 얻기 위해서 최근에는 테이프 캐스팅(tape casting) 공정을 이용한 적층형 세라믹 액츄에이터의 연구[1]가 활발히 진행되고 있다. 이들 적층형 세라믹 액츄에이터의 소재로는 전왜재료와 압전재료가 사용되는데, 전왜재료, 압전재료는 perovskite (ABO₃)의 동일한 결정구조를 가지나, 물성적으로는 매우 다른 특성을 보이고 있다. 전왜재료의 큐리온도 (curie point)는 상온이나 상온이하의 온도에서 나타나 온도특성이 나쁜 반면에 압전재료의 큐리온도는 상온보다 높기 때문에 온도특성이 우수한 편이다. 그리고, 압전재료에 비해 전왜재료의 유전율이 커 응답속도가 낮은 단점도 가지고 있으나, 이력이 작고, 상대적으로 변위가 크고, 분극 공정이 없어 시효문제가 없는 점에

* : 한국전기연구원 전자기소자연구그룹
(창원시 성주동 28-1,
Fax: 055-280-1590
E-mail : ocygen@orgio.net)

** : 울산대학교 첨단소재공학부
2002년 5월 6일 접수, 2002년 5월 30일 1차 심사완료,
2002년 6월 20일 최종 심사완료

서는 전왜재료가 유리하다. 따라서 이들 전왜재료와 압전재료의 단점들을 보완하기 위해서 이들의 고용체에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

전왜압전재료의 변위특성은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다[2].

$$x = d_{33} E + M_{33} E^2$$

큰 변위를 위해서는 압전상수 (d_{33})와 전왜정수 (M_{33})가 큰 재료가 유리하다. 또한 세라믹 내부의 분역 (domain)도 변위에 크게 영향을 미치게 된다. N. A. Schmidt[3]와 Y. W. Zeng[4] 등[5]은 세라믹의 strain은 180° 분역보다는 90° 분역에 의해 영향을 많이 받는다는 것을 보고하였다. 그러나 이들의 연구는 세라믹 벌크에 대한 연구가 치중되어 있고, 세라믹과 금속이 교대로 적층되어 있는 적층체에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 적층형 세라믹 액츄에이터는 적층구조 때문에 세라믹-금속(전극)간 계면이 발생하게 되고, 계면부근의 분역이동을 억제하여 유전분극 (polarization)과 변형률 (strain)에 영향을 줄 것으로 예상할 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 실온에서의 전기기계결합계수 (kp)와 비유전율 (ϵ_r)과 전왜계수가 커 액츄에이터용 재료로 주목받고 있는[6] $0.6\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.4\text{Pb}(\text{Zr}_{0.475}\text{Ti}_{0.525})\text{O}_3$ 를 사용하여 전극면적과 적층수를 변화시켜 적층형 세라믹 액츄에이터를 제조한 후 세라믹-금속 (전극)간 계면의 영향에 대해서 알아보았다.

2. 실험

2.1 실험방법

순도가 99.9% 이상인 PbO , ZrO_2 , TiO_2 , NiO , Nb_2O_5 분말을 출발원료로 사용하였다. 고상반응 과정에서 나타나는 파이로클로아 (pyrochlore) 상을 억제하기 위해[7] NiO 와 Nb_2O_5 를 먼저 반응시키고, PbO , TiO_2 , ZrO_2 를 2차로 고상 반응시키는 콜롬바이트 (columbite precursor) 방법을 이용하여 $0.6\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.4\text{Pb}(\text{Zr}_{0.475}\text{Ti}_{0.525})\text{O}_3$ (이하 PNN-PZT) 분말을 제조하였다. 제조된 분말을 유기용매 (MEK/Ethyl Alcohol)와 분산제 (Texaphor 963)를 넣고 24시간 동안 볼밀링 한 후 결합제 (PVB)와 가소제 (DBP)를 첨가하고 다시 24시간 동안 볼밀링하여 slurry를 제조한 후 닥터 블레이드 (doctor blade) 방법으로 $100\ \mu\text{m}$ 의 green

sheet를 제조하였다. green sheet 위에 전극면적을 달리하여 screen printing 하고, 10~20층까지 두께를 변화시켜 적층하였다. 이 때 사용된 전극용 paste는 Ag(70)-Pd(30)를 사용하였고, 전극면적은 5×5 , $10 \times 10\ \text{mm}^2$ 이었다. 표 1에 제조된 시편의 전극 크기를 나타내었다.

표 1. MCA의 내부전극 크기.

Table 1. Size of multilayer ceramic actuators.

	Length (mm)	Width (mm)	Green sheet thickness(μm)	Layer
MCA 1	5	5	100	10
MCA 2	10	10	100	10
MCA 3	10	10	100	20

제조된 적층체를 1100°C 에서 2시간 동안 소결한 후 Ag paste를 사용하여 외부전극을 형성하여 적층형 세라믹 액츄에이터 (MCA)를 제조하였다.

2.2 시편의 측정과 분석

제조된 MCA를 파단 후 세라믹층의 결정의 크기와 분포를 알아보기 위해서 20 kV의 가속전압을 인가하여 주사전자현미경으로 미세구조를 관찰하였고, 소결 후의 결정성은 X-선 회절분석기를 사용해서 $20^\circ \sim 60^\circ$ 에서 살펴보았다. 그리고, 전체에 따른 이력특성을 알아보기 위하여 sawyer-tower

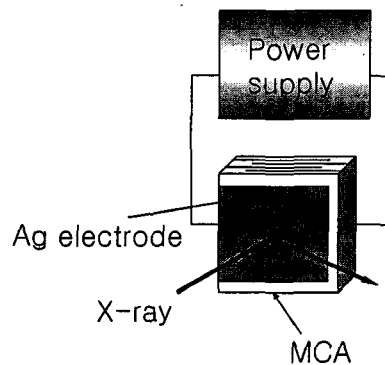


그림 1. 200 V로 인가된 적층형 세라믹 액츄에이터의 XRD 측정 모식도.

Fig. 1. Schematic diagram showing XRD measurement for MCA subjected to a voltage of 200 V.

회로를 사용하였고, 전계유기변형특성은 시편에 ± 75 V까지 전압을 인가한 후 60 Hz에서 laser vibrometer (OFV 303 VIBROMETER SCANNING HEAD, polytech)를 사용하여 살펴보았다. 또한 전극면적과 내부 적층수에 따른 90° 분역의 기여도를 알아보기 위해서 X-선 회절분석기를 사용하여 시편에 200 V의 전압을 인가하면서 43° 에서 46° 사이에서 X-선 강도를 측정하고, (002)면의 회절강도와 (200)면의 회절강도의 비를 계산하였다. 그림 1은 X-선 회절 측정 개략도를 나타낸 것이다.

3. 결과 및 고찰

제조된 PNN-PZT 세라믹스에 압전특성을 감소시키는 파이로클로아 상[8]의 존재여부를 알아보기 위해서 PNN-PZT 세라믹스의 소결 전후의 X선 회절 패턴을 그림 2에 나타내었다. (a)에서 소결전인 분말의 X선 회절패턴에서는 2차상인 파이로클로아 상들이 일부 나타나고, 1100°C 에서 소결한 후에는 2차상들이 모두 소멸한 것을 알 수 있다. 이것은 하소과정에서 미반응한 분말이 높은 온도에서 열처리되는 동안 모두 반응하여 2차상들이 소멸된 것으로 판단된다. 그리고, 정방정구조는 (002)면과 (200)면이 공존하며 삼방정 구조에서는 (200)면만이 존재하는데[9], 본 실험에서 사용된 조성은 45° 부근에서 (200)면만이 존재하기 때문에 삼방정구조임을 알 수 있다.

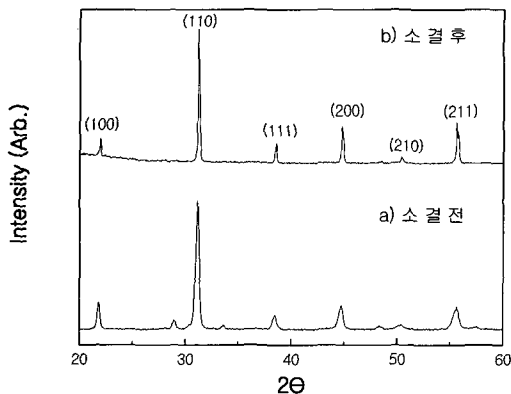


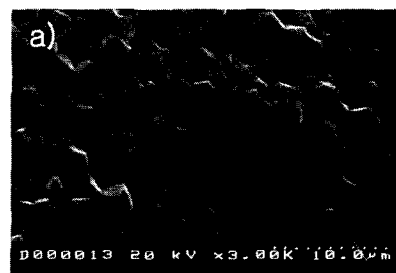
그림 2. PNN-PZT 세라믹스의 소결전후 X선 회절 패턴.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of PNN-PZT ceramics before and after sintering.

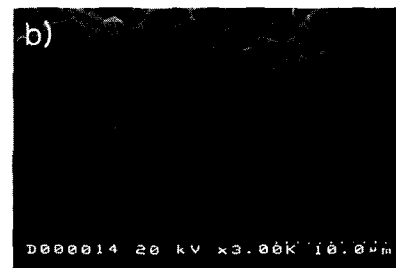
그림 3은 적층형 세라믹 액츄에이터의 단면 미세구조를 나타낸 것인데, 유전율에 대한 결정립의 영향을 알아보기 위해서 파단한 후 세라믹의 결정립과 결정 분포를 살펴보았다.

제조된 액츄에이터는 표 1에 나타낸 전극크기에 상관없이 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 정도로 일정한 결정립을 나타내었으며, 입도분포도 일정하게 나타난 것을 알 수 있다.

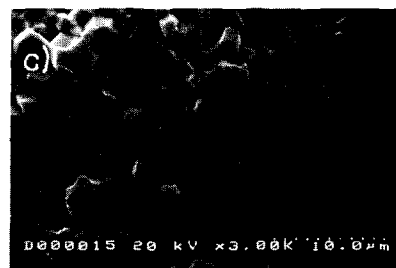
그림 4는 saywer-tower 회로를 이용해서 60 Hz에서 전압을 변화시켜 측정된 적층형 세라믹 액츄에이터의 분극 이력특성을 나타낸 것인데, 전극면



a) 10 layer stacking($5 \times 5 \text{ mm}^2$)



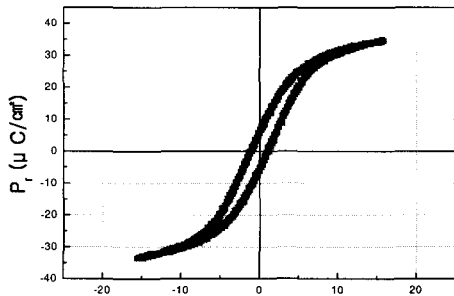
b) 10 layer stacking($10 \times 10 \text{ mm}^2$)



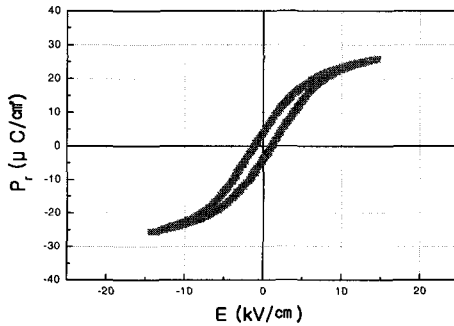
c) 20 layer stacking($10 \times 10 \text{ mm}^2$)

그림 3. 적층형 세라믹 액츄에이터에서의 세라믹의 단면 미세구조.

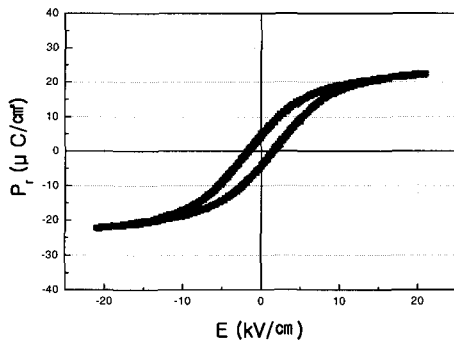
Fig. 3. Scanning electron micrographs showing the ceramic microstructure in multilayer ceramic actuators.



a) 10 layer stacking(5×5 mm²)



b) 10 layer stacking(10×10 mm²)

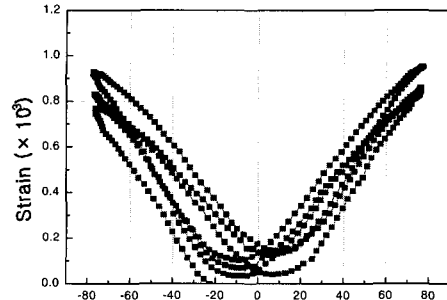


c) 20 layer stacking(10×10 mm²)

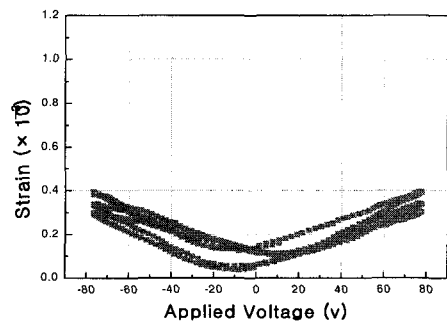
그림 4. 적층형 액츄에이터의 P-E 곡선.

Fig. 4. Polarization vs. electric field curves of multilayer ceramic actuators.

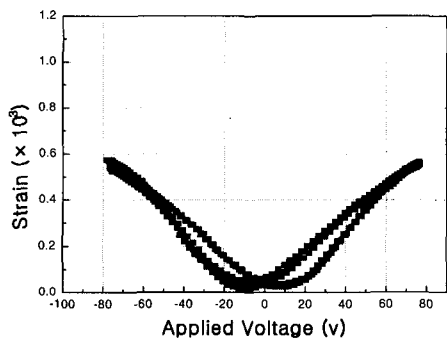
적과 적층수가 증가할수록 자발분극량 (P_r)은 일정하지만, 포화분극량 (P_s)은 감소하였다. 강유전체에서 분극은 세라믹 내부의 분역에 의해서 영향을 받으며, 전계에 의해서 한 방향으로 정렬되었을 때 가장 큰 분극량을 나타낸다. 그런다음, 다시 전계가 제거되면 전형적인 압전재료는 일정량의 분극이 남아있게 되며, 산만상전이를 하는 재료일 경우에는 완전히 사라지게 된다[10-12]. 본 실험에서



a) 10 layer stacking(5×5 mm²)



b) 10 layer stacking(10×10 mm²)



c) 20 layer stacking(10×10 mm²)

그림 5. 적층형 액츄에이터의 전계유기변형.

Fig. 5. Electric field-induced strain in the multilayer ceramic actuators.

사용된 0.6PNN-0.4PZT 세라믹스는 전액재료와 압전재료와의 고용체로 자발분극량은 PZT의 몰비에 의해 지배적으로 영향을 받게 된다. 따라서 자발분극량이 일정한 것은 PZT의 몰비가 모두 일정하기 때문인 것으로 판단되며, 적층형 세라믹 액츄에이터의 구조가 세라믹층과 전극층이 교대로 적층되어 있는 구조이기 때문에 세라믹-전극간 계면이 발생하게 된다. 따라서, 세라믹-전극간 계면의

전극층이 계면부근에 존재하는 분역 이동을 억제하여 포화분극량이 감소한 것으로 사료된다. 그리고, 강유전체의 유전율은 결정립에 의해 영향을 받을 수 있지만, 그림 4에서 알 수 있듯이 제조된 3가지 액츄에이터의 결정립은 모두 일정한 것으로 보아 결정립의 영향은 없는 것으로 판단된다.

그림 5는 전계에 따른 적층형 세라믹 액츄에이터의 변형률 거동을 나타낸 것인데, 그림 5의 a)와 b)에서 전극면적이 증가하면 액츄에이터의 변형률은 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 그림 4의 분극 이력특성과 유사하게 나타난 것이며 세라믹-전극간 계면 발생으로 인하여 90° 분역 이동이 어려워 변위에 크게 영향을 기여하지 못한 것으로 사료된다. 그림 b)와 c)에서는 적층수가 증가할수록 변형률이 커지는 현상을 보이고 있는데, 적층수가 증가할수록 세라믹-전극간 계면이 증가하여 변형률이 더 떨어질 것으로 생각할 수 있으나, 그림 b)와 c)에서는 세라믹-전극간 계면보다는 적층수 증가에 의한 영향이 더 큰 것으로 사료된다.

그림 4와 그림 5에서 결과를 통해 액츄에이터의 이력특성과 변형률이 세라믹-전극간 계면에 의해 크게 영향을 받고 있다는 것을 알 수 있었다. 따라서 이러한 strain에 대한 90° 분역의 기여도를 알아보기 위해서 제조된 적층형 세라믹 액츄에이터에 200 V의 전압을 인가한 상태에서 X-선 회절 패턴을 측정된 결과를 그림 6에 나타내었다.

외부에서 전계를 인가하면, 그림 2에서는 보이지 않았던 (002)의 새로운 결정면이 나타나게 되며 이것은 전계에 의한 분역의 이동으로 인해 c축이 증가한 것이다. 그리고, 전극면적과 적층수가 증가함에 따라 (200)의 회절강도가 (002)에 비해 상대적으로 증가하고 있는 것을 알 수 있었다. (200) 회절강도에 대한 (002) 회절강도의 비[13]와 90° 분역의 기여도[14]에 관한 식을 아래에 나타내었고, 이 식을 사용해서 계산한 값을 표 2에 나타내었다.

$$R'(R) = \frac{I(002)}{I(200)} \quad (1)$$

$$N^{90^\circ} = \frac{\frac{1}{R} - \frac{1}{R'}}{(\frac{1}{R} + 1)(\frac{1}{R'} + 1)} \times 100 \quad (2)$$

표 2에 나타내었듯이 (200)면의 회절강도에 대

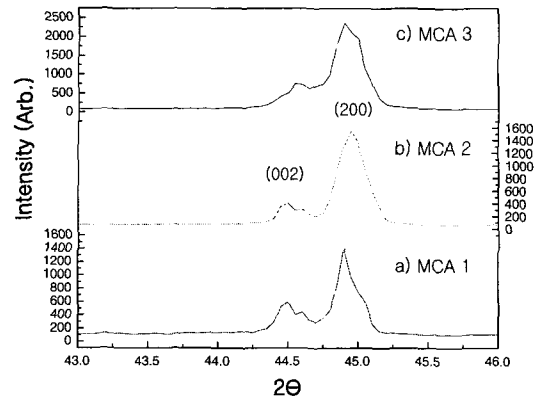


그림 6. 200 V의 전계가 인가된 적층형 세라믹 액츄에이터의 X 선 회절 패턴
a) 10 layer stacking(5×5 mm²)
b) 10 layer stacking(10×10 mm²)
c) 20 layer stacking(10×10 mm²).

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of multilayer ceramic actuator subjected to a electric field of 200 V
a) 10 layer stacking(5×5 mm²)
b) 10 layer stacking(10×10 mm²)
c) 20 layer stacking(10×10 mm²).

표 2. (002)면과 (200)면의 X 선 회절강도 비와 90° 분역의 기여도.

Table 2. X-ray diffraction intensity ratio and 90° domain contribution of (002) and (200) plane.

	I(002)/I(200)	90° domain contribution
MCA 1	0.94313	15.20325
MCA 2	0.76787	10.10139
MCA 3	0.59609	4.01346

한 (002)면의 회절강도비와 90° 분역의 기여도는 전극면적과 적층수가 증가할수록 작아짐을 알 수 있다. 이는 적층형 세라믹 액츄에이터를 제작하였을 경우에 발생하는 세라믹-전극간의 계면이 90° 분역의 이동을 억제하며, 계면의 발생량이 증가하게 되면 그 영향성도 증가한다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

전극면적과 적층수를 달리하여 제조된 적층형 세라믹 액츄에이터에서 전극면적과 적층수가 증가할수록 자발분극량 (P_r)은 일정하나 포화분극량 (P_s)은 감소하는 경향을 나타내었으며, 액츄에이터의 변형률은 전극면적이 증가할수록 감소하였고, 적층수가 증가할수록 증가하였다. 이는 적층형 세라믹 액츄에이터의 세라믹-금속 (전극)간 계면이 발생하여 계면에 존재하는 전극층이 90° 분역의 이동을 억제하게 되고, 내부전극의 크기와 적층수가 증가할수록 세라믹-금속 (전극)간 계면의 발생이 증가해서 90° 분역의 이동을 더 어렵게 하여 90° 분역의 기여도가 감소하는 것으로 생각된다. 그러나 적층수의 증가에 따라서 90° 분역의 기여도는 감소하지만 변형률은 증가하는 것을 알 수 있었다.

따라서 적층형 세라믹 액츄에이터의 세라믹-금속 (전극)간 계면이 유전특성 및 변위특성에 크게 영향을 미치고, 전극면적이 작아질수록 큰 변위가 발생됨을 알 수 있었다.

감사의 글

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

참고 문헌

[1] C. Schuh, K. Lubitz, Th. Steinkopff, and A. Wolff, "Piezoelectric components for technical applications", *C. Galassi et al. (eds.), Piezoelectric Materials : Advances in Science, Technology and Applications*, p. 391, Kluwer Academic Publishers, 2000.

[2] Y. Masuda, "Variation of dielectric constant affected by domain structure and electric-field-induced strain in ferroelectric ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 33, p. 5549, 1994.

[3] N. A. Schmidt, "Coercive force and 90° domain wall motion in ferroelectric PLZT ceramics with aquare hysteresis loops", *Ferroelectrics*, Vol. 31, p. 105, 1981.

[4] Y. W. Zeng, W. R. Xue, and G. F. Fu, "Investigation on switching behaviour of 90° domains in $(Pb_{0.85}Sm_{0.10})(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O_3$ piezoelectric ceramics of ultra-high electromechanical anisotropy by the X-ray diffraction technique", *J. Mater. Sci.* 26, p. 4293, 1991.

[5] G. Kruger, "Domain wall motion concept to describe ferroelectric rhombohedral PLZT ceramics", *Ferroelectrics*, Vol. 11, p. 417, 1976.

[6] J. H. Sohn, H. D. Nam, and S. H. Cho, "Dielectric and piezoelectric properties of $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO$ solid solution ceramics", *J. Kor. Ceram. Soc.*, Vol. 25 No. 5, p. 523, 1988.

[7] 김태주, 남효덕, 최세곤, "2단계하소법에 의한 미립 PZT분말의 합성과 저온소성", *전기전자재료학회논문지*, 6권, 5호, p. 436, 1993.

[8] 이기태, 남효덕, "PNN-PT-PZ계 압전세라믹스의 전기적 특성에 미치는 pyrochlore 상의 영향", *한국세라믹학회*, 31권, 9호, p. 1030, 1994.

[9] Eun-Sang Na, Yoon-Ho Kim, and Sung-Churl Choi, "Electrical and mechanical properties of NiO doped $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ ceramics", *Journal of the Korean Association of Crystal Growth*, Vol. 10, No. 3 p. 245, 2000.

[10] 김명철, "La 변성 PMN-PTrP 강유전체의 전계유기변위와 분극특성", *한국재료학회지*, 7권, 7호, p. 547, 1997.

[11] 윤광희, 윤석진, 홍재일, 유주현, 박창엽, "미소 변위 제어용 전왜세라믹스의 특성에 관한 연구", *전기전자재료*, 3권, 4호, p. 77, 1990.

[12] 이수호, 류주현, "전왜 액츄에이터의 특성 및 기술동향", *전기전자재료*, 11권, 2호, 1998.

[13] S. Li, C.-Y. Huang, A. S. Bhalla, and L. E. Cross, "90°-domain reversal in $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ceramics", *Ferroelectrics Lett.*, Vol. 16, p. 7, 1993.

[14] J. Mendiola and L. Pardo, "A XRD study of 90° domain in tetragonal PLZT under poling", *Ferroelectrics*, Vol. 54, p. 199, 1984.