

## RAINBOW 압전 액츄에이터의 제조와 물성

### Processing and Properties of RAINBOW Piezoelectric Actuator

백종후<sup>1,a</sup>, 임은경<sup>1</sup>, 김창일<sup>1</sup>, 이미재<sup>1</sup>, 지미정<sup>1</sup>, 최병현<sup>1</sup>, 김세기<sup>1</sup>  
(Jong-Hoo Paik<sup>1,a</sup>, Eun-Kyeong Lim<sup>1</sup>, Chang-il Kim<sup>1</sup>, Mi-Jae Lee<sup>1</sup>, Mi-Jung Jee<sup>1</sup>,  
Byung-Hyun Choi<sup>1</sup>, and Sei-Ki Kim<sup>1</sup>)

#### Abstract

RAINBOW(Reduced And Internally Biased Oxide Wafers) are a new class of high-displacement, piezoelectric actuator produced by selectively removing oxygen from one surface of ceramic using a high-temperature chemical reduction process. In this paper, RAINBOW actuator materials of  $0.4\text{Pb}(\text{Ni}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3-0.6\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ceramics were prepared. Its dielectric and piezoelectric properties were investigated in the vicinity of MPB. The piezoelectric properties showed the maximum value of  $\epsilon_r = 4871$ ,  $d_{33} = 610 (10^{-12} \text{ m/V})$ ,  $d_{31} = -299 (10^{-12} \text{ m/V})$ ,  $k_{33} = 71 \%$ ,  $Q_m = 70$ , in  $0.4\text{Pb}(\text{Ni}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3-0.6\text{Pb}(\text{Zr}_{405}\text{Ti}_{595})\text{O}_3$  composition sintered at  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ . The strain - electric field characteristics of RAINBOW actuator were significantly improved comparison with the conventional bulk actuator. The prepared RAINBOW actuator showed about  $390 \mu\text{m}/100 \text{ V}$  displacement.

**Key Words** : RAINBOW, Piezoelectric, Actuator, Reduction, High-displacement

#### 1. 서 론

최근 압전 세라믹을 이용한 압전 액츄에이터(piezoelectric actuator)는 크기가 작고, 진공과 충격에 대하여 강하며, 미세 변위제어가 용이하기 때문에 정밀한 제어가 요구되는 광학기기, 반도체 장치, 정밀기기, 소형 모터등의 주요부품으로 각광을 받고 있다[1]. 기존의 압전 액츄에이터는 바이몰프형(bimorph type)와 적층형(multilayer type) 액츄에이터가 주로 사용되었는데, 바이몰프형의 경우 동작변위가 큰 장점을 가지고 있으나, 세라믹과 금속을 접합시켜야하는 제조공정상의 어려움과, 이에 따른 치수결함 및 동작상태의 불안정성을 극복해야하는 단점이 있으며, 적층형의 경우에도 세라믹 후막을 적층하고 내부전극을 형성하는데 있어서

제조상의 어려움을 가지고 있으며, 반복사용에 따른 응력의 집중으로 내구성이 떨어진다는 단점을 가지고 있다. 또한 기존의 actuator의 경우, 적은 동작 변위(수십 $\mu\text{m}$ )와 작은 인가하중(수g)은 세라믹 actuator의 적용범위를 한정시키는 단점을 가지고 있다고 할 수 있다[2,3].

특히 진동모터, 광학기기등과 같이 대변위와 고하중을 필요로 하는 장치에는 변위가 크고 발생력이 큰 압전 액츄에이터의 개발 필요성이 대두되고 있다.

따라서 본 연구에서는 제조공정이 간단하고 변위와 발생력이 큰 RAINBOW 액츄에이터를 제조하고자 하였다[4,5]. 이때 사용한 조성은 압전특성이 우수한 PNN-PZ-PT계를 선택하였으며,  $0.4\text{Pb}(\text{Ni}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3-0.6\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PNN-PZT)을 기본 조성으로 하여 Zr/(Zr+Ti) 첨가량에 따른 압전특성의 변화를 조사하였다. 이때 제조된 조성으로 환원 온도를 변화시켜 RAINBOW(Reduced And Internally Biased Oxide Wafers) 액츄에이터를 제작한 후 인가전압에 따른 변위특성의 변화를 조사하였다.

1. 요업기술원 전자소재기술개발사업단  
(서울 금천구 가산동 233-5)

a. Corresponding Author : jhpaik@kicet.re.kr

접수일자 : 2005. 9. 29

1차 심사 : 2005. 11. 7

심사완료 : 2006. 11. 21

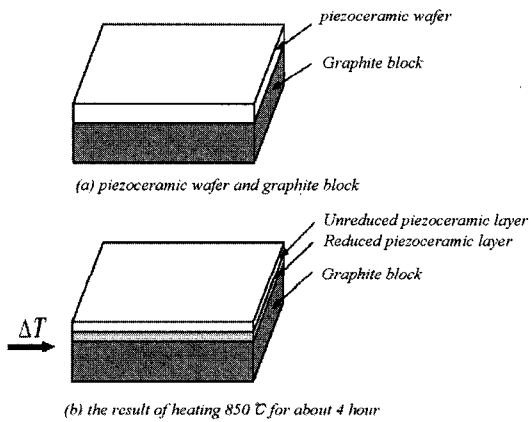


그림 1. RAINBOW 액츄에이터의 실험모식도.  
 Fig. 1. Experimental setup for RAINBOW actuator tested.

## 2. 실험

본 연구에서 출발물질로 사용한 분말원료는 PbO (Aldrich, 99.9 %), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Aldrich, 99.9 %), NiO (고순도 화학, 99.9 %), ZrO<sub>2</sub> (Aldrich, 99 %), TiO<sub>2</sub> (고순도 화학, 99.9 %)이며, 전자 저울을 사용하여 원료분말을 ±0.1 mg의 오차범위에서 정밀하게 평량하였다. 평량한 분말의 혼합은 HDPE jar에서 지르코니아 불을 사용하여 습식으로 36시간 하였다. 혼합된 시료는 100-150 °C에서 건조한 후, 850 °C에서 2시간 하소하였다. 하소분말은 지르코니아 불을 사용하여 습식으로 48 시간을 분쇄하였다. 충분히 건조시킨 후 이를 압축 성형하여 지름 13 mm인 disc 시편을 만들었다. 성형시편들은 1250 °C에서 2시간동안 소결하였으며, 이때 승온속도는 분당 5 °C로 하였다. 소결된 시편은 고밀도의 graphite block과 함께 놓고 750 - 850 °C의 온도에서 가열하여 시편의 한쪽 면을 환원시켰다. 환원 처리된 시편은 silver epoxy paste를 이용하여 150 °C에서 소부하여 형성하였으며, 전극 처리된 시편은 120 °C의 실리콘 절연유 내에서 2.5 KV/mm의 직류 전압을 15분 인가하여 분극처리 하였다. 소결 시편의 상 합성과 결정구조등은 XRD(Mac Science KFX-987228-SE)로 분석하였으며, 시편의 미세구조는 주사전자현미경(SEM-Topcon SM-300)과 광학현미경(Olympus SZ-60)으로 분석하였다.

전기적 특성은 IRE standard에 근거하여 [6] Impedance Analyzer(Agilent, 4294A)를 이용하여 공진-반공진법으로 측정, 계산하였으며 압전정수

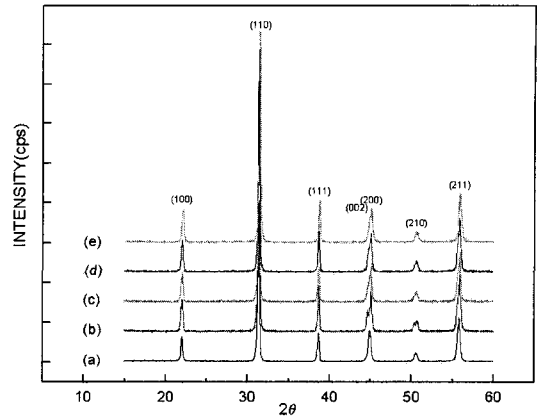


그림 2. 1250 °C에서 2시간 소결한 0.4Pb(Ni<sub>1/4</sub>Nb<sub>2/4</sub>)O<sub>3</sub>-0.6Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>의 X선 회절패턴, (a) x=0.39, (b) x=0.395, (c) x=0.4, (d) x=0.405, (e) x=0.41.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of 0.4Pb(Ni<sub>1/4</sub>Nb<sub>2/4</sub>)O<sub>3</sub>-0.6Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> sintered at 1250 °C for 2hrs, (a) x=0.39, (b) x=0.395, (c) x=0.4, (d) x=0.405, (e) x=0.41.

(d<sub>33</sub>)는 Piezo d<sub>33</sub> Tester(American Piezo Ceramics, Pennebaker Model 8000)로 측정하였다. 전계에 대한 미소변위측정을 위해서 길이 36 mm, 폭 2.5 mm, 두께 0.2 mm의 소자를 제작하였으며, 변위측정은 비접촉 레이저 (MTI Instruments, Microtrak 7000)방식으로 측정하였다.

그림 1은 RAINBOW actuator을 제작하기 위한 실험방법을 간단히 나타내고 있다. 1250 °C에서 2시간동안 소결된 압전 세라믹에 고밀도의 graphite block을 접촉이 용이하게 함께 놓고 750 - 850 °C의 온도에서 2시간 가열하여 시편의 한쪽 면을 환원시켰다. 이때 압전 세라믹과 graphite block의 접촉을 밀착시키기 위해서 ZrO<sub>2</sub> Plate를 일체형으로 하여 제작하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 0.4Pb(Ni<sub>1/4</sub>Nb<sub>2/4</sub>)O<sub>3</sub>-0.6Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>(x, Zr/(Ti+Zr)=0.39, 0.395, 0.40, 0.405, 0.41) 조성에서의 Zr/(Ti+Zr)에 따른 X-선 회절 결과를 나타내었다.

삼방정(rhombohedral)구조와 정방정(tetragonal)구조를 나타내는 X선 회절 peak가 2 θ=45°부근에서 존재하며, 정방정 구조는 (200)과 (002)면이 공

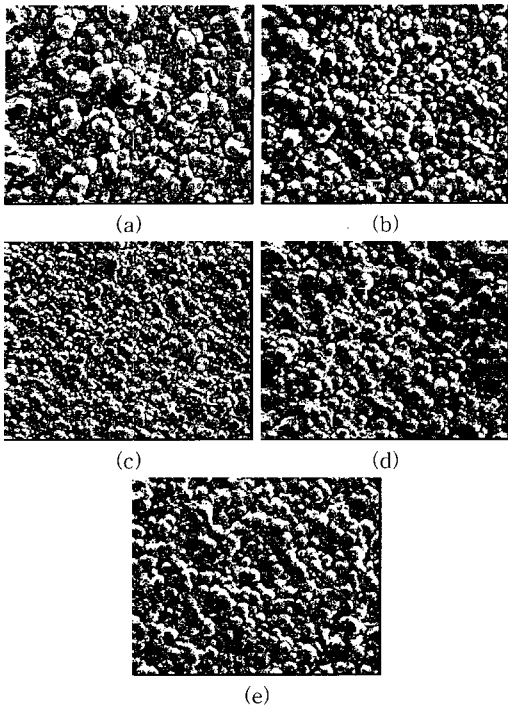


그림 3.  $0.4\text{Pb}(\text{Ni}_{1/8}\text{Nb}_{3/8})\text{O}_3-0.6\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 의 SEM 사진, (a)  $x=0.39$ , (b)  $x=0.395$ , (c)  $x=0.4$ , (d)  $x=0.405$ , (e)  $x=0.41$ .

Fig. 3. SEM micrographs of  $0.4\text{Pb}(\text{Ni}_{1/8}\text{Nb}_{3/8})\text{O}_3-0.6\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  at (a)  $x=0.39$ , (b)  $x=0.395$ , (c)  $x=0.4$ , (d)  $x=0.405$ , (e)  $x=0.41$ .

존하며, 삼방정 구조는 (200)면만 존재하는데, 이들 회절 peak에 의하여 상경계 지점을 판단 할 수 있다[7]. 본 실험결과를 보면 0.40 조성부근에서 상경계(Mophotropic Phase Boundary)조성임을 알 수 있으며, 이 조성에서 멀어지면서 정방성이 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 특성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있는 2차 상인 pyrochlore( $2\theta=28^\circ$  부근에서 관찰) 상은 전체조성에서 관찰되지 않았다.

그림 3은  $1250^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소결한 PNN-PZT 조성에서의  $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ 에 따른 주사전자 현미경(SEM) 사진들로서 그림에 나타낸 바와 같이 전체적으로 평균 입경이 2 - 3  $\mu\text{m}$  정도로 일정한 결정립을 나타내었으며, 입도분포도 일정하게 나타난 것을 알 수 있다.

그림 4는 PNN-PZT조성에서의  $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ 에 따른 밀도와 유전상수를 나타내었다.  $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ 가

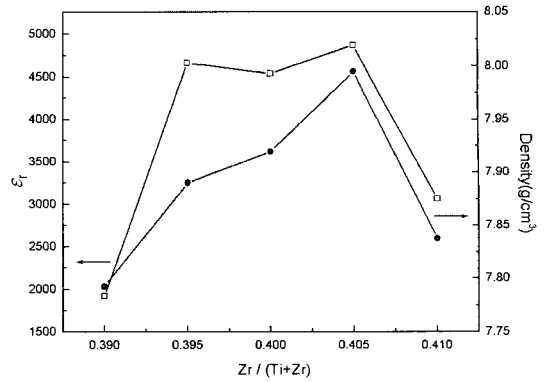


그림 4.  $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ 에 따른 유전 상수와 밀도.

Fig. 4. Dielectric constant( $\epsilon_r$ ) and bulk density of PNN-PZT with the  $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})$  content ratio.

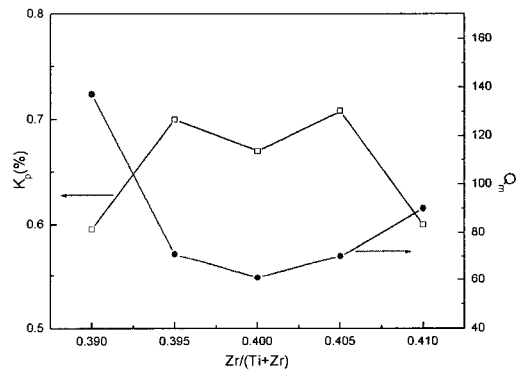


그림 5.  $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ 에 따른 전기기계결합계수와 기계적 품질계수.

Fig. 5. Electromechanical coupling factor( $K_p$ ) and mechanical quality factor ( $Q_m$ ) of PNN-PZT with the  $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})$  content ratio.

증가함에 따라 밀도가 증가하였으며, 0.405조성에서  $0.799 \text{ g}/\text{cm}^3$ 의 최대밀도를 나타내었으며, 0.41조성에서  $0.7837 \text{ g}/\text{cm}^3$  정도로 감소하였다. 유전상수는  $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ 가 증가함에 따라 증가하였으며, 0.405조성에서 4871으로 최대 값을 나타내었다가 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 유전상수가 감소하는 것은 결정구조에서 볼 수 있듯이 유전특성이 최대가 되는 상경계 영역에서 벗어 나기 때문으로 보인다.

그림 5는 PNN-PZT조성에서의  $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ 에 따른 전기기계결합계수( $k_p$ )와 기계적 품질계수( $Q_m$ )

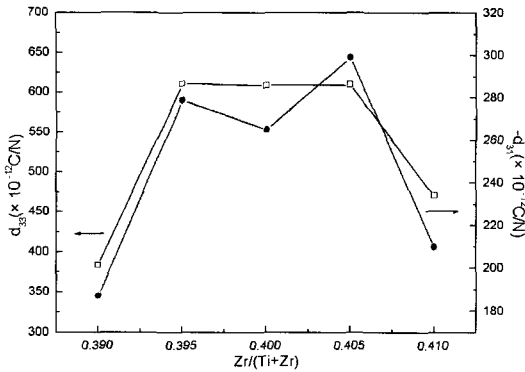


그림 6. Zr/(Ti+Zr)에 따른 압전정수( $d_{33}$ ,  $d_{31}$ ).  
 Fig. 6. Piezoelectric constant( $d_{33}$ ,  $d_{31}$ ) of PNN-PZT with the Zr/(Ti+Zr) content ratio.

을 나타낸 것이다. 전기기계결합계수는 조성변태 상경계 부근인 0.395~0.405 조성에서 높은 값을 나타내었으며, 이것은 분극 가능한 축이 공존하는 상경계 영역에서 분극특성이 향상됨에 따라 전기기계결합계수가 증가한 것으로 보인다. 즉 상경계 영역에 근접함에 따라 정방정(tetragonal)구조에서는 분극가능한 축방향이 6개이고 삼방정(rhombohedral)구조에서는 분극 가능한 축방향이 8개이므로 두 구조가 공존하는 상경계영역에서는 분극가능한 축 방향이 14개가 되기 때문이다[8,9].

기계적 품질계수( $Q_m$ )는 Zr/(Ti+Zr)가 증가함에 따라 급격히 감소하였고, 0.40조성에서 최소값을 나타내었으나, 그 이상의 조성에서 약간 증가하는 경향을 보이고 있으나, 전반적으로 90이하의 작은 값을 나타내었다.

그림 6은 PNN-PZT조성에서의 Zr/(Ti+Zr)에 따른 압전상수( $d_{33}$ ,  $d_{31}$ )을 나타낸 것이다. Zr/(Ti+Zr)가 증가함에 따라 전반적으로 증가하는 경향을 보이고 있으며 0.405조성에서 최대값을 나타내었다가 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 압전상수는 전기기계결합계수( $k_p$ )와 유전상수에 의해 주로 결정되어지는데, 그림 4에서 나타낸 Zr/(Ti+Zr)에 따른 전기기계결합계수( $k_p$ )의 변화와 유사한 형태를 보여주고 있다[10].

$d_{33}$ 과  $d_{31}$ 은 0.405조성에서 각각 610, -299 ( $10^{-12} \text{ C/N}$ )의 우수한 값을 얻을 수 있었다.

지금까지 PNN-PZT조성에서의 Zr/(Ti+Zr)에 따른 압전특성의 변화를 살펴 보았으며, 가장 우수한 특성을 보인  $0.4\text{Pb}(\text{Ni}_{1/8}\text{Nb}_{7/8})\text{O}_3-0.6\text{Pb}(\text{Zr}_{0.405}\text{Ti}_{0.595})\text{O}_3$  조성을 선택하여 RAINBOW actuator을 제조하였다.

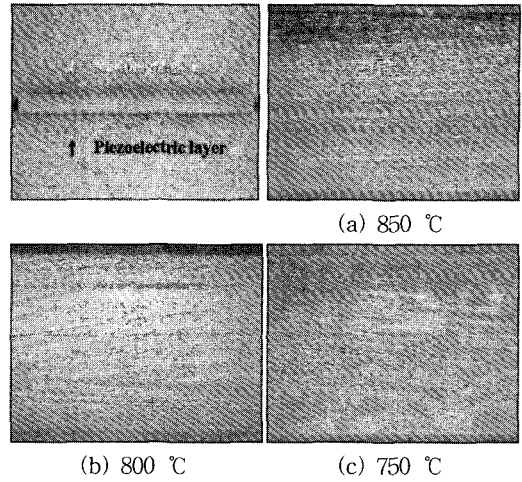


그림 7. 환원온도에 따른 RAINBOW 액츄에이터 광학현미경 사진.  
 Fig. 7. Optical photograph of RAINBOW actuator depending on the reduced temperature.

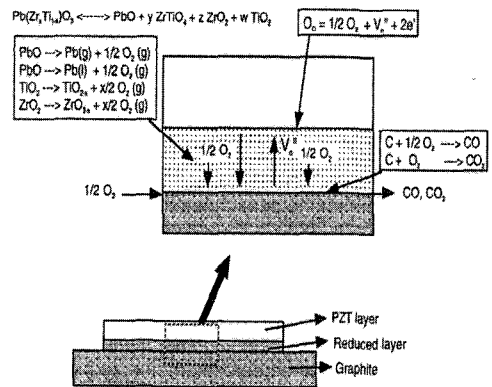


그림 8. Rainbow actuator의 환원과정에서 일어나는 화학반응.  
 Fig. 8. Chemical reactions occurring in the fabrication processing of RAINBOW actuator.

그림 7은 여러 온도에서 4시간동안 환원처리한 시편의 파단면 미세구조를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 환원층의 두께가 증가하는 것을 확인하였다. 환원층의 두께는 발생력과 변위량에 영향을 주는 것으로 알려져 있으며, 환원층의 두께와 미세구조의 적절한 조절이 필요하다고 하겠다[11,12].

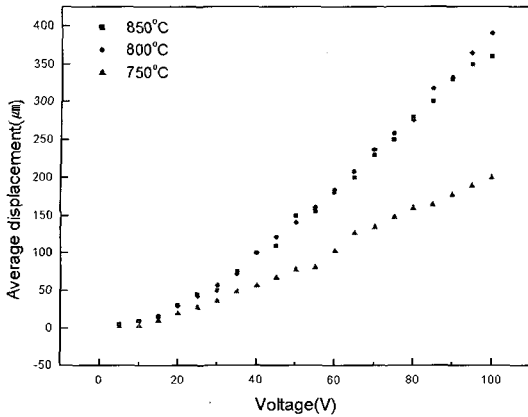


그림 9. 환원온도에 따른 RAINBOW 액츄에이터의 변위특성.

Fig. 9. Average displacement characteristics of RAINBOW actuator at several reduction temperature.

RAINBOW actuator는 시편을 고밀도의 graphite block과 함께 놓고 750 - 850 °C의 온도에서 가열하면 그 경계면에서 산소가 휘발되어 금속성의 비압전 재료층이 생기면서 기존 압전재료층과 일체화된 구조(monolithic structure)를 갖게 된다. 이를 생각시키면 두 층사이의 열팽창계수의 차이와 환원층의 부피 감소에 의해서 곡률을 가지게 된다. 이와 같이 형성된 monolithic actuator는 펌핑 동작(pumping motion)을 통하여 큰 작동변위를 나타내게 된다.

그림 8은 RAINBOW actuator의 환원공정에서 일어날 수 있는 화학반응을 보여주고 있다[13].

환원층과 압전세라믹의 경계면, 그리고 환원층과 graphite block의 경계면에서 일어나는 고온에서의 화학반응을 통해서 환원층은 산소가 부족한 금속의 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다[14].

그림 9는 여러온도에서 2시간 환원처리한 0.4Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.6Pb(Zr<sub>0.405</sub>Ti<sub>0.595</sub>)O<sub>3</sub> 조성의 변위특성을 나타내었다. 미소변위측정을 위해서 길이 36 mm, 폭 2.5 mm, 두께 0.2 mm의 소자를 제작하였으며, 인가전압은 0-100 V DC 까지 변화시켜 측정하였다.

인가전압에 따른 변위량은 전반적으로 일정한 비율로 증가하였으며, 800 °C에서 열처리한 조성에서 390 μm의 대변위(100 V DC 인가)를 확인하였다.

#### 4. 결론

본 연구에서 0.4Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.6Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (PNN-PZT)을 기본 조성으로 하여 Zr/(Zr+Ti) 첨가량에 따른 압전특성의 변화를 조사하였으며, 이때 제조된 조성으로 환원온도를 변화시켜 RAINBOW (Reduced And Internally Biased Oxide Wafers) 액츄에이터를 제작한 후 인가전압에 따른 변위특성에 대하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 0.4Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.6Pb(Zr<sub>0.405</sub>Ti<sub>0.595</sub>)O<sub>3</sub> 조성에서 다음과 같은 우수한 압전특성을 얻었다.

| Properties      | Value                       |
|-----------------|-----------------------------|
| Bulk density    | 7.995(g/cm <sup>3</sup> )   |
| ε <sub>r</sub>  | 4871                        |
| K <sub>p</sub>  | 0.71(%)                     |
| Q <sub>m</sub>  | 70                          |
| d <sub>33</sub> | 610(10 <sup>-12</sup> C/N)  |
| d <sub>31</sub> | -299(10 <sup>-12</sup> C/N) |

2. 본 실험의 조성범위 내에서 상경계 영역은 Zr/(Zr+Ti)이 0.40에서 0.41이었다.

3. Graphite block과의 환원반응을 통해서 나타나는 금속성의 비압전 재료층을 확인하였으며, 환원온도가 증가함에 따라 환원층의 두께가 증가하는 것을 확인하였다.

4. 제작된 RAINBOW 액츄에이터는 인가전압이 100 V DC에서 390 μm의 최대 변위특성을 나타내었으며 다른 형태의 압전 액츄에이터보다 우수한 변위특성을 얻을 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] K. Uchino, "Piezoelectric and electrostrictive actuator", Proc. the 6th IEEE ISAF, p. 610, 1986.
- [2] T. Uchino, "A piezoelectric ceramic material and a bimorph for auto-tracking in VTR", Jpn. J. Appl. Phys., Vol 20, No. Suppl 20-4, p. 97, 1981.
- [3] S. Takahasi, "Longitudinal mode multilayer piezoceramic actuator", Cerm. Bull., Vol. 65, No. 88, p. 1156, 1986.
- [4] Hearling, G. H., "Chemically reduced PLZT ceramic for ultra-high displacement actuators", ferroelectrics, Vol. 154, p. 101, 1994.
- [5] 백종후, 임은경, 이미재, 지미정, 최병현 "Processing and properties of RAINBOW

- piezoelectric actuator”, 한국전기전자재료학회 2004학계학술대회논문집, p. 569, 2004.
- [6] EMAS-6001, 일본전자재료공학회, 1977.
- [7] K. Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki, and K. Takahashi, “Sluggish transition between tetragonal and rhombohedral phases of Pb (Zr,Ti)O<sub>3</sub> prepared by application of electric field”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 65, No. 10, p. 515, 1982.
- [8] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, “Piezo-electric Ceramics”, Academic Press, p. 160, 1971.
- [9] 윤광희, 윤현상, 류주현, 박창엽, “PMW-PNN-PZT계 세라믹스의 유전 및 압전 특성”, 전기전자재료학회논문지, 13권, 3호, p. 214, 2000.
- [10] 윤광희, 민석규, 류주현, 박창엽, 정희승, “PSN 치환이 PNN-PZT 세라믹스의 미세구조 및 압전 특성에 미치는 영향”, 전기전자재료학회 논문지, 14권, 5호, p. 356, 2001.
- [11] Q. M. Wang and L. E. Cross, “Analysis of high-temperature reduction processing of RAINBOW actuator”, Mater. Chem. Phys., Vol. 58, No. 1, p. 434, 1997.
- [12] S. A. Wise, “Displacement properties of RAINBOW and THUNDER piezoelectric actuator”, Sens. Actuators, A, Vol. 69, No. 1. p. 33, 1998.
- [13] L. E. Cross, “Analysis of high temperature reduction processing of Rainbow actuator”, Mater. Chem. Phys., Vol. 58, p. 20, 1999.
- [14] Wei X.-Y., Li G.-R., and Chen D.-R., “Preparation and properties of rainbow actuator”, Journal of Fuct. Mat. and Dev., Vol. 6, No. 2, p. 10, 2000.