

압전 액츄에이터용 PSN-PZT 세라믹스의 압전 특성에 미치는 MnO_2 첨가 효과

최정운 · 송건화 · 김한지 · 윤석진 · 유광수[†]

Effect of MnO_2 on piezoelectric properties of PSN-PZT ceramics for piezoelectric actuator applications

J. W. Choi, K. H. Song, H. J. Kim, S. J. Yoon*, and K. S. Yoo[†]

Abstract

The effect of MnO_2 as a sintering additive on the microstructures and the piezoelectric properties, especially mechanical quality factor, of $0.05 Pb(Sb_{0.5}Nb_{0.5})O_3-0.95 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (PSN-PZT) piezoelectric ceramics was investigated. The samples were sintered at $1250\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h. The crystal structure and surface morphology of the sample were examined using XRD and FE-SEM, respectively. A study on the influence of MnO_2 additives on the dielectric and piezoelectric properties showed that the MnO_2 -added PSN-PZT system exhibited a high mechanical quality factor and well-situated piezoelectric properties. The optimized results of d_{33} (319 pC/N), k_p (55 %), and Q_m (751.24) were obtained at 0.2 wt% MnO_2 added PSN-PZT piezoelectrics.

Key Words : PSN-PZT, piezoelectrics, piezoelectric actuator, wire bonding clamp

1. 서 론

압전 세라믹스는 진동, 변형, 압력 등의 기계적 에너지를 전기적 에너지로 혹은 전기적 에너지를 기계적 에너지로 변환시키는 소자로서의 기능을 가지며 조성의 개선 및 제조 기술의 진보가 계속되어 큰 관심을 받고 있다. 이러한 압전 특성의 개선에 따라 응용분야가 점차 넓어지게 되어 변위소자(actuator), 공진자(resonator), 초음파 진동자, 착화소자, 압전 진동센서, 필터 등 다양한 소자의 핵심소재로써 수요가 계속 증가하고 있다^[1,2]. PZT계 세라믹스는 1950년대 이래 다양한 연구가 이뤄져왔으며 Smolensky 등에 의해 perovskite 기본식인 ABO_3 의 A site와 B site에 여러 가지 원자들을 치환시킨 복합 perovskite 화합물 등에 관한 연구가 많이 수행되어 왔다^[3].

본 연구에서는 우수한 압전 특성을 갖는 $Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O_3-Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PSN-PZT)의 3성분계로 구성하였으며 전기기계결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 향상시키기 위해 첨가물로 MnO_2 를 첨가하였다. Sb_2O_5 와 Nb_2O_5 는 donor형 첨가제로서 Sb_2O_5 는 이온 반경이 큰 원소로써 PbO 이온과 치환하여 perovskite 구조의 A-site를 점유하며, Nb_2O_5 는 이온 반경이 작아 B-site를 점유하게 됨으로써, 전기적 중성을 유지하기 위해 Pb 빈격자(Pb-site vacancy)가 발생된다. 이를 갖는 세라믹은 분역의 이동이 쉬워지므로 내부 응력의 감소가 상대적으로 쉽게 일어나게 되어, 분극 후 짧은 시간 내에 물리적 특성의 안정성이 확보되기 때문에 PSN-PZT 조성을 선택하였다.

MnO_2 는 소결 첨가제로 주로 사용되는데, Ouchi 등^[4]과 Zhong^[5]이 보고한 바에 따르면 Stabilizer로써 작용하여 압전 성질 및 온도 안정성을 향상시켜주는 역할을 한다고 보고되고 있다. Wire bonding clamp는 변위소자이기 때문에 사용하기 적합하려면 높은 기계적 품질계수, 압전상수, 전기기계 결합계수를 가져야 한다^[6].

따라서, PSN-PZT를 기본조성으로 하여 MnO_2 첨가량에 따라 미세구조 및 압전 특성을 알아보고 이를

서울시립대학교 신소재공학과 (Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul)

*한국과학기술연구원 박막재료연구센터 (Korea Institute of Science and Technology)

[†]Corresponding author: ksyoo@uos.ac.kr

(Received : January 19, 2007, Accepted : February 22, 2007)

wire bonding clamp에 적용하여 그 특성을 측정하였다.

2. 실험 방법

고순도의 PbO, ZrO, TiO, Sb₂O₃, Nb₂O₅, MnO₂ 시약을 출발물질로 하였다. 0.05 Pb(Sb_{0.5}Nb_{0.5})O₃-0.95 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃를 기본조성으로 MnO₂를 0 wt%에서 1.0 wt%까지 첨가하였으며 전형적인 세라믹제조 방법으로 시편을 제조하였다. 원료를 조성에 따라 10⁻³ g까지 각각 칭량하여 24시간 동안 습식 혼합·분쇄하였으며 혼합된 원료는 6시간 동안 건조한 다음 알루미늄 도가니를 사용하여 850 °C에서 4시간 동안 하소하여 PSN-PZT를 합성하였다. 하소시킨 분말을 분쇄한 후, 원형금속몰드를 사용하여 일축가압 성형하였다. 소결은 PbO의 휘발을 억제하기 위해 2중 알루미늄 도가니와 분위기 분말을 사용하여 5 °C/min의 승온속도로 1250 °C에서 2시간 동안 수행하였다.

소결체를 균일하게 1 mm 두께로 양면 연마하고 나서, 초음파세척기를 사용하여 표면오염을 제거하였다. 분극용 은 페이스트를 사용하여 스크린 인쇄하고 강제순환식 드라이오븐을 이용하여 170 °C에서 10분간 건조한 다음 680 °C에서 10분간 유지시켜 전극소결을 실시하였다. 분극처리는 140 °C의 silicon oil bath에서 2 kV/mm의 직류전계를 30분 동안 인가하였다. 각 조성의 소결된 시편의 밀도는 Archimedes의 원리를 이용하여 측정하였으며 결정구조를 분석하기 위해 X-ray diffractometer(Rigaku DMAX-III A, Japan)를 사용하였고 미세구조를 관찰하기 위해 FE-SEM(Hitachi 4300, Hitachi)을 사용하였다.

압전특성은 d₃₃ meter를 이용하여 압전상수(d₃₃)를, Network analyzer(HP3577A)와 공진-반공진법에 의하여 LF Impedance analyzer(HP4192A)를 사용하여 전기기계 결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를, Sawyer-Tower 회로를 이용하여 이력곡선(P-E hysteresis loop)을 관찰하였다.

여기서, 전기기계결합계수와 기계적 품질계수는 다음과 같은 식을 이용하여 구하였다.

$$\frac{1}{k_p^2} = 0.395 \frac{f_c}{\Delta f} + 0.574 \quad (1)$$

$$Q_m = \frac{1}{2\pi f_c(1 - f_c^2/f_a^2)RC} \quad (2)$$

이때 R과 C는 각각 1 kHz에서 소자의 공진 시 저항 값과 정전용량이며, f_c과 f_a는 각각 공진주파수(f_c)와 반공진주파수(f_a)이며, Δf는 반공진주파수(f_a)에서 공진주

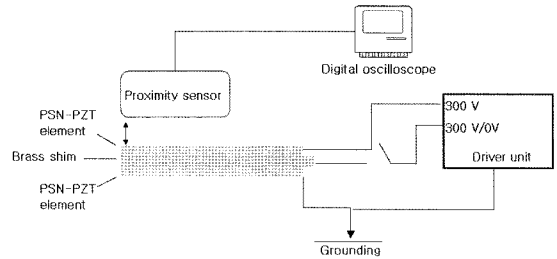


그림 1. 압전 액츄에이터의 단면도
Fig. 1. Cross-section of a piezoelectric actuator.

파수(f_c)를 뺀 값이다.

그림 1에 0.2 wt%의 MnO₂가 첨가된 PSN-PZT 조성으로 제조한 wire bonding clamp의 단면도를 나타내었다. Wire bonding clamp에 구동장치를 이용하여 DC 300 V를 인가하게 되면 근접센서(proximity sensor)에 접근하게 되고 다시 0 V를 인가하면 원위치로 돌아온다. 즉, 이 실험은 그림 1에 보이는 brass shim에 300 V와 0 V를 교대로 인가할 때의 응답특성 및 속도를 Digital oscilloscope(TPS 2014, Tektronix)를 통하여 알 수 있었다.

이격거리 측정을 위해 Digital measuring projector (CPJ-3015Z, Rational Precision Instrument Co. LTD)를 사용하였으며 0.3 mm의 일정한 이격거리를 가지고 작동시켰다.

3. 결과 및 고찰

표 1에 각 조성에서의 소결밀도를 나타내었다. 소결된 시편의 상대밀도는 98.6~96.1%로 전체적으로 높은 값을 나타내어 우수한 소결체를 얻을 수 있었으며, MnO₂를 첨가하지 않았을 때 가장 높은 밀도 값을 나타내었다.

그림 2는 X선회절분석도로서, 전 조성 범위에서 2차상은 존재하지 않았으며, 조성변화에 따라 회절 피크의 이동 없이 perovskite의 PSN-PZT 단일상을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. MnO₂의 첨가량이 증가함에 따라 회절 피크는 다소 감소하는 것을 볼 수 있다.

표 1. 소결된 시편의 상대밀도
Table 1. Relative density of the sintered samples

MnO ₂ amount (wt%)	Relative density (%)	MnO ₂ amount (wt%)	Relative density (%)
0	98.5	0.6	96.7
0.2	98.4	0.8	96.2
0.4	97.6	1.0	96.1

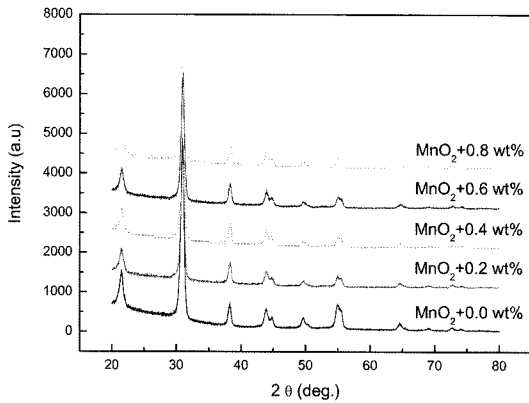


그림 2. PSN-PZT 압전 액츄에이터의 X-선 회절도
Fig. 2. XRD patterns of PSN-PZT piezoelectric actuators.

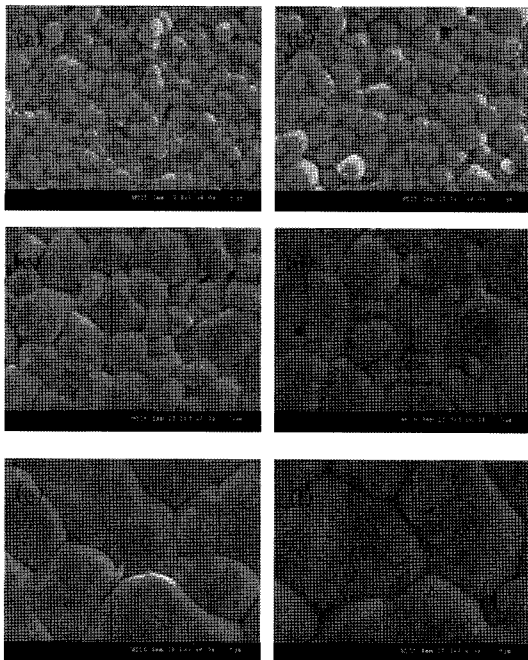


그림 3. MnO₂ 첨가량에 따른 소결된 시편의 SEM사진: (a) 0 wt%, (b) 0.2wt %, (c) 0.4wt %, (d) 0.6wt %, (e) 0.8 wt%, (f) 1 wt%
Fig. 3. SEM images of the sintered samples for various additions of MnO₂.

그림 3은 MnO₂ 첨가량에 따른 미세구조의 변화를 관찰하기 위해 FE-SEM으로 찍은 사진이다. 그림 3의 (a)에서는 fine-grain structure를 나타내었으며 첨가량이 증가함에 따라 결정립자의 크기가 성장함을 볼 수 있는데 이것은 MnO₂가 입자의 성장을 촉진시켰음을 알 수 있다. 이는 Park 등^[7]의 결과와 일치한다. 평균 결정

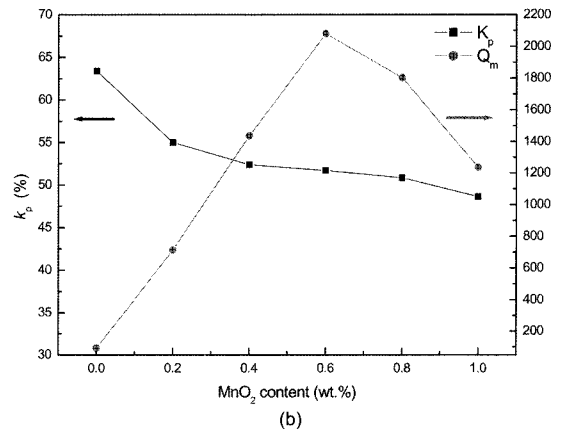
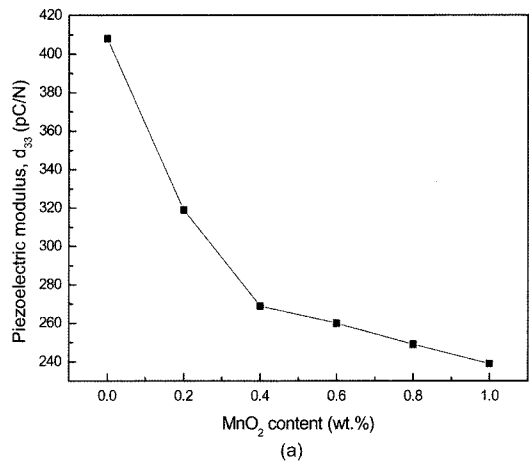


그림 4. MnO₂의 첨가량에 따른 PSN-PZT의 압전특성
Fig. 4. Piezoelectric properties of PSN-PZT as a function of MnO₂ amount.

립 크기는 MnO₂의 첨가량이 0 wt%에서는 약 1.5 μm로 나타났으며 1 wt%의 첨가시 약 7 μm의 크기를 나타내었다. MnO₂의 첨가량이 0.6 wt%부터 입계에 소량의 석출물이 나타나기 시작하였다.

그림 4의 (a)는 MnO₂의 첨가량에 따른 압전상수의 값을 나타낸 것이다. 순수한 PSN-PZT의 값은 408 pC/N으로 가장 우수한 특성을 보였으며 MnO₂가 증가함에 따라 압전상수의 값이 점점 감소하였다. 이것은 Mn 첨가로 인한 pinning effect에 의해 원래의 PSN-PZT보다 압전상수의 값이 낮아지는 것^[7]으로 판단되지만, 반면에 기계적 품질계수가 증가하기 때문에 wire bonding clamp용으로 사용이 가능하다.

전기기계결합계수는 전기에너지를 기계에너지로 변환하는 효율로 이 값이 클수록 소형화가 가능하며, 기계적 품질계수는 진동체의 기계적 진동 흡수(damping) 때문에 나타난 응력에 대한 변위의 집중도를 나타낸다.

Wire bonding clamp로 사용하기 위해서는 50 % 이상의 전기기계결합계수를 필요로 한다.

그림 4의 (b)는 MnO₂의 첨가량에 따른 전기기계결합계수와 기계적 품질계수를 나타내었다. 전기기계결합계수는 MnO₂가 첨가하지 않았을 때 63.3%의 높은 값을 보였으며 첨가량이 증가함에 따라 점점 감소하여 MnO₂의 첨가량이 1 wt%일 때는 49%의 값을 나타내었다. 첨가량이 증가함에 따라 전기기계결합계수가 감소하는 이유는 Mn 이온이 perovskite 구조에서 B-site로 치환해 들어가면서 acceptor 불순물로 작용하여 산소 빈격자(oxygen vacancy)를 발생시켜 압전상수, 전기기계결합계수를 낮추고 기계적 품질계수를 증가시키는 hardner의 역할을 하기 때문이다⁸⁾.

기계적 품질계수는 첨가량이 증가함에 따라 점점 높아지다가 0.6 wt%에서 2081로 가장 높은 값을 나타내었으며 0.8 wt%부터 다시 감소하는 경향을 보였다. MnO₂를 0.6 wt% 첨가할 때까지 결정립이 성장함에 따라 기계적 품질계수가 높아지는 것으로 판단되며 그 후 다시 감소하는 원인은 그림 3의 (d) SEM사진에서 입계 사이의 석출물로 보아 용해도의 한계의 따른 결과로 사료된다. 다시 말하면 MnO₂의 첨가량이 0.6 wt% 이상이면 고용한계를 초과하여 입계에 모이게 되어 저 유전율을 층을 형성하게 되어 압전 특성을 감소시키게 되는 것이다.

그림 5는 MnO₂ 첨가량에 따른 상대유전상수(ϵ_r)와 유전손실($\tan\delta$)을 나타내었다. 유전상수는 PSN-PZT가 1403의 최대값을 나타내었으며 MnO₂를 첨가함에 따라 감소함을 알 수 있었다. 첨가량 0.2 wt%와 0.4 wt%를 비교하면 많이 감소하는데 앞에서 설명한 바와 같이 어

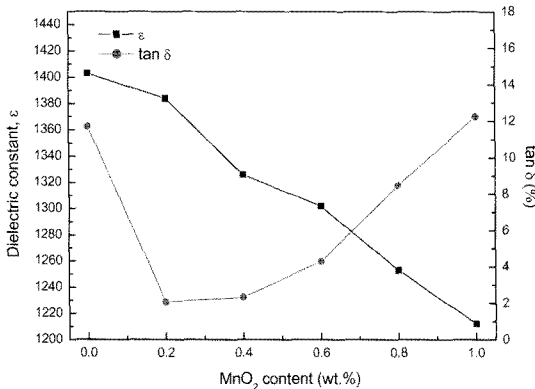


그림 5. MnO₂의 첨가량에 따른 PSN-PZT의 유전상수와 유전손실

Fig. 5. Dielectric constant and dielectric loss of PSN-PZT as a function of MnO₂ amount.

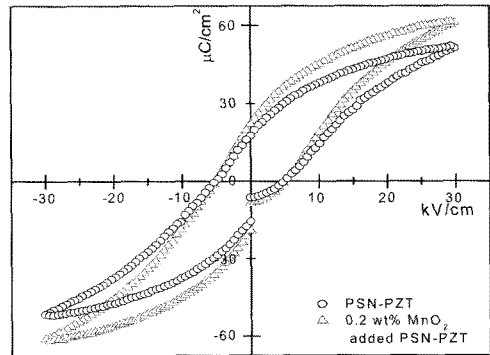


그림 6. MnO₂첨가에 따른 P-E이력곡선의 변화

Fig. 6. Variation of the P-E hysteresis loops of PSN-PZT additions of MnO₂.

느 이상이 되면 결정내부로 고용하는 고용한계와 관련이 있다고 판단할 수 있다. 유전손실의 경우 MnO₂를 0.2 wt% 첨가시 현저하게 감소하였다가 그 이상에서는 점점 증가하는 현상을 보여주었다.

그림 6은 0.2 wt% MnO₂ 첨가시 P-E 이력곡선의 변화를 나타내었다. 잔류분극량(P_r)과 항전계(E_c)의 값은 각각 19 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 5 kV/cm로 측정되었다. P_r 과 P_{sat} 값 모두 MnO₂를 첨가하였을 때 높은 값을 나타내었으며 항전계의 값 역시 약간 증가하였다. 이는 PSN-PZT 조성에 MnO₂ 첨가시 우수한 압전 성질을 얻을 수 있다는 것을 의미한다.

압전 액츄에이터로 쓰이기 위해서는 압전상수도 비교적 높아야 하며 전기기계결합계수와 기계적 품질계수가 커야 되기 때문에 MnO₂ 0.2 wt%를 첨가시 우수한 특성을 보여 압전 액츄에이터 조성으로 사용이 가능하다고 판단된다.

그림 7에 나타난 wire bonding clamp의 응답특성 그

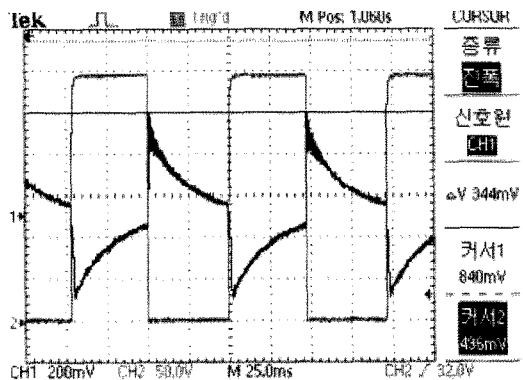


그림 7. 압전 액츄에이터의 응답특성

Fig. 7. Response characteristics of a piezoelectric actuator.

래프에서 x 축은 시간(주기)이고 y 축은 전압이며 사각형의 트리거(trigger) 신호는 압전 액츄에이터에 가해지는 신호이다. 곡선의 상승 및 하강하는 신호는 근접센서에 접근할 때와 원위치로 돌아갈 때의 응답특성을 나타내는 신호이며, 측정결과 일정한 주기로 균일하고 규칙적인 특성을 보였으며 50 msec의 빠른 응답특성에 동작됨을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 PSN-PZT 압전 세라믹스에 MnO_2 (0~1 wt%)를 첨가하여 1250 °C에서 소결하여 특성을 알아 보았다.

PSN-PZT는 408 pC/N의 높은 압전상수를 나타내었으며 전기기계결합계수 역시 63.3%의 높은 값을 나타내었다. MnO_2 를 다양하게 첨가한 실험에서는 전기기계결합계수는 첨가량이 증가함에 따라 감소하였으며 기계적 품질계수는 MnO_2 의 첨가량이 0.6 wt%일 때 2081의 가장 높은 값을 나타내었으며 그 이상에서는 다시 감소하는 현상을 보였다. 압전 액츄에이터인 wire bonding clamp에 사용하기 적합하려면 높은 기계적 품질계수, 압전상수, 전기기계 결합계수를 가져야 하는데 본 실험결과, MnO_2 를 0.2 wt% 첨가하였을 때 압전상수는 319 pC/N, 전기기계결합계수는 55%, 기계적 품질계수는 751.24으로 우수한 특성을 얻었다.

위 조성으로 wire bonding clamp를 제조하여 특성을 측정하고 결과 규칙적인 응답특성과 빠른 응답속도를 나타내었다.

이와 같은 특성을 이용한 압전 bi-morph 액츄에이터는 반도체 제조공정 중 gold wire bonding clamp 이외에, 압전 초음파 스피커, 곡식 및 부품선별기, 입체디스플레이용 소자, 광선 집약기 등의 부품소자로서 응용이 가능할 것으로 예상된다^[9].

감사의 글

이 논문은 서울시립대학교 학술연구비 지원에 의하

여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] 홍종국, 이종섭, 채홍인, 윤만순, 정수현, 임기조, "PMWN-PZT계 압전세라믹의 압전 및 유전 특성", 전기전자재료학회지, 제14권, 제6호, pp. 455-459, 2001.
- [2] 김종선, 윤기현, 최병현, 박종욱, 이종민, "Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 세라믹스의 유전 및 압전성에 미치는 MnO₂의 영향", 한국세라믹학회지, 제27권, 제2호, pp. 187-194, 1990.
- [3] G. A. Smolenskii and A. T. Agranovskaya, "Dielectric polarization of a number of complex compounds", *Soviet Phys. Solid State*, vol. 1, no. 10, pp. 1429-1437, 1960.
- [4] H. Ouchi, M. Brishida, and S. Hayakawa, "Piezoelectric of PMN-PZT ceramics modified with certain additives", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 49, pp. 166, 1966.
- [5] W. L. Zhong, "Stabilization Effects of manganese and cerium on the properties of PZT ceramics", *Ferroelectrics Letters*, vol. 2, pp. 577-582, 1984.
- [6] C. Galassi, E. Roncari, C. Capiani, and F. Craciun, "Processing and characterization of high Q_m ferroelectric ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, pp. 1237-1241, 1999.
- [7] J. H. Park, J. Y. Park, J. G. Park, B. K. Kim, and Y. H. Kim, "Piezoelectric properties in PMN-PT relaxor ferroelectrics with MnO₂ addition", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, pp. 1383-1386, 2001.
- [8] 이용우, 류주현, 윤광희, 정희승, 김종선, "PSN-PZT계 세라믹의 유전적, 압전적 특성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회 추계학술대회 논문집, pp. 260-264, 1999.
- [9] 이종덕, "MnO₂가 첨가된 PSN-PNN-PT 세라믹스의 유전 및 압전특성", *센서학회지*, 제13권, 제2호, pp. 152-156, 2005.



최 정 운 (崔正雲)

- 1979년 11월 23일생
- 2005년 2월 위덕대학교 반도체공학과 (공학사)
- 2007년 2월 서울시립대학교 신소재공학과 (공학석사)
- 2007년 2월~현재: 서울시립대학교 부설 산업기술연구소 위촉연구원
- e-mail: aimike61@lycos.co.kr



송 건 화 (宋建和)

- 1957년 1월 15일생
- 1984년 2월 청주대학교 전자공학과 졸업 (공학사)
- 1991년 2월 연세대학교 대학원 졸업 (공학석사)
- 1984년~2000년 대우전자(주) VCR 연구소 선임연구원
- 2000년~2002년 우성기업(주) 연구소장
- 2005년~현재 서울시립대학교 대학원 박사과정
- 2002년 4월~현재 티네스트 대표
- e-mail: khsong@tnest.co.kr



김 한 지 (金漢志)

- 1983년 7월 28일생
- 2006년 2월 서울시립대학교 신소재공학과 (공학사)
- 2006년 3월~현재 서울시립대학교 신소재공학과 석사과정
- e-mail : hanjikim@hotmail.com



윤 석 진

- 1983년 연세대학교 전기공학과(공학사)
- 1985년 연세대학교 전기공학과(공학석사)
- 1992년 연세대학교 전기공학과(공학박사)
- 1992년~현재 한국과학기술연구원 박막재료연구센터 책임연구원
- 2001년~현재 한국과학기술연구원 박막재료연구센터 센터장
- e-mail: sjyoon@kist.re.kr



유 광 수 (劉光洙)

- 1957년 1월 15일생
- 1981년 2월 한양대학교 무기재료공학과 (공학사)
- 1983년 2월 서울대학교 무기재료공학과 (공학석사)
- 1992년 2월 에리조나주립대학교 재료공학과(공학박사)
- 1995년 3월~현재 서울시립대학교 신소재공학과 교수
- 2004년 1월~현재 한국센서학회 편집위원장
- 2005년 3월~현재 서울시립대학교 부설 산업기술연구소 소장
- 2006년 한국세라믹학회 감사
- 2007년 1월~현재 한국세라믹학회 이사
- 2007년 3월~현재 서울시립대학교 공과대학장 겸 산업대학원장
- e-mail: ksyoo@uos.ac.kr