

무연 압전 세라믹스를 이용한 적층형 액추에이터 공정 기술

글 _ 정순중, 김민수
한국전기연구원 에너지변환소자연구센터

1 서론

최근 전자 산업이 기계산업과 불가분의 관계를 가지면서 컴퓨터를 이용한 고속 생산성, 고속도가 요구되는 정밀성 기계-전자부품을 생산하기 위해 기계설계, 산업장비의 자동제어가 이루어지고 있다. 특히 정밀 가공, 정밀 제어, 정밀 계측이 요구되는 분야에서는 고정도, 고발생력, 고변위의 적절한 조합의 기능을 갖는 액추에이터가 필수적으로 요구되며 그 수요가 급증하고 있는 추세이다. 위 분야에 필요한 대하중용 매크로 적층 형상 압전 액추에이터는 세라믹-전극 막이 연속적으로 연결되어 있는 구조이며 작동 성능이 이들의 특성에 의해 결정되므로 이종막들의 성형 및 접착공정이 액추에이터 소자 제작에 핵심적인 기술이라고 할 수 있다. 현재 사용되는 매크로 액추에이터는 친환경화, 고변위화, 저가격화의 요구에 대응하여 새로운 무연 압전 소재와 이에 매칭되는 전극 물질과의 결합, 새로운 적층 소성 공정 기술의 확립이 필요하다. 특히, 압전 액추에이터가 다른 형태의 액추에이터(모터, 솔레노이드 등)에 비하여 취약한 성능은 작은 변위 특성이다. 그러므로 적층 형상 압전 액추에이터의 변위 성능향상을 위하여 공정기술 측면에서 결정 배향성 압전 소재 후막 성형기술, 적층수를 높이기 위한 액추에이터 설계기술, 세라믹과 전극소재의 열 수축 정합성 제어기술, 무연소재-전극소재 무결합 성형 및 동시 소성기술 개발이 필요하다. 또한, 현재 상당히 고가인 적층형 상 액추에이터의 가격을 낮추기 위해서는 고가인 Ag-Pd

내부전극 소재를 비귀금속 소재로 대체하기 위한 전극소재기술, 고온 소성 공정 중 세라믹-전극 계면에서의 상호반응 억제기술 개발이 필요하다. 본 기고문에서는 이와 관련되어 소재원천 과제에서 개발하고 있는 내용을 소개한다.

2 연구 기술

압전 액추에이터의 세계적 기술개발 동향을 살펴보면 두 가지 방향의 목표로 연구 개발이 이루어지고 있다. 현재 추가적인 외부 구동 전원이 필요 없이 배터리 전원(5V, 3.3V) 만으로도 구동되어 디지털 카메라, 휴대폰 등의 소형 가전기기에 사용가능한 압전 적층 액추에이터 및 이를 이용한 초소형 시스템과 최근의 인젝터 밸브 등 고압 고정밀 밸브에 사용될 수 있는 압전 적층 액추에이터

	동향	장점
재료	- 전극에서Pd량 낮춤/Cu 사용 - 압전 성능 향상 - 무연 소재 사용	- 소재 가격 절감 - 시스템 성능 향상 - 친환경
공정	- 기존 2차원 테이프 캐스팅 방식에서 3차원 형상 방식 - 결정 배향 기술 방식 - 기존 양산 기술 혼합	- 복잡한 구조 제작 가능 - 양산 기술 가능
설계	- 적층 크기 100 mm 이상 설계	- 스트로크 향상
신뢰성	- 10 ¹⁰ 사이클 이상 수명	- 운송 기계 적용 - 시스템 안정화

Fig. 1. 적층형 압전 액추에이터 개발 동향 및 장점.

가 가장 큰 시장을 형성할 것으로 예상된다.

이러한 두 가지 형태의 액추에이터를 제작하기 위하여 확보하고자 하는 기술은 저전압형 후막 적층 기술, 환원 분위기 동시 소성 공정을 위한 저가격 전극 산화 저항성 향상기술, 압전특성의 고성능화를 위한 결정 배향 적층 공정 기술 이다

2.1. 후막 제작 공정 기술

액추에이터의 구동 전압을 낮추기 위한 방안으로 후막 테이프의 경우에는 저전압화를 위하여 20~50 μm까지 연구 개발되고 있으며 900~1100°C 온도에서 직접 소성이 가능한 조성이 개발되었다. 압전소재를 액추에이터로 사용하기 위해서는 필연적으로 전기적 기계적 안정성을 유지하면서 높은 압전 특성이 요구된다. 그럼에도 불구하고 저전압화를 위해 NEC-Tokin사는 5 V에서 구현되는 0.3 x 0.3 x 1.2 mm 크기의 압전 적층 액추에이터를 개발하였으며 향후 초소형 가전제품에서 종래의 DC-DC 컨버터 없이 외부 2차 전지 전원 (3.3V, 5 V)으로 직접 구동이 가능하리라고 예상된다. 적층 구조의 소자는 저전압화를 위하여 후막의 두께가 점차로 얇아지고 있으며 이러한 경우 출력압이 감소한다. 그러므로 후막을 얇게 제조하면서 동시에 밀도가 감소되지 않게 하는 기술개발이 필요하다. 기존의 테이프 캐스팅 방법으로는 후막을 10 μm 이하 제조하는 것이 어렵다. 그러므로 치밀한 후막 제작 공정을 위하여 기존의 테이프 캐스팅 법 개량과 더불어 새로운 극막형 치밀 미세 구조를 가지는 후막 제조

신 공정이 요구되고 있다. 여러 가지의 새로운 방식이 제안되고 있으며, 이중 전기영동 증착법 (Electrophoretic Deposition, EPD)이 가장 쉽고 여러 두께 (1 nm~100 μm)의 형상 제작이 가능한 방법이다. EPD는 서스펜션의 하전 입자가 전기장의 작용에서 대형 충전의 형태 전극위에 증착되는 방법이다. 이 방법은 빠르고 대량 생산에 적합하며, 여러 복잡한 형상의 전극에서도 사용가능하다. 실제로 적층형 압전 액추에이터를 제작할 때 본 소재 원천사업에서 EPD를 응용하고자 한다.

적층형 전자 부품 제조를 위한 현재 표준 기술로는 연속적 유전 입자 테이프 캐스팅 기술, 층 사이의 연결하기 위한 테이프의 천공과 충전 기술, 제작된 테이프 표면에 전도체, 저항, 인덕터의 스크린 프린팅 패턴 기술이 있다. 제작된 여러 성분의 테이프를 적층화하고 동시 소성하는 기술을 사용한다. EPD 기술은 보다 얇은 복합 성분의 테이프를 제작하고 후공정을 할 수 있는 기술이다. 이 기술은 현재 사용되고 있는 기술의 마이크로 미터 정밀도까지 구현할 수 있다. EPD 기술을 사용하면 현재 닥터 블레이드 테이프 캐스팅에 의해 생산된 것과 같이, 균일한 두께의 테이프 생성이 가능하다. 먼저 전체 캐리어 필름 위에 도전층으로 코팅하고 이러한 캐리어 필름이 증착조 안을 통과할 때 도전층에 전압을 인가하면 압전 소재의 균일층이 형성될 수 있다.종래 테이프 캐스팅에 의해 이루어질 수 있는 것보다 더 얇은 균일 밀도의 테이프 제작이 가능하다.

한편, 적층형 압전 액추에이터의 성능 발현시 가장 큰

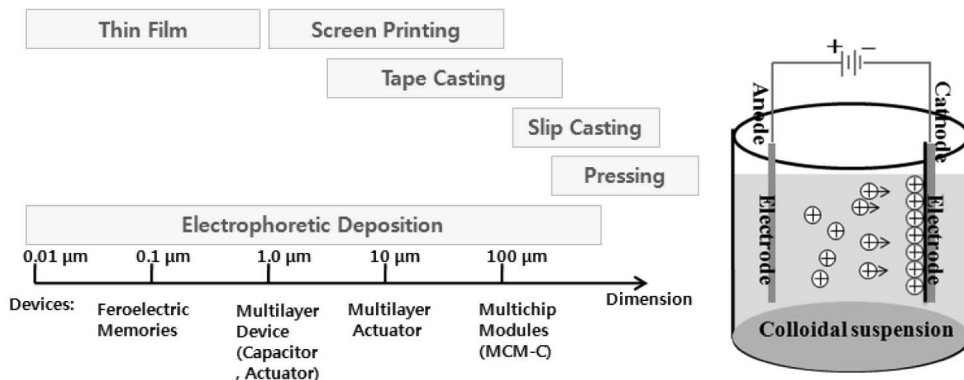


Fig. 3. 막의 두께별 제작가능한 공정 기술 및 전기영동 증착 개념도.

문제점은 압전 후막과 그위에 도포되는 전극 사이의 두께 편차에 의한 기공 결함과 관련 된다. 기공 결함은 응력 집중의 원인과 절연 불량을 일으키는 원인이 되므로, 액추에이터 운전 중에 내구성 및 신뢰성에 상당한 문제점을 나타낼 수 있다.

이러한 문제점은 종래의 테이프 캐스팅법과 EPD 방법을 혼합하여 해결될 수 있다. 균일한 두께의 다성분 입자로 충전된 테이프를 제작하기 위해 일반적인 닥터 블레이드 테이프 법과 EPD에 의한 전극 제작 방법을 결합하여 연속적인 제조 공정을 만들 수 있다 (Fig. 3). 먼저, 전압을 캐리어 필름 위에 도전 패턴을 만들고 이 패턴에 전압을 인가함으로써, 압전 분말을 패턴에 증착할 수 있다. 복잡한 패턴 형상 및 여러 종류 소재의 패턴을 제작할 수 있다. 그후, 최종적으로 압전 소재의 테이프 캐스팅 공정을 수행한다. 이 방법으로 도전막, 저항, 커패시터, 압전막 등 이종 소재를 통합시킨 균일한 테이프를 제작할 수 있다. 종래의 테이프 캐스팅 및 스크린 프린팅 공정에서는 먼저 균일한 두께 압전 테이프를 제작하고 이종 성분(전극 등)을 제작된 압전 테이프 위에 스크린 프린팅 하게 되어 전체 테이프의 두께가 평탄하지 않게 된다. 적층 압전 소자의 경우 많은 테이프들이 적층될 때, 저밀도 영역이 남아있을 수 있다. 이것들은 소결의 실패 원인 또는 압전 적층 액추에이터 사용시 신뢰도에 크게 영향을 미치는 응력 집중과 절연 불량의 원인이 된다. 해결 방법으로 제안된 EPD 방법으로 단순한 스크린 프린팅 방법보다 얇고 균일한 이종 적층 형상을 제작할 수 있다.

2.2. 비귀금속 내부 전극 산화 저항성 향상 기술

적층 소자 제작시 귀금속인 Pd 대신에 Ni와 Cu를 사용하고 있으며 보다 적절한 공정을 개발하려는 시도를 하고 있다. 특히 최근에 압전 세라믹에 저온 소결조제를 첨가하여 1000°C에서 저온 소성이 가능하게 됨으로써, 본 과제에서는 Cu를 내부 전극으로 이용하고자 한다. 이러한 비귀금속 Ni와 Cu는 가격도 낮고 전기저항도 낮다는 장점이 있다. 그러나 Ni 혹은 Cu를 사용할 경우 소결시 세라믹과 전극층 사이의 수축률 차이와 쉽게 산화가 된다는 단점이 있다. 특히, 동시 소성시 Ni와 Cu는 산화성 분위기에서 쉽게 산화된다는 단점을 해결하기 위하여 비귀금속인 Ni 혹은 Cu 표면에 보호성 코팅막을 형성하는 기술이 연구되었다. 즉, Ni 및 Cu 분말 표면에 나노크기의 BaTiO₃ 혹은 SiO₂ 층을 코팅하고, 동시 소성함으로써 산화에 대한 문제점을 해결하고자 하는 연구가 진행

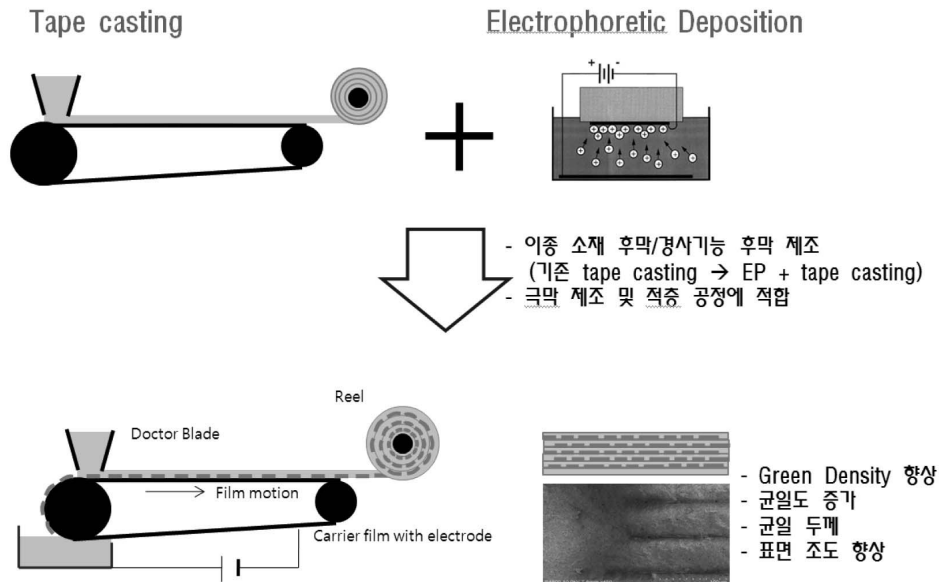


Fig. 3. 테이프 캐스팅 및 전기영동 증착법 (EPD)을 결합한 후막 제조 모식도.

중 이다. 이러한 코팅은 주로 졸겔법 및 수열 합성법이 이용되었다. 이렇게 코팅된 Ni 및 Cu 분말을 내부 전극 소재로 사용하려는 시도가 있어왔다.

그러나 MLCC의 경우와는 달리 압전 적층 소자를 제작하는 경우에는 기존의 모상과 BaTiO₃ 혹은 SiO₂ 물질 사이의 반응성이 확인되지 않아 실제 제작시 전극으로 사용하기에 아직 적합한지 결정할 수 없다는 문제점이 있다. 특히, 전극의 절연 물질의 소성온도와 압전 세라믹 모조성의 소성온도가 서로 달라지는 문제점과 실제로 바인더 탈지 공정 중 산소 결핍 분위기에서는 잔류 탄소를 완전히 제거할 수 있는냐는 문제도 고려되어야 한다. 잔류 탄소는 산소와 결합하여 CO나 CO₂를 형성하며, 이 과정 중에 유효 산소 분압은 더 낮아지게 되므로 열처리로의 분위기 제어는 훨씬 더 복잡해진다. 잔류 탄소를 낮추는 접근 방법으로는 새로운 바인더 시스템을 사용하여 바인더 탈지공정을 변경하고 산소 분압과 습도를 제어하는 방법과 비귀금속 분말의 산화 저항성을 증가시키는 방법이 있다. 전극 입자들이 산화되지 않는 낮은 온도의 산화분위기에서 바인더를 제거하는 방법도 효과적이다. 전극 입자의 산화저항성을 향상시키는 방법은 귀금속 금속이나 무기물 층을 전극 입자 표면에 코팅하는 것이다. 실제로 Shoei Chemical에서는 무기물로 코팅된 Cu를 개발하여 산화저항성을 향상시켜 passivation이 가능하도록 하였다 (Fig. 4). 그러나 아직까지 AgPd 전극을 사용하

고 산화분위기에서 제작한 압전 액추에이터의 성능에 비하여 Cu 내부 전극을 사용한 액추에이터는 80% 정도 성능만 발현되고 있다.

소재 원천 개발 사업에서는 비귀금속인 Cu의 산화저항성을 향상시키고, 압전 세라믹의 내환경성을 향상하기 위한 방법을 개발하고자 한다(Fig. 5). 특히, Cu 표면에 여러 물질을 코팅함으로써 산화 저항성을 향상시키려는 시도를 진행하고 있다.

Cu 전극의 산화 저항성을 향상시키는 방법으로 두 가지 방법을 개발하고자 한다 (Fig. 6). 첫 번째 방법은 Cu 분말 표면에 유리 물질을 코팅하는 것으로, 액추에이터 제조공정 중 탈지 공정을 산화 분위기에서 하더라도 Cu 분말이 유리코팅 층으로 보호되어 있어 Cu가 산화되지 않는다. 그 후, 소결 공정에서 불활성 분위기나 환원 분위기에서 소결하면 전도도가 우수한 전극을 얻을 수 있다. 이 방법을 사용하면 전극 페이스트 제작시 따로 유리를 첨가할 필요가 없으며, 바인더 탈지 공정 이후 소결 공정으로 온도 상승시 Cu 분말 표면에 도포하고 있는 유리가 녹게 되어 Cu 입자 표면이 노출되고 1000도에서 Cu 입자끼리 자연스럽게 소결될 수 있다.

두 번째 방법은 Cu 분말 위에 귀금속 물질인 Ag 혹은 Pd 나노 분말을 코팅 하고 열처리 하는 것이다. 상온이나 저온에서 서로 분리된 Ag과 Cu가 500도 이상의 고온이 되면 Ag-Cu 화합물이 되어 Cu 분말과 외부 산소와의

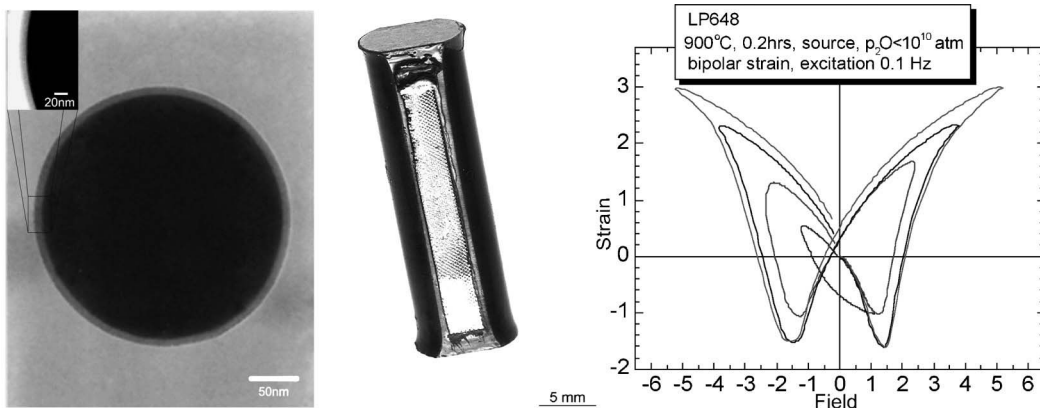


Fig. 4. SiO₂로 코팅된 Cu 분말, Cu 내부 전극을 사용한 적층형 액추에이터 및 성능.

반응이 억제 되도록 하는 방법이다. 이중 코팅 된 분말은 산화 분위기에서 900도 이상의 온도에서 소결하더라도 Cu 분말이 산화되지 않고 높은 전도도의 전극으로 사용할 수 있다.

Fig. 7는 Cu 위에 글라스 코팅을 하고 페이스트를 제작한 결과를 나타낸 사진이다. 유리코팅된 분말을 사용하여 페이스트를 제작한 후, 알루미늄 기판 위에 프린팅

을 하고 공기 분위기 550도에서 30분간 탈지 후 질소 분위기 1000도에서 소결을 한, 각 공정 후에 얻어진 시료의 상태를 나타내었으며, 소결 공정 후에 순수한 Cu 전극이 형성되었음을 관찰할 수 있다. 제작된 전극의 전기 전도도를 측정한 $10^4 \sim 10^5$ (1/ohm cm) 사이의 전기 전도도를 얻었으며, 이러한 결과는 적층 소자에서 요구되는 전기전도도 이상으로 적층형 액추에이터의 전극으로 사

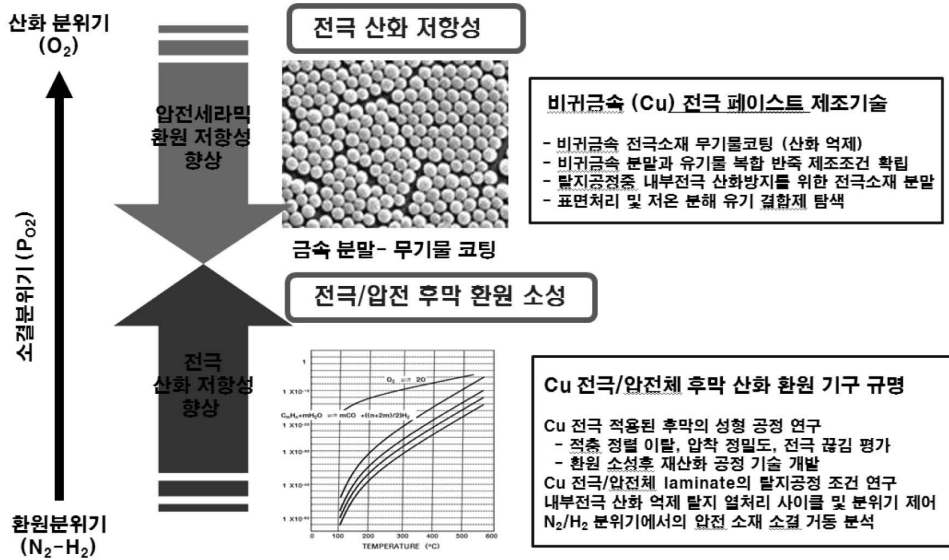


Fig. 5. 전극 산화 저항 향상 및 전극/압전 후막 동시 소성 기술 개념도

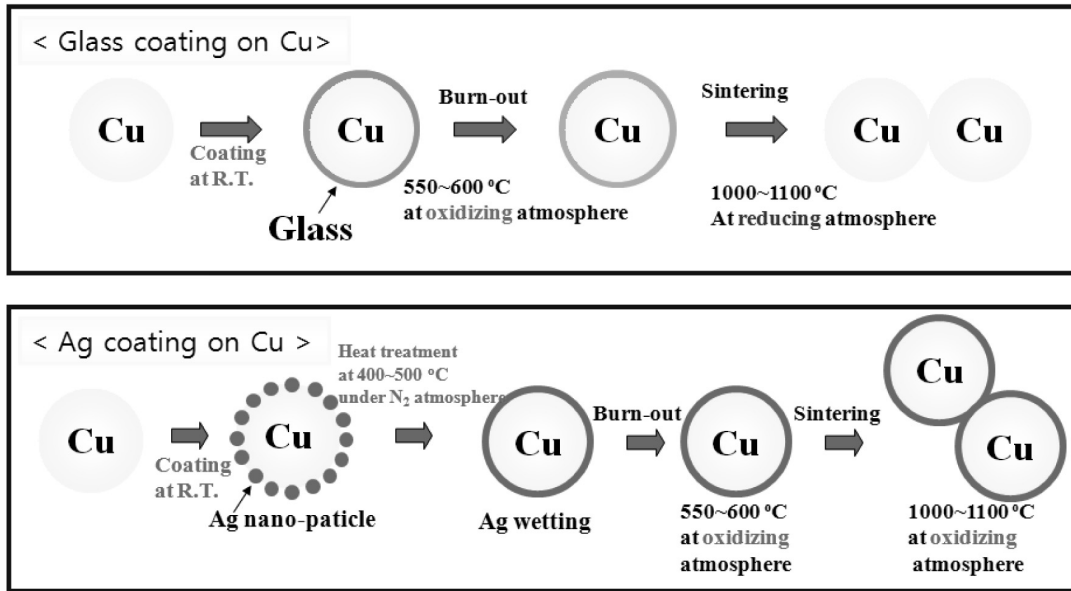


Fig. 6. 유리로 코팅된 Cu 분말 및 Cu-Ag 분말. 탈지 및 소결 공정에서의 산화 저항성 개념도

용 가능할 것으로 예상된다.

Fig. 8에 Ag를 코팅한 Cu 분말을 글라스로 다시 코팅하고 불활성 분위기에서 450, 550도 열처리한 분말의 사진을 나타내었다. 450도와 550도에 열처리한 결과 Cu 입자위에 귀금속인 Ag가 완벽하게 코팅된 것을 확인할 수 있었다. 이 분말을 950도에서 소결하고 X선 회절 분석으로 결정 구조를 분석하였다. 주로 Cu 상과 약한 Ag 상을 나타내는 피크를 얻을 수 있었고, 높은 전도도를 가지는 것을 확인할 수 있었다. CuAg 전극은 산화분위기 열처리 중에도 산화되지 않고, 소결되어 전기전도도가 우수하였다. 이 결과는 CuAg 전극이 무연 압전 적층 소재의 전극으로도 활용이 가능하다는 것을 의미하며 전극 페이스트를 제조하고, 이를 이용한 적층 소재를 제작 및 성능을 평가할 예정이다.

2.3. 결정 배향형 적층 공정 기술

무연 압전 세라믹의 경우 압전 성능이 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 계 세라믹보다 낮은 문제점이 있다. 이를 해결하기 위한 여러 가지의 방법들 중 결정 배향 기술은 무연 압전 세라믹의 성능을 향상시킬 수 있는 가장 가능성이 큰 기술이다.

다결정체의 결정 배향 기술은 세 가지 종류로 Hot forging, TGG, RTGG 방법이며 Fig. 9에 개념도를 나타내었다. 층상 구조의 세라믹(초전도, Bi계 층상 구조, 강자성 이방 재료)들은 고온에서 hot forging 공정을 통하여 결정 배향을 형성할 수 있다. Hot pressing과 hot extrusion 방법 역시 세라믹 소재의 성능을 향상시키기 위하여 결정배향 공정 기술에 적용되었다. 그러나 이러한 고온 가공 기술은 균일한 밀도와 결정 배향 구조를 가지는 압전 다결정 재료의 양산에 대해서는 상당한 문제점을 내포하고 있다. 결정 배향 구조를 제작하는 다른 방법으로는 형상 이방성을 가지는 입자가 배열된 그린 compact

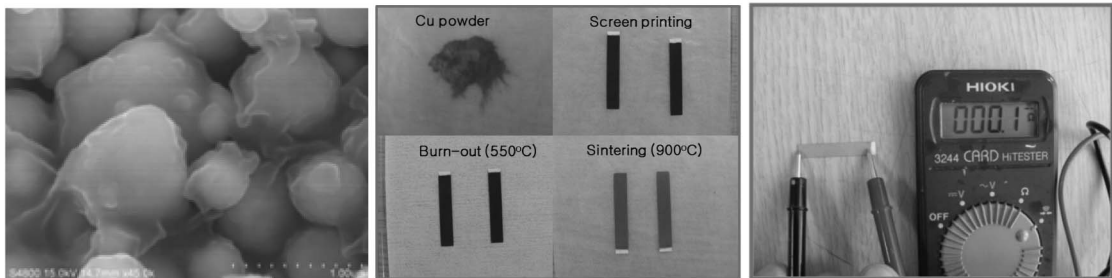


Fig. 7. 유리가 코팅된 분말, 페이스트 및 전극 제작 (알루미나 기판위에 코팅, 산화 분위기 550도에서 탈지, 1000도에서 질소 분위기에서 소결 열처리), 전극의 전기전도도 측정.

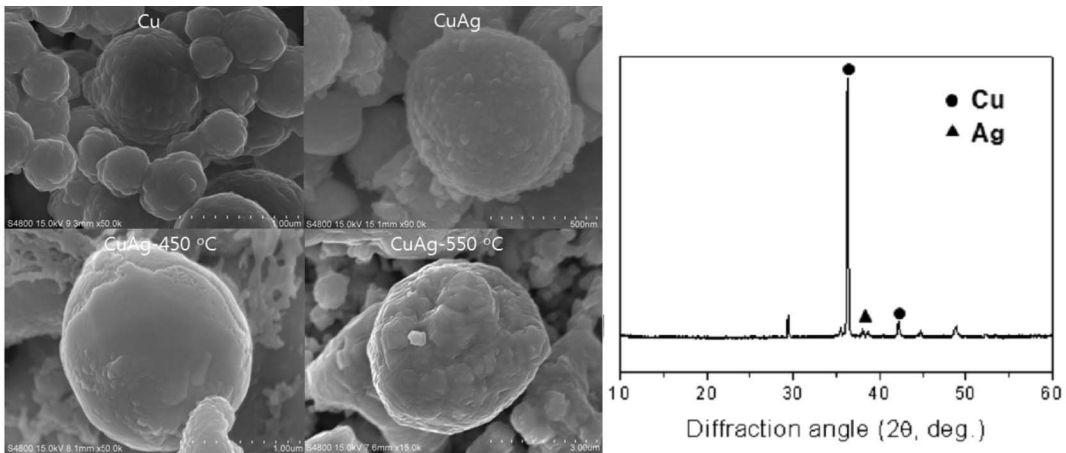


Fig. 8. Cu, Ag 코팅된 Cu, 450도 및 550도 열처리된 Ag 코팅된 Cu 입자 사진. 분위기에서 950도 열처리한 시료의 X선 회절 패턴.

을 소결하는 방법이다. 층상 구조 물질에서는, 판상 입자를 용융염 분해방식으로 판상입자를 제작하고, 그 입자들을 씨앗으로 결정 성장시키는 templated grain growth (TGG)으로 결정배향을 시킬 수 있다. 그러나 가끔은 단결정 입자들이 복잡한 성분으로, emplate 제작이 어려운 문제점이 발생하기도 한다. 또한 입자 물질과 모상의 물질이 상이한 경우 조성의 변질 및 비균질성 등이 발생되어서 소재의 성능을 낮추는 경우도 있다. 이를 극복하기 위하여 모상 세라믹 입자 내부에 반응성 판상 입자와 보상 반응 물질을 혼합하고 열처리 동안에 반응되어 모상과 유사한 성분을 지니는 판상 입자로 결정배향 되는 Reactive templated grain growth (RTGG) 도 제안되었다.

압전 세라믹에서는 납계 ($Pb(ZrTi)O_3$ 계), 비납계 (Bi 계, KNN, $BaTiO_3$) 세라믹에 광범위하게 TGG 및 RTGG 방법을 이용하여 연구 개발되어 왔다. Table 1에 개발된

주요 압전 성분 및 템플릿을 나타내었다. 이렇게 제작된 결정 배향 구조는 월등한 성능을 나타낸다. 전기기계결합 계수 (K_p)는 30-40%까지 향상될 수 있으며, 압전 상수 d_{31} 과 g_{31} 은 40-60%까지 증가되는 것으로 보고되고 있다.

결정배향 기술을 이용하여 적층형 압전 액추에이터를 제작하기 위해서는 추가적인 공정 기술이 필요하다. TGG와 RTGG 방법을 사용할 수 있는데, 적층 구조는 금속전극과 세라믹 모상이 동시 소성하는 방식으로 제작되므로, 이종 소재간의 반응, 수축률 등이 해결해야 할 과제이다. 특히, RTGG 방식을 적용할 경우 반응 중에 CO 등의 가스가 발생할 수 있다. 이러한 경우 상당한 크기의 대하중 압전 액추에이터 제작시에 발생 가스가 소체 내부에서 완전히 빠져나가도록 동시소성 공정 스케줄을 확보하고, 가스가 배출될 수 있는 경로를 소자 제작시 고려해야 한다. 또한 금속 전극과 세라믹 모상의 상이성에 의한 계면

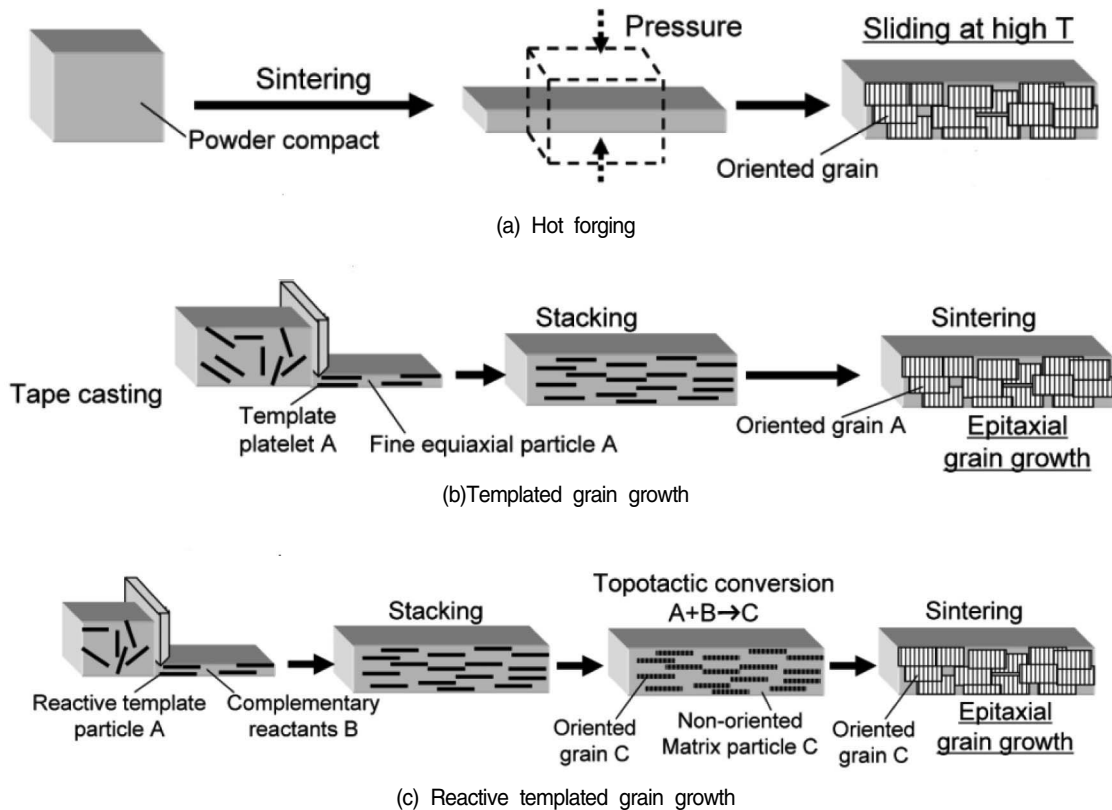


Fig. 9. 세 가지 주요한 세라믹 결정 배향 기술 (a) Hot forging (b)Templated grain growth (c) Reactive templated grain growth.

에서의 반응 등이 문제시될 수 있으므로 전극 물질을 복합재료화하는 등의 접근 방법이 필요하다.

3. 종합

압전 액추에이터 기술은 여러 산업의 근간이 되는 기술로서 그 활용범위가 대단히 넓다. 특히, 자동차 및 로봇 산업 관련 시장이 크게 발전하고 있어 압전 액추에이터 시장 또한 상당한 규모로 확대되고 있다. 최근, 환경 문제가 부각되면서, 압전 액추에이터 기술 개발 뿐만 아

니라 친환경 소재를 이용한 적층형 압전 액추에이터 기술 개발의 필요성이 대두 되고 있다. 압전 성능 및 전기적 성능이 우수하고 오랜 시간 동안 사용하셔도 안정적인, 무연 압전 세라믹스를 이용한 적층형 액추에이터 기술개발이 시급하다. 중점적인 지원 및 기술 개발 환경 개선, 투자확대 등이 이루어진다면, 세계적으로도 연구개발 단계인 이 분야에서 우리나라가 기술과 시장을 선점할 수 있을 것이다. 소재원천기술개발사업을 통하여 앞에서 언급된 액추에이터 공정 기술을 확보하고, 그 결과들을 적용하여 향후 미래형 운송 기계, 정밀 이송 장치 등의 자동차 및 로봇 산업에 사용할 수 있는 액추에이터 개발에 도움이 되고자 한다.

Table 1. 대표적인 단순/반응성 템플릿과 결정 배향된 압전 재료

template	Target perovskite composition
{001}Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	{100} Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃
	{100} Bi _{0.5} (Na,K) _{0.5} TiO ₃
	{100} Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ -BaTiO ₃
	{100} Bi _{0.5} (Na,K) _{0.5} TiO ₃ -Pb(Zr,Ti)O ₃
	{100} (Pb _{1/2} Bi _{1/2})(Ni _{1/4} Ti _{3/4})O ₃
{001} Sr ₃ Ti ₂ O ₇ , SrTiO ₃	{100} SrTiO ₃
	{100} (Pb,Sr)(Zr,Ti)O ₃ -(Pb)(Ni,Nb)O ₃
{100} NaNbO ₃	{100} (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O ₃
{010} Sr ₂ Nb ₂ O ₇	{110} (Pb,Sr)(Zr,Ti,Ni,Nb)O ₃
{001} Ba ₆ Ti ₁₇ O ₄₀	{111} BaTiO ₃

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

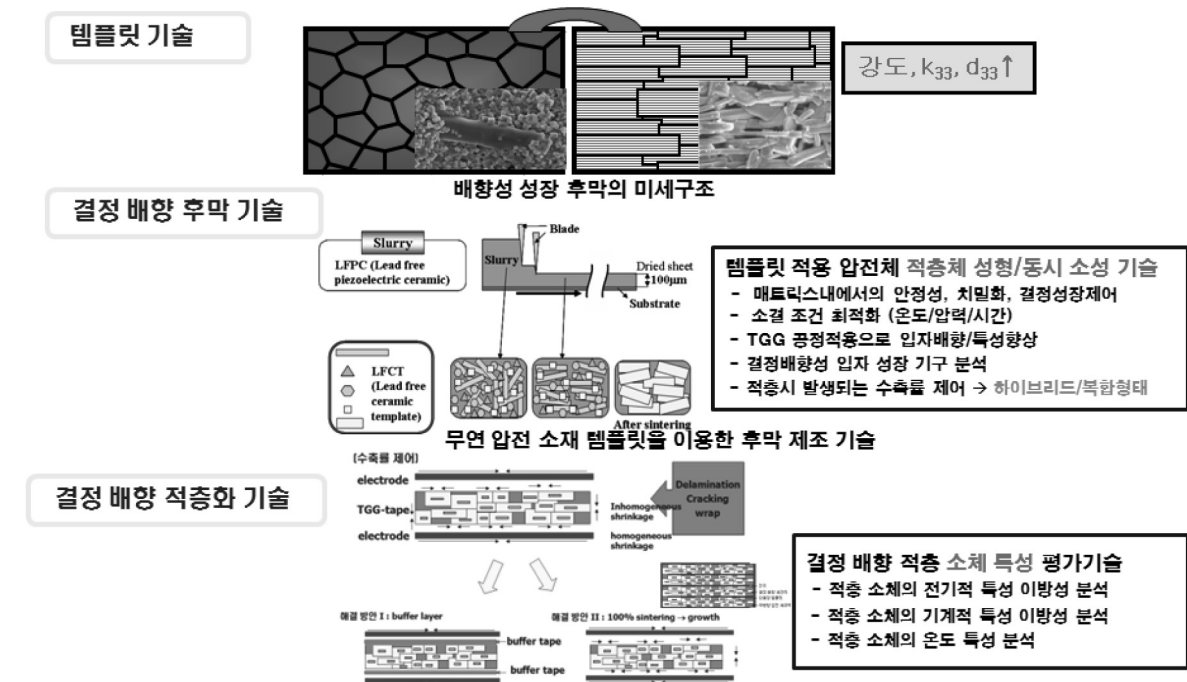


Fig. 10. 결정 배향 적층 공정 기술.



●● 정순중



- 1991 연세대학교 금속공학과 학사
- 2000 University of Washington 재료공학과 박사
- 2004 동경공업대학 방문연구원
- 1991-현재 한국전기연구원 책임연구원

●● 김민수



- 2000 KAIST 재료공학부 학사
- 2005 KAIST 재료공학부 박사
- 2005-현재 한국전기연구원 선임연구원