

# 무연 압전소재의 연구 개발 동향

고중혁 교수 (광운대학교 전자재료공학과)

## 1. 압전소재란?

압전 소재는 기계적인 에너지를 전기적인 에너지로 (압전) 또는 전기적인 에너지를 기계적인 에너지로 (역합전) 바꾸는 역할을 하는 소재를 의미한다. 실제 사용되는 압전소재들은 금속 산화물의 세라믹 소재들로, 보통 1000℃ 이상의 고온에서 결정화하는 소결이라는 과정을 거쳐서 제작하게 된다. 현재 많이 활용이 되고 있는 압전소재에는 압전특성이 우수한 (Pb,Zr)TiO<sub>3</sub> (PZT) 계열의 소재를 기본으로 하여 여기에 전왜특성이 우수한 소재들을 혼용하여 사용하고 있는데, 일반적으로 압전재료는 높은 Curie 온도 (Ferro-Para의 상전이 온도)로 인하여 산업용으로 적합하지만, 변형률이 비교적 낮은 단점이 있어서, 이와 반대의 특성을 지니는 즉, 변형률은 높으나 상전이 온도가 비교적 낮은 전왜 재료를 혼합하여 사용하게 된다. 일반적으로 압전특성이라고 불리는 특성으로는 압전상수 (d<sub>33</sub>)가 가장 대표적인 특성치로 PZT의 경우에는 압전상수가 600 pC/N 정도의

값을 지닌다. 또한, 압전재료에서 압전상수 이외에 중요한 특징 중의 하나는 Curie 온도인데, 산업체에서 응용하기 위해서는 최소한 200 pC/N 정도의 값을 지녀야 활용할 수 있는 것으로 파악되고 있다. PZT의 경우에는 Curie 온도가 350℃ 정도의 비교적 높은 편으로 Curie 온도까지의 온도에서는 Ferro의 특성을 유지하기 때문에 압전특성을 잃지 않고 소자로서 활용할 수 있게 된다. 높은 Curie온도가 중요한 이유는 이온도를 기준으로해서 Ferro (강유전)체과 Para (상유전)체 특성이 나타나기 때문에 산업현장에서 쓰이는 전자세라믹의 경우 쉽게 사용온도가 증가할 수 있어, 압전특성을 유지시킬 수 있는 높은

표 1. 압전 소재의 분류와 특징.

구분	압전 소재	특징
단결정	$\alpha$ -AlPO <sub>4</sub> (Berlinit), $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> (Quartz), LiTaO <sub>3</sub> , LiNbO <sub>3</sub> , SrxBayNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , Pb <sub>5</sub> -Ge <sub>3</sub> O <sub>11</sub> , Tb <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , CdS, ZnO, Bi <sub>12</sub> SiO <sub>20</sub> , Bi <sub>12</sub> GeO <sub>20</sub>	· 좁은 공진주파수 대역 · 매우 작은 온도계수 · Oscillator 소자와 탄성표면파 필터 등으로 응용
다결정	PZT계, PT계, PZT-Complex Perovskite계, BaTiO <sub>3</sub>	· 우수한 압전특성 · 저렴한 가격 · 초음파 진동자, 필터, 레조네이터, 착화소자 및 센서 등 가장 폭넓게 응용
박막	ZnO, CdS, AlN	· 탄성표면파 필터와 GHz 대역 FBAR Bandpass Filter 재료 등의 응용
고분자	PVDF, P(VDF-TrFe), P(VDFTeFE), TGS	· 키보드, 수중 음향부품, 의료용 탐촉자 등의 응용
복합	PZT-PVDF, PZT-Silicon Rubber, PZT-Epoxy, PZT-발포 Polymer, PZT-발포우레탄	

\* 출처 : 포항산업과학연구원, 압전 세라믹스의 기술 및 시장분석.

표 2. 압전 세라믹스 재료의 기능 및 응용분야.

기능	응용 예	형태
고압발생	가스점화소자, 가스라이터	원주, 환봉
음파, 초음파수신	수중청음기, 마이크로폰	원통 Bimorph
센서	가속도계, 진동계, 유량계, 압력계, 자이로스코프, AE센서	
전기신호처리	세라믹필터, SAW필터, 공진자, 메카니컬필터	투계진동, 에너지차단, 표면탄성파
거리측정	어군탐지소자, 수중 Sonar, 초음파탐상 Probe, 초음파probe	원반, Bimorph, Array형
전압변환	압전트랜스포머	구형관, 적층

\* 출처 : 포항산업과학연구원, 압전 세라믹스의 기술 및 시장분석.

Curie 온도의 소재가 더욱 중요해진다. 이러한 압전 재료의 대표적인 응용 분야에는 각종센서, 진동자, 초음파소자, 압전스키퍼, 프린터, 압전모터, 압전트랜스포머 등을 열거할 수 있다.

현재 많이 활용되고 있는 압전 물질로는  $Pb(Ni,Nb)O_3-(Pb,Zr)TiO_3$  (PNN-PZT),  $Pb(Mg,Nb)O_3-(Pb,Zr)TiO_3$  (PMN-PZT),  $Pb(Mg,Nb)O_3-PbTiO_3$  (PMN-PT),  $Pb(Ni,Nb)O_3-Pb(Zn,Nb)O_3$  (PNN-PZN) 등의 소재가 대표적이다.

현재 많이 사용되고 있는 압전소재들을 분류하면 표 1과 같다. 표 2에는 압전 소재들의 응용분야에 대해서 분류해 놓았다. 현재 많이 사용 중인 압전소재들은 모두 납(Pb) 성분을 포함하고 있는데, 이러한 납성분은 인체에 유해하고 환경오염의 원인이 되기 때문에 납성분이 포함된 재료의 사용을 금지하고 있는 추세이다. 따라서 납성분이 포함되지 않고, 우수한 압전특성을 보이는 비납계 압전재료를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있는데, 대표적인 소재가  $BaTiO_3$  (BT),  $(Na,K)NbO_3$  (NKN),  $(Bi,Na)TiO_3$  (BNT), Bi-layered type 등이다.

## 2. 압전소재 개발의 중요성

소재 부품 산업의 경우, 일본, 독일, 미국 등 선진국에 대한 기술종속이 심한 산업에 속한다. 특히 압전소재를 사용하는 전자부품의 경우, 일본이 세계

시장의 50% 이상을 점유하고 있으며, 압전소자를 제작하는 일본 회사로는 TDK와 Tokin, 마쯔시다, 교세라 등을 꼽을 수 있다. 압전 부품은 특성상 매우 빠른 응답속도로 초정밀 미세 제어가 가능하다. 응답속도는 0.1 ms 이하로 동작하고, 그 정확성은 0.01  $\mu m$  정도로 매우 정확하게 제어할 수 있는 특징이 있다. 따라서 초정밀 제

어 분야에서는 많은 회사가 압전 소재를 활용하여 시스템을 제작하게 되는데, 이런 초정밀 제어 시스템의 경우에는 독일의 PI社가 세계 시장을 독점하다시피하고 있다. 압전부품을 이용하여 초정밀 제어를 하는 시스템의 경우, 대당 가격이 최소 천만 원이 넘는 초 고가이지만, 초정밀 시스템의 경우, 신뢰성이 매우 중요하기 때문에 몇몇 앞선 기술제품을 보유한 회사가 독점할 수밖에 없는 현실이다.

## 3. 현재 많이 연구되는 비납계 압전소재

가장 오랫동안 연구가 진행되고 있는 비납계 압전소재는 단연  $BaTiO_3$ 를 꼽을 수 있다.  $BaTiO_3$ 는 높은 유전율을 갖는 좋은 강유전체 소재이나, Curie 온도가 130 $^{\circ}C$  정도로 매우 낮아 쉽게 압전특성을 잃어버리므로, 상용화하는데 어려움이 많은 소재이다.

NKN 계열의 압전소재는 높은 압전상수 (400 pC/N)로 인해서 향후 납계 압전소재를 대체할 가장 유력한 물질로 여겨지고 있다. 압전소재들은 일반적으로 MPB (Morphotropic phase boundary) 부근에서 우수한 압전특성을 보이는 것으로 보고되고 있다. 특히 NKN 계열의 경우에는 Orthorhombic과 Tetragonal상의 경계 부근에서 우수한 특성이 나타난다고 보고되고 있으며, 최근에는 PPT (Polymorphic Phase Transition)에 의한 결과라고 보고되고 있다 [1]. 결과적으로 NKN의 압전특성은



상전이 온도 및 조성에 매우 민감하게 좌우되기 때문에 온도 및 첨가물에 대한 압전특성의 안정성을 연구하는 것이 매우 중요한 이슈이다. Relaxor ferroelectric 재료의 경우에는, 온도에 대한 안정성이 향상이 되는데, 이는 Perovskite 구조의  $ABO_3$ 에서 B Site를 차지하는 원소가 최소한 2개의 서로 다른 가전자를 지니는 원소로 대체됨에 따라서 Relaxor의 특성을 보이는 것으로 보고되고 있다. 따라서 NKN 압전재료에 원소를 첨가하여 Relaxor 물질로 개발하여 이를 응용하려는 연구가 많이 진행되고 있다.

일반적인 소결 방법을 통해서 제작된 순수한 NKN의 경우에는 Na와 K물질이 소결 공정 중에 쉽게 휘발하고,  $KNbO_3-NbNbO_3$  물질의 상 불안정성 때문에 소결온도를  $1,140^\circ\text{C}$  이하로 진행해야 하는 어려움이 있다. 순수한 NKN 압전 소재는 압전상수가 대략  $80\text{ pC/N}$ 이고, Curie 온도는 대략  $420^\circ\text{C}$  정도의 값을 보인다. 더욱이 순수한 NKN 소재는 낮은 저항, 낮은 밀도, 그리고 습기를 쉽게 흡수하는 등의 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 밀도를 향상시키기 위한 많은 연구가 진행이 되고 있는데, 그중 첫 번째의 방법이 Hot pressing 방법 혹은 Plasma Sintering 등을 이용한 가압소결 방법 등이 연구되고 있다. 하지만, 이러한 가압 소결 방법은 추가적인 공정비용이 많이 소요되기 때문에 상용화하기에는 많은 어려움이 있을 것으로 판단되고 있다. 이 이외에 NKN의 특성을 향상시키기 위한 방법으로는 CuO, ZnO, LiTaO 등의 Dopant를 첨가하는 방법이다. 이런 Dopant를 첨가함으로써, 밀도를 향상시키고 이로부터 압전특성을 향상시킨다고 보고되고 있다. 이후 2004년 Nature지에 (Li,Ta,Sb)가 첨가된 NKN 세라믹이 압전 상수  $400\text{ pC/N}$ 과  $253^\circ\text{C}$ 의 Curie 온도를 보인다는 결과를 발표한 이래 [2], NKN 소재를 중심으로 다른 첨가물을 넣고, Templated Grain Growth 방법을 이용해서 압전특성을 높이려는 연구가 활발히 진행되고 있다. Template를 이용하여 결정성을 향상시키는 연구는 최근 활발히 연구되고 있는데, 다결정성의 특성을 지니는 세라믹소재의 경우 단결정에 비해서 압전특성이 현저히 떨어지는 단점이 있다. 다결정체인 압

전세라믹스의 결정성을 향상시키기 위한 연구로 비교적 저가의 공정으로 결정성을 향상시키기 위한 연구가 Template를 이용한 Grain growth 공정으로 압전특성이 대략 30~50 정도까지 향상된다고 보고되고 있다 [2,3].

$\text{Bi}(\text{Na,K})\text{TiO}_3$  시스템도 역시 MPB 영역근처에서 우수한 압전특성을 보이는데,  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})\text{TiO}_3$  (BNKT22) 조성의 경우, 변형률이 0.23%에 달하고, 80 kV의 전계 하에서 Dynamic piezoelectric coefficient가  $291\text{ pm/V}$ 에 달하는 것으로 보고되고 있다 [4]. 이런 큰 0.23%의 변형률은 일반적인 압전재료가 보이는 변형률 0.1% 보다 월등히 큰 변형률로서 많은 관심이 집중되고 있다. 이는 BNKT 소재가, 고전계 하에서 큰 변형률을 나타낸다는 것으로 변형률 (역압전특성)이 우수하다는 점에서 매우 주목할 만한 특징이며, 이런 높은 변형률을 나타내는 소재의 인가전압을 산업체에서 주로 사용하는 인가전압인 100 V 근처에서 높은 변형률을 지닐 수 있도록 재료를 개선하기 위한 연구들이 진행 중이다.

따라서 현재 무연압전소재의 경우에는 NKN 계열과 BNKT 계열의 소재가 주된 연구 대상이 되고 있으며, 특히 두 소재는 서로 다른 장단점을 지니고 있어, 향후 좀 더 체계적인 연구가 진행된다면, 무연 압전소재 분야에서 괄목할 만한 연구 결과가 나올 것으로 기대된다.

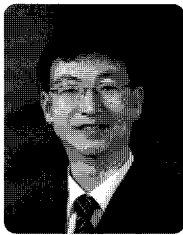
#### 4. 결론

현재 비납계의 친환경 압전 세라믹스 소재 개발은 향후 더욱 엄격해지는 환경규제 등으로 반드시 개발되어야 하는 소재로서 현재 NKN 및 Bi Layered 계열의 소재를 중심으로 도핑과 Templated grain growth 방법 등을 이용해서, 비납계 압전소재의 압전특성을 PZT 계열의 압전 소재만큼 향상시키기 위한 연구가 전 세계적으로 활발히 진행되고 있고, 향후 낙후된 국내의 소재산업의 진흥을 위해서는 반드시 국내에서 개발이 되어야 할 분야이다.

## 참고 문헌

- [1] J. Zhao, H. Du, S. Qu, J. Wang, H. Zhang, Y. Yang, Z. Xu, J. Alloys and Compound, vol. 509, p. 3537 (2011)
- [2] Y. Saito et al., Nature, vol. 432, p. 84 (2004).
- [3] G. L. Messing, S. Trolrier-McKinstry, E. M. Sbolsky, C. Duran, S. Kwon, B. Brahmaroutu, P. Park, H. Yilmaz, P. W. Rehrig, K. B. Ektel, E. Suvaci, M. Seabaugh, and K. S. Oh, Critical Review in Solid State and Materials Science, 29 45-96 (2004)
- [4] A. Ullan, C.W. Ahn, A. Hussan, S. Y. Lee, H. J. Lee, I.W. Kim, Current Applied Physics, vol.10, p. 1174 (2010).

## 저|자|약|력|



성 명 : 고종혁

◆ 학 력

- 1993년 중앙대학교 공과대학 전기공학과 공학사
- 1997년 KAIST 신소재공학과 공학석사
- 2002년 Royal Institute of Technology 전자공학과 공학박사

◆ 경 력

- 2002년 - 2004년 한국전기연구원 선임연구원
- 2004년 - 현재 광운대학교 공과대학 전자재료 공학과 부교수

