

저온 소결용 압전 세라믹스의 기술 동향

윤상욱 교수 (강릉원주대학교 세라믹공학과)

1. 서론

전기에너지와 기계에너지가 상호 변환되는 압전 효과는 1947년 S. Roberts 등 [1]에 의해 $BaTiO_3$ 에서 발견되었고, 1954년 B. Jaffe 등 [2]에 의해 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (이하 PZT)에서 발견된 이래 PZT를 중심으로 하여 초음파 세정기, 압전착화소자, 필터 및 충격센서 등으로 광범위하게 응용되어 왔다. 특히 액추에이터 (Actuator)는 전기에너지를 기계적 힘으로 바꾸는 기구 부품을 총칭하며, 이중 세라믹 결정 격자의 변형, 즉 압전 성질을 이용하여 전기적 신호를 인가받아 기계적 변위를 나타내는 부품을 압전 세라믹 액추에이터라 한다.

압전 세라믹 액추에이터는 형상 및 제조 방법 [3]에 따라 단판형, 바이몰프형 및 적층형으로 구분되며, 그림 1(a) 단판형은 두께 방향으로 분극된 압전판으로 분극 P와 평행한 전계를 인가할 때 발생하는 길이방향의 신축변위를 이용한 것이다. 그림 1(b) 적층형은 압전판을 적층하여 일체화 한 것으로 인접한 압전판의 분극 P의 방향은 서로 반대 방향으로 하며, 각 압전판은 전기적으로 병렬 구동되고, 적층된 축 방향으로 변위를 발생시킨다. 그림 1(c) 바이몰프형은 2장의 압전판을 접착한 것으로 각 압전판에는 서로 반대방향의 응력이 만들어지기 때문에 전계를 인가하여 굴곡변형을 시킨다. 이들을 동일한 재료를 사용하여 동일 조건에서 구동할 경우의 이론 계산된 액추에이터 특성은 표 1과 같다. 단판형은 발생 변위가 극히 작아 용도가 한정적이지만, 적층형은 10배 이상의 변위를 얻을 수 있다. 이 변위량은 각 압전판의 두께를 얇게 함으로써 더 크게 할 수도 있다. 또한 압전 종효과로 구동되기 때문에 에너지의 변환 효율이 크며, 발생력 및 응답성도 우수하다. 바이몰프형은 변위량이 큰 반면 발생력, 응답성 및 에너지 변환 효율의 관점에서 문제가 있다.

최근 산업 트렌드인 저전압 및 소형화 추세에 가장 적합한 적층형 구조가 큰 성장세를 나타내고 있다. 적층 압전 액추에이터를 제조하려면 원료 조성 설계, 입도 제어 및 분산 등을 포함하는 소결 기술과 Sheet 제작 및 적층 등의 박층화 (Lamination) 기술 등이 융합되어야 한다. 압전 액추에이터의 기술개발 동향을 살펴보면 외부 구동 전원이 필요 없이 배터

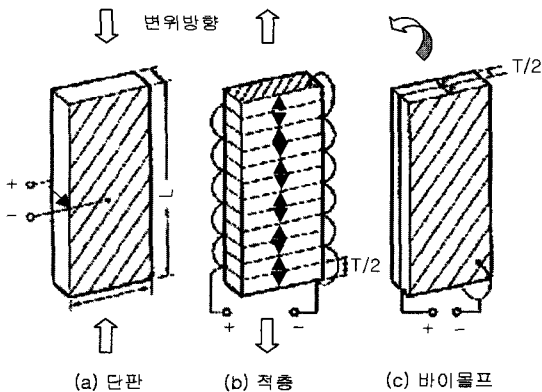


그림 1. 압전 액추에이터 구조 및 구동원리.

표 1. 압전 액추에이터 이론적 특성.

구분	변위 (μm)	발생력 (N)	변환율 (%)	공진주파수 (kHz)
단판형	0.36	0.42	8.4	85
적층형	1.6	16	38	102
바이폴프	43	0.08	4.9	0.7

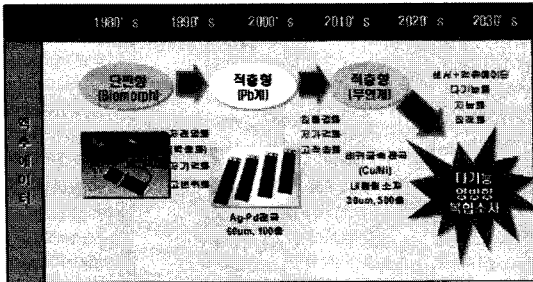


그림 2. 압전 세라믹 액추에이터 기술 개발 로드맵.

리 전원만으로도 구동되어 디지털 카메라, 휴대폰 등의 소형 가전기에 사용 가능한 압전 적층 액추에이터 및 이를 이용한 초소형 시스템과 최근의 인젝터 (Fuel injector) 등 고압·고정밀 밸브에 사용될 수 있는 압전 적층 액추에이터가 가장 큰 시장을 형성할 것으로 예상된다. 즉, 적층 액추에이터는 작은

구동 에너지에서도 발생력과 변위량이 크므로, 이를 이용한 압전소자의 응용범위가 고전력 컨버터에서부터 마이크로 변위 제어 시스템에 이르기까지 다양한 범위에 걸쳐 수요가 확대되고 있으며, 또한 변위량의 극대화를 위해 고적층화 추세로 전개되고 있다.

그림 2는 압전 액추에이터의 기술 개발 로드맵을 나타내고 있다. 벌크형에서 변위가 상대적으로 높은 적층형으로 기술 개발이 이루어지고 있으며, 최근 환경문제로 인해 기존 Pb계에서 무연계 (Lead-free)의 필요성이 증대되고 있어 이에 대응이 가능한 새로운 소재 개발이 활발히 진행되고 있다. 향후에는 센서와 액추에이터를 결합한 복합 소자로 기술 개발이 진행되리라 예측되며, 특히, 적층 액추에이터의 경우 변위량이 큰 고적층형 위주로 기술 개발이 이루어지고 있기 때문에, 이러한 요구에 효율적으로 대응하기 위해서는 체계적인 후막 공정 기술 개발이 요구되고 있다.

2. 압전 세라믹 기술 및 시장 동향

국내 압전 부품 시장의 경우 규모에 대한 정확한 통계가 없어 파악하기 쉽지 않았다. 표 2는 한국세라

표 2. 국내 압전 세라믹 시장 현황.

품목	수입률	기술수준	기업 현황			국내 시장 규모 (억 원)			비고
			해외생산업체	국내수요업체	기술 개발 가능 업체	2008	2012	2015	
수정진동자	43%	100%	Murata (일)	파트론 삼성전자 LG전자	씨니전자 일신통신	2,000	2,500	2,500	
액추에이터	60%	70%	TDK (일) NTK (일)	현대자동차 삼성전자 LG전자	경원웨어라이트 동일기연	500	2,000	3,000	
압전모터	10%	90%	PI사 (독)	삼성전자 LG이노텍	피에조텍	200	400	700	
압전센서	50%	70%	Murata (일) Bosch (독)	Siemens GE Philips	아이에스텍 프로소닉 경원웨어라이트	300	1,500	2,500	
압전변압기	10%	95%	타무라 (일)	삼성전자	동일기연	50	600	800	
합계	100%	84%	-	-	-	3,050	7,000	9,500	

믹기슬원에서 분석한 국내 압전 시장 현황으로 향후 국내 시장 규모는 증가할 것으로 예상되지만, 여전히 고부가가치 제품(액추에이터, 센서 등)에 대해서는 수입률이 높다. 국내 압전 소재 생산 기업은 에스

세라, 경원훼라이트공업, 이노칩테크놀로지 및 삼전 등, 압전 부품의 경우 동일기연, 경원훼라이트공업 및 피에조테크놀로지 등이 있다.

국내 연구는 연구소와 학계를 중심으로 오랫동안 진행되어 왔으나, 단일 품목으로 시장규모가 크지 않으며, 대부분 다품종 소량인 경우가 많아 사업화에 성공한 경우는 미진한 편이다. 최근 압전 응용부품인 초음파 모터는 KIST의 오랜 연구결과를 바탕으로 사업화에 성공을 거두어 시장 확대를 추진 중에 있다. 그러나 적층형 압전 부품의 경우 해외 업체들에 비해 국내 개발은 매우 더디게 진행되고 있는

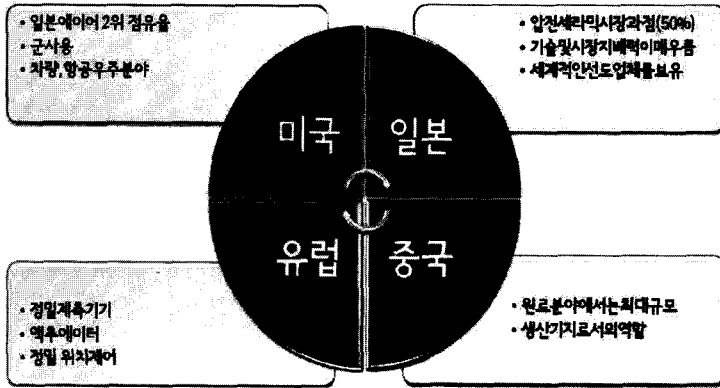


그림 3. 세계 압전 세라믹 시장 현황.

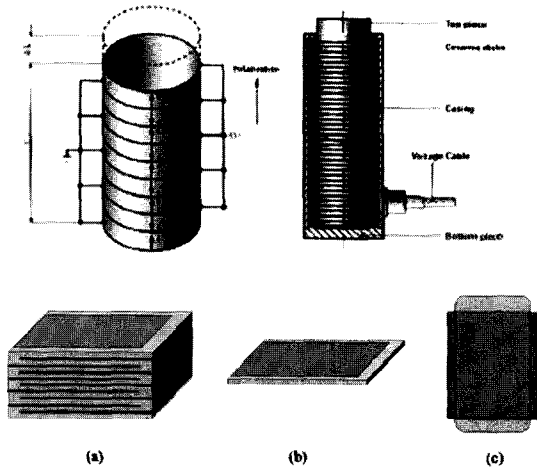


그림 4. Stack형 액추에이터 및 MLCA의 (a) 개요, (b) 내부 전극 및 (c) 변형.

며, 특히 소재 특허가 미비하고 구동부 제작과정의 내구성성이 취약한 편이다. 더욱이 휴대용 정보단말기를 위한 액추에이터 구현을 위한 노력이 진행되고 있으나, 현재까지 제품을 상품화한 국내 업체는 전무하여 해외 시장 선점 및 신 시장 창출을 위하여 기술 개발이 시급한 실정이다. 그림 3은 세계 압전 세라믹 시장 현황을 나타낸 것으로, 일본이 50% 이상 주도하고 있으며, 기술적인 측면에서도 일본이 가장 앞서가고 있다. 일본의 경우 무라타가 60%, 마쓰시타 10%, TDK 8%, 일본특수도업 4%, 기타 18% (토킨, 교세라, 타이오유전 등) 등이 압전 세라믹 제품을 생산하고 있다. 무라타는 재료에서부터 공정 및 제품까지 일괄 생산하고 있으며, 저가용 압전 부품은 자체 생산한

표 3. Stack type 및 MLCA 제조방법 및 특성 비교.

구분	제조방법	장점	단점
Stack type	<ul style="list-style-type: none"> 세라믹 (Disk) 절단, 연마 Disk에 전극 도포 후 접착 또는 압착 	<ul style="list-style-type: none"> Bulk에 비해 발생력과 파괴강도가 높음 빠른 응답속도 	<ul style="list-style-type: none"> 공정수에 따른 생산성 미흡 Disk의 두께 제어 한계 구동전압이 높음
MLCA	<ul style="list-style-type: none"> Tape casting (MLCC 제조 기술 응용) 	<ul style="list-style-type: none"> Stack type보다 구동전압, 신뢰성 및 양산성 개선 	<ul style="list-style-type: none"> 제조 공정 변수가 많음 공정별 정밀 제어 요구

원료를 공급하여 하청 생산하는 경우도 있으나 핵심 부품은 자체 수요분만 생산하며 외부 판매는 하지 않고 있다. 마쓰시타는 압전 제품도 생산하지만 압전 세라믹스 원재료 판매도 하고 있으며, 일본특수산업은 반도체 세라믹스에 이어 압전 세라믹스가 큰 비중을 차지하고 있으며, NTK 상표로 생산·판매하고 있다. 미국은 군수용, 우주 항공 분야의 액추에이터로 AVX, Morgan, Matroc 등에서 연구 개발 및 생산을 하고 있으며, 유럽은 실험설비 및 정밀계측기기 분야의 액추에이터로 Philips, Siemens, Hoechst 등이 중심이 되어 활발히 연구·개발을 진행하고 있다. 중국의 경우 원료 분야에서 최대 규모이고, 저가 제품의 생산 기지 역할을 수행하고 있으며, 특히 다수의 연구자 및 정부의 적극적인 지원들을 통해 세계 기술 격차를 해소해 나가고 있다.

3. Multi-Layer Ceramic Actuator (MLCA)

일반적으로 액추에이터는 변위의 폭을 높이기 위해서 높은 압전정수 (d_{33})를 가져야하며, 전기적 에너지가 기계적 에너지로 변환되는 효율을 높이기 위해 전기기계결합계수 (k_p)가 높아야 한다. 또한 기계적 품질계수 (Q_m)는 에너지의 손실을 나타내는 것으

로 높은 특성이 요구되며, 상온에서의 온도안정성을 가지기 위해 큐리 온도 (T_c)도 높은 것이 좋다. 더욱이 기계적인 진동을 가지기 때문에 고강도 및 변위의 선형화를 위하여 변위의 이력현상도 고려되어야 하며, 특히 구동전압은 낮을수록 유리하다. 적층 액추에이터는 일반 압전 세라믹 (Bulk)보다 소비전력 및 발열량이 적고 응답성도 양호함과 동시에 적층수에 따라 변위량을 조절할 수 있는 장점이 있다. 액추에이터는 그림 4와 같이 Stack형과 MLCA가 있고, 이에 대한 제조방법 및 특성은 표 3과 같다 [4]. 적층 액추에이터를 제조하는 방법으로 Tape casting 공정이 사용되며, 이 방법은 수십에서 수백 μm 두께의 얇은 세라믹을 제조하기 위한 공정으로 세라믹 기판 제조부터 MLCC (Multi Layer Ceramic Chip capacitor), MCM (Multi Chip Module) 및 Ceramic package 등의 분야에 적용되고 있으며, tape casting의 세부 공정은 많은 연구자들에 의해 보고되어 있다.

그러나 일반적으로 PZT계 압전 세라믹은 1,200 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 높은 소성온도를 필요로 하지만, MLCA는 중간층에 삽입되는 내부전극과 함께 세라믹을 동시에 소성해야 하기 때문에 전극의 용점보다 낮은 온도에서 소결이 가능한 조성이 필요하다. PZT계 압전 세라믹스의 소결온도를 낮추기 위한 방법으로 [4], ① 소결온도가 낮은 복합 산화물을 첨가하여 소결온도를 낮추는 방법 [5], ② 출발원료를 미세한 분말로

표 4. 저온 소결용 Soft 및 Hard계 압전 세라믹 개발 동향.

	Composition	Sinter. Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Density (g/cm^3)	ϵ^T/ϵ_0	k_p (%)	d_{33} (pC/N)	Q_m	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	Ref.
Soft (High d_{33})	0.505PYN-0.495PT+2wt%Pb ₃ O ₄	800	-	2,800	0.57	510	-	373	11
	0.03PMW-0.09PNN-0.88PZT+0.25wt%CaCO ₃ +0.2wt%Li ₂ CO ₃	900	7.84	2,102	0.64	517	71	317	12
	0.035PMN-0.015PSN-0.10PNN-0.85PZT+0.1wt%Bi ₂ O ₃ +0.2wt%Li ₂ CO ₃	995	7.81	3,902	0.81	538	71	330	13
	0.375PNN-0.25PZ-0.375PT	925	8.22	2,500	0.61	600	-	189	14
	0.65PZT-0.35PNN+1.0mol%CuO	900	-	3,750	0.64	620	-	-	15
Hard (High Q_m)	0.9PSZT-0.03PFW-0.07PMN+0.2wt%BiFeO ₃ +0.1wt%ZnO	950	7.86	1,387	0.56	313	1387	295	16
	0.02PMN-0.12PNN-0.86PZT+0.2wt%MnO ₂ +0.2wt%Na ₂ CO ₃ +0.2wt%Li ₂ CO ₃	900	7.82	920	0.60	356	1186	371	17
	0.75PZT-0.25PZN+1.5mol%MnO ₂	900	-	1,537	0.50	300	1115	-	18
	0.03PMS-0.11PNN-0.86PZT+0.1wt%MnO ₂ +0.2wt%Fe ₂ O ₃ +0.2wt%CuO+0.2wt%Na ₂ CO ₃ +0.2wt%Li ₂ CO ₃ +0.4wt%ZnO	900	7.9	1,005	0.58	308	1003	325	19

만들어 소결을 촉진하는 방법 [6], ③ Hot-press법 [7], ④ 소결에서의 승온속도를 매우 빨리 하여 입성장을 억제시키면서 치밀화를 촉진시키는 Fast firing 방법 [8], ⑤ 용점이 낮은 산화물이나 Glass frit을 첨가하여 액상소결을 하는 방법 [9], ⑥ Pb^{2+} 자리에 Bi^{3+} , Zr^{4+}/Ti^{4+} 자리에 Nb^{5+} 를 소량 치환시키는 고상소결법 [8] 등이 보고되었다.

4. 저온 Soft 및 Hard계 조성 개발 동향

압전 특성을 향상시키기 위한 PZT계 압전 세라믹에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 가장 보편화된 방법으로 PZT (ABO_3 , A: Pb, B: Zr, Ti) 구성원소보다 원자가가 높거나 낮은 양이온을 치환 및 첨가시켜 전기적 물성을 연 (Soft)화 시키거나 경 (Hard)화시키는 방법이 있다. 연화시키는 원소로 Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} , La^{3+} , Bi^{3+} 등이 있고, 경화는 Fe^{3+} , Sc^{3+} , Na^{+} , K^{+} 등이 있다 [10].

표 4는 최근 보고된 저온 소결용 저온 소결용 Soft 및 Hard계 압전 세라믹 개발 동향이다. Lim 등은 $Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $PbTiO_3$ 조성이 큰 변위 특성과 고온 작동이 요구되는 Fuel injector용 MLCA 제조에 적합한 것을 착안하여, Pb_3O_4 과잉 첨가를 통해 액상을 유도하여 800°C에서 소결이 가능한 저온 Soft계 조성을 개발하였다. 또한 Nam 등은 PZT-PNN 조성에 1.0 mol% CuO를 첨가할 경우, Tc (Curie Temp.)는 낮지만 900°C에서 우수한 k_p 와 d_{33} 를 갖는 것을 보고하였다. Chao 등은 PSZT-PFW-PMN 조성에 0.2 wt% $BiFeO_3$ 와 0.1 wt% ZnO를 첨가할 경우, 950°C에서 우수한 기계적 품질계수를 갖는다고 보고하였다. 특히 Yoo 등은 k_p 와 d_{33} 가 우수한 Hard계 압전 특성을 보고하였다.

5. 결론

최근 전자 제품의 트렌드는 소형화, 다기능화 및 빠른 응답속도로 대변되며, 이를 위해서는 전자 소

재, 회로 및 부품 등의 개발이 선행되어야 합니다. 현재 국내 연구기관과 대학에서 우수한 연구 실적을 나타내고 있지만, 실제 기업의 기술 이전 및 양산화는 더디게 진행되고 있습니다. 이에 따라 국내·외 기술격차는 더욱더 심화되며, 저가 물량 공세의 중국과도 경쟁에서 도태될 수 있습니다. 본고를 통해 저온 소결용 압전 세라믹스 개발에 조금이나마 기여하길 바랍니다.

참고 문헌

- [1] S. Roberts, *Phys. Rev.* **71**, 890 (1947).
- [2] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramic", *Academic Press*, 140 (1971).
- [3] 한국과학기술정보연구원, "심층분석 보고서 : 압전 세라믹스", (2002).
- [4] Y. H. Jeong, Ph. D. Thesis, p. 47-48, Ulsan University, Ulsan (2004).
- [5] D. Dong, K. Murakami, S. Kaneko, and M. Xiong, "Piezoelectric Properties of PZT Ceramics Sintered at Low Temperature with Complex-Oxide Additives", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101(10)**, 1090 (1993).
- [6] T. Yamamoto, "Optimum Preparation Method for Piezoelectric Ceramics and Their Evaluation", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **71(6)**, 978 (1992).
- [7] N. D. Patel and P. S. Nicholson, "Comparison of Piezoelectric Properties of Hot-Pressed and Sintered PZT", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **65(5)**, 783 (1986).
- [8] C. C. Hueh, M. L. Mecartney, W. B. Harrison, M. R. B. Hanson, and B. G. Keopke, "Microstructure and Electrical Properties of Fast Fired Lead Zirconate-Titanate Ceramics", *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 1209 (1989).
- [9] S. Y. Cheng, S. L. Fu, and C. C. Wei, "Low-temperature Sintering of PZT Ceramics", *Ceram. Int.* **13**, 223 (1987).
- [10] 이연중, 김윤해, 이병우, "Softener 및 Hardener 동시 첨가가 PZT 압전세라믹에 미치는 영향", *한국해양공학회지*, **24(6)**, 81 (2010).
- [11] J. B. Lim, S. Zhang, and T. R. Shrout, "Relaxor Behavior of Piezoelectric $Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $PbTiO_3$ Ceramics Sintered at Low Temperature",



J. Electroceram. 26, 68 (2011).

- [12] Y. H. Jeong, K. J. Yoo, and J. H. Yoo, "Piezoelectric and Dielectric Characteristics of Low-Temperature -Sintering $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-Pb(Zr,Ti)O_3$ ceramics according to the amount of PNN substitution", *J. Electroceram.* 23, 387 (2009).
- [13] X. Chaoa, Z. Yanga, M. Donga, and Gang Li, "Fabrication, Characteristics and Temperature Stability of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-Pb(Sb_{1/3}Nb_{2/3})O_3-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-Pb(Zr, Ti)O_3$ Piezoelectric Actuators", *Sensors and Actuators A*: 151, 71 (2009).
- [14] S. Hayano, R. Shike, K. Shoji, H. Ochiai, O. Kimura, and H. Maiwa, "Low-Temperature Sintering of $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbZrO_3-PbTiO_3$ Ceramics via Single-Step Calcination Process without Sintering Additives", *Jpn. J. Appl. Phys.* 49, 09MC08-1 (2010).
- [15] C. H. Nam, H. Y. Park, I. T. Seo, J. H. Choi, M. R. Jung, S. Nahm, H. J. Lee, Y. H. Kim, and T. H. Sung, "Low-Temperature Sintering and Piezoelectric Properties of $0.65Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3-0.35Pb(Ni_{0.33}Nb_{0.67})O_3$ Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* Article first published online (2011).
- [16] X. Chao, Z. Yang, X. Huang, D. Ma, and J. Zeng, "Electrical Characteristics and Low-Temperature Sintering of $BiFeO_3$ -Modified $Pb(Zr,Ti)O_3-Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3-Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Ceramics with ZnO Addition", *Curr. Appl. Phys.* 9, 1283 (2009).
- [17] J. H. Yoo and S. H. Lee, "Piezoelectric Properties of MnO_2 Doped Low Temperature Sintering $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-Pb(Zr_{0.50}Ti_{0.50})O_3$ Ceramics", *J. Electroceram.* 23, 432 (2009).
- [18] H. Y. Park, C. H. Nam, I. T. Seo, J. H. Choi, S. Nahm, H. G. Lee, K. J. Kim, and S. M. Jeong, "Effect of MnO_2 on the Piezoelectric Properties of the $0.75Pb(Zr_{0.47}Ti_{0.53})O_3-0.25Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* 93(9), 2537 (2010).
- [19] S. H. Lee, J. H. Yoo, I. S. Kim, and J. S. Song, "Piezoelectric characteristics of low temperature sintering $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ ceramics as a function of $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ substitution", *J. Electroceram.* 23, 426 (2009).

저|자|약|력|



성 명 : 윤상옥

◆ 학 력

- 1980년 연세대학교 공과대학 요업공학과 공학사
- 1984년 연세대학교 대학원 요업공학과 공학석사
- 1988년 연세대학교 대학원 요업공학과 공학박사

◆ 경 력

- 1984년 - 1990년 한국과학기술연구원 세라믹연구부 선임연구원
- 1993년 - 1994년 동경공업대학 공업재료연구소 객원연구원
- 1995년 - 1996년 강릉대학교 공학연구소 소장
- 1996년 - 1998년 강릉대학교 공과대학 학장
- 1996년 - 현재 강릉원주대학교 세라믹공학과 교수
- 2005년 - 2007년 강릉대학교 강원신소재 사업단 (NURI) 단장
- 2006년 - 2007년 강릉대학교 교수회 회장
- 2007년 - 2008년 한국전기전자재료학회 부회장

