

마이크로파 소결법을 이용한 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 계 적층형 세라믹 액추에이터 제조

강진규¹, 이재신^{1,a}

¹ 울산대학교 첨단소재공학부

Preparation of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - Based Multilayer Ceramic Actuators Using Microwave Sintering

Jin-Kyu Kang¹ and Jae-Shin Lee^{1,a}

¹ School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received September 15, 2014; Revised October 6, 2014; Accepted October 24, 2014)

Abstract: A comparative study has been attempted for microwave and conventional sintering of lead-free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)-based multilayer ceramic actuators (MLAs). It was found that microwave sintering (MWS) could be successfully applied to the co-firing of piezoceramic/AgPd MLAs with a 10 times shorter firing cycle as well as 100°C lower firing temperature (850°C) for sufficient densification than conventional furnace sintering (950°C). Furthermore, MWS-derived specimens showed better electric field-induced strain than that of CFS-derived specimens by effectively suppressing interdiffusions between ceramic and electrode layers.

Keywords: Piezoelectric, Ceramics, Multilayer actuator, Microwave sintering

1. 서론

자동차 산업과 전자 기기용 압전 액추에이터는 엔진 연료 분사장치와 정밀 제이기로 널리 쓰이고 있으며, 전기적 에너지를 기계적 에너지로 변환하는 압전 소재의 역압전 효과를 이용하고 있다. 이러한 압전 액추에이터의 경우 구동전압을 낮추고 대량 생산성을 확보하기 위하여 적층형 세라믹 액추에이터 (multilayer actuator, MLA)의 형태가 가장 많이 채택

되고 있다 [1,2]. 세라믹 MLA에 있어서 금속 내부전극과 세라믹을 교대로 적층하여 동시에 소성 공정을 거치므로 금속소재의 열적안정성이 매우 중요하다. 이 때문에서 고가임에도 불구하고 고온에서 열적 안정성이 우수한 Pd 합금이나 Pt을 내부 전극 소재로 주로 사용하는 문제가 있다.

한편, 현재 압전 소재로 주로 이용되는 PZT계 세라믹스는 인체에 유해한 납을 중량비로 60% 이상 함유하고 있어서 무연 소재로 대체하려는 노력이 전 세계적으로 활발하게 진행되고 있다 [3-5]. 여러 가지 강유전성 무연 소재들 중에서 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)와 $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BKT)의 고용체인 BNKT가 우수한 전계유기 변형 특성을 나타내어 최근 지대한 관심을 끌고 있다 [6,7]. 그러나 Bi계 무연 압전 소재의 경우

a. Corresponding author: jslee@ulsan.ac.kr

충분한 밀도를 얻기 위해서는 1,150~1,200°C의 높은 소성온도가 필요하므로 가격이 저렴한 Ag나 Cu를 내부전극으로 이용하려면 소성온도를 1,000°C 이하로 낮추어야 하는 숙제가 남아 있다. 한편, 공정 시간 단축, 입자 성장 억제, 에너지 저감 등의 이유로 마이크로파 에너지를 세라믹 공정에 적용하려는 시도가 되어 왔다 [8-11]. 특히 마이크로파 전기를 이용한 마이크로파 소결 방법 (microwave sintering, MWS)은 세라믹-금속 복합 소재인 BaTiO₃ 적층형 세라믹 커패시터 [8,9], 페라이트 칩 인덕터 [10,11] 등의 적층형 세라믹 부품에도 성공적으로 적용한 사례가 보고된 바 있다. 그러나 아직 Bi계 무연 압전 세라믹스와 내부 전극으로 구성된 적층형 세라믹 부품에는 아직 적용된 보고가 없는 상태이다. 이러한 배경에서 본 연구에서는 저가격 무연 압전 액추에이터 제조공정을 확립하고자 저융점 소결조제와 마이크로파 소성법을 동시에 적용하여 Bi계 무연 압전 액추에이터의 저온 소성을 시도하였다.

본 논문에서는 기존의 전기로 소성 공정을 적용한 경우와 비교하여 실험을 진행함으로써 마이크로파 소성법의 저온소성 적용 가능성을 탐색하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 일반적인 세라믹 공정 방법으로 시료를 제작하였다. 순도가 99.5% 이상인 시약급의 Bi₂O₃, TiO₂, CuO, BaCO₃, ZrO₂, Na₂CO₃, K₂CO₃ 분말을 출발원료로 이용하여 0.98Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO₃ - 0.02BaZrO₃ (BNKT-BZ) 조성에 해당하는 양이온 원소 비를 갖도록 평량하였다. 평량된 분말을 무수알코올과 지르코니아 분쇄매체를 섞어서 불밀링 방법으로 24시간 혼합하였다. 그 다음 유기 용매를 건조한 다음 뚜껑이 있는 알루미늄 용기에 담아서 공기분위기 하에서 850°C에서 2시간 동안 하소하였다. 분말 조성의 균일성을 개선하기 위하여 하소된 분말을 유발과 유봉을 이용해서 분쇄 후 다시 같은 조건에서 재하소 하였다. 하소된 분말 1 mol 당 소결조제인 CuO가 0.02 mol이 되도록 과잉으로 첨가한 다음 용매, 분산제, 결합제, 가소제를 첨가하여 후막 성형용 반죽을 제조하였다. 용매는 MEK (methyl ethyl ketone)와 ethyl alcohol 혼합액을 사용하였으며, 분말 대비 7:3 비율의 중량비로 혼합하였다. 상업용 분산제를 1 wt.%, 평균 분자량이 50,000~80,000인 결합제를

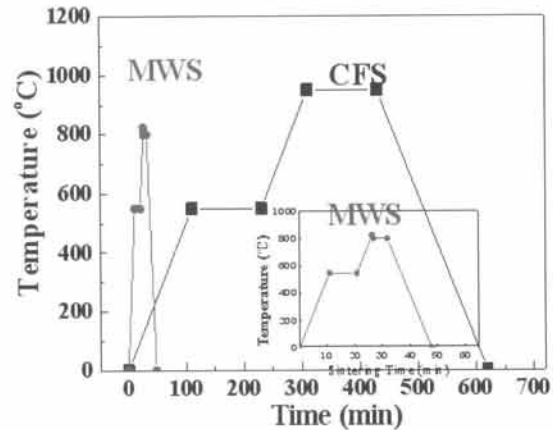


Fig. 1. Comparison of firing cycles between conventional furnace sintering (CFS) and microwave sintering (MWS) attempted in this work.

6 wt.%, 상업용 가소제를 3 wt.% 첨가하였다. 이렇게 제조된 5,000~7,000 cPs의 점도를 가진 반죽을 tape casting 장비를 사용하여 SiO₂가 코팅된 폴리에틸렌 필름을 0.2 m/min의 속도로 doctor blade를 통과하여 이송시키면서 green sheet를 제작하였다. 제조된 green sheet에 정렬용 guide hole을 형성한 후 AgPd (8:2) paste를 스크린 인쇄법으로 도포하여 내부전극을 형성하였다. 그 다음 시트를 14층 적층하고 압착하였으며, 7×9 mm² 크기로 절단 후 두 가지 방법으로 동시 소성하였다. 한 가지는 종래의 전기로를 이용하는 소성법 (conventional furnace sintering, CFS) 이고, 다른 한 가지는 마이크로파 전기를 이용하는 소성법 (microwave sintering, MWS)으로 본 연구에서 시도한 열처리 이력을 그림 1에 비교하여 나타내었다. 모두 2단계 소성법을 적용하였으며 CFS의 경우 550°C에서 2시간 유지한 다음 승온하여 900~1,100°C에서 2시간 동안 소결하였다. 이 때 승온 및 냉각 속도는 분 당 5°C였다. MWS의 경우 550°C에서 10분 유지한 다음 승온하여 825~975°C에서 5분 간 소결하였으며, 승온 및 냉각 속도는 분 당 50°C였다.

소결된 시료의 파단면 미세구조를 전계방출 주사현미경 (FE-SEM, JEOL, JSM-650FF, Japan)으로 관찰하였다. 시료의 외부에 전극을 형성하고 리드선을 납땀한 다음 절연유에 담긴 다음 5 kV/mm 교류전계를 0.1 Hz의 속도로 인가하면서 LVDT를 이용하여 전계 유기변형 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

세라믹과 금속 후막을 교대로 적층한 다음 소성하면 이종 물질의 열팽창계수의 차이로 인해 층간 박리가 일어나거나 심한 경우 시료가 깨어질 수도 있다. 본 연구에서는 소성 조건의 적정화를 통하여 동시 소성 후에도 적층체의 박리가 일어나지 않는 조건을 찾을 수 있었다.

그림 2에 동시소성 전후의 적층형 액추에이터의 외관 사진을 나타내었다.

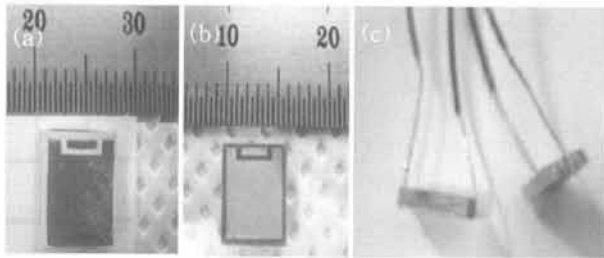


Fig. 2. Photographs of BNKT-BZ MLA specimens. (a) before and (b) after sintering. (c) specimens after soldering lead wires for electrical characterizations.

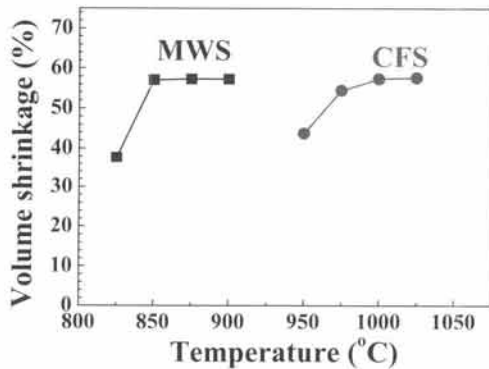


Fig. 3. Volume shrinkage of BNKT-BZ MLA obtained via two different sintering techniques: conventional furnace sintering (CFS) and microwave sintering (MWS).

종래 소성법 (CFS)과 마이크로파 소성법 (MWS)으로 제조한 시료의 체적수축율의 소성온도 의존성을 그림 3에 나타내었다. CFS의 경우 950°C에서 43%의 체적 수축율을 나타내었으나 소성온도가 증가함에 따라 증가하여 약 1,100°C 이르러 약 57%의 소성 수축율을 나타낸 다음 그 이상의 온도 증가에도 변화가 없었다.

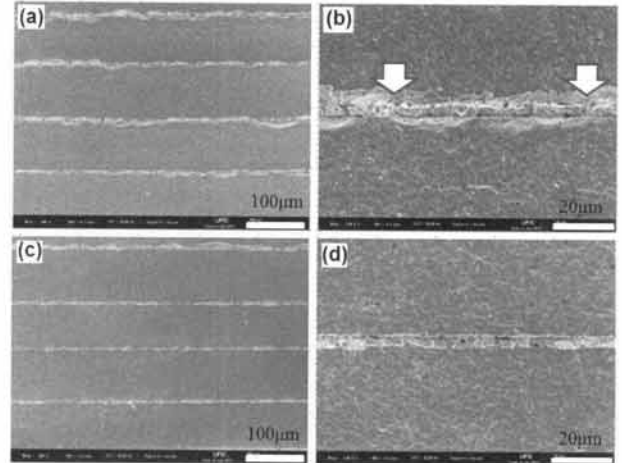


Fig. 4. Fractured surface micrographs of BNKT-BZ MLA obtained via (a) conventional sintering (CFS) at 950°C and (b) microwave sintering (MWS) at 850°C.

그러나 MWS 방법으로 제조한 시료의 경우 825°C에서 38%의 체적 수축율을 보인 다음 850°C에서는 57%로 최대치에 도달하여 그 이상 온도를 올려도 더 이상 치밀화가 진행되지 않았다. 이 값을 선수축률로 변환하면 약 24%에 해당한다. 두 가지 소성방법 모두 약 57%의 소성 수축률 값에서 포화된다는 것은 이때 최대의 밀도에 도달함을 의미하나, MWS으로 제조한 시료의 포화온도가 종래의 전기로 소성법으로 제조한 경우보다 약 150°C 정도 더 낮은 온도에서 치밀화가 진행되는 것을 알 수 있다.

이러한 결과는 이전의 다른 소재들에 대한 MWS 연구에 의하면 종래의 소성 방법보다 더 낮은 온도에서 치밀화가 된다는 결과들과 일치하는 것이다 [12,13].

MLA 시료의 파단면을 전계방출형 주사전자현미경 (FE-SEM)으로 관찰한 결과들을 그림 4에 나타내었다. 그림 4(a)에 나타낸 바와 같이 950°C에서 종래의 소성법으로 제조한 시료의 경우 치밀한 미세조직을 가진 세라믹 층과 전극 층이 비교적 선명하게 구분되었으나 전극 층의 두께가 일정하지 않은 것처럼 관찰되었다. 전극과 세라믹 층의 계면을 더 자세히 관찰하기 위하여 더 배율로 높여 관찰한 결과를 그림 4(b)에 나타내었다. 사진에서 볼 수 있듯이 전극과 세라믹 층 계면에서 대비가 다른 계면층이 관찰되었으며 (그림 (b)의 화살표 표시 부분), 이는 Ag가 일부 BNKT 세라믹 소재로 확산되어 반응한 영역으로 보인다.

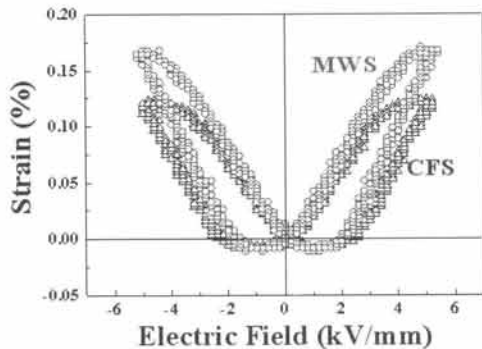


Fig. 5. Bipolar strain versus electric field hysteresis loops for MLAs prepared using two different sintering techniques; conventional furnace sintering (CFS) and microwave sintering (MWS).

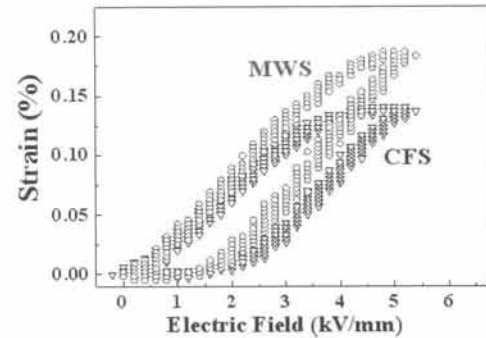


Fig. 6. Unipolar strain versus electric field hysteresis loops for MLAs prepared using two different sintering techniques; conventional furnace sintering (CFS) and microwave sintering (MWS).

그러나 이와 같은 경계영역은 MWS 방법으로 제조한 시료의 경우에는 관찰되지 않았다. 그림 4(c)와 (d)는 MWS 방법으로 제조한 시료의 파단면을 저배율과 고배율로 관찰한 결과이다. MWS 방법으로 제조한 MLA의 경우에도 세라믹 층이 치밀한 미세조직을 나타내었으며, 그림 4의 (a)와 (b)에 나타낸 CFS 방법으로 제조한 시료들과 달리 전극 층의 두께가 보다 균일한 양상을 보이면서 두 물질 간의 경계층도 생성되지 않았음을 알 수 있다. 이러한 결과는 MWS 소성법의 경우 아주 짧은 시간에 열처리를 하여 두 물질 간의 상호 확산이 크게 억제되었기 때문으로 보인다.

액추에이터 응용 면에서 가장 중요한 물성은 전계유기 변형 특성이다. 두 가지 다른 소성방법으로 제조한 MLA의 양극성 $S-E$ (변형률-전계) 이력곡선을 측정하여 그림 5에 나타내었다. MWS의 경우 850°C에서 소성한 시료이고 CFS의 경우 950°C에서 소성한 시료이다. 두 가지 시료 모두 나비모양의 이력곡선을 나타내었으나 일반적인 강유전체와 비교하여 항전계에서 나타나는 음의 변형률이 매우 낮음을 알 수 있다. 이는 이전의 본 연구진 연구 결과에서 보고하였듯이 BNKT-BZ는 relaxor 물성을 나타내기 때문으로 생각된다 [14,15].

Bi계 relaxor의 경우 전계가 없는 경우에는 분극이 거의 없으나 전계를 인가하면 강유전체로 상전이가 일어나서 거대한 변형을 나타내는 것으로 알려져 있다 [16,17]. 본 연구에서 얻은 중요한 결과는 MWS 방법으로 제조한 시료의 경우 최대 변형률이 CFS 방법으로 제조한 시료보다 더 높다는 점이다.

이는 그림 4에서 보았듯이 세라믹과 AgPd 전극 간에 고온에서 반응이 일어나기 때문으로 보이며 MWS 방법의 경우 소성시간이 매우 짧아서 상호 반응이 CFS 방법보다 크게 억제되었기 때문으로 사료된다. 자동차나 정밀 스테이지 경우 압전 액추에이터가 상용화되어 적용되는데 이 때 대부분 단극성 전계가 인가된다.

따라서 단극성 변형률-전계 이력곡선을 측정하여 그림 6에 비교하여 나타내었다. 두 가지 시료의 경우 최대 변형률은 각각 1.87%, 1.39%로 나타났다. 역압전 효과에서 정규화 변형률 (normalized strain)은 S_{max}/E_{max} 로 정의되므로 최대 변형률 점에서 정규화 변형률을 계산해 보았다. 그 결과 MWS와 CFS 방법으로 제조한 MLA의 정규화 변형률 값은 각각 359 pm/V와 278 pm/V로 나타났다. 이 값들은 연성 PZT의 500~700 pm/V보다 크게 낮은 값이지만 경성 PZT 소재의 압전상수와 필적하는 값이다. 아직 유연계 압전 소재를 대체하기 위해서는 대폭적인 성능 개선이 필요한 상태이지만 마이크로파 소성공정을 처음 시도한 결과로서는 비교적 우수한 편이라고 생각한다.

4. 결론

본 연구에서는 Bi계 무연 압전소재를 이용한 적층형 세라믹 액추에이터 제조 공정에 마이크로파 소성방법을 세계 최초로 시도하여 보았다. 그 결과

BNKT-BZ/AgPd 적층형 액추에이터를 성공적으로 제조할 수 있음을 실증하였다. 일반 전기로 소성법과 비교하여 소성 시간은 약 1/10로 단축할 수 있었고, 소성온도는 약 100~150℃ 정도 더 낮출 수 있었다. 그 결과 소성 과정에서 불가피한 BNKT 세라믹과 AgPd 전극 간의 상호확산을 억제할 수 있어서 일반 소성법보다 더 우수한 전계유기 변형 특성을 얻을 수 있었다. 그러나 현재 사용되는 유연계 압전 액추에이터를 대체하기 위해서는 전계유기 변형 특성 면에서 대폭적인 개선이 필요하므로, 새로운 무연 압전 소재와 제조 공정에 대한 광범위한 후속 연구가 필요하다고 판단한다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 지원을 받아 전략적 핵심소재 기술개발사업의 일환으로 수행한 것임을 밝힙니다. (과제번호: G01201311010111).

REFERENCES

- [1] K. Uchino and Takahashi, *Curr. Opinion Solid State Mater. Sci.*, 1, 698 (1996).
- [2] J. Pritchard, C. R. Bowen, and F. Lowrie, *Brit. Ceram. Trans.*, 100, 1 (2001).
- [3] T. Takenaka and H. Nagata, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 2693 (2005).
- [4] T. R. Shrout and S. J. Zhang, *J. Electroceram.*, 19, 111 (2007).
- [5] J. Rödel, W. Jo, K.T.P. Seifert, E. M. Anton, and T. Granzow, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 1153 (2009).
- [6] H. S. Han, W. Jo, J. K. Kang, C. W. Ahn, I. W. Kim, K. K. Ahn, and J. S. Lee, *J. Appl. Phys.*, 113, 154102 (2013).
- [7] R. A. Malik, J. K. Kang, A. Hussain, C. W. Ahn, H. S. Han, and J. S. Lee, *Appl. Phys. Express.*, 7, 61502 (2014).
- [8] C. S. Chen, C. C. Chou, W. C. Yang, and I. N. Lin, *J. Electroceram.*, 13, 573 (2004).
- [9] Y. Fang, M. T. Lanagan, D. K. Agrawal, G. Y. Yang, C. A. Randall, T. R. Shrout, A. Henderson, M. Randall, and A. Tajuddin, *J. Electroceram.*, 15, 13 (2005).
- [10] C. Y. Tsay, K. S. Liu, T. F. Lin, and I. N. Lin, *J. Magn. Magn. Mater.*, 209, 189 (2000).
- [11] A. Bhaskar, B. R. Kanth, and S. R. Murthy, *J. Magn. Magn. Mater.*, 283, 109 (2004).
- [12] C. Y. Fang, C. A. Randal, M. T. Lanagan, and D. K. Agrawal, *J. Electroceram.*, 22, 125 (2009).
- [13] C. Leach, N. K. Ali, D. Cupertino, and R. Freer, *Mater. Sci. Eng. B*, 170, 15 (2010).
- [14] T. V. D. Ngoc, H. S. Han, K. J. Kim, R. A. Malik, A. Hussain, and J. S. Lee, *J. Cer. Processing Res.*, 13, s177 (2012).
- [15] J. K. Kang, D. J. Heo, V. Q. Nguyen, H. S. Han, K. K. Ahn, and J. S. Lee, *J. Kor. Phys. Soc.*, 61, 899 (2012).