

## 산화물을 첨가한 Ag-Pd 전극의 제조

이재석, 이동윤, 송재성, 김명호\*

한국전기연구원, 창원대학교 세라믹공학과\*

## Synthesis of Ag-Pd Electrode having Oxide Additive

Jae-Seok Lee, Dong-Yoon Lee, Jae-Sung Song, and Myoung-Ho Kim\*

KERI, Changwon National Univ.\*

### Abstract

Downsizing electronics requires precision position control with an accuracy of sub-micron order, which demands development of ultra-fine displacive devices. Piezoelectric transducer is one of devices transferring electric field energy into mechanical energy and being capable for fine displacement control. The transducer has been widely used as fine position control device.

Multilayer piezoelectric actuator, one of typical piezo-transducer, is fabricated by stacking alternatively ceramic and electrode layers several hundred times followed by cofiring process. Electrode material should be tolerable in the firing process maintaining at ceramic-sintering temperatures up to 1100~1300°C. Ag-Pd can be used as stable electrode material in heat treatment above 960°C. Besides, adding small quantity ceramic powder allow the actuator to be fabricated in a good shape by diminishing shrinkage difference between ceramic and electrode layers, resulting in avoidance of crack and delamination at and/ or nearby interface between ceramic and electrode layers.

This study presents synthesis of nano-oxide-added Ag/Pd powders and its feasibility to candidate material tolerable at high temperature. The powders were formed in a co-precipitation process of Ag and Pd in nano-oxide-dispersed solution where Ag and Pd precursors are melted in HNO<sub>3</sub> acid.

**Key Words** : Silver(Ag), Palladium(Pd), Internal electrode, Electric conductivity, thick film

### 1. 서 론

제품의 소형화됨에 따라 정밀가공 등의 분야에서 서브 마이크론 정도의 정밀한 위치 제어를 조성하고 미소 변위 제어소자에 대한 요구가 증대되고 있다. 최근 적층형 세라믹 액츄에이터는 압전 또는 역압전 효과를 이용하는 소자로써 빠른 응답 속도, 큰 발생력, 미세 변위의 특성이 있어 이 특성을 증대시키기 위한 연구를 많이 하고 있는 상황이다. 적층형 세라믹 액츄에이터를 제조하기 위해서는 전극을 입힌 세라믹을 양과 음극이 외부전극에 연결되도록 교번으로 쌓아야 한다. 따라서 적층형 세라믹 액츄에이터의 제조 시에 내부전극과 세라믹을 동시 소성을 함으로 소결온도에 물리적 화학적 변화가 없는 전극재료를 사용해야 하는 한

계점이 있다. 이러한 용도로 널리 사용되고 있는 소재가 Ag-Pd 계 합금이다. [1-5] Pd 전극은 가격이 Ag의 10배(<1 $\mu$ m)에 이르는 고가의 재료이므로 Pd의 양을 최소화 사용해야 하나 많은 압전 세라믹의 소결온도인 1100°C 부근에서 용융되기 않기 위해서는 최소 10% 이상의 Pd를 함유한 Ag-Pd alloy 전극을 사용해야 한다. 또한 Ag-Pd alloy 전극은 세라믹과 계면에서의 낮은 접착 강도와 세라믹과 전극의 열팽창계수의 차이로 인한 층과 층 사이의 박리를 일으키게 된다. 또한 부분적인 불 균일 응력의 생성 및 무전극부의 생성을 초래하기도 한다. 그러므로 Pd의 함량을 낮추거나 대체하는 대체재료의 개발이 시급하다.

본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위해서

기존의 한계로 알려진 3%이상의 산화물을 첨가하여 산화물의 량을 늘임으로써 상대적인 Pd의 량을 줄이는 효과에 대해 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험방법

공침법으로 제조한 Ag와 Pd 합금 분말(70/30)과 구형의 nano TiO<sub>2</sub> 산화물 분말을 Ag-Pd 합금 분말의 최고 10wt%까지 균일하게 분산시켜 혼합된 분말을 제조하였다.[6-8] 이렇게 제조한 분말을 유기물 vehicle, 결합제, 분산제, 가소제를 첨가하여 paste를 제조하였다.[1, 3] 그리고 전극의 특성을 평가하기 위해서 tape casting 방법으로 PZT계 green sheet를 제조하였다. 각각의 조건에 따라 제조된 Ag-Pd 산화물 paste를 벌크와 sheet의 표면에 screen printing 한 후 건조하였다. 소성 전 burn-out 단계에서 sheet와 전극의 유기물을 충분히 제거한 후 승온, 강은 5°C/min로 green sheet와 1100°C에서 동시 소성하였다.[9] 준비한 시편의 층과 평행한 전단응력을 걸어 시편의 접합을 파괴하여 접합강도를 측정하였다. 시편의 파면의 표면 상태와 시편을 파단시켜 파단면의 세라믹 층과 전극 층의 계면상태를 관찰하였다.[10] 그리고 4탐침법으로 전극의 저항을 측정하여 전기전도도를 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

분말의 분산성을 알아보기 위해서 paste에 대한 Zeta potential을 측정하였다. zeta potential이 높을수록 분산 상태가 양호한데, 절대값이 급속은 40mV, 산화물은 60mV 이상이면 충분한 분산이 이루어진다. 에탄올을 용매로 사용하여 측정된

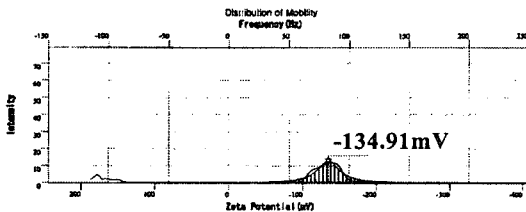


그림 1. TiO<sub>2</sub> 산화물이 첨가된 Ag-Pd 전극의 zeta potential.

Fig. 1. Simulated zeta potential of Ag-Pd with TiO<sub>2</sub> addition.

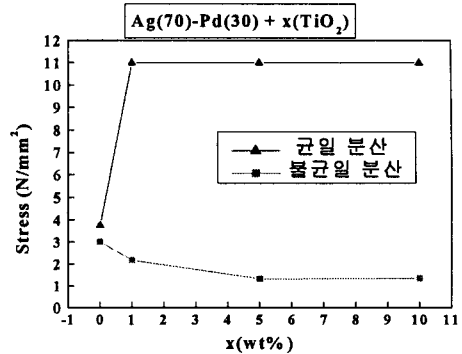


그림 2. 세라믹과 전극 사이의 접합강도.

Fig. 2. Mechanical bonding strength between ceramic and electrode.

Ag-Pd 분말의 zeta potential 값은 -32.14mV 이었다. 하지만 그림 1에서 보는 것과 같이 구형의 나노 TiO<sub>2</sub> 분말을 첨가하였을 때 절대값 60mV 이상인 -134.91mV의 높은 값으로 측정되어 산화물을 첨가하지 않은 Ag-Pd 분말보다 분산에 유리함을 보였다.

그림 2는 세라믹과 전극의 접합 강도를 측정된 그래프이다. 세라믹 층 사이에 전극을 넣고 소성한 다음 층과 평행한 방향으로 응력을 주어 접합 강도를 측정하였다. Ag-Pd 분말과 산화물의 분산이 나쁠 경우 산화물의 량이 증가함에 따라 접합 강도가 감소하였다. 그러나 분말이 균일하게 분산 되었을 경우, Ag-Pd 만 있는 전극의 접합강도 보다 급격히 좋아진다. 그림 2에서 균일 분산되었을 때 TiO<sub>2</sub>의 량의 변화에 따라 접합강도 값의 변화가 없다. 약 11N/mm<sup>2</sup>의 강도값에서 전극과 세라믹의 접합이 파괴되는 것이 아니라 세라믹 층이 강도를 견디지 못하고 파괴된다. 이는 세라믹과 세라믹간의 접합강도보다 전극과 세라믹간의 접합강도가 크다는 것이다. 이로부터 세라믹과 전극의 접합성은 우수함을 알 수 있다.

그림 3은 불 균일 분산된 전극의 층과 평행한 파면을 관찰한 SEM 사진이다. 세라믹과 전극의 형상을 관찰할 수 있는데, 가지모양이 전극이며 그 뒷면에 보이는 것은 세라믹의 입자이다. 세라믹 위에 전체적으로 전극이 분포하지 못하며 무전극부를 관찰할 수 있다. 그리고 전극의 뒷면에 그레인 모양의 무늬는 뒷면의 세라믹과 접합 부분이 떨어지면서 전극 부에 그레인 모양의 무늬가 남은 것을 볼 수 있다.

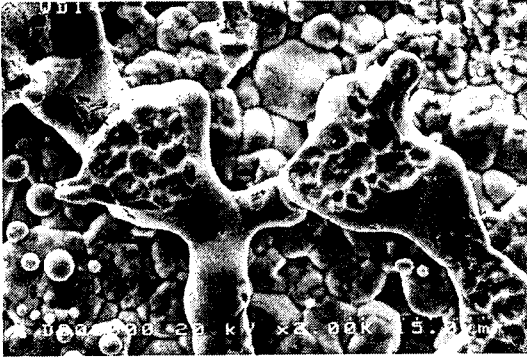


그림 3. 불 균일 분산된 전극의 미세구조.  
 Fig. 3. Fine microstructure of electrode made by new dispersion method.

균일하게 분산된 전극재료는 세라믹과 접착강도가  $11\text{N/mm}^2$  정도로 강하며 쉽게 층을 분리시키지 못하였다. 따라서, 경계면을 통한 특성을 알아보기 위해 cross section을 SEM으로 관찰하였다. 그림 4는 균일하게 분산된 분말을 이용한 전극과 세라믹의 파단면이다. 3개의 층으로 나누었을 때 위와 아래는 세라믹 층이며 중간층이 전극층이다. 세라믹 층은 기공이 관찰되는 반면 전극층에서는 기공이 관찰되지 않았다. 그리고 전극과 세라믹층 간의 계면에서 무전극 부분이 관찰되지 않았으며 층 간의 박리 현상도 관찰되지 않았다. 이는 층 간의 계면에  $\text{TiO}_2$  분말이 층 간의 접합력을 증가시켜 전극층과 세라믹 층이 치밀하게 붙어있음을 관찰하였다.

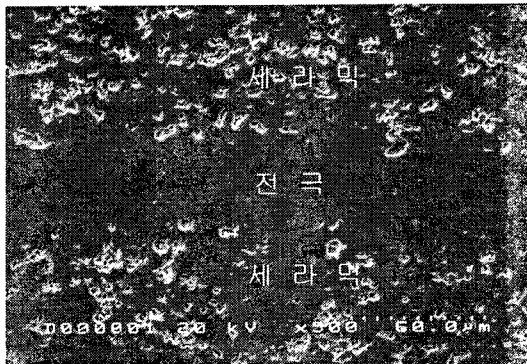


그림 4.  $\text{TiO}_2$  (10wt%) 산화물이 첨가된 Ag-Pd 전극의 파단면.  
 Fig. 4. Cross section image of PMN-PZT ceramic/0.9Ag/Pd(70/30)-0.1TiO<sub>2</sub>/PMN-PZT ceramic structure.

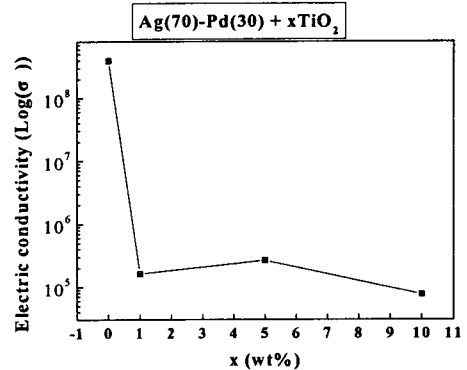


그림 5.  $\text{TiO}_2$  산화물이 첨가된 Ag-Pd 전극의 전기전도도( $1/\Omega\text{cm}$ ).  
 Fig. 5. Electric conductivity of Ag-Pd Electrode having  $\text{TiO}_2$  additive.

그림 5는 산화물이 첨가된 Ag-Pd 전극의 전기전도도를 측정한 그래프이다. 순수 Ag-Pd의 전기전도도는 약  $10^8(1/\Omega\cdot\text{cm})$  이상으로 높은 반면 산화물을 첨가한 전극의 전기전도도 값  $10^5(1/\Omega\text{cm})$  로 감소하는 결과를 보였지만 전극으로써 사용하기에 충분한 값이다. 많은 반복 실험에서 1wt%의 산화물을 첨가하였을 때 전기전도도 값이 급격히 감소하였는데 이는 소량의 산화물 첨가에 따른 균일한 분산이 이루어지지 못하고 국부적인 응집과 무전극 부분에 의한 전기전도도 값의 감소 때문으로 사료된다.

#### 4. 결론

적층형 세라믹 액추에이터의 내부 전극은 이종의 세라믹과 금속의 낮은 접합강도와 열팽창계수의 차이에 의해 응력의 불균형이 발생하여 박리현상을 일으킨다. 순수 Ag-Pd(70/30) 전극에 구형의 nano  $\text{TiO}_2$  산화물을 첨가하여 zeta potential을 측정함으로써 분산 특성이 향상되어 접합강도가 증가됨을 확인하였다. 다량의 nano  $\text{TiO}_2$  산화물을 첨가함으로써 국부적인 무전극 부분이나 응력 불균형을 막으며 전극층과 세라믹 층의 접합 강도가 증가시켰으며, 층 간의 박리현상도 관찰되지 않았다. 순수 Ag-Pd 전극에 다량의 산화물을 첨가하여 상대적인 Pd의 양을 줄임으로서 제조 단가의 감소시킬 수 있었으며 전기전도도  $10^5/\Omega\text{cm}$  로 우수한 특성을 지님을 확인할 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부 21C 프론티어 연구 사업 중 차세대 소재 성형기술 사업단의 지원에 의해 수행되었다.

## 참고 문헌

- [1] Sea Fue Wang and Joseph P. Dougherty, "Silver-Palladium Thick-Film Conductor" J. Am. Ceram. Soc, Vol. 77, No. 12, p3051-72, 1994.
- [2] 한전자, "AgPd 내부전극을 이용한 적층형 압전 액츄에이터의 제조", 전기전자재료학회논문지, 13권, 1호, p. 33-38, 2000.
- [3] Erik S Thiele and Nava Setter "Lead Zirconate Titanate Particle Dispersion in Thick-Film Ink Formulations" J. Am. Ceram. Soc. Vol. 83, No. 6, p1407-12, 2000.
- [4] Terry Garino and Mark Rodriguez "Behavior of Silver and Palladium Mixture during Heating" J. Am. Ceram. Soc, Vol. 83, No. 11, p2709-14, 2000.
- [5] Ruzhong Zuo, Longtu Li, "Effects of Additives on the Interfacial Microstructure of Cofired Electrode-Ceramic multilayer System" J. Am. Ceram. Soc, Vol. 85, No. 4, p787-93, 2002.
- [6] E. Delarue, M. Mostrafavi, M. O. Delcourt "Characterization of silver-palladium submicronic powders" J. Materials Science" Vol. 30, p.628-32 1995.
- [7] R. Ueyama, T. Yamamoto, K. Kuribayashi, K. Koumoto, T. Shiosaki "Low temperature synthesis of silver-palladium alloy powders internal electrodes for multilayer ceramic devices" J. Materials Science Vol. 36, p371-79, 2001.
- [8] Jimmy C. Yu "Influence of solvation interaction on the zeta potential of titania powders" J. colloid and interface science Vol. 262, p 97-100, 2003
- [9] 구본급, 김호기, "프릿트 및 소결조건이 Ag 및 Ag/Pd계 후막도체의 미세구조와 전기적성질에 미치는 영향" J. Korean Ceramic Society Vol. 25, No. 6, p623-630, 1988
- [9] Yasuhiro Tanaka, "Structural Investigation of Metal-Ceramic Interface Using Transmission Electron Microscopy"  
(<http://dent.sympto.nagasaki-u.ac.jp/baylor/tanaka/presentation.html>)