

壓電素子의 諸性質과 製法

延世大學校 大學院

金東範·柳在成

I. 序論

최근 誘電性 세라믹 재료(Ceramic dielectric materials)는 전자장치 素子로서 脚光을 받고 있으며, 세라믹 콘덴서, P.T.C (Positive Temperature Coefficient) thermister 등의 광범위한 분야에 응용되고 있다.

이중 壓電 세라믹 素子는 魚群探知機, 超音波機械 加工등에 사용되고 있는 초음파 장치, 스피커, 피업카트리지등의 음향장치, 가스라이터, 가스점화장치 등의 점화장치, 필터효과에 사용되는 통신장치 등 여러가지의 목적으로 이용되고 있다.

여기서는 위와 같이 多方面으로 쓰이는 壓電素子의 역사적 배경을 간단히 소개하고, 압전소자의 이론적考察, 압전소자의 제조방법, 압전소자의 응용 및 전망에 대하여 간단히 살펴보기로 한다.

II. 歷史的 背景

1880년대에 큐리兄弟가 추정결정의 외부에 압력을 가하였을 때, 電荷를 얻는다는 사실을 발견하면서 壓電現象은 시작되었다.

그러나 수명은 우수하나, 구하기가 힘들고, 롯셀염이나 전기석등 자연적인 압전소자는 속도나 온도에 약하여, 인공수정을 성장시키는 연구가 진행되었다.

그런데, 인공수정을 성장시키는데 필요한 高溫과 高壓을 造成하여 주기 위해서는 복잡한 과정이 필요하다.

였기에 實用化 시키기엔 극히 困難하였다.

1947년에 S. Roberts는 強誘電體 $BaTiO_3$ 를 이용하여 압전소자를 제작할 수 있다는 획기적인 실험보고서를 발표했고, 1955년에 B. Jaffe 등은 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 등 몇 가지 복잡한 Perovskite 酸化物의 壓電性質이 $BaTiO_3$ 를 이용한 壓電세라믹보다 優秀하다는 것을 발견하였다.

이후 특성을 개선하는 실험이 계속되어지고 있다.

III. 壓電素子의 理論的 考察

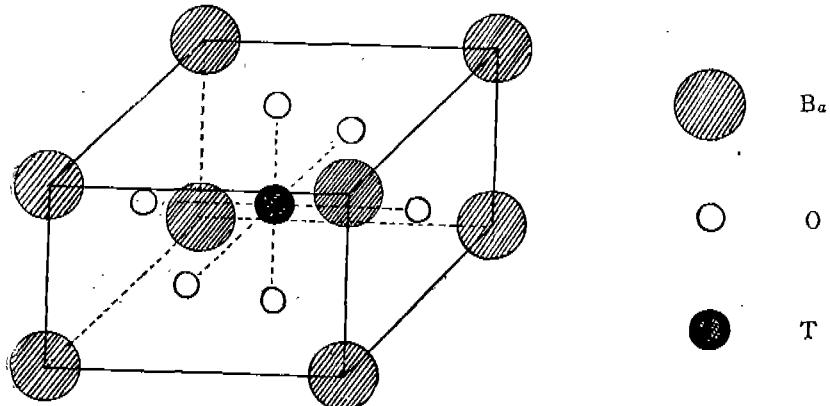
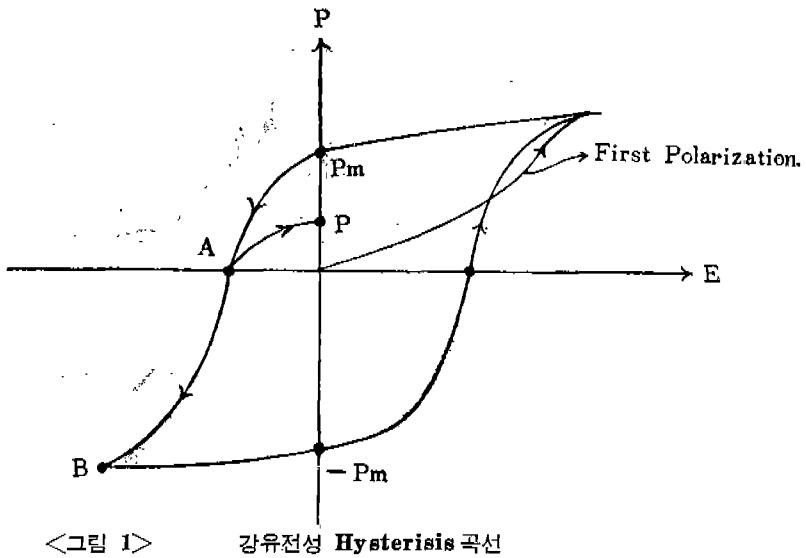
1. 壓電素子의 強誘電性

強誘電性 결정은 국성결정의 극히 일부분으로써 반드시 압전성을 나타내고 있다. 이 경우 응력에 의해 자발분극이 약간 변화하고, 이 변화분이 압전효과로서 나타난다.

전기 분극의 방향(극성)을 변화시키기 위하여 높은 전계를 인가할 수 있으므로 강유전체는 전기적 절연체이라고는 말할 수 없으며, 이때 방향이 변한 전기분극을 자발분극이라 한다. 자발 전기분극의 방향이 어떤 값 이상의 역전계하에서 反轉하기 위하여 강유전체에 가한 전계와 전기분극 사이에는 강유전성 Hysteresis 곡선이 존재하며, 그림(1)과 같다.

압전 세라믹에 잘 이용되고 있는 Perovskite형 강유전체 중에서 대표적인 $BaTiO_3$ 의 고온에서의 결정구조는 그림(2)와 같다.

고온에서 강유전체의 분극은 電場에 거의 선형적으



<그림 2> BaTiO_3 의 결정구조 (고온형)

로 비례하고, 큐리온도 이하일 때, 유전체 성질은 Hysteresis 곡선과 같게 된다. (큐리온도는 강유 전체가 상유전체로 변하는 전이온도를 말한다.)

그림(2)에서 BaTiO_3 의 단위조직의 캐심(Body Center)에 Ti^{4+} 이온을 갖고 있다. 큐리온도 이하에서, Ti^{4+} 이온은 순수한 쌍극자를 갖고 있으므로 조직은 쌍극자 힘을 갖고 있다. 따라서 큐리온도 아래에서는 조직은 입방체가 아니고, 다른 두 축을 따라 쌍극자 방향에서 약 1% 더 길다. 따라서 외부에서 힘을 가하면 각 θ 가 변하고, 분극의 크기가 변하여 전계(electric field)가 발생한다. 역으로 조직의 외부에 전계를 가하면 분극치가 변하여 응력이 발생한다. 이 두 효과를 합하여

안전효과라 한다.

2. 일전기의 성질

기체적으로 독립된 강유전성 세라믹의 각편에는 한쌍의 전극을 가지고 있다. 이때, 소신호에서 이 물체의 길이 확장을 설명함으로써 일전기의 개념을 이해할 수 있다.

세쌍의 전극을 통하여 큰 전압을 적용함으로써 두께 x_3 방향으로 분극되었고, 또한 물체의 폭 ω 와 두께 τ 는 막대기의 길이 L 에 비하여 훨씬 작다고 가정하자. 입자의 x_1 방향으로의 변위는 U_1 으로 나타내어 지며, 왜곡의 첫번째 성분은 x_1 에 대하여 U_1 의 도함수로 표

시된다.

x_1 방향의 응력(stress) T_{11} 은 x_1 에 수직한 막대기의 단면에서 x_1 에 작용하는 단위 체적당의 힘으로 정의된다. 보통 압전기가 아닌 상태에서 선형탄성을assumes, 응력 그리고 왜곡은 Young's modulus와 관련된다.

$$S_1 = \frac{T}{Y} \text{ (Hooke's law)} \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

유사한 방법으로 선형 비압전 재료에 D_3 와 E_3 (두께 방향의 전기 변위와 전장)는 유전상수와 선형적으로 관련되어 있다.

선형 압전 재료에서 구성 방정식 (2)와 (3)은 압전 계수 d 와 연결된다.

$$S_1 = T_1 / Y + E_3 \cdot d \quad \dots \dots \dots \quad (4-a)$$

$$D_3 = T_1 \cdot d + E_3 \cdot \varepsilon \quad \dots \dots \dots \quad (4-b)$$

위 두式에 있어서의 2개의 압전계수 d 의 동등성은
열역학 Maxwell 관계식의 하나에서 확실시 되어진
다.

분극이 가해지지 않은 강유전체 세라믹은 외부의 어
떤 소신호(F)에 대하여 압전현상을 나타내지 않는다.
그러나 분극이 가해진 후의 강유전체 세라믹은 일반적
으로 소신호 압전성질을 가지며, 방정식(4)에서의 d -는
0이 아니다.

암전성질 이외에도 이러한 세타박은 또 다른 몇 가지
독특하고 유용한 성질을 갖는다. 예를 들어 소신호(F)
에 대하여 유간장수 ε 는 자유공간에서의 투자율 ε_0 보
다 수백배 이상이 된다.

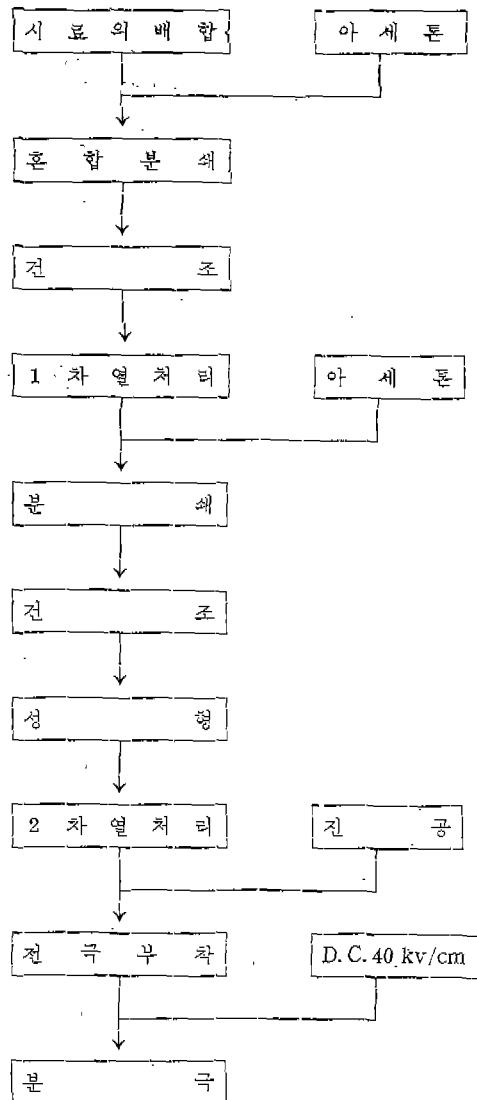
또한 (4)식에서 3개의 상수 Y, d, ε 는 영구분극의 함수들이다.

IV. 압전소자의 제조방법

압전세라믹 소자의 제법에는 보통 소성법과 Hot-Press 법이 있다. Hot-Press 법은 자기의 고릴도화가 가능하고, 강유전성 투명 세라믹이나 표면을 최대로 이용하는 자기의 제법으로 유용하나, 質產性이 부족하므로, 여기서는 보통 소성법에 대하여 논해 보겠다.

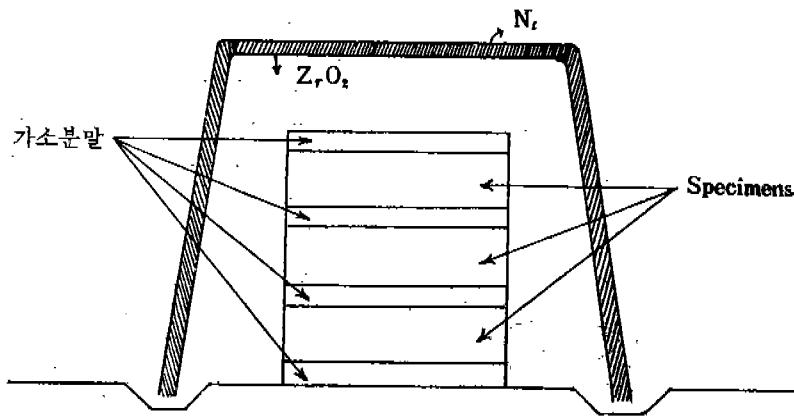
압전소자의 제조과정을 간략히 표시하면, 다음과 같은 Flow-chart와 같다.

원료의 순도 보정을 하고, 평량을 한 후, 아세톤과 함께 Ball-Mill에서 48시간 후한 후에, 거즈시켜 Silica



〈그림 3.〉 시편제작의 순서

도가니에 담아 전기로에 넣어, 약 $830^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ 로 2시간 열처리를 한다. 1차 열처리된 것을 : 아세톤과 혼합하여 6시간 동안 분쇄한후에 다시 건조시킨다. 완전히 건조된후 Binder로 PVA를 소량첨가하여 $700\text{kg}/\text{cm}^2$ 압력으로 압착시켜 시편을 성형시킨다. 제작된 시편을 그립(4)와 같은 백금도가니에 넣고, $1280 \sim 1290^{\circ}\text{C}$ 에서 45분간 2차 열처리를 한 후 자연냉각시킨다. 이때 燐의 온도 상승율은 $400^{\circ}\text{C}/\text{hour}$ 로 유지시킨다. 완성된 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 시편의 양면을 lapping 및 polishing시킨후, 전극을 이룬다.



<그림 4>

PZT계 자기의 소성법

그런데, 실제로 상품화 시킬 때 전극부착이 생략되는 것은 누구나 다 아는 사실이다. 그리고, 實用化에 있어서 Pt(백금)도가니를 사용하면 상품의 가격이 높아지므로, 백금도가니 대신에 니켈도가니로 대체하여 가격을 줄일 수 있다. 단, 이때는 니켈도가니 안쪽에 ZrO_3 를 입혀서 시료의 원료와 화학작용하는 것을 방지할 수 있다.

완성된 시편에, $40\text{kV}/\text{cm}$ 의 직류전압을 가하여 2시간 이상 유지시키면, 입자를 구성하는 하나하나의 결정의 각분역(domain)이 營場과 같은 방향으로 재배열하여, 자발분극의 방향을 일치시킨다. 이를 분극시킨다고 한다. 이렇게 분극된 시편은 비로소 완전한 상품이 될 수 있는 것이다.

以上은 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 의 제조법에 대하여 설명하였지만, 다른 불순물을 삽입하는 경우에도 같은 방법이다.

V. 壓電素子의 應用

1. 고전압 발생장치에의 응용

압전소자의 응용 분야는 극히 광범위하나 그중에서 가장 일반적으로 알려져 있는 것은 전자라이터의 응용이다. 본 절에서는 압전효과를 유효하게 활용해서 고전압을 발생하는 것을 목적으로 한 압전착화소자와 압전트랜스에 관해서 서술하기로 한다.

1) 압전착화소자

압전소자에 기계적 응력을 가해서 탄성 변형시켜 발

생한 고전압을 火花放電에 의해 연료에 이용하려는 차상은 1951년경 미국에서 가솔린 기관의 點火電源으로서 생각된 것이 처음이었다. 그 후 1958년에 미국 그레이바이트社가 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 계 세라믹 소자로써 스퀴즈식에 의한 소형 Engine 용 전원을 개발해서 "Spark Pump"라 불렀으며, 현재에는 gas관로, 湯沸器, 휴지기 등의 자동점화식 gas기구와 gas lighter의 차화전원의 주류가 되었다.

압전착화소자는 円柱狀素子(단면적 S, 두께 L)로 양단면에 은전극을 두께 방향으로 분극처리한 것인데, 여기에 힘 F를 가하면 그 양단에 발생하는 전압 V는 다음의 식으로 표시된다.

$$V = g_{33}F \frac{L}{S}$$

단 g_{33} 는 소자의 출력전압계수이다. 소자의 재질이 일정하면 출력전압계수 g_{33} 는 일정하기 때문에 일정한 힘으로 더 큰 전압을 얻는 데는 L/S 가 큰 편이 좋다. 그러나 압전소자는 보통의 자기와 같이 압축강도는 크지만 剪斷強度는 극히 약해서 가늘고 긴 소자는 갈라지기 쉬운 결점이 있고 또한 방전에너지의 관계에서 정전용량을 어느정도 크게 하기 위해서 실용적으로 L/S 값이 $1.4 \sim 2.2$ 인 소자가 이용된다. 즉 $7\phi \times 15$, $5\phi \times 10$, $5\phi \times 7$, $4\phi \times 6\text{mm}$ 와 같은 치수가 이용되고 있다. 소자의 재질 및 치수가 결정되면 발생전압 V는 응력 F/S 에 비례하고 소자의 기계적 강도를 고려해서 사용한 계를 결정하여야 한다. 실용적에는 $200 \sim 500\text{kg}/\text{m}^2$ 의 응력으로 $10 \sim 20\text{kV}$ 의 전압을 발생하도록 이용하고 있다. 발생전압 V는 소자의 내부저항 및 출력

단자의 결연저항에 의해 자기방전하고 자연히 소멸한다. 이 시간은 전(全)저항을 R 이라 하면 다음의 式과 같다.

$$t = CR$$

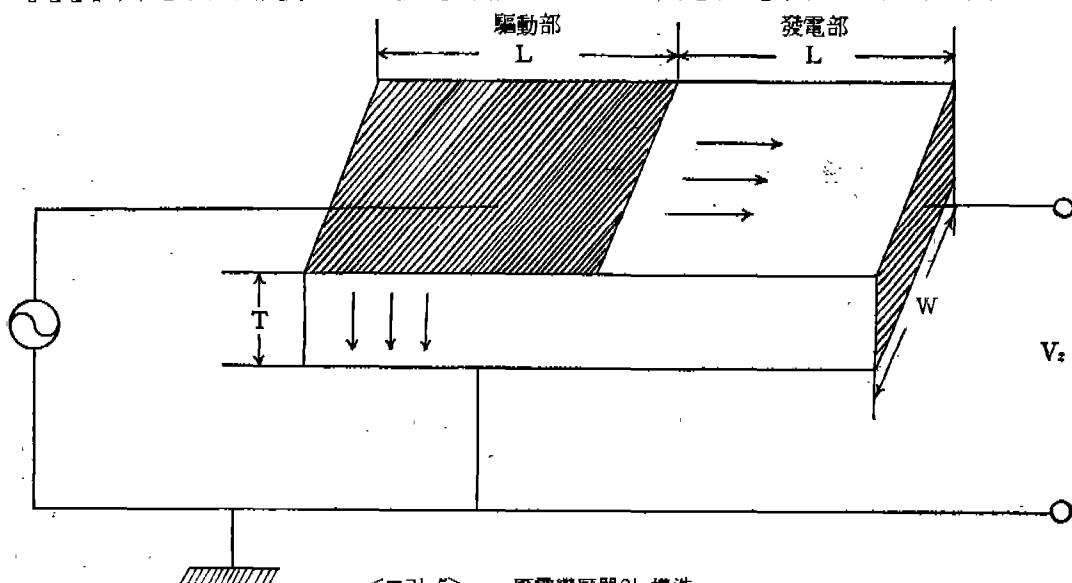
힘을 가한(또는 배는)시간이 이 내부방전 시간보다. 길면 전압 V 는 나오지 않는다.

압전화학소자는 소자에 기계적 에너지를 주어 고전압의 전기 에너지를 바꾼 것인데, 이 기계적 에너지를 주는 방식, 즉 가압방식에는 크게 나누어 衝擊式(Impact Type)과 漸增式(Squeeze Type)이 있으며, 이것은 소자에 힘을 가한 시간에 의하여 구별된다.

2) 압전 변압기

압전변압기의 원리는 수십년전에 이미 검토된 바 있고

그 후로 C. A. Rosen, P. A. Barkmann, A. E. Crawford 등에 의해 원리 및 실용에 관한 연구 발표가 있었다. 그러나 B_2TiO_3 를 주성분으로 한 압전변압기의 출력전압은 수 kV정도에 지나지 않으나, 최근 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 를 주성분으로 한 압전변압기는 그림 5에서 나타내는 바와 같이 세라믹소자 원쪽반의 상하면에 은전극을 입히고 오른쪽반의 단면에 은전극을 붙여서 전자는 두께방향으로 직류전압을 인가하고 후자는 길이방향으로 본극시킨 것으로 각 부분을 driver(驅動部), Generator(發電部)라 한다. 구동부에 소자의 재질과 길이($2L$)로 결정되는 고유 공진주파수인 입력전압 V_1 으로 구동시키면 편차효과에 의해 길이방향의 강력한 기계 진동이 발생하므로 출력단에 고전압 V_2 를 얻을 수 있다. 즉 전기→기계진동→전기의 변환이 이루어지므로 승압작



<그림 5> 壓電變壓器의 構造

捲線變壓器와 壓電 變壓器의 比較

<표 1>

	권 선 변 압 기	압 전 변 압 기
원 리	전자 유도	電歪효과
주파수특성	특정한 주파수특성이 없음	공진을 이용하기 때문에 Sharp한 특성을 나타냄
승압비	수십배 정도	수백배 ~1,000배 정도
출력전압	높은 출력이 가능	고전압 저전류원으로 우수
Regulation	양호	나쁘다.
정류방법	T. V. 경우 정류기 1개 사용이 일반적임	4배 압 정류(정류기 4개)
손 실	발열과 고주파 손실	발열과 초음파 응향 손실
연소성	전류를 훌리면 연소의 위험이 있음	연소의 위험이 없다.
구 조	복잡	간단
용적, 중량	크고 무겁다.	적고 가볍다.

용을 한다. 암전변압기의 변환특성은 종래의 편선형 변압기와는 근본적으로 다르며 표와 같은 성질을 가지고 있다.

암전변압기는 이러한 중압특성외에 세라믹소자의 치수와 형상에 따라 특성의 변화를 가져온다. 특히 암전변압기용 재료로서 요구되는 특성은 전기기계결합계수의 값이 커야 하며 온도특성 및 경시변화는 물론 전기적, 기계적 피로가 적어야 한다. 다시 말해서 암전변압기를 큰진폭으로 동작시켰을 경우, 세라믹소자의 발열로 인하여 잠시간 사용이 곤란하게 된다.

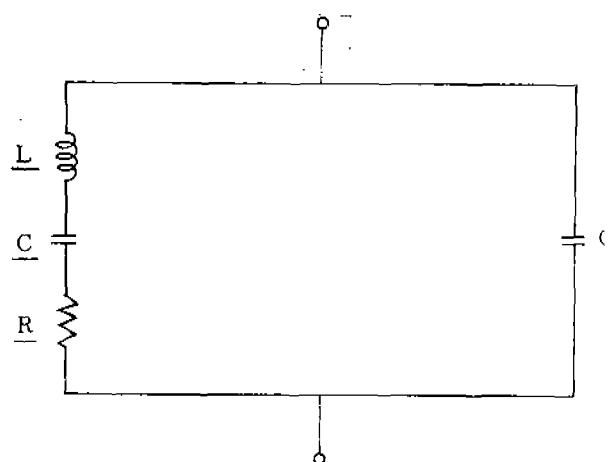
2. 고주파필터의 응용

암전세라믹을 필터회로에 응용하기 위해서는 공진, 반공진주파수의 변화 및 경시변화등의 안정성이 요구된다.

최초의 암전세라믹인 B_2TiO_3 는 공진주파수의 온도안정성이 좋지 못하기 때문에 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 의 연구가 진행되었으며, PZT는 공진주파수의 온도 특성이 비교적 안정되고 경시변화나 암전계수들의 변화가 거의 없으므로 필터재료로서 개발이 가능하게 되었다.

공진점 부근에서의 전기적 등가회로는 그림 6과 같아 되고 공진주파수 $f_r = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$ 로 표시되어 기본진동수를 $f_r^{(1)}$, 고주파 진동수를 $f_r^{(n)}$ 라 하면 $f_r^{(n)}=n \cdot f_r^{(1)}$ 로 된다.

암전세라믹을 이용한 필터는 주파수 대역에 따라 LF용, MF용, HF용, VHF용 등으로 나눌 수 있으며



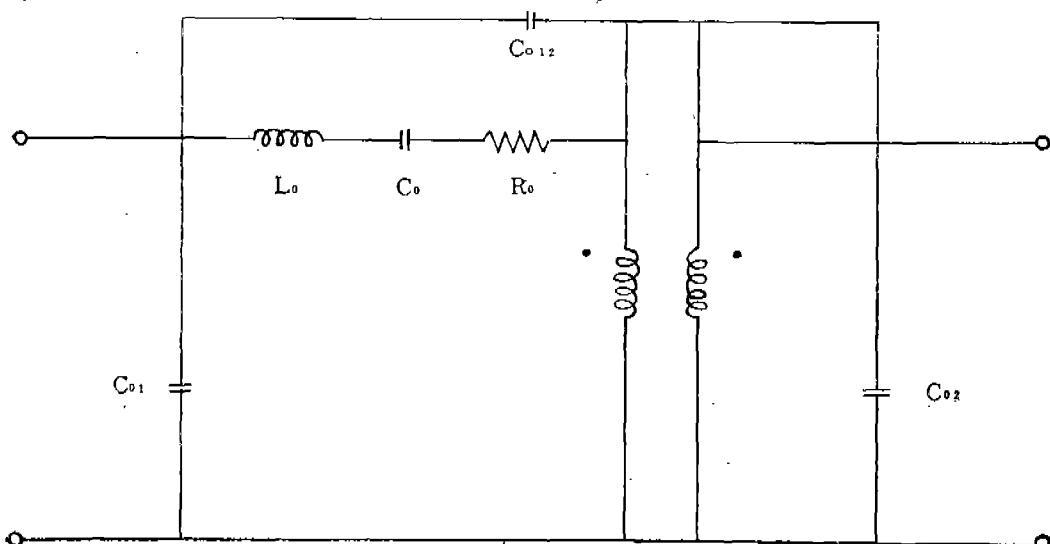
<그림 6> 2단자형 등가회로

시편의 형태와 전극부착의 면적 그리고 그 구성에 따라 구분된다. MHz 이상의 고주파용 필터는 두께방향의 종진동파 평행한 방향의 진동을 이용하여 고주파 필터는 주파수가 높아짐에 따라 암전세라믹에서 단일진동을 얻기가 어렵게 되지만 넓은 면적판의 일부에 적은 면적의 전극을 부착하여 그 면적이나 두께를 적당히 선택하면 단순한 진동 형태를 얻을 수 있다.

그림 7은 고주파 필터의 등가회로이며 C_{012} 를 무시하고 $C_0 = C_{02} = C$ 로 생각하면

$$\cosh\theta = \sqrt{AD} = 1 - \omega^2 CL_0 + \frac{C}{C_0} + j WCR_0$$

$\cosh\theta = \cosh(\alpha + j\beta) = \cosh\alpha \cos\beta + j \sinh\alpha \sin\beta$ 가 되고 여기서 α : 감쇠정수, β : 위상정수, ω : 각속도를



<그림 7> 고주파 필터의 등가회로

팔한다.

R_0 를 무시하면

$$\sinh \alpha = 0, \cosh \alpha = 1$$

즉 $1 - \omega^2 C L_0 + \frac{C}{C_0} = \cos \beta$ 가 된다.

$$\cos \beta = 1 \text{ 이면 } \omega_1 = \frac{1}{\sqrt{L_0 C_0}}$$

$$\cos \beta = -1 \text{ 이면}$$

$$\omega_2 = \omega_1 \sqrt{1 + \frac{2C}{C_0}} = \omega_1 \left(1 + \frac{C}{C_0}\right) \text{ 가 된다.}$$

비대역폭은

$$B = \frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_0} = \frac{C_0}{C} \cdot \frac{\omega_1 + \frac{C_0}{C}}{\omega_0} = k^2 (\omega_1 - \omega_0) \text{ 가 되어}$$

$$B = \frac{C_0}{C} = k^2 \text{ 을 구할 수 있다.}$$

여기서 k 는 출력 단락시의 전기기체 결합계수이다.

VII. 압전소자의 전망

$Pb(ZrTi)_O_3$ 압전 세라믹 소자는 어군탐지기, 초음파 기체가공, 스피커, 픽업카트리지, 가스라이터, 가스점화장치, 필터효과, 가정주파음향기기, 수중음향기기, 초음파응용계측, 강력초음파변성기, 의용(醫用) 초음

파 변성기, 등에 이용되고 있으며, 소자의 전극부착 문제와 소자의 재현성에 관한 문제등을 더 좋은 방향으로 개발하면 각 분야에 적절한 방향으로 이용될 수 있으리라 본다.

B. Jaffe 등은 $Pb(ZrTi)_O_3$ 등 몇 가지 Perovskite 산화물의 압전성질이 $BaTiO_3$ 를 이용한 압전세라믹보다 우수하다는 사실을 발견하였으며, 이 Perovskite 산화물 중에서 $Pb(ZrTi)_O_3$ 의 Pb^{2+} 이온을 Ba^{2+} 나 Sr^{2+} 로 치환하면 큐티온도 T_c 가 낮아지고, 실온에서의 유전율 ϵ_s 도 크게된다. 또한 PZT의 기본조성에 La_2O_3 , Nd_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 등의 3가 혹은 5가 산화물을 1~3 wt% 첨가 하면 항전계가 낮아지고 분극처리가 쉽게되어 0.5 이상의 전기기체 결합계수를 얻을 수 있다. 그래서 저항률 ρ 가 증가하고 기계적 품질계수 Q_m 이 저하하는 특징이 있으면 이러한 재료는 soft 재료에 속한다. 또한 Fe_2O_3 를 첨가하면 항전계가 높아지고 분극처리가 곤란하게 되어 결합계수는 낮지만 Q_m 이 높아지므로 hard 재료가 얻어진다.

위에서 서술한 바와 같이 더 나은 효과를 얻을 수 있는 재료를 개발하면 압전세라믹 소자는 산업계의 여러방면에 현저히 공헌할 수 있으리라 본다.

