<技術報告>

압전소자의 소성과 특성에 관하여

박 창 엽*, 송 동 빔**

차 례

1. 서 론
2. 압전소자의 성질
3. 소자의 소성법
4. 제법 및 특성

1. 서 론

급속히 발전하는 전기 전자장치 소자 중에서 압전세라믹 소자는 요즘 크게 각광을 받고 있다.

압전 세라믹 소자는 강유전성 세라믹에 높은 직류전압을 가한 후에 나타나는 압전효과를 이용하는 것으로 전압을 제거한 후에도 압전효과가 존재하는 것이 강유전체의 특징이다. 압전효과를 나타내는 것은 천연으로 존재하는 수정이 있고, 인조품으로서는 $BaTiO_3$가 2차 대전후W.P. Mason[1]에 의해 연구되어 압전재료로서 사용되었지만 $BaTiO_3$는 공진주파수의 온도 안정성이 문제가 된다. 그후 B. Jaffe et al[2]은 $P_b(Z_r,T_i)O_3$ 등 몇가지 복합 Perovskite 산화물의 압전성질이 $B_aT_iO_3$ 보다 우수함을 밝혔다. 이 Perovskite 산화물 중에서 $P_b(Z_r,T_i)O_3$의 P_b^{2+} 이온을 다른 이온으로 치환하면 큐리 온도가 변하고 실온에서의 유전율도 크게 변화한다는 것이 밝혀졌다.[3] 여기서 논하고저 하는 것은 압전소자의 제법과 성질 또 이의 특성을 좁은 범위 내에서 소개코저 한다.

2. 압전소자의 성질

a. 압전방정식

결정체는 구성원자 이온의 배열방법 즉 대칭성에 의해 32군으로 분류되며 이 중에서 20군에 속하는 결정체는 압전효과를 갖고 있다.

압전효과는 결정체에 가하는 응력(stress) T, 전계 E, 결정체에서 생기는 왜형(strain) S, 전기변위 D인 4개의 매개변수가 상호 관계되는 효과이며 압전소자에 응력 T를 가하면 응력 T와 1차함수 관계가 있는 왜형 S가 생긴다. 이때 T와 E를 독립변수로 취하면 다음과 같은 관계가 성립된다.[4]

$$d\text{형식}\begin{cases}S=s^ET+d_tE\\D=dT+\epsilon^TE\end{cases}\qquad(1)$$

여기서 s^E는 탄성 Compliance(6행, 6열), d는 압전정수(3행 6열), ϵ^T는 유전율(3행 3열)의 행열이고 d_t는 d의 행과 열을 교체한 6행 3열의 행열이다.

또한 독립변수의 선택방법에 따라 압전 방정식은 다음과 같은 형태로 나타낸다.

$$e\text{형식}\begin{cases}T=c^ES-e_tE\\D=eS+\epsilon^SE\end{cases}\qquad(2)$$

$$g\text{형식}\begin{cases}S=s^DT+g_tD\\E=-gT+\beta^TD\end{cases}\qquad(3)$$

$$h\text{형식}\begin{cases}T=c^DS-h_tD\\E=-hS+\beta^SD\end{cases}\qquad(4)$$

여기서 e,g,h는 압전정수이고 c는 탄성강도이며 β는 역유전율이다.

b. 전기기계 결합계수

압전효과를 갖는 결정체에서 또하나 중요한 인자는 전기기계 결합계수로서 입력인 전기 에너지에 대한 출력인 기계적 에너지의 율의 평방근을 전기기계 결합계수라 하며 이계수로 재료의 압전효과를 추정하는 경우가 많다. 단위 체적당의 탄성 에너지를 U_1, 전기에너지를 U_2, 압전 에너지를 U_{12}라 할때 전기기계 결합계수(Electromechanical coupling coeficient) K는[5]

$$K=\sqrt{\frac{U_{12}^2}{U_1\,U_2}}\qquad(5)$$

로 표시된다.

(1)식의 압전 방정식에서 각 변수를 행열로 표시하면 다음과 같다.

$$[S]=[s^E][T]+[d]^t[E]\qquad(6)$$

$$[D]=[d][T]+[\epsilon^T][E]\qquad(7)$$

(1)식에 (6)식과 (7)식을 대입하면

$$\frac{1}{2}\sum_{p=1}^{6}S_pT_p=\frac{1}{2}(S_1T_1+S_2T_2+S_3T_3+S_4T_4+S_5T_5+S_6T_6)$$

*正會員 : 延世大工大電氣工學科敎授 工博(當學會財務理事)
**正會員 : 延世大大學院

$$=\frac{1}{2}[T]^t[S]$$

$$=\frac{1}{2}[T]^t\{[S^E][T]+[d]^t[E]\}$$

$$=\frac{1}{2}[T]^t[S^E][T]+\frac{1}{2}[T]^t[d]^t[E]$$

$$=U_1+U_2 \qquad (8)$$

$$\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3} D_iE_i=\frac{1}{2}(D_1E_1+D_2E_2+D_3E_3)$$

$$=\frac{1}{2}[E]^t[D]$$

$$=\frac{1}{2}[E]^t\{[d][T]+[\epsilon^T][E]\}$$

$$=\frac{1}{2}[E]^t[d][T]+\frac{1}{2}[E]^t[\epsilon^T][E]$$

$$=U_{12}+U_2 \qquad (9)$$

가 되므로

$$U_1=\frac{1}{2}[T]^t[S^E][T]$$

$$U_2=\frac{1}{2}[E]^t[\epsilon^T][E]$$

$$U_{12}=\frac{1}{2}[T]^t[d]^t[E]$$

$$=\frac{1}{2}[E]^t[d][T]$$

가 된다.

종진동인 경우는

$T_3\fallingdotseq 0,\ T_1=T_2=T_4=T_5=T_6=0$

$E_3\fallingdotseq 0,\ E_1=E_2=0$

이므로

$$U_1=\frac{1}{2}s^E_{33}T_3^2$$

$$U_2=\frac{1}{2}\epsilon^T_{33}E_3^2$$

$$U_{12}=\frac{1}{2}d_{33}E_3T_3$$

가 되고

$$K=K_{33}=\sqrt{\frac{U_{12}^2}{U_1\,U_2}}=\sqrt{\frac{d_{33}^2}{\epsilon_{33}^T S_{33}^E}} \qquad (10)$$

이 된다. 그러나 일반적으로 전기기계 결합계수는 압전소자의 공진주파수 및 반공진 주파수를 측정하여 산출한다. 공진 주파수를 f_r, 반공진 주파수를 f_a라 하면 K_{33}은

$$K_{33}^2=\frac{\pi}{2}\ \frac{f_r}{f_a}\cdot\tan\left(\frac{\pi}{2}\ \frac{\triangle f}{f_r}\right) \qquad (11)$$

인 관계가 성립되며 이 식을 간단히 하면(IRE 규격에 의함)

$$\frac{1}{K_r^2}=a\frac{f_r}{f_a-f_r}+b \qquad (12)$$

로 표시된다.

3. 소자의 소성법

a. PZT 압전소자의 소성법

$P_bT_iO_3-P_bZ_rO_3$계를 대기중에서 가열했을 경우 $P_bT_iO_3$와 $P_bZ_rO_3$의 혼합비율에 의해 약간의 차이는 있지만 압전소자인 경우에는 500[°C]~600[°C]에서 최대로 팽창된다. 그 이상의 온도에서는 일단 수축하고 900[°C]~1,100[°C]에서 평탄한 부분이 있으며 1,200[°C]에서 다시 수축한다. 즉 수축 부분이 2단계로 된다.

$P_bT_iO_3$의 혼합비율이 커짐에 따라 최대팽창율의 크기는 점점 크게 되고 또 최대팽창을 나타내는 온도는 저온측으로 이동하게 된다.

PZT는 소성중에 PbO의 증발을 수반하지만 소자를 도가니 중에서 소성 시킨 경우와 대기 중에서 소성시켰을 경우를 비교하면 도가니 중에서 소성시킨 것은그림 1에서 S곡선과 같이 최대팽창율을 보이는 위치와 크기는 변화가 없지만 수축 곡선이 2단계로 구분되지 않고 급격히 수축한다. 도가니 중에서는 PbO의 분위기가 만들어져 있으므로 이 PbO의 증기압에 의해 수축과정이 현저한 영향을 받는다는 사실은 PZT의 소성이 PbO의 분위기 중에서 소성해야 함을 입증하고 있다.

b. PbO를 함유한 고유전율 소자의 소성법

S. Robert[6]는 $(B_a-P_b)T_iO_3$계 소자를 PbO분위기 중에서 소성해야 한다고 하였다. Jaffe et al은 $P_bT_iO_3-P_bZ_rO_3$를 소성시 백금도가니와 백금박을 사용하였다. 이방법은 훌륭한 방법이긴 하지만 대량 생산시 단가가 높아지는 난점이 있어 비경제적이다. 백금도가니와 백금박을 사용하는 대신 다른 재료를 사용해야만

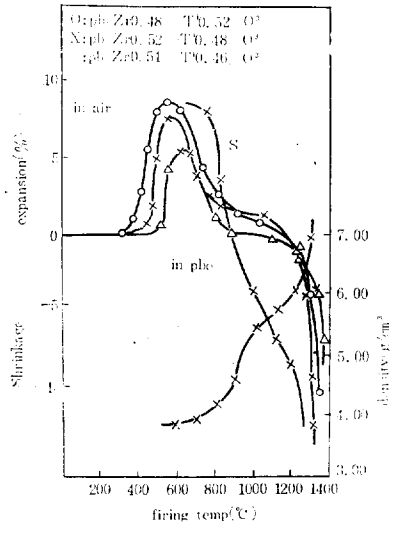

그림 1. SPZ계 자기의 소성과정

한다. 이의 방법으로 니켈 도가니와 SPZ($(P_b(O_3)_2P_b(OH)_2+3Z_rO_2$)를 사용하면 SPZ는 백금박의 역활을 함과 동시에 PbO분위기 조성재가 된다.

소자를 만드는 시료인 PZT로 부터 소성시 PbO의 증발을 막기 위해 될수록 PZT는 높은 압력으로 성형하고 SPZ는 될수록 낮은 압력에서 성형하여 PbO의 증발을 쉽게 한다. SPZ중의 PbO가 전부 증발하여 버려도 Z_rO_2가 남는다. 이때 Z_rO_2는 시료중의 PbO, Z_r, O_2, T_iO_2 등과는 친화력이 부족하여 반응치 않으므로 백금박의 역활을 할 수 있다.

表 1. SPZ에 미치는 성형압력의 영향
Effects of forming pressure in fluencing upon SPZ

성형압력 P[kg/cm²]	압축소자의 표면밀도 [g/cm³]	소성수축 [%]	표면소성 밀 도 [g/cm³]	PbO의 증 발 [%]
218	2.96	21.5	4.62	28.1
436	3.32	20.2	5.38	16.7
872	3.64	18.2	5,47	16.1

표 1은 SPZ를 각종 압력으로 성형하여 1,280[°C]로 소성시켰을 때의 소성 수축율과 PbO의 증발율 표시한 것이다.

SPZ를 높은 압력으로 성형한 경우에는 시료보다 소성 수축율이 작지만 낮은 압력의 경우에는 시료와 같은 정도 또는 그 이상으로 수축된다. 즉 SPZ의 소성 압력을 적당히 선택하면 시료와 SPZ의 소성 수축율을 일치시킬 수 있고 시료의 변형을 작게할 수 있다. 또한 SPZ의 $(P_bCO_3)_2Pb(OH)_2 : 3Z_rO_2$의 비를 7 : 3으로 하거나 9 : 1로 하의 PbO면 증발은 다시 증가한다. PbO의 분위기는 Z_rO_2와는 친화력이 부족하여 반응치 않으므로 니켈 도가니의 내부에 Z_rO_2 분말을 입히면 니켈 도가니가 부식되지 않고 장기간 사용할 수 있다 니켄 도가니 대신 자기 도가니를 사용하면 PbO의 증발에 의해 반응하여 버린다.

4. 제법 및 특성

a. 시편의 제작

압전 소자의 제법에는 보통 소성법과 Hot press 법이 있다. Hot-Press법은 자기의 고밀도화가 가능하고 강유전성 투명 세라믹이나 표면을 최대로 이용하는 자기의 제법으로 유용하며 장치의 개조로 다량생산이 가능하므로 이 방법이 가장 우수하다. 그러나 여기서는 보통 소성법으로 만드는 방법에 대하여 설명한다. 압전 소자의 제조에 사용된 시료는 순도가 높은 PbO, Z_rO_2, T_iO_2를 사용하였으며 유전율을 증가시키기 위해 P_b^{2+} 이온을 S_r^{2+} 이온으로 치환하였다. 불순물은 소자의 유전성과 압전성에 영향을 미칠뿐 아니라 화학적 반응에도 크게 영향을 미치므로 99% 이상인 원료를 사용하였다.

압전 소자의 제조과정은 보통 자기의 제조과정과 같은 방법으로 그림 2와 같다.

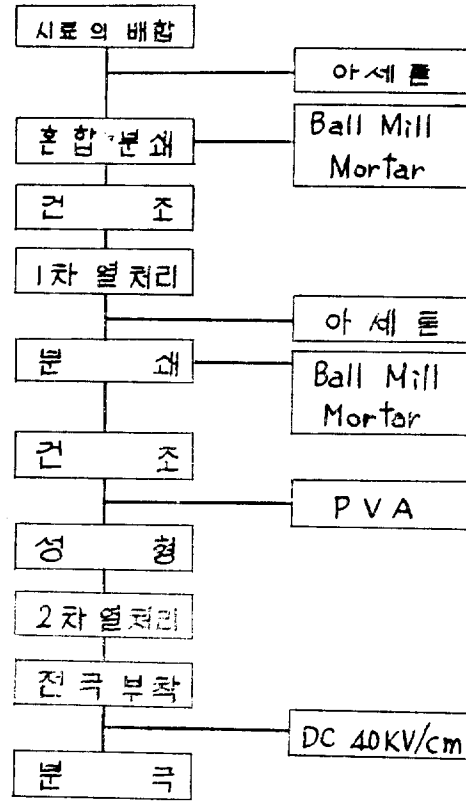

그림 2. 소자의 제작공정

$P_{b1-x}S_{rx}(Z_{r0.53}\ T_{i0.47})\ O_3$인 식에서 x를 0~0.2의 범위로 분자량비로 환산하여 평량한다. 이를 아세톤과같이 Mortar와 Ball로 Mill그 2일 정도 분쇄시킨다. 이를 건조시켜 Al_2O_3 도가니에 담어 830[°C]~850[°C]로 1차 열처리한다.

1차 열처리된 시료를 유발에 넣고 다시 Ball-Mill과 Mortar로 분쇄시켜 건조시킨다. 완전히 건조되면 결합제로서 PVA를 소량 첨가하여 700[kg/cm²]의 압력을 가해 3cm×1cm×2mm인 시편을 만든다. 이 시편을 SPZ와 차례로 쌓고 니켈도가니로 덮은후 2차 열처리하여 냉각시킨다. 소성된 시료의 표면을 손질한 후

表 2. 소자의 조성비(composition ratis of the samples)

Sample No		PbO	S_rO	Z_rO_2	T_iO_2
A-1	$P_b(Z_{r0.53}\ T_{i0.47})O_3$	15.30612	—	4.45592	2.56227
A-2	$P_{b0.99}\ S_{r0.01}(Z_{r0.53}\ T_{i0.47})O_3$	15.30612	0.07106	4.50093	2.58815
A-3	$P_{b0.95}\ S_{r0.05}(Z_{r0.53}\ T_{i0.47})\ O_3$	15.30612	0.37027	4.69044	2.69777
A-4	$P_{b0.925}\ S_{r0.075}\ (Z_{r0.53}\ T_{i0.47})\ O_3$	15.30612	0.57040	4.81721	2.77002
A-5	$P_{b0.90}\ S_{r0.1}\ (Z_{r0.53}\ T_{i0.47})\ O_3$		0.78167	4.95102	2.84697
A-6	$P_{b0.875}\ S_{r0.125}(Z_{r0.53}\ T_{i0.47})\ O_3$		1.00501	5.09248	2.92830
A-7	$P_{b0.875}\ S_{r0.125}(Z_{r0.54}\ T_{i0.46})\ O_3$		1.00501	5.18857	2.86600
A-8	$P_{b0.85}\ S_{r0.15}(Z_{r0.53}\ T_{i0.47})\ O_3$		1.24147	5.24225	3.01444
A-9	$P_{b0.80}\ S_{r0.2}(Z_{r0.53}\ T_{i0.47})\ O_3$		1.75876	5.56990	3.20284
A-10	$P_{b0.8}\ S_{r0.2}(Z_{r0.54}\ T_{i0.46})\ O_3$		1.75876	5.67499	3.13469

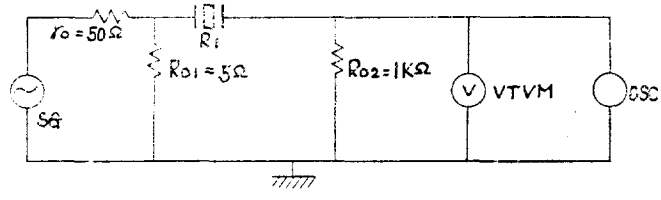

그림 3. 공진, 반공진 주파수 측정회로

은도금을 한다. 이 소자의 조성비는 표 2와 같다.

b. 분　극

강유전체 세라믹은 대단히 미세한 분역을 갖는 결정의 집합체이다. 이에 강한 전계를 가하면 전계와 같은 방향으로 분역이 재배열한다. 이때 전계는 40[KV/cm] 정도를 가하였다.

c. 공진 반공진 주파수

공진, 반공진 주파수를 측정하는 방법에는 정전압 측정법과 정전류 측정법이 있으며 정전압 측정법은 그림 3과 같이 진동자의 공진저항 R_1과 부하저항 R_0 사이에 $R_0 \ll R_1$인 관계가 성립되게 하여 정전압을 인가하면서 압전 진동자의 자유 어드미턴스가 극대, 극소가 되는 주파수 f_m, f_n을 측정하고 그 주파수에서 전기기계 결합계수를 산출한다. 여기서 측정된 값은 표 3과 같다.

표 3. 소자의 정전용량과 공진, 반공진 주파수

Sample	용량 c (PF)	공진주파수 f_r [kHz]	반공진주파수 f_a [kHz]
A-1	630	154	170.8
A-2	687	153.5	171.1
A-3	1177	150.5	169.6
A-4	1283	143	161.1
A-5	1334	154	171.7
A-6	1466	154.5	171.3
A-7	1567	144.5	164.8
A-8	1473	151	163.6
A-9	1500	153	159.9
A-10	1588	146	154

d. 유전율 및 전기기계 결합계수

유전율은 전극이 부착된 면적과 소자의 두께에 따라 달라지며 압전 소자의 제 특성은 분극시킨후 24시간경과한 후 측정한다.

유전율은 공진 주파수보다 훨신 낮은 1[kHz]에서측정하는 것이 적당하며 IRE 규정에 의하여 다음 식으로 계산한다.

$T=0$ 일때의 유전율 $\epsilon_{11}{}^T$는

$$\epsilon_{11}{}^T = \frac{c \cdot t}{S}\ [\mathrm{F/m}]$$

여기서 c : 1[kHz]에서 측정한 정전용량[F]

t : 소자의 두께[m]

S : 소자의 면적[m²]

$S=0$일 때의 유전율 $\epsilon_{11}{}^S$는

$$\epsilon_{11}{}^S = \epsilon_{11}{}^T(1-K_{15}{}^2)$$

이다. 여기서 K_{15}는 전기기계 결합계수이며 이때 비유전율은 $\frac{\epsilon_{11}{}^T}{\epsilon_0}$이다.

전기기계 결합계수 K_{15}는 전기기계 에너지의 변환효과를 나타내는 값이므로 이값이 크면 클수록 변환 능율이 좋다. 전기기계 결합계수 K_{15}는

$$\frac{1}{K_{15}{}^2} = a\frac{f_r}{f_a - f_r} + b$$

로서 IRE 규정에 의해 $a=0.405$ $b=0.810$이다.

表 4. 소자의 제특성

시 료 비	소성밀도 (g/cm³)	비유전율 (1Kc/sec)	분극후 24시간후의 유전율 $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$	ϵ_{11}^T	ϵ_{11}^S	결합계수 K_{15}
A-1	7.38	734	534	473	369	0.47
A-2	7.42	751	582	515	396	0.48
A-3	7.49	917	997	883	662	0.50
A-4	7.27	934	1087	962	712	0.50
A-5	7.21	1001	1130	1001	770	0.48
A-6	7.14	1081	1242	1100	857	0.47
A-7	7.15	1100	1327	1175	857	0.52
A-8	6.89	1009	1248	1105	910	0.42
A-9	6.48	1230	1271	1125	1010	0.32
A-10	6.35	1189	1345	1191	1045	0.35

정전용량은 Impedance Bridge를 사용하여 측정하였으며 소성밀도, 분극 전후의 유전율 전기기계 결합계수는 표 4와 같다. 표 4에서 A-1은 S_r을 포함치 않는 소자로 분극시킨후의 유전율은 크게 감소함을 알수 있다. A-2와 A-3은 P_b를 가벼운 S_r로 치환시킨 것으로 소성밀도의 감소가 예상되었으나 오히려 약간 증가하였다. 이 사실은 소량의 S_r(5 atomic% S_r)이 속효과(fluxing effect)를 나타내고 있음을 보여주고 있다.

PZT계에서 P_b 대신에 S_r을 치환하므로서 유전율이 증가하였으며 이는 사방정계에서 MPB(morphotropic boundary) 근처에 있음을 나타내고 있다. 즉 A-7은 유전율이 1327이고 전기기계 결합계수는 0.52로서 비교적 양호한 특성을 갖는다.

e. 탄성정수, 압전정수

탄성정수 및 압전정수는 압전방정식을 설명하는 중요한 정수이다. d는 단위힘에 의하여 생기는 전하 또는 전위에 의하여 생기는 변형을 나타내며 g는 응력에 의하여 일어나는 전위 경도를 나타낸다. 정수의 첫번째 첨자는 전계의 분극방향을 나타내는 것으로 여기서는 두께와 평행한 방향이다. 두번째 첨자는 분극 방향에 수직된 왜형을 나타낸다.

표 5는 소자의 몰비에 따른 탄성정수와 압전정수의 변화를 나타내며 탄성정수(Y_{55}^D, Y_{55}^E, S_{55}^E)와 압전정수(d_{15}, g_{15})는 IRE규정에 의해 다음과 같이 나타낸다. 탄성정수는

$$Y_{55}^D = \frac{1}{S_{55}^D} = 4\rho f_a^2 t^2 [\mathrm{N/m^2}]$$

$$Y_{55}^E = \frac{1}{S_{55}^E} = Y_{55}^D(1-K_{15}^2) [\mathrm{N/m^2}]$$

$$S_{55}^E = \frac{1}{4\rho f_a^2 t^2 (1-K_{15}^2)} [\mathrm{m^2/N}]$$

여기서 ρ는 소자의 밀도[kg/m³]이고 압전정수는

$$d_{15} = K_{15}\sqrt{\epsilon_{11}^T S_{55}^E} [\mathrm{m/V}]$$

表 5. 소자의 탄성정수 및 압전정수

소자번호	탄성정수			압전정수	
	$Y_{55}^D \times 10^5$	$Y_{55}^E \times 10^5$	$S_{55}^E \times 10^{-10}$	$d_{15} \times 10^{-12}$	$g_{15} \times 10^{-3}$
A-1	19376	15096	6.62	832	178
A-2	19549	15045	6.65	888	172
A-3	19390	14543	6.68	1214	137
A-4	16981	12736	7.85	1374	143
A-5	19130	14722	6.79	1251	125
A-6	18856	14691	6.81	1286	117
A-7	17477	12751	7.84	1578	134
A-8	16597	13669	7.32	1194	108
A-9	14911	13384	7.47	928	82
A-10	13554	11885	8.41	1038	87

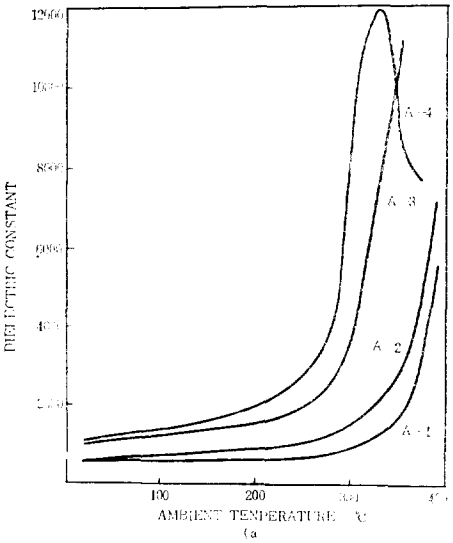

그림 4-a. Sr변화에 따른 유전율온도의 소성

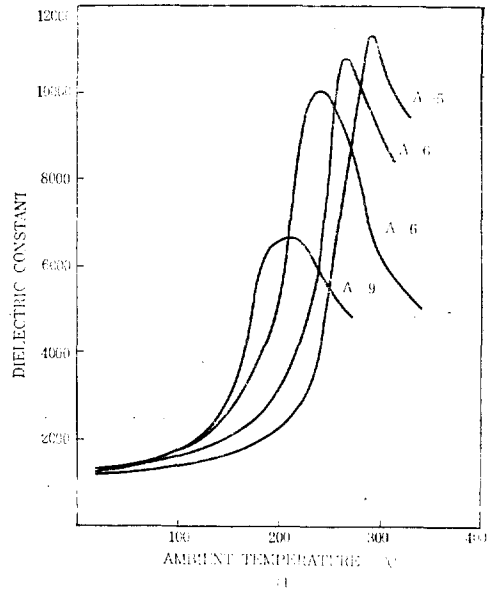

그림 4-b

$$g_{15}=\frac{d_{15}}{\epsilon_{11}^{T}}\ [\mathrm{V\text{-}m/N}]$$

이다.

f. 유전율의 온도 의존성

압전소자의 온도변화에 따른 유전율의 변화를 보면 그림 4와 같다. 소자에 열을 가해 20°C씩 상승시키면서 400°C까지 측정하였다. 온도 변화에 따른 유전율의 변화는 무질서한 Perovskite 구조를 갖는 강유전체의 특성중의 하나이며 유전율의 온도의존성은 가열시와냉각시에 차이가 있었다. 가열시에는 큐리점에서 예리한 극대를 보였고 냉각시에는 큐라 바이스의 법칙에 따라 감소함을 보였다. 이 그림에서 보면 온도가 높아짐에 따라 유전율이 증가하였으며 큐리 온도 이상에서는 급격히 상승하는 변화를 나타내고 몰비가 증가함에 따라 큐리 온도가 저온측으로 이동하는 것을 볼 수 있다.

5. 결　　론

결론으로서 P_b^{2+} 대신 S_r^{2+}로 치환하면 압전 소자의 제정수인 탄성정수, 압전정수가 변화하고 강유전체로서의 성질인 유전율 결합계수가 변함을 알 수 있고 제법상 화학반응을 않는 Z,O_2 분말을 이용하면 도가니를 보호할 수 있다는 것을 알 수 있다. 또 백금박 대신 SPZ를 사용하므로서 PbO 분위기를 쉽게 만들 수 있으므로 소자의 소성시의 수축을 제어할 수 있다. 또 불순물의 투입량에 따라 모든 압전정수 유전율을 조정할 수 있다.

참 고 문 헌

1. W.P. Mason, Piezoelectric Crystals and their Application to Ultrasonics, D. Van Nostrand, N.Y. 1950
2. B. Jaffe, R.S. Roth and S. Marzullo, Properties of Piezoelectric Ceramics in the Solid Solution Series Lead Titanates-Lead Zirconate-Lead Oxide:
   J. Research Nat. Bur, Standards 55(5), 239~254 1955
3. Frank Kulcsar, Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics with Lead Partially Replaced by Calcium or Strontium, J. Am. Ceram. Soc., 42(1) 49~51(1959)
4. 壓電セラミツクスとその應用. 電子材料工學會. 東京, 電波新聞社 16~17(1974)
5. 岡崎清, セラミツク誘電體工學, 東京, 學獻社, 321~323(1972)
6. S. Robert, Dielectric Propetesi of Lead Zirconate and Barium-Lead Zirconate, J. Am. Ceram, Soc., 33(2) 63~66(1950)