

Lead-Free 압전 세라믹 재료의 연구동향

글 _ 류정호¹, Shuxiang Dong² || ¹삼성전기(주) 광사업부 ISM사업팀, ²Dept. of Materials Science and Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University
 jungho.ryu@samsung.com

1. 서론

일반적인 PZT 계 (산화납계 페롭스카이트) 압전 세라믹 재료는 우수한 압전특성으로 현재 압전 변압기, 액츄에이터, 트랜스듀서, 센서, 레조네이터, 필터 등의 용도로 매우 광범위하게 응용되고 있다. 그렇지만, 산화납의 환경유해성, 독성, 제조 공정중 높은 증기압으로 인하여 매우 심각한 환경 오염의 원인으로 이슈화되어지고 있다. 이런 환경적인 요구로 인해 PZT 계와 유사한 우수한 압전특성을 가지는 Lead Free 계 압전 세라믹의 개발이 일본과 유럽을 중심으로 그 필요성이 심각히 대두되고 있다.

본 보고에서는 발표된 학술 논문, 특허, 산업체의 압전 소자 제품을 바탕으로 다양한 종류의 Lead-Free 압전 세라믹재료의 연구동향을 분석하였다. 지난 40여년간의 학술논문과 공개/등록 특허를 통계적으로 분류하였으며, 각 조성에 따른 Lead-Free 압전 세라믹을 분류해 보았다.

또한 Lead-Free 압전 세라믹의 특성, 제조공법, 응용에 대하여 요약하였음과 동시에 향후 동향에 대하여 예측해 보았다.

2. 개요

압전 세라믹 재료는 압전 센서, 압전 트랜스듀서, 압전 액츄에이터, 압전 변압기 및 기타 전기기계 결합을 이용하는 소자 등의 매우 다양한 분야에 응용되어지고 있다. 본 논문을 위하여 지난 40여년간 출판된 압전세라믹 재

료, 압전 소자 관련 1274건의 학술논문 데이터 베이스 (EI data) 와 2259건에 달하는 공개/등록특허 데이터 베이스 (world patent data)를 검토하였다. 잘 알려져 있는 바와 같이 대부분의 특허와 논문은 PZT계 압전세라믹스에 관련된 것으로 그 이유는 아직까지 Lead-Free 압전세라믹의 경우 압전특성이 PZT계에 비하여 비교할 만한 수준에 이르지 않았기 때문으로 판단된다.

Fig. 1은 압전세라믹 관련 학술논문과 Lead-Free 압전 세라믹 재료 관련 논문의 시대별 증가추이를 보여준다. Lead-Free 압전 세라믹 재료관련 논문은 1996년까지 PZT 계 압전 세라믹 재료관련 논문에 비해 매우 적은 수의 논문이 발표되었다. 하지만 최근에 Lead Free 압전세라믹 재료 관련 학술 논문 발표 및 공개특허의 수가 급속히 증가하여 있으며, 이는 고온에서 안정한 압전 트랜스듀서에 대한 시장의 요구와 환경보호의 요구에 의한 것으로 보여진다.

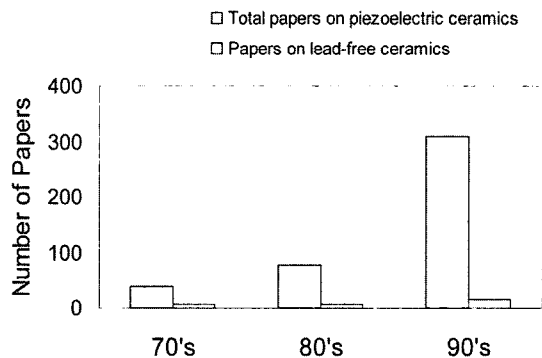


Fig. 1. 압전 세라믹 재료 관련 논문의 연도별 발표 수.

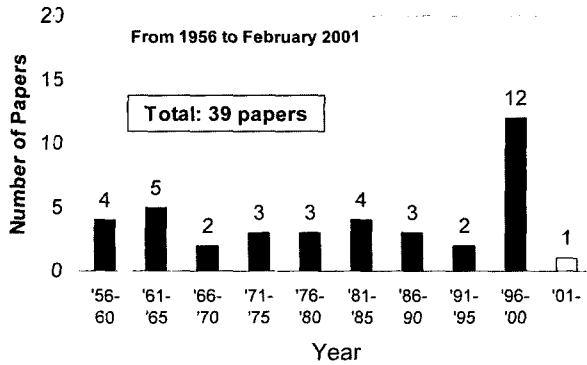


Fig. 2. Lead-Free 압전 세라믹 재료 관련 논문의 연도별 발표 수.

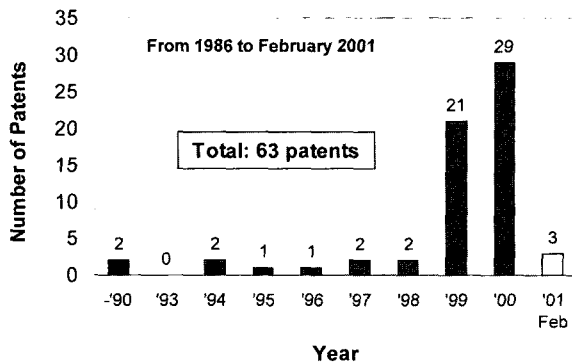


Fig. 3. 연도별 Lead-Free 압전 세라믹 재료 관련 공개/등록 특허 수.

Fig. 2는 1956년에서 2001년까지 발표된 Lead-Free 압전 세라믹 재료 관련 논문수를 도시하였으며 1995년까지 연간 5편 이하의 논문이 발표되었으나, 90년대 후반부터 급속히 증가하기 시작하는 것을 확인할 수 있다. 이는 Lead-Free 압전 세라믹 재료에 대한 연구가 1996년 이후 본격화되고 있음을 명확히 보여준다.

Fig. 3은 1986년부터 2001년까지 공개된 Lead-Free 압전 세라믹 관련 특허에 대한 통계치이다. 특허 역시 논문과 마찬가지로 1999년 이후 급속히 증가하고 있다. 통상 특허의 공개와 등록까지 2~3년이 소요된다고 볼 때 1999년의 공개특허는 1996년도의 연구논문과 비교될 수 있다. Fig. 2와 3을 비교하면, 1999년 이후의 특허수는 1996년 이후의 논문수 보다 월등히 많음을 알 수 있다. 이는 산업계가 학교나 연구소에 비하여 Lead-Free 압전 세라믹 재료에 먼저 많은 관심과 노력을 기울이기 시작했으며, 그 근본원인은 유럽에서 시작된 환경보호를 위한

산업체 전반의 Lead-Free 관심 때문인 것으로 보인다.

3. Lead-Free 압전 세라믹 재료의 특성과 응용

Lead-Free 압전 재료는 크게 5 종류로 분류될 수 있다.

- 1) Langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$)와 Lithium Tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)로 대표되는 압전 단결정
- 2) Tungsten Bronze계 강유전 세라믹
- 3) Bi-Layer 구조 강유전 세라믹
- 4) Potassium-Sodium Niobates ($\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$) 계 압전 재료
- 5) 페롭스카이트계 강유전 세라믹

이중 본 논문에서는 세라믹 계열의 Lead-Free 압전 재료만 살펴 보도록 하겠다. 앞서 언급된 논문과 특허에 대해서 위의 기준으로 분류하여 통계치를 Fig. 4에 나타내었다. Bi-Layer 구조, 또는 $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$ 계의 압전 세라믹 조성에 관련한 연구가 전체 61%를 초과할 정도로 최근까지 가장 활발히 진행되고 있음을 확인할 수 있다. Bi-Layer 구조 압전 세라믹 재료는 압전 정수가 상대적으로 매우 낮음에도 불구하고 (Table 1) 상전이 온도 (Curie Temperature)가 매우 높기 때문에 센서, 트랜스듀서, 액추에이터 등의 고온동작성이 필요한 분야에 적용 가능성이 크고, 상대적으로 타 Lead-Free 압전 세라믹 재

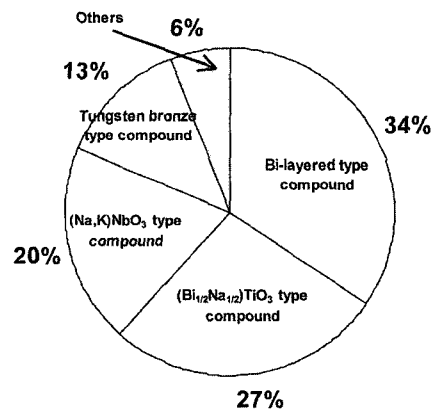


Fig. 4. Lead-Free 압전 세라믹 재료의 연구동향 (전체 102개 논문과 특허를 바탕으로).

Table 1. Lead-Free 압전 세라믹 재료의 특성 요약

	Composition	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	Q_m	d_{33} (pC/N)	d_{31} (pC/N)	k_{33} (%)	k_p (%)	T_c (°C)
PZT	PZT	1500	80-2000	300	-100	60	50	300
(Bi,Na)TiO ₃	BNT ⁽¹⁾	600	500	120	-40	45	25	260
Bi-layer	SBT ⁽¹⁾	150	>2000	20	-3	20	3	550
	NCBT ⁽¹⁾	150	-	15	-2	15	2	>500
	NCBT ⁽¹⁾ (HF ⁽²⁾ , TGG ⁽²⁾)	150	-	40	-2	40	2	>500
(Na,K)NbO ₃	KNN ⁽¹⁾	400	500	120	-40	40	30	350
Tungsten Bronze	SBN ⁽¹⁾	500	-	120	-	30	-	250
Others	BT ⁽¹⁾	1100	700	130	-40	45	20	100

(1) BNT: (Bi_{1/2} Na_{1/2})TiO₃, SBT: SrBi₄Ti₄O₁₅, NCBT: (Na_{1/2}Bi_{1/2})_{0.95}Ca_{0.05}Bi₄Ti₄O₁₅, KNN: (K_{1/2}Na_{1/2})NbO₃, SBN: (Sr,Ba)Nb₂O₆, BT: BaTiO₃
 (2) HF: Hot Forging method, TGG: Templated grain growth method (See Chapter 4)

료에 비해 쉬운 공법으로 제조될 수 있기 때문이다.

Table 1은 Lead-free 압전세라믹 재료들간의 압전 정수, 전기기계 결합계수를 비교하여 제시하였다. PZT계 세라믹과의 상대비교를 위하여 일반적인 PZT-4 압전 세라믹 재료의 특성을 함께 비교하였다.

3.1 (Bi,Na)TiO₃ 페롭스카이트 세라믹 (BNT)

BNT 계 압전 세라믹은 Lead-Free 압전 세라믹 재료중 상대적으로 큰 전기기계 결합계수 (Electro-Mechanical Coupling Factor) (k_{33} 와 k_p)를 가지므로 액추에이터로의 응용이 기대되는 재료이다.

3.2 Bismuth layer 구조 세라믹

이 구조의 압전 세라믹은 매우 높은 기계적 품질 계수 (Mechanical Quality Factor : Q_m)와 낮은 유전 상수 ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$)를 가지기 때문에 고주파용 저손실 세라믹 필터나 레조네이터로 응용될 수 있을 것으로 보인다. 또한 매우 높은 상전이 온도로 우수한 고온 신뢰성을 가지므로 센서로써의 적용가능성도 크다. 하지만 일반적인 세라믹 공정으로 제조하였을 때, 낮은 전기기계 결합계수 (k_{33} and k_{31})를 나타내므로 HF 공법, TGG 공법 (4장 참조)을 적용하여야만 액추에이터로의 응용을 시도해 볼 수 있을 정도의 특성을 얻을 수 있는 것으로 보고되고 있다.

3.3 (Na,K)NbO₃ 계 세라믹

(Na,K)NbO₃ 계 세라믹 재료는 BNT 재료에 버금갈 수준으로 높은 전기기계 결합계수를 가지므로, 액추에이

터로써의 응용이 기대된다. 게다가, 낮은 유전상수로 인해 고주파 세라믹 필터와 레조네이터로써의 응용도 가능한 것으로 보인다.

3.4 Tungsten Bronze 구조 압전 세라믹

이 구조의 압전 세라믹은 온도변화에 따른 압전 특성이 매우 안정적인 것으로 보고되고 있다. 타 Lead-Free 압전 세라믹재료의 공진주파수 온도 계수 (Temperature Coefficient of Resonance Frequency : TCfr) 가 PZT계 압전 세라믹 재료의 그것과 큰 차이를 보이는 데 반하여 Tungsten Bronze 구조의 압전 세라믹은 PZT계 압전 세라믹과 유사한 값 (TCfr < (100ppm/°C))를 나타낸다. 이 재료 역시 낮은 유전 상수를 가지기 때문에, 세라믹 필터, 레조네이터로 적용이 가능할 것으로 보이며, 특히 주파수 Bandwidth 가 적은 필터 재료로써의 PZT 계 세라믹을 대체 가능할 것으로 보인다.

3.5 기타 [BaTiO₃]

BaTiO₃계 세라믹은 비교적 큰 전기기계적 결합계수로 인하여 특히 어군 탐지기용 트랜스듀서로서 이미 적용되고 있다. 하지만, 매우 낮은 상전이 온도 ($T_c < 120^\circ\text{C}$) 가 그 응용분야를 넓히는데 가장 큰 장애물로 작용하고 있어 압전재료로써의 응용은 현재 제한적이다.

4. 제조 공정

이 장에서는 Lead-Free 압전 세라믹 재료의 제조 공정

Table 2. Lead-Free 압전 세라믹 재료의 제조 공정

	Composition	Milling Condition	Calcination Condition	Sintering Condition	Poling Condition
PZT	PZT	4 - 16h in Alcohol (or Water)	800°C, 2h in Air	1200°C, 2h in Air	3kV/mm 150°C
(Bi,Na)TiO ₃	BNT	4 - 16h in Alcohol	800°C, 2h in Air	1150°C, 2h in Air	4 - 10kV/mm 150°C
Bi-layer	SBT	4 - 16h in Alcohol	800, 2h in Air	1150°C, 2h in Air	7 - 10 kV/mm 150°C
(Na,K)NbO ₃	KNN	4 - 16h in Alcohol	900°C, 3h in Air	1150°C, 2h in Air	3 - 5kV/mm 150°C
Tungsten Bronze	SBN	4 - 16h in Alcohol	1000°C, 3h in Air	1250°C, 3h in Air	5 - 8kV/mm 150°C
Others	BT	4 - 16h in Alcohol (or Water)	1000°C, 3h in Air	1300°C, 2h in Air	3kV/mm, 80°C

Table 3. Bi₄Ti₃O₁₂ 세라믹 재료의 제조공정과 특성

	Powder preparation	Process		Property
		Pressing	Sintering	Pr($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
Conventional ^{(1),(2)}	Conventional	Conventional	Conventional	10 (random)
TGG ⁽¹⁾	Molten-salt synthesize	Tape Casting	Conventional	25 (parallel) 2 (perpendicular)
HF ⁽²⁾	Molten-salt synthesize	Conventional	Sintering Under Pressing	37 (parallel) 3 (perpendicular)

(1) S. H. Hong, et al, J. Am. Ceram. Soc. 83 [1] (2000) p113

(2) T. Takenaka and K. Sakata, Jpn. J. Appl. Phys., 19 [1] (1980) p31

에 대해 살펴보겠다.

4.1 일반적인 세라믹 공정

기본적으로 모든 Lead-Free 압전 세라믹 재료는 일반적인 산화물 혼합공정으로써 제조할 수 있다. Table 2는 앞서 언급한 Lead-Free 압전 세라믹 재료들의 일반적인 세라믹 공정을 사용하여 제조할 때 각 조건들을 요약하였다.

4.1.1 밀링 조건

기본적으로 다양한 밀링시간을 적용할 수 있다. 밀링시간은 각 회사나 연구실의 표준조건에 의해 좌우되는 것으로 보이며 소결이나, 하소 공정과 같이 매우 중요한 요소로 작용하지는 않는다. BaTiO₃ 세라믹을 제외하고는 모든 조성에서 알코올이 매질로 사용되는데 이는 Na₂CO₃, K₂CO₃ 등과 같은 수용성 재료를 원료분말로 사용하기 때문이다.

4.1.2 하소 및 소결 조건

Lead-Free 세라믹 재료의 소결온도는 일반적인 세라믹 재료와 동일하게 재료의 치밀화와 밀접한 관계가 있으며 그 온도에 의해 특성 변화를 크게 가져올 수 있다. 하소 온도는 일반적으로 소결온도의 30% 선에서 결정한다.

4.1.3 분극 조건

분극시 인가 전압은 일반적인 PZT 계 압전 세라믹에 비하여 높다. 분극시 인가전압은 상전이 온도와 항전계 (Coercive field : Ec) 의 크기에 의해 결정된다. BaTiO₃ 세라믹을 제외한 Lead-Free 압전 세라믹은 항전계와 상전이 온도가 PZT계에 비하여 높기 때문에 일반적으로 PZT 계 압전 세라믹에 비하여 높은 전기장을 분극시 요구한다.

4.2 기타 공정

Bi-Layer 구조의 세라믹의 경우 압전특성의 비등방성

이 크기 때문에 매우 낮은 압전특성을 가진다. 압전특성을 향상시키기 위하여 Textured 세라믹 공정이 개발되었으며 특히 Bi-Layer 구조의 압전 세라믹의 경우 그 효과가 크게 나타나는 것으로 보고되고 있다. Hot-Forging 공정 (HF공정), Templated Grain-Growth 공정 (TGG 공정)이 우수한 압전 특성을 가지는 Textured 세라믹을 제조할 수 있는 대표적인 2가지 공정이다. Bi₄Ti₃O₁₂ 세라믹의 경우, TGG 공정이나 HF 공정을 통해 일반 세라믹 공정에 비하여 잔류 분극 (P_r) 이 3배 이상 증가하는 것으로 보고된 바 있다. 이 공정을 통하여 일반적인 세라믹 공정을 통해 제조된 압전 세라믹에 비하여 월등히 우수한 압전 특성을 가지는 Bi-Layer 구조의 압전세라믹을 제조할 수 있는 것이다. 하지만 두 공정 모두 초기 분말로써 Textured 원료 분말을 사용하여야 하며 일반 분말 제조에 비해 상당히 고가인 용융염합성 (Molten-salt synthesis)등을 통하여 분말을 제조하게 된다. 또한, HF 공정의 경우 소결중 압력을 가하여야 하므로 적절한 소결조건을 제어하기가 쉽지 않은 문제가 있다. 따라서 비록 두 공정이 일반공정에 의해 제조된 Bi-Layer 구조의 압전세라믹의 압전 특성을 크게 향상 시킬수는 있지만, 제조 원가면에서는 우월하다고 할 수는 없다.

5. 향후 전망

Table 1에서 보인바와 같이 오늘날까지 PZT 계 압전 세라믹의 압전특성을 증가하는 Lead-Free 압전세라믹은 아직 보고되고 있지 않다. 따라서 가까운 미래에 PZT계

세라믹을 사용하는 모든 압전소자가 Lead-Free 압전세라믹 재료에 의해 대체될 것으로는 보여지지 않는다. 하지만, 몇몇의 Lead-Free계 압전 세라믹 재료의 경우 특정한 압전 특성면에서 PZT계 세라믹의 그것을 능가하는 우수한 특성을 보이는 것이 있다. 이런 특정한 압전 특성을 사용하는 PZT계 압전소자의 경우 Lead-Free 압전 세라믹 재료로 대체될 수 있을 것으로 판단된다.

Tungsten Bronze 구조, Bi-Layer 구조의 Lead-Free 압전 세라믹의 경우가 대표적인 경우로 이들 재료들은 현재 PZT계 압전세라믹스만이 사용되고 있는 세라믹 필터나 레조네이터를 가까운 미래에 대체할 수 있을 것으로 보인다. 하지만 액츄에이터와 같은 응용면에 있어서는 상대적으로 낮은 전기기계 결합계수와 압전 상수로 인해 PZT계 소자의 대체는 상당한 시간이 소요될 것으로 보인다.

PZT 계 압전 세라믹은 PbZrO₃ (rhombohedral phase)와 PbTiO₃ (tetragonal phase)의 고용체로 이루어진다. 높은 전기기계 결합계수와 압전 상수는 이 두 상의 경계에 있는 morphotropic phase boundary (MPB)에서 얻어진다. Lead-Free 압전세라믹 재료에서 높은 전기기계 결합계수와 압전 상수를 얻기 위해서는 PZT계와 유사한 MPB 조성을 가지는 재료 시스템을 개발하는 것이 하나의 열쇠일 수 있다. 따라서 각기 다른 조성간의 - 예: BNT (rhombohedral phase), KNN (orthorombic phase), BaTiO₃(Tetragonal phase) - 고용체 조성을 합성하고, MPB 부근에서 높은 압전 특성을 Lead-Free 압전 세라믹 재료에서 얻고자 하는 연구가 활발해 질것으로 보인다.

●● 류 정 호



- 영남대학교 무기재료공학과 학사, 석사
- 서울대학교 재료공학부 박사
- 펜실베니아 주립대 방문연구원
- 펜실베니아 주립대 post-doc
- 현재 삼성전기(주) 평사업부 책임연구원

●● Shuxiang Dong



- 중국 Wuhan 대학교 반도체 물리 학사
- 중국 Tsinghua 대학교 전자재료 박사
- 중국 Tsinghua 대학교 재료공학과 조교수
- 싱가포르 IMRE 연구원
- 펜실베니아 주립대 post-doc
- 현재 버지니아 Polytec 연구원