“Generation III” Piezoelectric Single Crystals Developed by Solid-State Single Crystal Growth Method

Ho-Yong LEE[†]

Sunmoon University Department of Advanced Materials Engineering
70, Sunmoon-ro 221 beon-gil, Tangjeong-myeon, Asan-si, Chungcheongnam-do, Korea, 31460

고상 단결정 성장법을 이용한 제 3 세대 압전 단결정의 개발 및 응용

이호용[†]

선문대학교 신소재 공학과

(Received August 30, 2021; Accepted September 3, 2021)

Abstracts

Crystallographically engineered Relaxor-PT single crystals, specifically PMN-PT (Generation I) and PIN-PMN-PT/PMN-PZT (Generation II), offer much higher piezoelectric and electromechanical coupling coefficients (d_{33} > 1,500 pC/N, k_{33} > 0.9), when compared to polycrystalline PZT-5H ceramics (d_{33} > 600 pC/N, k_{33} > 0.75). Recently Ceracomp Co., Ltd. (www.ceracomp.com) has developed the solid-state single crystal growth (SSCG) technique and successfully fabricated Gen III PMN-PZT single crystals modified with acceptors or donors. The piezoelectric constants (d_{33}) of (001) Gen III PMN-PZT single crystals were measured to be higher than 4,000 pC/N and thus about two times higher than those of PMN-PT/PZN-PT (Gen I) and PIN-PMN-PT/PMN-PZT (Gen II) single crystals. The Gen III PMN-PZT single crystals have been firstly applied to single crystal-epoxy composites, ultrasonic transducers, piezoelectric sensors, and piezoelectric actuators. In this paper we introduce the development of Gen III PMN-PZT single crystals, piezoelectric composites and multilayer single crystal actuators.

Keywords: Piezoelectric Single Crystal, Piezoelectric Constant, Crystal Growth, Piezoelectric Actuator, Piezoelectric Composite

[†]Corresponding Author: hlee@sunmoon.ac.kr

1. 서론

1950 년대에 PZT [$\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$] 압전 다결정 세라믹이 개발된 후, 현재까지 70년 동안 PZT 다결정 세라믹이 압전 재료로서 가장 널리 사용되어 왔다. 그러나 1990년대에 이미 PZT 다결정 세라믹의 압전 특성은 포화 수준에 이르러 더 이상의 발전을 기대하기 어려웠고, 새로운 고효율 압전 재료의 개발이 다양한 방법으로 시도되었다. 1980 년대 일본 동경공대 Kuwata 교수 그룹과 1990 년대 미국 펜실베이니아 주립대학 Tom Shrout 교수 그룹은 압전 PZN-PT [$\text{Pb}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$]와 PMN-PT [$\text{Pb}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$] 단결정 제조에 성공하였고, 이러한 압전 단결정들은 기존의 PZT 다결정체 세라믹에 비하여 압전 상수(d_{33}) 1,500 pC/N와 전기기계결합계수(k_{33}) > 0.9에서 급격한 증가를 보인다는 것을 보고하였다¹⁻²⁾. 표 1에서 PZT 다결정체 세라믹

표 1. 제 1 세대 PMN-PT 단결정과 PZT-5H 다결정체 세라믹의 특성 비교

	d_{33} [pC/N] (k_{33})	d_{31}/d_{32} (k_{31}/k_{32})	d_{15} (k_{15})	d_{36} (k_{36})
PMN-PT 단결정	1,500 (k_{33} > 0.9)	1,000 (k_{31} > 0.85)	4,000 (k_{15} > 0.95)	2,000 (k_{36} > 0.9)
PZT-5H 세라믹	600 (k_{33} ~ 0.75)	-250 (k_{31} ~ 0.4)	750 (k_{15} ~ 0.7)	0

과 PMN-PT 단결정의 특성을 비교하였다. 예를 들어 d_{31} 과 k_{31} 을 비교하면, PMN-PT 단결정이 PZT 세라믹에 비하여 d_{31} 과 k_{31} 은 각각 8 배와 2 배 정도가 더 높았다. 그리고 압전 다결정체 세라믹과는 달리, 압전 단결정은 결정 방향에 따라서 압전 특성이 크게 변하여 특정 결정면과 방향에서는 PZT 세라믹에서는 기대할 수 없었던 아주 큰 압전 상수를 얻을 수도 있다.

그림 1은 현재 국내와 국외 회사에서 판매되는 PZT 다결정 세라믹과 PMN-PT 단결정의 압전 상수(d_{33})

그림 1. 현재 판매되는 PZT 다결정 세라믹과 PMN-PT 단결정의 압전 상수 (d_{33}) 특성 비교: PZT 다결정 (500~850) vs. 압전 단결정 (1,500 ~ 3,000)

표 2. 국내 및 국외 압전 단결정 제조 회사의 특징들

	CTS (HC Materials)	TRS (TAYCA Japan)	JFE	iBule	Ceracomp
Crystal Size & Composition	> 3 inches PMN-PT PIN-PMN-PT	> 3 inches PMN-PT PIN-PMN-PT	> 3 inches PMN-PT PIN-PMN-PT	> 3 inches PMN-PT PIN-PMN-PT	> 3 inches PMN-PT PIN-PMN-PT PMN-PZT
Country	USA	USA/Japan	Japan	Korea	Korea
Growth Method	Bridgman	Bridgman	CF Bridgman	Bridgman	SSCG
k_{33}	> 0.9	> 0.9	> 0.9	> 0.9	> 0.9
d_{33} [pC/N]	< 2,000	< 2,000	< 2,000	< 2,000	< 3,000
T_c [°C]	< 200	< 200	< 200	< 200	< 250
T_{RT} [°C]	< 130	< 130	< 130	< 130	< 160
Platinum Crucibles	Yes	Yes	Yes	Yes	No
Range of Composition	Gen I & II Narrow	Gen I & II Narrow	Gen I & II Narrow	Gen I & II Narrow	Gen I, II & III Broader (Realxor-PZT)

* Others: SICCAS (PMN-PT, Bridgman, China), Innovia Materials (PMN-PT, Bridgman, China), Saint-Gobain (PMN-PT, VGF, USA), Microfine (PZN-PT, Flux, Singapore)

를 보여준다. 현재 각 회사에서 실제 판매되는 압전 재료 제품들 중에서 가장 큰 압전 상수(d_{33})를 보이는 재료를 각 회사별로 하나씩 선정하였고, 각 회사별로 그 압전 상수를 표시하였다³⁻⁸⁾. PZT 다결정 세라믹의 경우는 압전 상수가 약 500 ~ 850 [pC/N] 범위이며, PMN-PT 단결정은 압전 상수가 약 1,500 ~ 3,000 [pC/N] 범위이었다. 이러한 간단한 비교로 실제 판매되는 압전 단결정의 높은 압전 특성을 확인할 수 있었다. 결과적으로 압전 단결정의 개발은 높은 압전 특성을 제공할 뿐만 아니라 새로운 구조의 응용 부품의 개발을 가능하게 하여, 압전 재료와 응용 부품 개발에 큰 변화를 가져 왔다.

2. 압전 단결정 기술 개발 동향 및 전망

미국 펜실베이니아 주립대학 Tom Shrout 교수 연구팀에서 Flux 법으로 PZN-PT 단결정 제조에 성공한 후에, 연구 개발 초기에는 Flux 법을 이용한 다양한 압전 단결정 개발이 시도되었다. 그러나 Flux 법으로는 압

전 단결정의 대량 생산에는 한계가 있었다는 것이 곧 밝혀졌다. 미국 스탠포드 대학의 Feigelson 교수는 ONR 지원을 받아 Flux 법 대신에 Bridgman 법을 사용하여 PMN-PT 단결정 성장에 성공하였다. 그 후에 미국의 Pennsylvania State Univ., TRS Technologies Inc., HC Materials, Morgan Electroceramics, 그리고 중국의 SICCAS 등에서 브리지만 법을 이용한 PMN-PT 단결정 제조에 성공하였다. 현재는 대부분의 압전 단결정 제조 회사에서는 브리지만 법을 이용하여 3 인치 이상 크기의 PMN-PT 단결정을 생산하고 있다 (표 2).

표 2와 같이, 현재 PMN-PT 단결정 제조 회사들은 주로 브리지만 법을 이용하고 있다. 브리지만 법을 이용한 PMN-PT 압전 단결정 제조는 용융 공정 중 휘발성이 강한 PbO의 제어, 비싼 플라티늄 도가니 및 도가니 가공비, 제조된 단결정내의 조성 구배로 인한 단결정 특성 변화와 높은 생산 단가 등의 문제점들이 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여, 일본의 JFE 사 등은 연속 공급 브리지만 (CF [Continuous Feeding])

그림 2. 고상 단결정 성장법

Bridgman) 법을 개발하여 제조된 단결정내의 조성 구배를 최소화하는 노력을 계속하고 있다.

브리지만 법에서 단결정내의 조성 구배 문제(또는 Phase Segregation at the Solution Edge of the Melt)나 비싼 도가니 문제들을 근본적으로 제거하기 위하여, 단결정 제조 공정에서 용융 공정을 포함하지 않는 고상 단결정 성장법(Solid-state Single Crystal Growth [SSCG] Method)의 개발이 시도되었다. 국외에서는 미국 Pennsylvania 주립대학의 G. A. Messing 교수, Lehigh 대학의 M. P. Harmer 교수와 MSI 등에 의해서 시도되었고, 국내에서는 연구 개발 초기에는 KAIST와 서울대학교 등의 학계에서 시작되었다. 표 2와 같이, 현재는 국내 및 국외에서 유일하게 세라콤에서 고상 단결정 성장법 개발에 성공하여 압전 단결정 제품을 제조하고 있다.

그림 2(a)는 고상 단결정 성장법(Solid-state Single Crystal Growth [SSCG] Method)의 모식도이고, 그림 2(b)는 고상 단결정 성장법으로 제조된 BZT ($\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$) 단결정의 대표 사진이다. 고상 단결정 성장법에서는 용융 공정을 포함하지 않으므로 비싼 백금 도가니가 필요 없으며, 성장한 단결정의 조성은 다결정의 조성 과 동일하므로 조성 구배가 없고, 화학적으로 조성이 균일한 단결정이 제조되므로 제조된 단결정의 100%를 사용할 수 있는 장점이 있다. 이러한 장점들은 압전 단결정의 양산화 및 낮은 생산 단가의 실현을 가능

하게 한다.

압전 PMN-PT 단결정은 Rhombohedral 상인 경우에 다결정 PZT 세라믹 대비하여 표 1과 같이 우수한 압전 특성을 보이고, 다른 상으로 상전이가 일어나면 압전 특성이 급격히 감소한다. 일반적으로 상온에서 Rhombohedral 상인 PMN-29PT 단결정은 온도가 90 도에 이르면 Tetragonal 상으로 바뀌게 된다. 이러한 상전이 온도를 T_{RT} (Phase Transition Temperature between Rhombohedral and Tetragonal Phases)로 부르고, 이 T_{RT} 온도 이상에서는 실제적인 폴링 제거(Depoling) 현상이 일어나기 때문에 단결정 사용 온도의 한계가 된다. PMN-PT와 PZN-PT 단결정들은 기존의 PZT 세라믹에 비하여 이러한 상전이 온도들(T_{RT} 와 T_C [Curie Temperature])이 낮아, 실제 사용 가능한 온도가 낮다.

압전 단결정의 상전이 온도들(T_{RT} 와 T_C)을 높여서 압전 단결정들의 사용 온도 범위를 확장하기 위하여, 상전이 온도가 높은 새로운 조성의 고온 압전 단결정들의 개발이 시도되었다. 최근까지 고온 압전 단결정용 많은 새로운 조성들이 제안되었고, 실제로 상전이 온도들(T_{RT} 와 T_C)가 높은 단결정의 제조가 성공하였고 단결정들의 물성도 보고되었다. 그러나 대부분의 결과들이 실험실 수준의 아주 작은 단결정 제조에 그쳤고, 실제로 단결정 성장 문제로 인하여 실용화 가능성은 아주 낮은 것으로 평가되었다. 개발된 고온 압전 단결정들 중

에서 실용화 가능성이 있다고 평가되는 조성들은 두 가지로 PIN-PMN-PT [$\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$]와 PMN-PZ-PT [$\text{Pb}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$] 이다. PIN-PMN-PT 단결정은 Toshiba에서 처음 개발에 성공하였고, 여러 회사들에서 이미 상용화되었다. PMN-PZ-PT (또는 PMN-PZT) 단결정은 내부에 포함된 PZ(PbZrO_3)가 Incongruent melting을 하기 때문에 Flux 또는 Bridgman 법으로는 제조할 수 없고, 용융 공정을 포함하지 않는 고상 단결정 성장법으로 제조가 가능하다고 알려져 있다.

PZT 세라믹 연구 개발에서 잘 알려진 것과 같이, PZT에 Donor나 Acceptor를 첨가하면 압전 특성이 크게 향상되고 또한 특성을 다양하게(즉, Soft 또는 Hard하게) 변화시킬 수 있다. 따라서 현재는 상용화된 PZT 다결정 세라믹에는 Donor 또는 Acceptor가 반드시 첨가되어져 있다고 할 수 있다. 이렇게 Donor나 Acceptor를 첨가하여 압전 재료의 압전 특성을 향상시키거나 특성을 다양하게 변화시키는 기술을 “Dopant Engineering”이라고 부른다.

일반적으로 Donor나 Acceptor가 첨가된 PZT 세라믹 제조 공정은 첨가하지 않은 PZT 세라믹 제조 공정과 크게 다르지 않다. 주로 1% 이내의 Donor나 Acceptor를 첨가하더라도 분말 제조 시에 분산이 어렵지 않고 세라믹 제조 공정 중에도 Segregation이 심하지 않기 때문이다. 그러나 단결정 제조 시에는 1% 이내의 Donor나 Acceptor를 첨가하더라도 단결정 성장 조건에 크게 영향을 줄 뿐 만 아니라 미량 첨가물의 Segregation도 심하게 일어나 단결정 성장을 매우 어렵게 한다. 이러한 이유로 인하여 PZT 세라믹과는 달리 압전 단결정에서 Dopant Engineering을 적용하기 어려워 그에 관한 시도나 연구 결과들도 아주 적었다. 그러나 고성능 압전 PZT 다결정 세라믹 개발 과정을 보면, Dopant Engineering을 통하여 PZT 다결정 세라믹의 성능을 개선하는 것이 얼마나 효과적인 지 잘 알려져 있다. 아직까지 압전 단결정 개발에서 Dopant Engineering 연구는 아직 초기 단계이나, 다양한 Donor와 Acceptor를 첨가하여 단결정의 특성을 최대화시키는 Dopant

Engineering 연구는 향후 압전 단결정 개발에서 절대적으로 중요한 부분을 차지할 것이다.

표 3은 차세대 압전 단결정의 개발 방향(제 1, 2, 3 세대 압전 단결정들)을 보여 준다. 표 3에서 보는 것과 같이, 제 1 세대 단결정은 PMN-PT이고 압전 특성은 다결정 PZT 세라믹 대비 높으나, 상전이 온도와 항전계는 낮은 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 PMN-PT 계에 상전이 온도가 높은 PIN과 PZ를 첨가하여, 낮은 상전이 온도와 항전계의 문제점을 극복한 제 2 세대 PIN-PMN-PT와 PMN-PZ-PT 단결정이 개발되었다. 그리고 Dopant Engineering을 이용하여 압전 단결정의 특성을 더욱 개선한 제 3 세대 단결정이 제안되었다. 현재 제 1과 2 세대 단결정은 여러 회사에서 생산이 되고 있다. 그러나 제 3 세대 단결정은 아직 개발 중이며, 상용화를 위해서는 많은 노력이 필요한 단계이다. 개선된 온도 안정성과 높은 압전 특성을 동시에 보유한 제 3 세대 압전 단결정의 개발은 압전 단결정의 응용 범위를 더욱 확장시키고 또한 압전 단결정의 시장 규모도 더욱 크게 증가시킬 것으로 예상된다.

현재까지 개발된 결과들을 정리하면, 차세대 압전 단결정의 개발을 위하여 세 가지 중요한 핵심 전략은 표 4와 같다. (1) Dopant Engineering 기술을 활용한 제 3 세대 압전 단결정 조성의 개발, (2) 최근 개발된 AC Poling 기술의 적용, 그리고 (3) 압전 단결정의 양산화와 낮은 생산 단가를 실현할 수 있는 단결정 성장법의 개발이다. 이러한 세 가지 핵심 전략으로 단결정 개발을 진행하면, 가까운 미래에 제 3 세대 압전 단결정의 상용화가 달성될 것으로 예상된다.

3. 고상 단결정 성장법을 이용한 제 3 세대 압전 단결정의 개발 및 응용

현재까지 다양한 조성의 압전 단결정들이 고상 단결정 성장법으로 개발되었다. 특히, Mn(Acceptor)과 La(Donor) 등을 첨가한 PMN-PT 단결정의 개발로 인하여, 더 다양한 분야에 압전 단결정의 적용을 가능하게 하였다. 그림 3은 고상 단결정 성장법으로 제조

표 3. 압전 단결정 개발 방향 (제 1, 2, 3 세대 압전 단결정들)

Generations	Chemical Compositions		Properties
Generation I "Binary"	PMN-PT; PZN-PT ($T_{RT} < 100^{\circ}\text{C}$; $E_C < 2.5 \text{ kV/cm}$)	PMN-PT	$K_3^T > 5,000$; $k_{33} > 0.9$; $d_{33} > 1,500 \text{ pC/N}$
Generation II "Ternary"	PMN-PT + Relaxor ($T_{RT} > 100^{\circ}\text{C}$; $E_C > 4 \text{ kV/cm}$)	PMN-PT-PZ (PMN-PZT)	$K_3^T > 5,000$; $k_{33} > 0.9$; $d_{33} > 1,500 \text{ pC/N}$
Generation III "Ternary + Modifier" <Under Development>	PMN-PT + Relaxor + Modifiers → Optimized Properties → [1] Soft-type: Very High d_{33} → [2] Semi-Hard-type: High d_{33} & Mid Q_m → [3] Hard-type: High Q_m	Donor/Acceptor -modified PMN-PT-PZ (PMN-PZT)	[1] Soft-Type [vs. PZT5H]: $Q_m \sim 100$; $K_3^T > 10,000$; $k_{33} > 0.94$; $d_{33} > 3,000 \text{ pC/N}$ [2] Semi-Hard [vs. PZT4]: $Q_m \sim 500$; $k_{33} > 0.9$; $d_{33} > 1,500 \text{ pC/N}$ [3] Hard-Type [vs. PZT8]: $Q_m \sim 1,000$; $k_{33} > 0.9$; $d_{33} > 1,000 \text{ pC/N}$

표 4. 차세대 압전 단결정 개발의 세 가지 핵심 전략 (조성, 폴링, 성장법)

Compositions	Poling	Single Crystal Growth
<p>Generation I PZN-PT, PMN-PT</p> <p>↓</p> <p>Generation II PIN-PMN-PT PMN-PZ-PT</p> <p>↓</p> <p>Generation III Donor/Acceptor-doped Gen I & II</p>	<p>DC Poling</p> <p>↓</p> <p>AC Poling ((001) SC [Effective], (011) SC [?], Polycrystalline Ceramics [?])</p>	<p>Bridgman Method</p> <p>vs.</p> <p>SSCG Method (Solid-state Single Crystal Growth)</p>

그림 3. 고상 단결정 성장법으로 제조된 (a) Mn(Acceptor)-doped PMN-PT 단결정과 (b) La(Donor)-doped PMN-PT 단결정

된 (a) Mn(Acceptor)-doped PMN-PT 단결정과 (b) La(Donor)-doped PMN-PT 단결정을 보여준다. Mn 첨가는 단결정의 색깔을 노란 색에서 검은 색으로 크게 변화시켰다. 그러나 La 첨가는 단결정의 색깔에 큰 영향을 주지 않고 노란 색을 유지하였다.

그림 4는 고상 단결정 성장법으로 제조된 PMN-PT 단결정과 관련 응용 부품의 시제품 사진을 보여준다. 의료용 초음파 진단기에 사용되는 판상형 단결정, 각종 센서와 트랜스듀서에 사용되는 디스크, 링과 1-3 복합체

등도 성공적으로 개발되었다. 그리고 압전 단결정을 이용하여 적층형 액추에이터와 AE (Acoustic Emission) 센서도 개발되었다. 그리고 1-3와 2-2 압전 단결정-에 폭시 복합체를 이용하여, 유연성 SFC (Single crystal Flexible Composite) 센서와 액추에이터도 개발되었다. 이러한 압전 단결정 제품들은 의료용 초음파, 수중 탐지 센서와 정밀 제어 등의 분야에 적용되어 사용되고 있다.

3-1. 압전 상수 4,000 [pC/N] 이상의 3 세대 압전 단결정의 개발

표 3의 압전 단결정 개발 방향 (제 1, 2, 3 세대 압전 단결정들)에서 PMN-PT, PIN-PMN-PT와 PMN-PZT 조성에 Donor를 첨가하면 압전 상수의 증가가 기대된다. 그러나 Donor가 첨가된 압전 단결정의 제조의 어려움으로 이에 대한 연구는 극히 제한적이었다. 최근에 미국 펜실베이니아 주립대학 Tom Shrout 교수 그룹에서 Sm 첨가된 PMN-PT 단결정을 제조하였고, 압전 상수가 4,000 [pC/N] 이상인 것을 확인하였다⁹⁾.

그림 5는 고상 단결정 성장법으로 제조된 제 3 세대 La-PMN-PZT 단결정과 d_{33} Meter를 이용하여 측정한

그림 4. 고상 단결정 성장법으로 제조된 단결정과 관련 응용 부품: 판상형 단결정, 디스크, 링, 1-3 복합체, 적층형 액추에이터, AE (Acoustic Emission) 센서, 유연성 SFC 센서/액추에이터

그림 5. 고상 단결정 성장법으로 제조된 제3세대 La-PMN-PZT 단결정
정과 4,000 [pC/N] 이상의 압전 상수 (Piezo-d Meter (Model ZJ-6B; 측정 범위 < 4,000 [pC/N]; 중국 Institute of Acoustics Chinese Academy of Sciences))

압전 상수 값을 보여 준다. PMN-PZT 조성에 Donor 인 La를 첨가하는 경우, 압전 상수가 2,200에서 4,255 [pC/N] 으로 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 압전 상수는 제 1 세대 PMN-PT 단결정의 압전 상수의 약 2.5 배이며, PZT-5H 다결정 세라믹 대비 약 7 배에 이른다. 그림 5에서 사용한 d_{33} Meter는 중국 Institute of Acoustics Chinese Academy of Sciences 사의 제품(Piezo-d Meter; Model ZJ-6B)이고 최대 측정 범

위가 4,000 [pC/N] 이하 이어서, 측정된 4,255 [pC/N] 값은 측정 범위를 벗어난다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여, 일본 Lead Techno 사의 Piezo Reader (d_{33} Meter; 측정 범위 >10,000 [pC/N])를 사용하여 재 측정하였다. 그림 6은 제 3 세대 La-PMN-PZT 단결정을 Piezo Reader를 이용하여 측정하였을 때, 압전 상수가 5,000 이상인 것을 확인하였다. 특히, 시편 2는 압전 상수가 5,944 이어서, 거의 6,000 정도로 높게 측정되었다. 이러한 압전 상수는 제 1 세대 PMN-PT 단결정의 압전 상수의 약 4 배이며, PZT-5H 다결정 세라믹 대비 약 10 배에 이른다. 이러한 결과들은 압전 상수 4,000 이상의 단결정 개발이 가능하며, 현재 사용되는 제 1과 2 세대 압전 단결정들을 향후에 대체할 것으로 예상된다.

그림 1에서는 현재 판매되는 PZT 다결정 세라믹과 PMN-PT 단결정의 압전 상수 (d_{33}) 값들을 비교하였다. 그림 7에서는 그림 1의 비교에 추가하여 아래의 FOM(Figure of Merit)으로 현재 판매되는 PZT 다결정 세라믹, PMN-PT 단결정과 새로 개발된 제 3 세대 La-PMN-PZT 단결정(압전 상수 >4,000 [pC/N])을 비교하였다.

그림 6. 고상 단결정 성장법으로 제조된 제 3 세대 La-PMN-PZT 단결정과 5,000 [pC/N] 이상의 압전 상수 (Piezo Reader (d_{33} Meter; 측정 범위 >10,000 [pC/N]; 일본 Lead Techno Co., Ltd.))

$$FOM = d_{33} / (\tan \delta \times \text{Relative Production Cost})$$

그림 7에 비교된 재료들은 각 회사에서 제공하는 물성치를 사용하였다. La-PMN-PZT 단결정(SSCG 4,000)은 압전 상수는 4,000, 유전 손실 $\tan \delta$ 는 0.005의 측정값을 적용하였다. 그리고 상대적인 생산 단가(Relative Production Cost)는 비교가 어려운 측면이 있으나, ONR PiezoCrystal Workshop (2010년 6월 4일)에서 미국 TRS 사가 발표한 자료를 사용하였다. 그림 7에서 보면, 생산 단가를 고려하는 경우 브리지만 단결정의 경우 다결정 PZT 세라믹에 비하여 장점을 가지지 어렵다. 그러나 고상 단결정 성장법의 경우 낮은 생산 단가와 높은 특성으로 생산 단가를 포함하여 비교하더라도 장점을 가질 수 있음을 보여 준다. 특히, 압전 상수가 4,000 이상이 되면, 다결정 PZT 세라믹 뿐만 아니라 브리지만 단결정 대비하여 큰 장점을 가지는 것을 확인할 수 있다. 따라서 향후 제 3 세대 압전 단결정을 고상 단결정 성장법으로 사업화하는 경우, 압전 단결정의

응용 범위 및 시장 규모는 크게 증가할 수 있을 것을 예상된다.

3-2. 적층형 압전 단결정 액추에이터

압전 상수는 전기장 증가에 따른 변형율의 증가 비율을 나타낸다. 그림 8은 압전 상수 변화에 따라서 액추에이터의 변위가 어느 정도 증가하는 지를 도식적으로 보여 준다. PZT 다결정 세라믹($d_{33}=500$ [pC/N]) 대비, PMN-PT 단결정($d_{33}=1,500$ [pC/N])은 같은 전기장의 크기에서 3 배의 변형율을 보인다. 그리고 제 3 세대 압전 단결정($d_{33}=4,000$ [pC/N])은 같은 전기장의 크기에서 PZT 다결정 세라믹 대비 약 8 배 그리고 PMN-PT 단결정 대비 약 2.7 배의 변형율을 보인다. 따라서 높은 압전 상수를 가지는 압전 단결정을 압전 액추에이터에 적용하는 경우, 높은 변형율을 기대할 수 있으며 작은 액추에이터에서도 큰 변형을 유도할 수 있다.

그림 9는 압전 단결정 액추에이터의 대표적인 개발 사

그림 7. 현재 판매되는 PZT 다결정 세라믹과 PMN-PT 단결정의 비교: $FOM = d_{33} / (\tan \delta \times \text{Relative Production Cost})$

그림 8. 압전 상수 변화에 따른 액추에이터의 변위 증가: PZT 다결정 세라믹, PMN-PT 단결정과 제 3 세대 압전 단결정 비교

Company	TRS (USA)	TRS (USA)	Microfine (Singapore)	Ceracomp (South Korea)	Ceracomp (South Korea)
Photos					
Type of Single Crystals	Bridgman PMN-PT SC Deformable Mirror (First Model)	Bridgman PMN-PT SC Deformable Mirror	Flux PZN-PT SC Positioning, DM (d_{32} -mode; "Stake" Type)	SSCG PMN-PT SC "10x10 mm" DM, Dispenser, Positioning	SSCG PMN-PZT SC "4X4 mm" DM, Dispenser, Positioning

그림 9. 적응형 압전 단결정 액추에이터의 개발

례를 보여 준다. 압전 단결정 액추에이터는 미국 TRS 사에 주도적으로 개발되었다. 특히 NASA 등의 지원으로 변형 거울(Deformable Mirror)에 적용하기 위하여 PMN-PT 단결정 적응형 액추에이터를 개발하였다. 그리고 Microfine 사에서는 " d_{32} 모드"를 이용한 단결정 액추에이터를 개발하였고, 적응형 액추에이터보다 제작

이 용이하다는 장점이 있으나 낮은 Blocking Force로 인하여 응용 분야에 제한이 있다. 그리고 세라콤에서는 변형 거울과 정밀 기계 제어 분야에 활용하기 위하여 적응형 압전 PMN-PT 단결정 액추에이터를 개발하였다.

PMN-PT 단결정($d_{33}=1,500$ [pC/N]) 적응형 액추에이터를 제작하고 독일 PI 사 P.885.11 다결정

그림 10. 적층형 압전 액추에이터의 변위 특성 비교: PMN-PT 압전 단결정 vs. 독일 PI 사 P.885.11 다결정 PZT

그림 11. 적층형 압전 액추에이터의 구동시 발열 특성 비교: PMN-PT 압전 단결정 vs. 독일 PI 사 P.885.11 다결정 PZT

PZT($d_{33}=400$ [pC/N]) 액추에이터와 변위와 발열 특성을 비교하였다. 그림 10에서 PMN-PT 단결정 액추에이터는 다결정 PZT 액추에이터에 비하여 변위는 약 2.5 배 그리고 변형 이력은 0.5 배 인 것으로 관찰되었다. 그리고 그림 11에서 두 액추에이터의 구동시 발열 특성을 비교하면, 구동 테스트 조건에서 PMN-PT 단결정 액추에이터는 발열 현상이 크게 낮은 것으로 확인되었다. 이러한 것은 PMN-PT 압전 단결정은 높은 압전 상수와 낮은 유전 손실에서 기인하는 것으로 해석된다. 향후 제 3 세대 압전 단결정을 적용하는 경우, 더 큰 변형

그림 12. 소형 적층형 압전 단결정 액추에이터 개발

률을 보이는 압전 액추에이터의 개발이 가능할 것으로 기대된다.

적층형 압전 단결정 액추에이터는 단결정 웨이퍼를 Stacking하고 절단하는 방식으로 제작된다. 이러한 Stacking과 절단 공정에서 취성이 강한 단결정은 쉽게 손상을 입을 수 있다. 이러한 단결정의 취약한 기계적 특성으로 인하여 소형의 적층형 액추에이터는 제작이 어렵다고 알려져 있다. 그러나 최근의 단결정 가공 기술과 장비의 발전으로 인하여, 소형 액추에이터의 제작이 가능하게 되었다. 그림 12는 고상 단결정 성장법으로 제작된 PMN-PT 단결정을 이용하여 제작한 소형 적층형 액추에이터의 사진이다. 크기가 1 mm 정도의 단결정 액추에이터의 제작이 가능하며, 다양한 응용 분야에 적용이 가능할 것으로 기대된다.

3-3. 유연성 (Flexible) 압전 단결정 복합체를 활용한 센서 및 트랜스듀서

압전 단결정은 다이싱(Dicing) 공정을 이용하여, 1-3 형과 2-2 형 등의 다양한 형태의 복합체 제작이 가능하다. 그림 13은 다이싱 공정으로 제작된 1-3 형 압전 단결정-에폭시 복합체의 내부 구조의 사진이다 (Pitch=90 μ m; Kerf=30 μ m). 특히, 복합체의 두께를 300 μ m 이하로 조절하면, 단결정의 탄성과 에폭시의 유연성으로 인하여 유연성(Flexibility)을 가지는 복합체를 제작할 수 있다.

그림 14는 유연성 (Flexible) 압전 단결정-에폭시 복합체의 사진이다. 압전PMN-PT 단결정을 이용하여

그림 13. 다이싱 공정으로 제작된 1-3 형 압전 단결정-에폭시 복합체의 내부 구조 (Pitch=90 μm ; Kerf=30 μm)

그림 14. 유연성 (Flexible) 압전 단결정-에폭시 복합체 센서와 액추에이터: SFC (Single-crystal Flexible Composite)

2-2 형 단결정-에폭시를 제작하고 복합체의 두께를 300 μm 이하로 조절하면, 그림 14와 같이 단결정-에폭시 복합체가 유연성을 가진다.

그림 15는 동일한 내부 구조를 가지는 SFC(Single-crystal Flexible Composite; 단결정 복합체)와 MFC(Macro Fiber Composite; PZT 다결정 복합체)의 변위 특성을 비교하였다. MFC는 미국 Smart Material 사의 MFC 제품이며, SFC는 세라콤에서 PMN-PT 단결정을 이용하여 제작한 제품이다. MFC에 비하여 SFC는 변위는 3 배 정도 높았으며 변위 이력은 1/3 정도로 낮았다. 이러한 결과들은 압전 단결정과 다결정 PZT 세라믹 재료의 물성 차이에서 기인하는 것으로 예상과 일치하였다. 따라서 SFC는 MFC에 비하여 유사한 유연성을 가지면서 큰 변위와 낮은 변위 이력을 보이는 장점을 보였다.

4. 결론

제 3 세대 압전 단결정은 향후 첨단 압전 부품의 핵심 소재가 될 것이며, 압전 단결정을 이용한 압전 응용 부품의 시장이 급격히 증가할 것으로 예상된다. 고성능 압

그림 15. SFC(압전 단결정 복합체)와 MFC(압전 다결정 세라믹 복합체)의 변위 및 변위이력 특성 비교

전 단결정의 출현으로 인한 이러한 큰 변화는 새로운 압전 부품 시장을 창출하는 것과 동시에 기존 압전 재료 및 응용 부품 시장에도 큰 변화를 가져올 것이다. 따라서 향후 압전 소재 및 응용 부품 시장을 선점하기 위해서는, 고성능 압전 단결정의 출현으로 인한 압전 소재 및 응용 부품에서의 큰 변화에 적절히 대응하는 것은 필수적이다.

REFERENCES

1. S. E. Park and T. R. Shrout, "Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals," J. Appl. Phys. **[82]**, 1804-1811 (1997).
2. J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, "Phase transitions in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 system," Ferroelectrics **[37]**, 579-582 (1981).
3. CTS (<https://www.ctscorp.com/products/piezoelectric-products/>)
4. TRS Technologies (www.trstechnologies.com)
5. JFE Mineral (www.jfe-mineral.co.jp)
6. Microfine (www.microfine-piezo.com)
7. ibule Photonics (www.ibule.com)
8. Ceracomp (www.ceracomp.com)
9. Fei Li et al., "Giant piezoelectricity of Sm-doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 single crystals," Science **364**, 264-268 (2019)

이 호 용

- 1987년 서울대학교 공과대학 자원공학과 공학사
- 1989년 KAIST 재료공학과 공학석사
- 1993년 KAIST 재료공학과 공학박사
- 1993년 선문대학교 신소재공학과 교수 (현재까지)
- 2000년 (주) 세라콤 이사