

0-3 형 PZT-폴리머 복합체 제조시 압전 복합체내의 경계기공이 유전, 압전 특성에 미치는 영향

Effect of Interface Porosity on the Dielectric and Piezoelectric Properties of 0-3 Type PZT-Polymer Composites

이 형 규*
전 채 일
김 호 기

한국과학기술원 박사과정
한국과학기술원 박사과정
한국과학기술원 교수

H. G. Lee*
C. I. Cheon
H. G. Kim

KAIST
KAIST
KAIST

I. Abstract

Composites with 0-3 connectivity were fabricated from PZT and phenolic resin powders. These composites were investigated for dielectric and piezoelectric properties with PZT-polymer interface porosity variation. The interface porosity dependence of dielectric and piezoelectric properties was especially discussed by porosity factors. The interface porosity dependence of piezoelectric constant was larger than that of dielectric constant. It was considered that the interface pore plays the role of a stress buffer. Thus the local stress applied on PZT particles in the composite was remarkably diminished.

II. 서론

1940년 이후 압전특성이 BaTiO₃ 세라믹스에서 발견된 이래, PZT계 압전재료의 개발로 그 응용의 폭이 넓어졌다. 이러한 재료는 압전성과 전기기계 결합계수 등이 우수하여 에너지 변환소자로서 널리 이용되어 왔다. 한편 수중청음기 (hydrophone), 의학 진단용 탐촉자, sonar 등에 이용되는 변환소자에서는 정수압 압전계수 (d_{33} , g_{33})가 크고 음향 임피던스를

낮추기 위해 밀도가 작아야 하며 유전율이 작을수록 유리하다. 그러나 BaTiO₃, PZT계 세라믹스는 밀도가 크고 정수압 압전계수가 작으며 유전율이 크기때문에 정수압 압전 변환자로서 많은 단점들이 존재한다. 이러한 단일상 재료가 갖는 단점들을 보완하기 위하여, 밀도가 작고 유연성이 좋은 polymer와 압전 세라믹스를 복합화하려는 시도가 이루어졌다. 1973년 Pauer¹⁾가 최초로 PZT분말과 우레탄 고무를 혼합한 압전 복합재료를 개발한 이래로 Kyiatama²⁾, Banno³⁾ 등 여러 연구자들에 의해 활발한 연구가 진행되어 왔다. 고분자와 세라믹스의 압전 복합재료가 우수한 특성을 갖기 위해서는 각 상의 장점들을 최대한 실려서 복합화하여야 한다. 이러한 수단 중의 하나로 1978년 Newham⁴⁾ 등이 세라믹상과 고분자상의 연결성(connectivity)을 도입하였다. 압전 복합재료를 이 연결성에 따라 10가지 유형으로 분류하여 그 연결형태에 따른 압전 특성을

나타내는 연구가 많이 이루어져 왔다. 본 연구에서는 제작이 간편하여 대량생산이 용이하며 유연성이 좋아 원하는 형상으로 쉽게 만들 수 있는 복합재료로서 압전세라믹 본말이 폴리머 기지에 본산되어 있는 0-3 형으로 택하였다. 이러한 0-3 복합 압전재료에서 유전, 압전 특성에 영향을 주는 요소로서는 압전세라믹 본말 자체의 특성, 그 본말의 폴리머 기지내에 본산된 정도, 그리고 폴리머의 전기, 기계적 성질 등을 고려할 수 있다. 따라서 이들 복합재료의 미세구조에 대한 영향으로 세라믹 본말과 폴리머의 interface pore 양에 따른 전기적 특성을 조사하였다.

III. 이 론

복합체의 물성을, 각 구성 성분의 물성으로 예견하여 수식화하려는 많은 시도가 이루어져 왔었다. 0-3 복합체에서 세라믹 본말이 기지에 본산된 정도에 따라 두 상간의 연결성을 단순화시킬 수 있다.

Furukawa¹⁾ 등은 PZT세라믹본말이 구(sphere)라는 가정하에서 압전계수를 유도하였다. 예를 들면 압전계수 d 는 단위 stress(T) 당 전기적 변위(D) 또는 단위 전계(E)당 유발된 기계적 변위(S)로 정의된다. 복합체에서 이러한 정의에 입각하여 압전현상이 일어나는 경로를 고려하면 Fig. 1 과 같다. 즉 복합체에 받은 stress(T) 가 폴리머를 통해 압전 세라믹 본말에 전달되기위해 극부 응력계수 (local stress coefficient)가 곱해지고 이에 의해 압전 본말에서 유발된 전기적 변위(D_l)가 시편 전체에 의한 변위 (D)로 환산될때 극부 전기적 변위 (D_l)로 환산되어 표시된다. 이와 같은 방법으로 다른 압전계수도 함께 표현하면 아래와 같다.

$$\begin{aligned} d &= d_1 L_1 L_2 d_1 \\ g &= g_1 L_1 L_0 g_1 \\ e &= e_1 L_5 L_2 e_1 \\ h &= h_1 L_5 L_0 h_1 \end{aligned} \quad (1)$$

그러나 실제로는 복합체의 압전 본말이 구 상태로 존재하지 않으며 본말과 폴리머기지가 완전히 밀착되어 있지 않아 실험치와 상당한 오차를 보이고 있다.

한편 재료내의 기공율에 따른 물성의 표현이 수식으로 가능하다.

$$C = C_0 \cdot e^{-bp} \quad (2)$$

C : properties

C : ideal properties with zero porosity

b : porosity factor

p : porosity

porosity와 물성의 logarithm plot하여 기울기로 부터 porosity factor²⁾를 구하는 방법은 널리 알려진 방법이며 실제 실험상에서도 잘 들어맞고 있다.

IV. 실험 방법

기존의 0-3 압전 복합체는 세라믹 본말을 액상 상태인 열경화성 또는 열가소성 수지의 폴리머와 혼합시켜 80 - 100°C 의 온도에서 굳히는 방법이 대부분이었다. 이때 세라믹 본말을 폴리머에 본산시키는 방법이 매우 중요하며 이러한 경우에는 본말의 균일한 본산이 어렵게 된다. 따라서 본 실험에서는 폴리머를 열경화성 수지로서 Phenolic resin (상표명 : Bakelite) 본말을 사용하여 세라믹 본말과의 균일한 혼합을 꾀하였다. 혼합은 전식 혼합으로서 plastic 용기에 본말을 넣고 shaker로 10 분간 혼합하였다. 이때 세라믹과 폴리머의 부피비는 세라믹스의 이론 밀도와

폴리머의 경화된 밀도로부터 계산하였다.

혼합된 본말의 폴리머 상을 경화시키기 위해 직경 17mm 의 금속틀에 넣고 기압 상태에서 경화 온도까지 온도를 올렸다.

본 실험에서는 경화 온도를 여러가지로 변화시켜 보았으나 약 $310^{\circ}\text{C}(\pm 10^{\circ}\text{C})$ 에서 가장 알맞는 경화 온도였다. 한편 경화시 세라믹 본말과 폴리머의 경계에서 생기는 기공이 경화 압력에 좌우되므로 이 경계 기공 (interface pore) 의 양을 조절하기 위해 압력 변화를 주어 여러가지 압력하에서 경화시켰다. 경화시켜 만들어진 복합체는 다이아몬드 cutter 를 이용하여 원하는 두께로 잘랐다.

압전 복합체의 시편은 고온에서 폴리머의 본해 때문에 반드시 지온용 전극이 필요하다. 본 실험에서는 $80 - 100^{\circ}\text{C}$ 부근에서 30 분만에 경화되는 은 전극 (Dupont 4929 air dried silver paste) 을 사용하였다. 전극은 직경 14mm 인 screen을 통하여 시편에 printing 한 후 100°C 의 온도에서 완전 건조시켰다. poling은 100°C 의 silicon oil 속에서 30 분간 전계를 가하여 본극 처리한 후 전계를 가한 상태에서 상온으로 냉각시켰다. 본극 처리시 전계의 크기를 변화시켜서 최종 압전 계수의 변화를 관찰하고 적당한 전계값을 택하였다. 본극 후의 정전용량(capacitance) 과 유전손실은 LF Impedance Analyzer (4192A, Hewlet packard)를 사용하여 측정하였다. 압전 계수(piezoelectric constant) d_{31} 는 Berlincourt d_{31} - meter 를 사용하여 측정하였다.

IV 결과 및 고찰

복합체의 유전, 압전 성질을 연구하는데 있어서 복합체의 구성성분인 세라믹스와

폴리머의 각각의 성질로부터 수식화하여 복합체의 물성을 표현하려는 시도가 많았었다. 그러나 이들은 전부 이상적인 경우로서 압전 세라믹스와 이를 본말화하였을 때의 물성은 차이가 있으며 또한 폴리머와 본말 사이에 존재하는 기공을 고려하지 않았었다. 따라서 본 실험에서는 이들에 대한 영향을 조사하였으며 특히 경계기공의 양을 변화시켜 유전 압전 특성을 연구하였다.

폴리머 단독 상만 가지고 압력 변화를 주어 3000psi 에서 30000psi 까지 증가시키면서 경화하였을 때의 밀도와 유전율을 Table. 1(b)에 나타내었다. 압력 변화에 따른 폴리머의 밀도는 거의 일정하였으며 유전율도 5로 비슷하였다. 따라서 본 실험에서는 폴리머내의 기공 즉 기지내 기공의 양에는 변화를 주지 못하는 것으로 판단되며 이로부터 3종류의 기공중 기지내 기공은 일정하다고 가정하였다.

경계기공율은 PZT 본말과 폴리머 본말의 혼합체를 경화시 압력 변화를 줌으로서 변화시켰다. 경화시 압력 변화에 따른 복합체의 밀도를 Fig. 2 에 나타내었다. 경화시 압력 증가에 따라 밀도가 증가하는 것은 경계 기공율이 감소하는 것으로 해석되며 18000psi 이상에서 밀도가 거의 일정한 것은, 압력 증가로 경계 기공을 완전히 제거하지 못하는 한계성이 있음을 알수 있다. 그리고 점선의 연장선점은 경계 기공율이 zero 인 복합체의 이상적인 값으로서 본말의 밀도와 폴리머의 밀도로부터 계산한 값이다.

한편 복합체의 경화시 압력 변화에 따른 경계 기공율의 변화를 보여주는 미세구조 전자현미경 사진을 Fig. 3 에 보았다. Fig. 3 (a) 는 3000psi 에서 경화한 복합체로서 PZT 본말과 폴리머의 경계에 기공이 많이 존재함을

알수 있으며, Fig. 3 (b)에 경계기공을 확대하여 나타내었다. 18000psi 의 높은 압력에서 경화한 복합체는 거의 경계 기공을 발견 할수 없었다. 30000psi 에서 경화한 복합체 시편은 비록 경계기공은 별로 없지만 너무 높은 압력때문에 PZT 본말 내에 많은 crack이 유발되었음을 알수 있다. 이에 따라 Table 2 에서 보았듯이 유전율 및, 압전계수가 감소함을 알수 있다. 복합체 제조시 PZT 본말의 crack 이 생기지 않는 범위에서 경계기공의 변화에 따른 유전율 및 압전계수의 변화를 porosity factor 로서 정량화 하였다. 식 (2) 에 나타난 바와 같이 porosity factor 를, porosity 와 유전율 및 압전계수의 logarithm plot 하여 기울기를 least square 방법으로 구하였다. 이때 porosity factor 기울수록 그 물질은 기공율의 의존성이 매우 민감함을 뜻한다.

한편 Table 1 로 부터 계산된 순수한 PZT 소결체에서 기공율에 따른 porosity factor 은 유전율에서 $4.64(\pm 0.29)$, 압전계수에서 $4.85(\pm 0.92)$ 로 비슷한 값을 나타내었다. 이는 유전율과 압전계수의 기공율 의존성이 비슷함을 보여주는 것이다.

Fig. 4 는 1250°C 에서 소결된 PZT 세라믹스의 본말을 복합화 하였을때 경계 기공율의 변화에 따라 복합체의 유전율 및 압전계수를 logarithm plot 한 것을 보여준 것이다. 기울기로 부터 구한 porosity factor를 각 PZT 소결온도에 따라 구한것을 Table 3 에 나타내었다. 유전율의 interface porosity 가 압전 계수의 그것 보다 작음을 알수 있다. 이것은 PZT 본말의 동일한 밀도를 갖는 복합체 에서 경계기공의 증가에 따라

압전계수의 감소율이 유전율의 감소율 보다 훨씬 크다는 것을 알수 있다. 이러한 이유는, 기공의 유전율은 공기중에서와 마찬가지로 1로 볼때 PZT에 비해 폴리머의 유전율(5)과 비슷하다고 볼수 있다. 반면에 압전계수는, 식(1)에서 묘사되었듯이 복합체에서 d_{33} 값은 극부 응력 (L_T) 외 극부 전계 (L_E)에 영향을 받음을 알수 있다. 여기서 경계기공은 극부 응력을 현저히 감소시키는 응력 흡인자(stress buffer)로서 작용함을 알수 있다. 따라서 경계기공의 증가는 압전계수를 현저히 감소시킨다고 생각된다.

V. 결 과

0-3 형 압전세라믹-폴리머 복합체를 제조하는데 있어서, 압전 세라믹 본말로 PZT 를 택하여 복합체의 미세구조에 대한 영향을 관찰하였다. 복합체의 미세구조로서, 특히 기지내 기공, 본말기공, 경계기공을 고려할 수 있었다. 여기서 기지내 기공은 제조공정상 일정하다고 가정하였다.

경계 기공율에 따라 유전율 및 압전 계수의 변화로 부터 interface porosity factor를 구하였다. 압전계수에 대한 interface porosity factor가 유전율의 그것보다 훨씬 컸으며 이는 경계기공이 stress absorbor 로 작용하기 때문으로 판단하였다.

VI. 참 고 문 헌

1. L. A. Pauer, "Flexible Composite Materials," IEEE Intl. Conv. Rec. 1(1975).
2. T.Kitayama, "Flexible Piezoelectric Materials," Ceramics, V14(3), 209(1979).
3. H. Banno and S. Saito, "Piezoelectric

and Dielectric Properties of Composites of Synthetic Rubber and PbTiO or PZT," Jpn. J. App. Phys., V22-2, 67(1983).

4. R. E. Newnham, D. P. Skinner and L. E. Cross, "Connectivity and Piezoelectric-Pyroelectric Composites," Mat. Res. Bull. V3, 525(1978).

5. T. Furukawa, K. Ishida, and E. Fukada, "Piezoelectric Properties in the Composite Systems of Polymers and PZT Ceramics," J. Appl. Phys., V50(7), 4904(1979).

6. R. W. Rice, "Treatise on Materials Science and Technology, V11: Properties and Microstructure," 199-381, by R. K. MacCrone, Academic Press, Orlando, 1977.

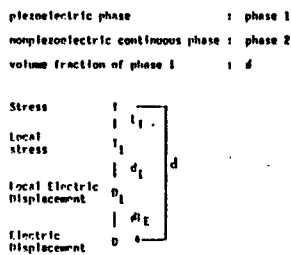


Fig. 1 Piezoelectric constant for a two-phase composite system.

Table 1 Dielectric and Piezoelectric Properties of PZT and Polymer

PZT	Sintering temp.		
	1750°C	1150°C	1050°C
density (g/cm ³)	6.90(+0.05)	6.57(+0.32)	5.84(+0.05)
ϵ_r	1007 (+19)	816 (+12)	548 (+6)
tan δ (%)	1.4	1.7	1.1
d_{33} (pC/R)	356 (+14)	273 (+7)	185 (+11)
particle density (g/cm ³)	7.78(+0.06)	7.62(+0.09)	7.54(+0.05)

(b) Polymer

Phenolic resin	Pressure (10 ³ psi)			
	3	6	18	30
density (g/cm ³)	1.34	1.34	1.33	1.34
ϵ_r	5	5	5	5
tan δ (%)	1.1	1.2	1.1	1.1

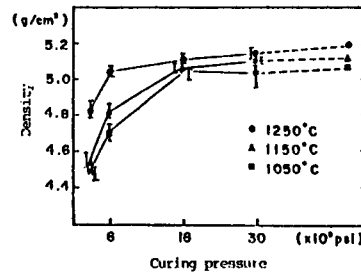


Fig. 2 Density of composites with PZT sintered at various temperatures as a function of curing pressure.

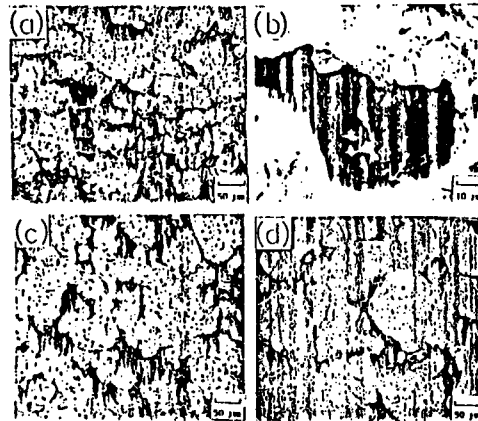


Fig. 3 Scanning electron micrographs of polished surface of composite cured under (a) and (b) 3,000psi, (c) 18,000, and (d) 30,000psi.

Table 2 (a) Dielectric Constant (ϵ_r) of Composites

PZT Sintering temp.	Pressure (10 ³ psi)			
	3	6	18	30
1750°C	97(+13)	105(+14)	110(+12)	99(+15)
1150°C	85(+13)	99(+5)	101(+13)	92(+12)
1050°C	78(+11)	81(+13)	89(+14)	80(+15)

Table 2 (b) Piezoelectric Constant (\bar{d}_{33}) of Composites

PZT Sintering temp.	Unit (pC/N)				
	Pressure (10^3 psi)	3	6	18	30
1250°C		33(±2)	46(±2)	50(±3)	44(±4)
1150°C		30(±3)	43(±1)	46(±3)	40(±3)
1050°C		28(±3)	34(±1)	37(±2)	33(±3)

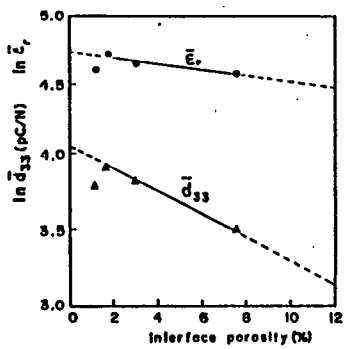


Fig. 4. Interface porosity dependence of the dielectric and piezoelectric constant of the composite with PZT sintered at 1250 C

Table 3 Interface Porosity Factor of Dielectric and Piezoelectric Constant of Composite as a function of Sintering Temperature of PZT

PZT Sintering temp.	1250°C	1150°C	1050°C
Porosity factor			
b ($\bar{\epsilon}_r$)	2.2(±0.9)	1.7(±1.0)	1.2(±0.2)
b (\bar{d}_{33})	7.5(±1.0)	4.2(±2.1)	2.4(±1.6)
porosity range (%)	1.7 - 7.3	1 - 12	0.5 - 12