

초음파 변환기용 PZT/고분자 복합 압전체의  
유전 및 압전 특성

Dielectric and Piezoelectric Properties of PZT/polymer  
Composites for Ultrasonic Transducer Applications

박 정학\* · 최 헌일 · 사공 건  
동아대학교 전기공학과

Jung-Hak Park\* · Hun-Il Choi · Geon Sa-Gong  
Dept. of Electrical Eng., Dong-A Univ.

Abstract

The porous PZT was prepared from a mixture of PZT and polyvinylalcohol(PVA) powders by BURPS(Burnedout Plastic Sphere) technique. The dielectric and piezoelectric properties of piezoceramic/polymer composites dependent on the PVA wt.% were evaluated. The density of PZT/polymer 3-3 composites were decreased almost linearly with increasing the PVA wt.%.

I. 서론

지금까지 압전 재료로 널리 사용되고 있는 PZT(Lead Zirconate Titanate)나 PbTiO<sub>3</sub>가 압전성 및 전기 기계 결합 특성이 우수하여 압전 트랜스듀서 재료로 광범위하게 사용되고 있으나, 단일상 재료가 갖는 한계성으로 응용 및 기능적 측면에서 어려움이 있다. 따라서 압전 세라믹이 다방면에 사용되기 위해서 공기나 물과의 음향 임피던스 정합(matching) 및 성능지표(figure of merit)를 극대화하기 위해 낮은 밀도와 유연성이 요구된다.<sup>1,2)</sup> 이들 특성을 개선하기 위해 R.E. Newnham 등<sup>3)</sup>에 의해 복합 압전체의 상 접속도(phase connectivity)가 제한된 이래 압전 세라믹과 화학적 반응을 수반하지 않는 고분자를 결합한 복합 압전

체, 즉 압전성이 큰 세라믹과 유연성이 있는 고분자 매질(polymer matrix)을 복합화한 PZT-고분자 압전 복합체, 다공성 세라믹의 제조 방법 및 압전 특성에 대한 광범위한 연구가 진행되어 오고 있다.<sup>4,5)</sup>

압전 세라믹/고분자 3-3형 복합 압전체는 D. P. Skinner가 lost-wax법<sup>6)</sup>을 사용하여 처음으로 제작한 후 T. R. Shrout 등이 3-3형 복합 압전체를 lost-wax법과는 다른 BURPS법으로 제작하였다.<sup>7)</sup>

본 연구에서는 상 접속도의 개념을 도입하여 PVA(polyvinylalcohol)를 기공 형성을 위한 plastic sphere로 사용하여 BURPS법으로 다공질 세라믹을 제작한 후, 고분자 매질로서 각종 Eccogel series(1365-0, 25, 45 및 80)를 진공 함침시켜 세라믹상과 고분자 매질상이 3차원적으로 상호 연결된 3-3형 복합 압전체를 제작하고, 이들의 유전 및 압전 특성에 대해 연구하였다.

II. 실험 방법

본 실험에서 3-3형 복합 압전체 제작을 위한 세라믹 filler로는 Flux법에 의해 제조된 PZT분말을 사용하였다.<sup>8)</sup> 다공질 세라믹을 제조하기 위해 사용되는 plastic sphere는 PVA를 사용하였으며, 압전 세라믹과 sphere와의 중량비를 적정비(5-15 wt%)로 칭량하여 건식 혼합한 다음 등압

성형하였다. 그 후 20(°C/hr)의 비율로 승온하여 500(°C)에서 2시간 유지하여 세라믹에 분산, 혼합되어 있는 plastic sphere를 휘발시킨 다음 1,200(°C)에서 1시간 소결하여 다공질 시편을 얻었다.<sup>9)</sup> 이들 다공질 시편에 고분자 매질로는 Eccogel 1365-0, 25, 45 및 80(Emerson & Cuming co.)을 70(°C)의 진공 건조기 중에서 8시간 동안 진공 함침시켜 3-3형 복합 압전체를 제작하였으며, 그 제조공정은 그림 1과 같다. 이때 제작된 복합 압전체의 양면에 상온 건조용 은전극을 도포하고 전극의 유기 용매를 완전히 휘발시키기 위하여 60(°C)에서 30분동안 열처리를 행하였다. 분극은 70(°C)의 실리콘 기름 중에서 35(kV/cm)의 전계를 10분 인가하여 처리하였으며, 24시간 이상 aging한 후 각종 특성을 측정하였다. 비유전율은 1(KHz)의 주파수에서 LF Impedance Analyzer(HP4192A)를 사용하여 측정한 정전용량 값으로부터 계산하였으며, 압전정수  $d_{33}$ 는 Berlincourt Piezo  $d_{33}$ -meter(Model CPDT 3300, Channel Products, Inc., OH 44022)로 측정하였다.

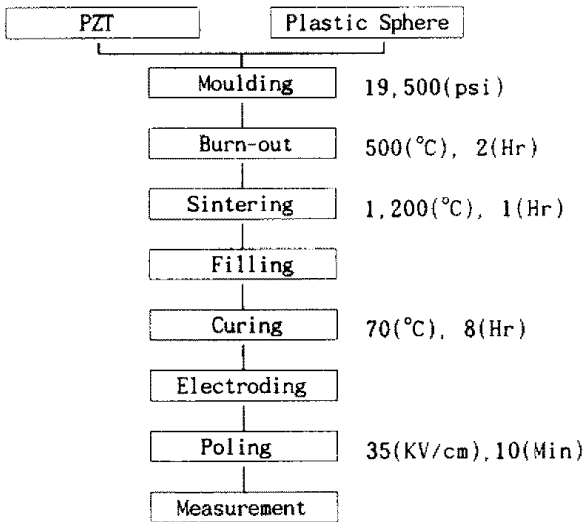


그림 1. PZT/고분자 복합 압전체의 제조공정.  
Fig. 1. Flow chart of PZT/polymer composites.

### III. 실험 결과

3-3형 복합 압전체의 밀도( $\bar{\rho}$ )는 그림 2에 나타내져 있으며, 세라믹 filler상과 고분자 매질상의 밀도를 각각  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  체적비를  $v_1$ ,  $v_2$ 라 할때 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\bar{\rho} = \rho_1 v_1 + \rho_2 v_2 \quad (2)$$

제작된 소결체 PZT의 측정 밀도는 7.5(g/cm<sup>3</sup>)이었으며, data file에서 얻은 Eccogel 1365-0, 25, 45, 80의 밀도는 0.99, 1.01, 1.03 및 1.06(g/cm<sup>3</sup>)을 대입하여 계산하였으며, PVA의 중량비의 증가에 따라 3-3형 복합 압전체의 밀도는 거의 선형적으로 감소하였다.

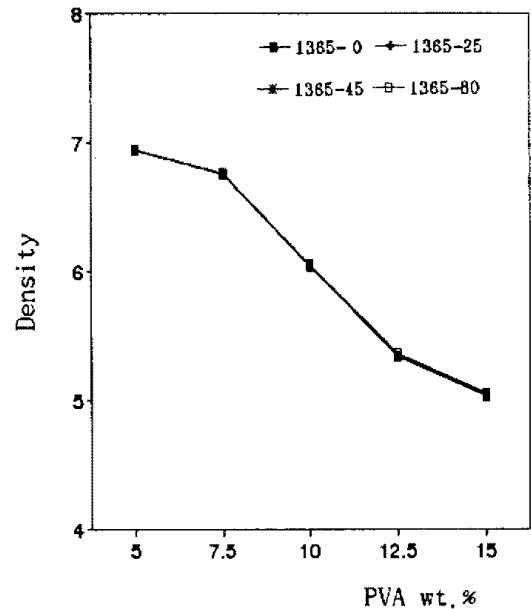


그림 2. PZT/고분자 복합 압전체의 밀도.  
Fig. 2. Density of PZT/polymer composites.

그림 3은 3-3형 복합 압전체 시편에 있어서 고분자 매질의 종류 및 PVA의 중량비를 달리하였을 때 HP4192A LF Impedance Analyzer를 이용하여 1(KHz)에서 정전용량을 측정한 다음 비유전율( $K_{33}$ )을 계산하여 나타낸 것이다. 고분자 매질인 Eccogel 1365-0, 25, 45 및 80 모두가 PVA의 중량비가 증가함에 따라 유전율이 높은 세라믹상의 체적 감소로 인하여 비유전율은 선형적으로 감소하였다.

그림 4는 PZT/고분자 3-3형 복합 압전체 시편의 유전손율을 측정한 결과이며, 고분자 매질의 종류와 무관하게 0.02에서 0.03 범위내의 값을 나타내었다. 이는 유전체 손실이 주로 dipole을 형성하고 있는 결정영역의 분역 이동에 기인되므로 고분자상보다는 dipole이 존재하는 PZT상에 의해 지배적으로 작용하게 되고 이 dipole의 이동 효과가 단위 체적당 PZT에서는 항상 일정하므로 PZT 체적비가 변화하여도 거의 일정한 값을 갖게 되는 것으로 생각된다.

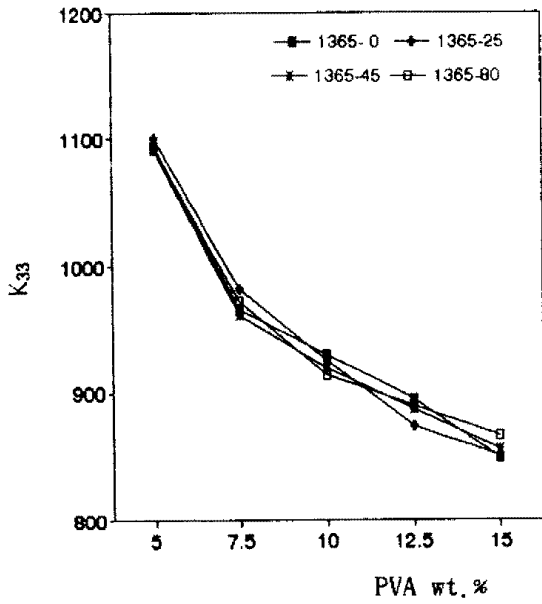


그림 3. PZT/고분자 복합 압전체의  $K_{33}$ .  
Fig. 3.  $K_{33}$  of PZT/polymer composites.

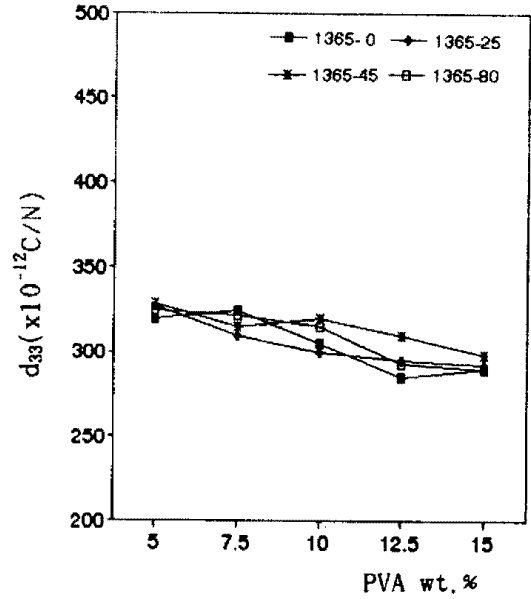


그림 5. PZT/고분자 복합 압전체의  $d_{33}$ .  
Fig. 5.  $d_{33}$  coefficient of PZT/polymer composites.

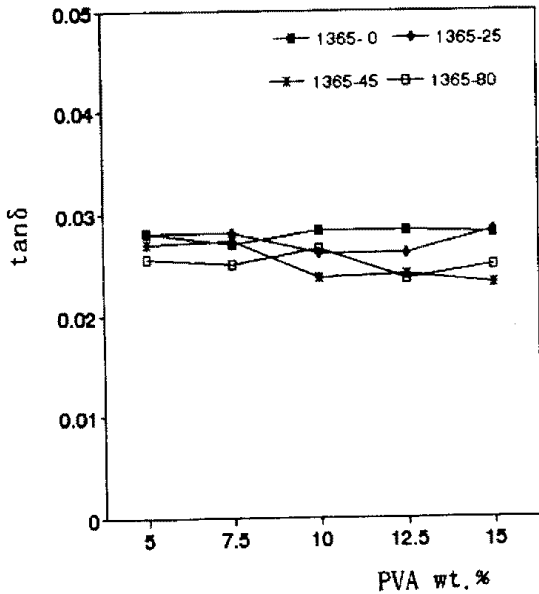


그림 4. PZT/polymer 복합 압전체의 유전손율.  
Fig. 4. Dissipation factor of PZT/polymer composites.

그림 5는 고분자 매질의 종류를 달리하였을 때 PVA 중량비의 변화에 대한 3-3형 복합 압전체의  $d_{33}$  값을 나타낸 것으로, 고분자 매질인 Eccogel 1365-0, 25, 45 및 80 모두가 PVA의 중량비가 증가함에 따라 단일상 PZT의  $d_{33}$  값이  $365(\times 10^{-12} \text{C/N})$ 인 것에 비하여 본 연구에서 제작한 PZT/고분자 3-3형 복합 압전체의  $d_{33}$  값은 대략  $290\sim 340(\times 10^{-12} \text{C/N})$ 으로 PZT 단일상의  $d_{33}$  값에 거의 접근하였다.

#### IV. 결론

트랜스듀서용 압전 세라믹/고분자 3-3형 복합 압전체를 제작하고 그들의 특성을 요약하면 다음과 같다.

1. 고분자 매질의 종류(Eccogel series: 1365-0, 25, 45 및 80)에는 큰 차이를 보이지 않았으며, PVA sphere의 중량비가 증가할 수록 복합 압전체 시편의 밀도는 점차 감소하였다.
2. 혼합시의 PVA sphere의 wt.%가 증가할 수록 3-3형 복합 압전체의 비유전율은 거의 선형적으로 감소하였으나, 유전손율은 0.02에서 0.03 범위내의 값을 나타내었다.
3. PZT/고분자 3-3형 복합 압전체의 압전 정수  $d_{33}$ 는 대략  $290\sim 340(\times 10^{-12} \text{C/N})$ 으로 PZT 단일상의  $d_{33}$  값에 거의 접근하였다.

#### 참고 문헌

1. R.E. Newnham, A. Safari, G. Sa-Gong & I. Giniewicz, "Flexible Composites Piezoelectric Sensors", IEEE Proc., Int'l Ultrason. Sympo., p501, 1984.
2. G. Sa-Gong, A. Safari, S.J. Jang & R.E. Newnham, "Poling Flexible Piezoelectric Composites",

Ferroel. Lett., 5(5), p131, 1985.

3. R.E. Newnham, D.P. Skinner & L.E. Cross: Connectivity and Piezoelectric - Pyroelectric Composite, Mat. Res. Bull., 13, p. 525(1978)
4. D.P. Skinner, R.E. Newnham & L.E. Cross, "Flexible Composites Transducer", Mat. Res. Bull., 13, p599, 1978.
5. T.R. Shrout, W.A. Schulze & J.V. Biggers, "Simplified Fabrication of PZT/Polymer Composites", Mat. Res. Bull., 14, p1553, 1979.
6. D.P. Skinner, R.E. Newnham & L.E. Cross, Mat. Res. Bull., 13, p. 599, 1978.
7. K. Rittenmyer, T.R. Shrout, W.A. Schulze & R.E. Newnham, Ferroelectrics, 41, pp.189-195, 1992.
8. 이 수호, 박 준범, 사공 건 : Flux에 의해 제조된 압전 세라믹(PZT)의 유전 및 압전 특성, 대한전기학회 학술대회 논문집, pp.721-723, 1992.
9. 박 정학, 사공 건 : 각종 Matrix를 이용한 Ceramic/Polymer 3-3 Composites의 제작 및 특성, 대한전기학회 학술대회 논문집, pp.1122-1124, 1993.