

0-3 압전 세라믹스-고분자 복합소재의 전기적 특성과 제조

신병승*, 백종호*, 임은경*, 김창일*, 임종인*, 이영진*, 최병현*, 김동국**
요업기술원*, (주) 피에조 랩**

Fabrication and Electrical Properties of 0-3 Piezoelectric Ceramic - Polymer Composite

Bum-Seung Shin*, Jong-Hoo Paik*, Eun-Kyeong Lim*, Chang-IL Kim*, Jong-In Im*, Young-Jin Lee*, Byung-Hyun Choi* and Dong-Guk Kim**
Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology (KICET)*, Piezolab**

Abstract : 본 연구에서는 0-3 타입의 압전 세라믹 - 고분자 복합소재를 제조하기 위해서 $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3 + 0.2 \text{ wt\% } Cr_2O_3 + 1 \text{ wt\% } Nb_2O_5$ 조성을 기본 조성으로 하여, 세라믹-고분자 첨가량에 따른 복합소재의 전기적 특성과 여러 분극조건, 즉 분극온도, 분극시간, 분극전압 변화에 의한 압전 특성을 고찰하였다. 세라믹 첨가비율이 증가함에 따라 유전상수와 압전상수(d_{33})는 증가하였으며, 전압상수(g_{33})는 급격히 감소하는 경향을 보였으며, 분극시간과 분극전압도 전기적 특성에 영향을 주는 것을 확인하였다. 분극전압 5KV 인가한 고분자 15% 첨가한 복합 소재에서 유전상수 13, 압전상수 $d_{33} 23(*10^{-12} \text{C/N})$, 전압상수 $g_{33} 170(10^{-3} \text{V.m/N})$ 의 우수한 특성을 나타내었다.

Key Words : piezoelectric, composite, sensor, polymer, poling

1. 서 론

압전 세라믹 재료는 압전 특성이 우수한 반면 밀도가 크고 유연성이 없어 취성 파괴가 잘 일어난다. 폴리머는 밀도가 작고 유연성이 있으나 압전특성이 거의 없다. 따라서 이를 두 상의 장점만을 이용하는 복합체의 대두는 큰 의미를 갖는다. 그러나 이를 특성의 장점만을 이용하기 위해서는 각 상간의 연결성이 매우 중요하게 된다 [1]

압전복합소재의 개발은 1973년 Pauer가 최초로 PZT분말과 우레탄 고무를 혼합한 압전 복합재료를 개발한 이래로 Kyiatama, Banno등 여러 연구자들에 의해 연구가 진행되어 왔으며, 1978년 Newnham은 압전 능동상(piezoelectric active phase)인 세라믹스와 비압전상(nonpiezoelectric phase)인 고분자와의 복합화 제조시 이 두 상간의 연결 상태, 즉 결합 차원(connectivity)에 의해 복합재료를 10가지로 분류하였으며 이러한 연결성종에서 3-3, 1-3, 0-3 연결성을 갖는 복합체가 많이 연구되고 있다. [2] Hydrophone, 의료진단용 탐촉자, 진동센서, Sonar등에 응용되는 압전복합소재에서는 압전상수(d_{33})와 전압계수(g_{33})가 크고 음향임피던스를 낮추기위해서 유전상수가 작을수록 유리하다. 따라서 본 연구에서는 0-3 연결성을 갖는 접촉센서용 압전복합체를 제작하기 위해서 압전특성이 우수한 조성을 연구하고자 하였다. 이때 사용한 조성은 $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3 + 0.2 \text{ wt\% } Cr_2O_3$ 세라믹스에 Nb_2O_5 첨가량에 따른 압전 및 전기적 특성을 조사하였으며, 또한 세라믹-고분자 첨가량에 따른

복합소재의 전기적 특성과 여러 분극조건에서의 압전 특성을 고찰하였다.

2. 실 험

압전 복합소재를 제작하기 위해서 가장 우수한 특성을 보인 조성을 선택하여 저울을 사용하여 원료분말을 $\pm 1 \text{ mg}$ 의 오차범위에서 2kg를 정밀하게 평량하였다. 습식 혼합된 시료는 100-150°C에서 건조한 후, 850°C에서 4시간 하소하였다. 하소분말은 분쇄기를 이용하여 분쇄한 후에 1200-1300°C에서 2시간 분말 소결을 행하였다. 이때 소결분말은 분쇄기를 이용하여 분쇄하였으며, 분쇄분말의 입자크기를 알아보기 위해서 입도 분석기와 주사전자현미경(SEM- Topcon SM-300)을 이용하여 분석하였다. 복합소재를 제작하기 위해서 분쇄된 압전분말과 고분자인 실리콘 러버를 Kneader를 이용하여 1시간 혼합하였다. 혼합 후에 열 성형기를 이용하여 120°C에서 열 일축 성형하여 지름 95mm인 disc 시편을 만들었다. 성형된 복합소재는 원하는 형상으로 cutting한 후에 carbon paste를 이용하여 전극 부착하였다. 전극 처리된 시편은 100-140°C의 실리콘 젤연유 내에서 4-8 KV/mm의 직류 전류계를 1-4시간 인가하여 분극처리 하였으며, 분극조건에 따른 특성을 고찰하였다. 전기적 특성은 공진-반공진법으로 측정. 계산하였으며 압전정수(d_{33})는 Piezo d33 Tester(American Piezo Ceramics, Pennebaker Model 8000)로 측정하였다. 측정용 복합소재는

disc타입과 bar타입으로 제작하였으며, disc타입은 지름 5.32mm, 두께 1-1.3mm로 제작하였으며, bar타입은 실제 접촉센서 크기인 6.6×22.73 mm로 제작하였다. (그림 1 참조)

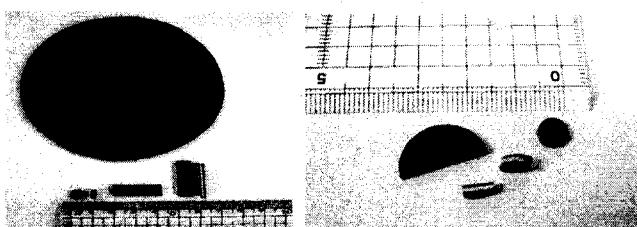


그림 1. 측정용 압전 복합소자

3. 결과 및 고찰

표1은 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3 + 0.2 \text{ wt\% Cr}_2\text{O}_3 + 1 \text{ wt\% Nb}_2\text{O}_5$ 세라믹조성에 고분자 실리콘 첨가비율에 따른 전기적 특성을 나타내었다. 이때 사용한 분극 조건은 분극시간 1시간, 분극온도 120°C , 분극 전압 6kv 로 하였으며, 세라믹 첨가비율은 85, 90, 92%로 하였다.

표 1 세라믹 첨가비율에 따른 전기적 특성

| Ceramic x% | d_{33} (10^{-12}m/v) | $C(\text{pF})$ | e^T/e_0 | g_{33} (10^{-3}v.m/N) |
|------------|-----------------------------------|----------------|-----------|------------------------------------|
| 85% | 22 | 19.25 | 15 | 170 |
| 90% | 36 | 63.35 | 36 | 111 |
| 92% | 43 | 48.97 | 51 | 95 |

세라믹 첨가비율이 증가함에 따라 유전상수와 압전상수(d_{33})는 증가하였으며, 전압상수(g_{33})는 급격히 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 유전특성이 우수한 세라믹 함량이 증가에 기인한 것으로 사료된다.

그림2 기본 세라믹조성에 고분자 실리콘 첨가비율과 분극시간에 따른 전기적 특성을 나타내었다. 이때 사용한 분극 조건은 분극전압 5kv, 분극온도 120°C 로 하였으며, 분극시간을 0.5h에서 4h까지 변화시켜 측정하였다. 이때 6.0kv 이상의 분극전압에서는 복합소재의 파괴(break down)가 일어나서 그 이상 전압을 인가할 수 없었으며, 세라믹 첨가비율은 85, 90, 92%로 하였다.

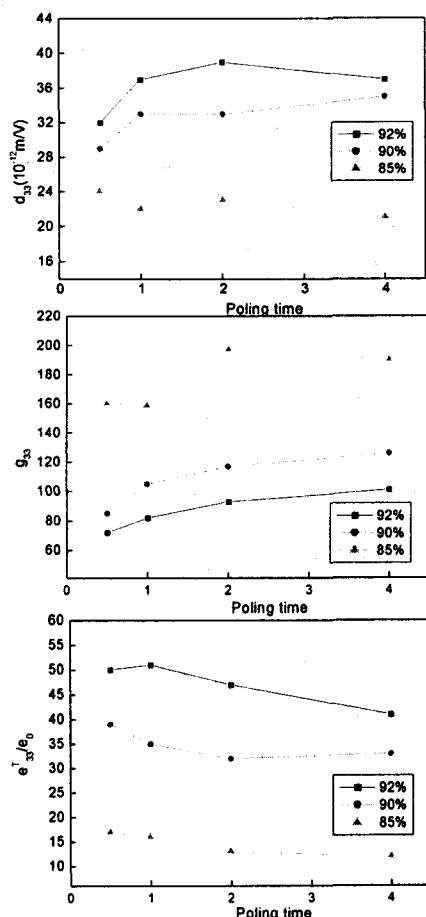


그림 2. 분극시간과 세라믹 첨가량의 변화에 따른 전기적 특성 (a)압전상수 (b)전압상수 (c)유전상수

4. 결론

본 연구에서 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3 + 0.2 \text{ wt\% Cr}_2\text{O}_3 + 1 \text{ wt\% Nb}_2\text{O}_5$ 세라믹 조성에 고분자 첨가량 변화와 분극조건에 따른 압전 특성의 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3 + 0.2 \text{ wt\% Cr}_2\text{O}_3 + 1.0 \text{ wt\% Nb}_2\text{O}_5$ 조성에 15%의 고분자 소재가 첨가한 조성에서 g_{33} 값이 최대값을 나타내었다.
2. 세라믹 첨가비율이 증가함에 따라 유전상수와 압전상수(d_{33})는 증가하였으며, 전압상수(g_{33})는 급격히 감소하는 경향을 보였다.
3. 개발된 조성을 가지고 접촉센서용 복합압전소재의 실용가능성을 확인하였다.

참고 문헌

- [1] Gene H. Haertling "Ferroelectric Ceramics : History and Technology" J. Am. Soc. 82[4] p. 797-818, 1999.
- [2] Newnham "Connectivity and Piezoelectric-Pyroelectric composite" Mat.Res.Bull., Vol. 3, p. 525, 1978.