

복합 압전재료(複合壓電材料)에 관하여

이 영 희

(광운대 공대 전자재료공학과 부교수)

1. 서론

최근 전자재료 산업의 발달과 더불어 재료의 다양화, 고기능화, 간결화 및 경박단소(輕薄短小) 특성등이 요구되고 있다. 이러한 다종 다양한 특성의 요구에 대해 단일상(phase)의 재료가 갖는 한계성 때문에 복합재료, 즉 "요구에 부합되는 재료특성의 발현 및 복수 소재의 적절한 설계에 의해 구성되는 재료"라는 신기능 신소재가 출현하게 되었다.

학문적으로 복합재료를 정의하면 화학적 반응을 수반하지 않고 안정한 2성분 이상의 물질을 혼합하여 복합화한 재료이다. 이러한 복합화의 목적은 각각의 물질이 가지고 있는 우수한 특성은 유지하고 단점은 상호 보완하는 것 외에 제3의 새로운 특성을 갖는 신기능 소재의 제작에 있다. 따라서 임의의 물질을 단순히 복합화하는 것이 아니라 복합화의 결과 특성의 상승효과가 발휘되어 공업적 가치가 있어야 하는 것이다.

최근의 압전재료의 관심 분야는 저밀도, 고(高) 탄성계수, 유연성등을 갖는 압전 변환기를 개발하는데 있다. 여기서 저밀도의 압전체는 물과의 양호한 음향결합(impedance matching)을 하게 되며, 수중에서 hydrophone으로 사용할때 적절한 부력 및 감도특성을 가지게 된다. 높은 탄성계수를 갖는 물질은 세라믹 변환기에 비해 기계적 충격에 대한 저항이 크며 수중소재에 있어서 큰 damping효과를 나타낸다. 그리고 유연성은 외부압력에 대해 큰 저항을 가지며 수중에서 검출기로의 응용을 가능하게 한다. 이러한 요구에 부응하여 압전성이 큰 압전

세라믹재료와 유연성을 가지는 고분자 재료를 혼합시킨 복합 압전재료가 개발되었으며, 1973년 Pauer¹⁾에 의해 최초로 우레탄 고무와 PZT 압전 분말과의 복합 압전체가 연구되었다. 1975년 Harrison²⁾등은 PZT 분말과 Silicon 고무와의 복합체를 제작하여 유전·압전상수의 이론을 도입하였으며, 1978년 Newnham³⁾등은 접속도(connectivity) 개념을 이용하여 직렬·병렬 model을 기초로한 복합압전체의 압전상수에 대한 이론을 구체화 시켰다. 이후 최근까지 재료의 선택 및 제조방법의 다양화등 복합 압전재료에 대한 활발한 연구가 진행되고 있으며, 여기서는 복합 압전체모형을 중심으로 하여 제조방법 및 그 응용에 대해 개략적으로 서술하고자 한다.

2. 복합 압전체 model

1) 접속도(connectivity)에 의한 복합 압전체의 분류

복합 압전체에서 압전적 성질은 충전체로서 압전 세라믹상과 matrix⁵⁾로서 고분자상과의 연결방식에 의해 크게 의존한다. 각상(phase)을 임방체화 시킨 model에 있어서 x, y, z축으로 분해하여, 2개의 상으로 이루어진 복합재료의 각성분원소가 자기접속(self-connect)하는 방법에 의해 0-0, 0-1, ... 3-2, 3-3등의 10여 가지 이상의 종류로 분류된다. 즉 0-0형 복합 압전체의 경우 제1상과 제2상이 x, y, z축 방향으로 자기접속을 가지지 않고 있으며, 1-0형은 제1상이 z축 방향으로만 자기접속을 가지고 있으며, 제2상은 어떠한 축방향으로도 자기

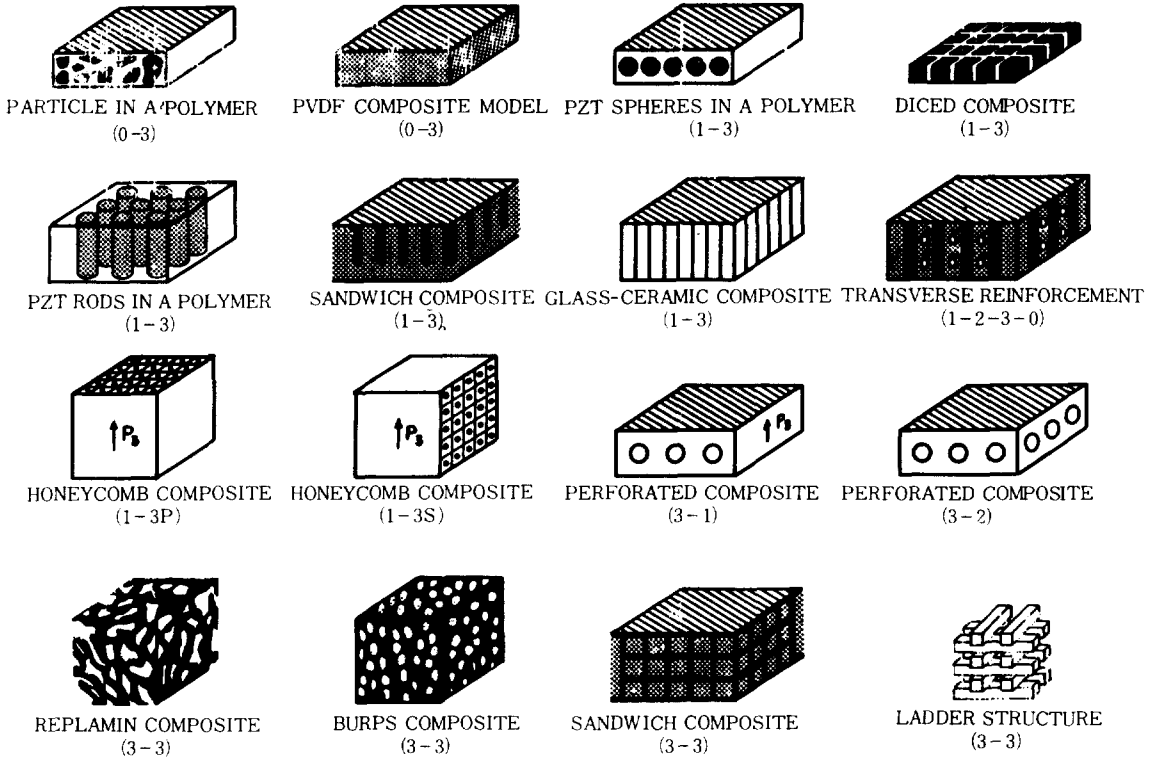


그림 1. 접속도에 의한 복합압전체의 분류

접속을 가지지 않는다. 이와같이 하여 3-3형은 제1상과 제2상 모두 x, y, z축 방향으로 자기접속을 갖고 있는 경우이다.

2상의 경우는 10가지 종류가 있지만 n상의 경우는 $(n+3)! / (3! \cdot n!)$

종류가 존재하며, 일반적으로 압전성을 가지고 있는 물질을 제1상으로 한다.

그림1은 접속도에 의한 복합 압전체의 분류를 나타낸 것이다.

접속도에 의한 분류에 있어서 0-3형은 압전특성면에서 다소 낮은 값을 가지나 제작 및 가공의 용이성, 형태의 다양성등의 면에서 장점을 가지며, 1-3, 3-3형의 경우에는 우수한 압전적 특성을 나타내는 반면 제조 공정상 복잡성등 여러가지 문제점을 안고있다. 따라서 재료의 특성 및 용도에 따라 적절한 model을 선택하여 제작하여야 한다. 표1은 복합 압전체의 형태의 따른 구조와 특성을 나타낸 것이다.

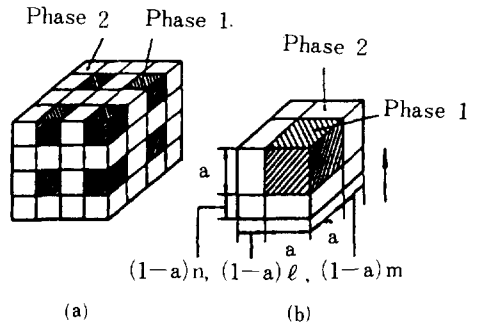


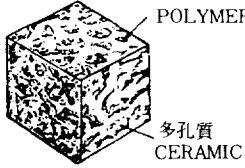
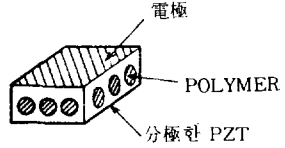
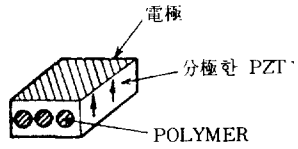
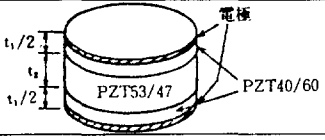
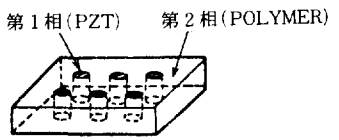
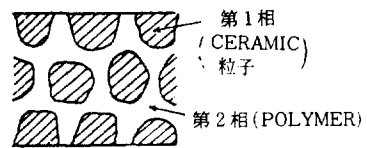
그림 2. 0-3형 복합 압전체와 단위 Cell구조.

2) 입방체 model

그림2는 압전 세라믹물질을 1상으로 고분자물질을 2상으로 하여 0-3형 복합 압전체의 구조 및 단위 cell 구조를 나타낸 것이다⁴⁾.

그림2-(b)는 0-3형 복합 압전체의 단위 cell구조를 나타낸 것으로 다음과 같은 관계식이 존재한다.

표 1. 복합 압전재료의 형태에 따른 구조와 특성

형	복합체의 구조	특 성
3-3		다공질 PZT와 polymer의 혼합체 : 세라믹의 체적비 50%의 경우, Silicon과의 복합체의 특성 $d_h = 200\text{pC/N}$, $d_h \cdot g_h = 20 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$, Epoxy와의 복합체의 특성 $d_h = 100\text{pC/N}$, $d_h \cdot g_h = 4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$
3-2		PZT 세라믹에 X, Y축 방향으로 구멍을 형성시킨 후 polymer를 채운 복합체 : 특성 $\epsilon^T_{33}/\epsilon_0 = 300$, $d_h = 372\text{pC/N}$, $g_h = 132 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{m}/\text{N}$, $d_h \cdot g_h = 45 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$
3-1		PZT 세라믹에 X축 방향으로 구멍을 형성시킨 후 polymer를 채운 복합체 : 특성 $\epsilon^T_{33}/\epsilon_0 = 600$, $d_h = 230\text{pC/N}$, $g_h = 34 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{m}/\text{N}$, $d_h \cdot g_h = 7.8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$
2-2		전형적인 직렬형 복합체 : 공진주파수의 온도특성이 다른 재료와 일체화에 의해 주파수의 안정화가 가능
1-3		전형적인 병렬형 복합체 : 5Vol%의 PZT의 경우, PZT 100%에 비해 $d_h \cdot g_h$ 가 20배 정도 향상 polymer중에 기포를 도입하는 것(1-3-0형)에 의해 500배 정도 향상이 가능
0-3		압전 세라믹 입자와 polymer와의 복합체 : $d_h \cdot g_h$ 를 향상시키는 것이 어렵지만, 유전율이 작은 polymer와의 복합화에 의해 g_h 를 향상시킬 수 있다.

$$\{a+(1-a)l\}\{a+(1-a)m\}\{a+(1-a)n\}=1$$

$$0 < a \leq 1, 0 \leq l, 0 \leq m, 0 \leq n$$

세라믹 입자와 고분자 matrix의 복합 압전체인 경우는 $l=m$ 인 것으로 고려하며 그림 2-(b)의 단위 cell과 등가인 단위 입방체 cell은 그림 3과 같이 나타낼수 있다.

그림 3의 입방체 model을 수정 입방체 model(modified cubic model)이라 하며, 각각 $n=0, m=0, m=n=1$ 인 경우를 병렬, 직렬, 입방체 model과 등가적으로 취급할수

있다. Newnham⁵⁾등은 수정 입방체 model을 그림 3-(b)와 같이 두부분으로 분리하여 직렬과 병렬 model의 결합을 기초로한 유전, 압적상수의 이론식을 도출하였으며 다음과 같다.

$${}^1d_{33} \gg {}^2d_{33}, \quad {}^1d_{31} \gg {}^2d_{32}$$

$${}^1s_{33} \ll {}^2s_{33}, \quad {}^1s_{11} \ll {}^2s_{11}$$

$$\bar{\epsilon}_{33} = \frac{a^2 \cdot [a + (1-a)n]^2 \cdot {}^1\epsilon_{33} \cdot {}^2\epsilon_{33}}{a^2 \cdot {}^2\epsilon_{33} + (1-a)n \cdot {}^1\epsilon_{33} + [1 - a^2 \cdot (a + (1-a)n)] \cdot {}^2\epsilon_{33}}$$

$$\bar{d}_h = \frac{{}^1d_h}{(1-2 \cdot {}^1\alpha_i)} \cdot \frac{a^3 \cdot [a+(1-a)n]}{a+(1-a)n \cdot ({}^1\epsilon_{33}/{}^2\epsilon_{33})}$$

$$\left\{ \frac{1}{\frac{(1-a)n}{a+(1-a)n} + a^3} - 2 \cdot {}^1\alpha_i \cdot \frac{[a+(1-a)n]}{a} \right\}$$

$$\bar{g}_h = \bar{d}_h / \bar{\epsilon}_{33}$$

$${}^1\alpha_i = -{}^1d_{31} / {}^1d_{33} = -{}^1g_{31} / {}^1g_{33}$$

(${}^1\alpha_i$ 는 3-1, 3-3형 압전상수의 이방성factor)

3. 복합 압전체의 제조방법

일반적인 복합 압전체의 제조방법은 그림4와 같다. 복합 압전체의 충전물로서는 일반적으로 PZT분말을 사용하였으나 최근에는 결정격자 이방성이 큰 PbTiD₃ 또는 PbNb₂D₆ 분말을 사용하고 있다. 압전 세라믹 분말의 종류와 크기, 형태등은 복합 압전체의 압전특성은 물

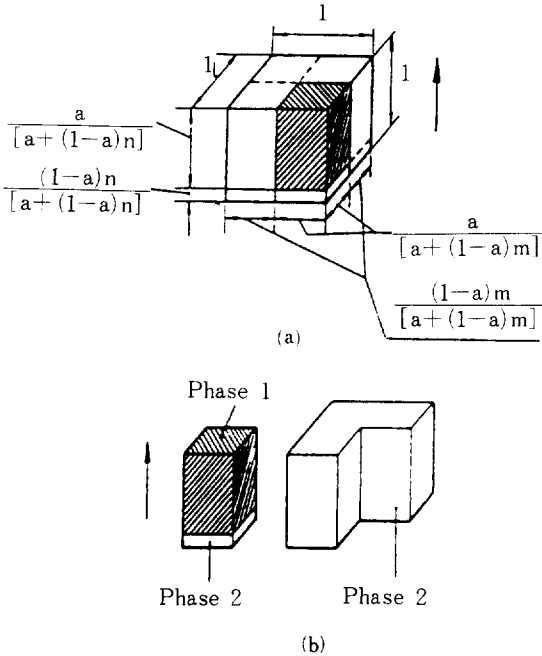


그림 3. 수정 입방체 model.

론 성형, 가공성, 기계적 성질, 분극전압에 대한 내전압 특성등에 영향을 미치게 되며, 이러한 특성의 민감성 때문에 분말제조시 일반적인 산화물 혼합법외에 sol-Gel 법과 공침법(Co-Precipitation)등이 연구되고 있다⁶.

matrix 재료 사용되는 고분자재료는 그종류 및 첨가량에 의해 유전강도, 유전율, 유전손실, 열안정성, aging 특성, 탄성계수등이 변화하므로 원하는 특성에 따라 선

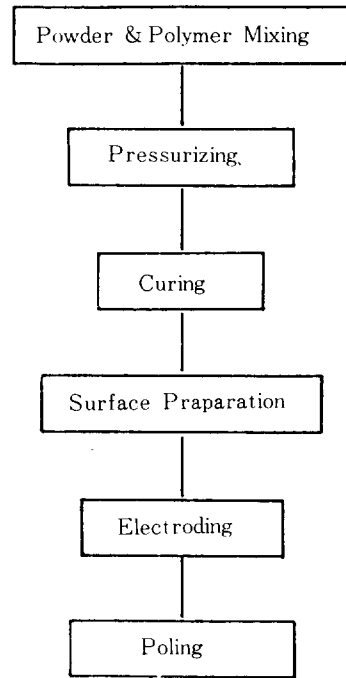


그림 4. 복합 압전체의 제조 공정.





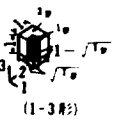

택적으로 사용되어 진다. 일반적으로 사용되는 고분자 재료로서는 PMMA, PVA, PVF₂, PE, Epoxy resin, Eccogel, Nylon, Polyurethane 등이 있으며 탄성재료로 응용될 경우 Silicon 고무계통이, 압전특성이 요구되는 곳에는 PVDF가 주로 사용된다.

4. 복합 압전체의 전기적 특성

복합 압전체의 전기적 특성은 압전체분말의 특성 및 첨가량 그리고 고분자 재료의 종류 및 첨가량에 의해 크게 영향을 받으므로 이들을 parameter 로 하여 평가해야 한다.

복합 압전체에 있어서 유연성과 감도특성을 나타내는 척도인 성능지수(Figure of Merit : dhgh)는 압전체 입자의 크기와 특성에 의해 좌우되며, 접촉도에 의해 직렬 model과 병렬 model로서 구별되어 진다. 직렬 model은 복합 압전체를 Sheet상으로 제작할 경우 압전체 분말의 크기가 sheet의 두께보다 작을 경우이며, sheet의 두께와 같은 경우는 병렬 model이라 한다. 병렬 model의 경우는 분극전장 인가시 압전입자를 통해 분극효율을 증대

2. 복합 압전재료의 직렬 model과 병렬 model에 기초로한 유전율·탄성정수 및 압전정수의 이론식.

	直 列 model	並 列 model
3-3 方向	 $\bar{\epsilon}_{33} = {}^1v / \epsilon_{33} + {}^2v / \epsilon_{33}$ $\bar{s}_{33} = {}^1v \cdot s_{33} + {}^2v \cdot s_{33}$ $\bar{d}_{33} = \frac{{}^1v \cdot d_{33} + {}^2v \cdot d_{33}}{{}^1v \cdot \epsilon_{33} + {}^2v \cdot \epsilon_{33}}$	 $\bar{\epsilon}_{33} = {}^1v \cdot \epsilon_{33} + {}^2v \cdot \epsilon_{33}$ $\bar{s}_{33} = {}^1v / s_{33} + {}^2v / s_{33}$ $\bar{d}_{33} = \frac{{}^1v \cdot d_{33} + {}^2v \cdot d_{33}}{{}^1v \cdot s_{33} + {}^2v \cdot s_{33}}$
1-1 과 3-1 方向	 $\bar{\epsilon}_{11} = {}^1v \cdot \epsilon_{11} + {}^2v \cdot \epsilon_{11}$ $1 / \bar{s}_{11} = {}^1v / s_{11} + {}^2v / s_{11}$ $\bar{d}_{31} = \frac{{}^1v \cdot d_{31} + {}^2v \cdot d_{31}}{({}^1v \cdot \epsilon_{33} + {}^2v \cdot \epsilon_{33}) ({}^1v \cdot s_{11} + {}^2v \cdot s_{11})}$	 $1 / \bar{\epsilon}_{11} = {}^1v / \epsilon_{11} + {}^2v / \epsilon_{11}$ $\bar{s}_{11} = {}^1v \cdot s_{11} + {}^2v \cdot s_{11}$ $\bar{d}_{31} = {}^1v \cdot d_{31} + {}^2v \cdot d_{31}$
1-1 과 3-1 方向	 $\bar{\epsilon}_{11} = \frac{\sqrt{{}^1v}}{\epsilon_{11}} + \frac{1 - \sqrt{{}^1v}}{\epsilon_{11}}$ $\frac{1}{\bar{s}_{11}} = \frac{\sqrt{{}^1v}}{\sqrt{{}^1v} \cdot s_{11} + (1 - \sqrt{{}^1v}) \cdot s_{11}} + \frac{1 - \sqrt{{}^1v}}{s_{11}}$ $\bar{d}_{31} = \left\{ \sqrt{{}^1v} \cdot \frac{\sqrt{{}^1v} \cdot d_{31} + (1 - \sqrt{{}^1v}) \cdot d_{31}}{\sqrt{{}^1v} \cdot s_{11} + (1 - \sqrt{{}^1v}) \cdot s_{11}} + (1 - \sqrt{{}^1v}) \cdot \frac{d_{31}}{s_{11}} \right\} \cdot \bar{s}_{11}$	 $\bar{\epsilon}_{11} = {}^1v \cdot \epsilon_{11} + {}^2v \cdot \epsilon_{11}$ $1 / \bar{s}_{11} = {}^1v / s_{11} + {}^2v / s_{11}$ $\bar{d}_{31} = \frac{{}^1v \cdot d_{31} + {}^2v \cdot d_{31}}{{}^1v \cdot s_{11} + {}^2v \cdot s_{11}}$

시킬수 있으며, 인가한 응력 또한 전달이 용이해 높은 압전계수(dh)을 나타낸다. 비유전상수는 세라믹에 비해 상당히 낮으며 높은 전압계수(gh)를 얻을수 있다.

표2는 직렬 model과 병렬 model을 기초로한 복합 압전체의 유전율, 탄성정수 및 압전정수의 이론식을 나타낸 것이다⁷⁾.

5. 응용

복합 압전재료는 변환기로서의 성능이 20~40% 이지만 종래의 PZT계 압전소자에 비해 유연성이 크며 소형·가공의 용이, 대면적 박막화가능, 내충격성, 생체와의 결합성이 우수한것등 많은 장점을 가지고 있다. 이러한 복합 압전재료를 이용하여 충격 sensor, air sensor, vibration sensor 등의 계측기 분야, 맥파 검출기, 혈압계 등의 의료기기분야, 무점접스위치, key board 등의 정보처리분야, microphone, pick up 등의 음향기기분야, 수중 음파탐지기, 어군 탐지기등의 군수산업분야 그리고 특수 용도의 speaker 재료, 압력분포 상태를 측정할 수 있는 표면압력 분포 sensor 재료등 그 응용분야는 실로 다양하다.

또한 이러한 복합 압전재료의 개발로 신호 검출 전극, 표시판넬, 압전 film, 수중 microphone용 전선피복등 여러가지 복합재료에도 그 기여도가 매우 크다.

6. 결론

최근 국내에서도 많은 연구가 되어오고 있는 압전성

세라믹스는 압전특성이 우수하여 널리 이용되고 있으나 유연성, 가공성, 대면적 박막화등에 있어 많은 결점을 가지고 있다. 이에 대응하여 단점을 보완하고 응용성을 확대하기 위해 재료의 선택, 제조방법의 다양화등 많은 연구와 개발이 진행되고 있으며, 이러한 연구개발의 한 방법으로서 선진국에서는 복합 압전재료를 포함하여 세라믹 분말과 고분자재료를 혼합한 복합재료에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다. 이러한 기술은 신소재, 신재료 및 다기능 소자의 개발이라는 측면에서 매우 중요한 의미를 가지며 학문적, 산업적으로 파급효과가 매우 클것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- 1) Pauer, L.A., IEEE Int. Conf. Res., pp. 1-5(1973)
- 2) Harrison, W.B., Proc. Workshop on Sonar Transducer Materials Naval Res. Labs. 11, pp. 257-268(1975)
- 3) Newnham, R.E., D.P. Skinner, and L.E. Cross, Mat. Res. Bull. 13, pp. 525-536,(1978)
- 4) Hisao Banno, Ferroelectrics, 50, p 3, 1983
- 5) Newnham, R.E., Skinner, D.P., Cross, L.E., Mat.Res. Bull., 13, p. 525, (1978)
- 6) Young H.Lee, et al, Am, Ceram. Soc. Bull., 66, pp. 668-670, (1987)
- 7) 中 重治, 早川 茂, 電子材料セラミックス, オーム社, 1986, pp. 48-52