

PZT/Epoxy (1-3형) 複合材料의 두께 변화에 따른 압전특성

김용혁* · 김호기* · 김진수 · 이덕출

* 한국과학기술원 재료공학과

인하대학교 전기공학과

(1987년 11월 23일 접수)

Piezoelectric Properties on the Thickness of Specimens with PZT/Epoxy Composite Materials of 1-3 Connectivity

Young-Hyuk Kim*, Ho-Gi Kim*, Jin-Soo Kim and Deok-Chool Lee

*Dept. of Materials Science and Engineering KAIST

Dept. of Electrical Engineering, Inha University

(Received November 23, 1987)

요 약

본 논문에서는 PZT 세라믹스와 Epoxy 고분자를 사용하여 “dicing-filling” 기법으로 1-3형 접속도를 갖는 압전복합체료를 제조하였으며, 시편두께에 따른 압전특성에 대하여 연구하였다.

PZT 체적비가 18.1%인 경우에 시편의 두께가 증가함에 따라, 복합체료의 유전상수 $\bar{\epsilon}_{33}$ 는 변화하지 않았으며 그 값은 200 정도 이었다.

압전계수 \bar{d}_{33} 는 시편두께 증가에 따라 약간씩 증가하였으며, 그 값은 240-280 (pC/N) 정도이었다.

전기기계결합계수 K_t 는 시편두께 증가에 따라 비례적으로 증가하였으나, K_p 는 일정한 값을 나타냈다.

ABSTRACT

In this paper, piezoelectric composite materials of 1-3 connectivity were prepared by using “dicing-filling” technique with PZT ceramics and epoxy polymers, and the dependence of piezoelectric properties on the thickness of specimens was investigated.

In case that the PZT volume percent is 18.1%, according to an increment of thickness, the dielectric constant of composites ($\bar{\epsilon}_{33}$) is unchangeable, which is about 200, the piezoelectric coefficient (\bar{d}_{33}) is somewhat increased, which is about 240-280 (pC/N) and the electromechanical coupling factor of thickness mode (k_t) is proportioned, but radial mode (k_p) is constant.

1. 서 론

單一相 PZT 재료의 압전특성을 활용하고자 하는 분

이에 따라 적용 보완시키려는 관점에서 PZT/Polymer 複合材料에 대한 많은 연구가 시도되어, 최근에는 생체용 초음파 센서나 수중음파탐지 등에서의 활용 가능성

이 제안되고 있다.⁽¹⁾⁽²⁾

高分子材料를 matrix로 사용한 PZT 壓電複合材料는 충분한 기계적 유연성과 큰 압전특성 및 낮은 음향 임피던스 값을 가지므로 물이나 인체와의 음향임피던스 정합을 최적으로 조절할 수 있으므로 고감도 특성을 얻을 수 있다.⁽³⁾ 그리고 광대역 주파수 특성을 나타내므로 초음파 발생이 용이하여 에너지 변환 소자 면에서 새로운 재료로 등장하고 있다.

이와같은 PZT/Polymer 複合材料는 두 相 사이의 결합구조에 의해 電氣的 特性이 변화되므로 相 연결을 구체화 시키려는 모델들이 제시되었다.

Newnham 등은⁽⁴⁾ PZT 相과 Polymer 相을 0~3 차원적으로 결합시킨 10종류의 연결상을 connectivity 개념으로 보고하였으며, H. Banno⁽⁵⁾는 修正立方體 모델을 제시하여 PZT 相을 立方體로 근사시킴으로써 分散구조의 複合體 모델을 구체화하였다.

이들 중 3차원적 연결성을 이룬 高分子 matrix내에 1차원적으로 PZT bar를 결합시킨 1-3形 PZT/Polymer 複合材料는 비교적 높은 壓電性을 나타내고 가소성 및 대면적화가 용이하므로 이에 대해 폭 넓은 연구가 수행되고 있다.

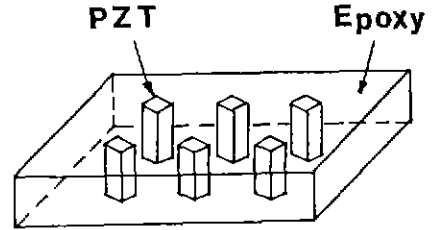
1-3形 壓電複合材料는 주로 두께방향의 진동을 이용하게 되므로 共振시 周波數 特性은 그 두께에 의존하게 된다. 이와같은 구조를 지닌 壓電複合材料의 共振特性을 실험적으로 규명하는 것은 응용성에 있어서 매우 중요하므로 본 연구에서는 1-3形 구조의 PZT/Epoxy 複合材料에 있어서 PZT 체적비 변화와 시편 두께에 따른 誘電·壓電特性을 共振현상을 중심으로 관찰하고 이 중 두께에 따른 제반 특성의 변화를 검토하고자 한다.

2. 실험방법

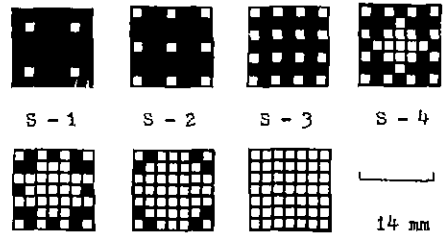
2.1 1-3形 connectivity model

그림 1(a)는 1-3形 PZT/Epoxy 壓電複合體 모델로서, epoxy matrix 내에 PZT bar가 poling 축(Z축)에 평행하게 배열된 구조를 이루며 이는 電氣的으로 上·下의 電極面에 대해 병렬연결방식으로 등가화할 수 있다.

그림 1(b)는 제작된 시편의 모양으로서 전극처리하기 전의 모양이다. 각각의 시편은 PZT 체적비에 따라 분류한 것이며, 본 연구에서는 PZT 체적비가 18.1%이며 PZT bar가 대칭구조를 갖는 複合材料인 S-3 시편에 대하여 두께에 따른 壓電特性의 변화를 살펴 보았다.



(a)



(1) 4.5% (2) 10.5% (3) 18.1% (4) 28.8%
(5) 38.6% (6) 47.2% (7) 57.0%

(b)

Fig. 1. Piezoelectric composite materials with PZT-Epoxy of 1-3 connectivity.

(a) Parallel model of 1-3 type

(b) A picture of specimens for PZT volume %

2.2 시편제조 방법

본 실험에서 사용한 1-3形 複合材料는 “dicing - filling” 방법으로 제조하였다. 즉 PZT 501A 분말(UPI powder, $\epsilon_{33} = 1850$) [표 1]을 PVA binder와 균일하게 혼합하여 가압성형 방법으로써 1 (ton/cm²)의 압력으로 전직 성형하였다. 성형시편은 binder burn-out 시간을 고려하여 4(°C/min)의 승온속도로 1270(°C)까지 올려 60분간 유지하여 소결하였다. 소결시 PbO

Table 1. Electrical Properties of PZT 501 A Powder

내 용	정 수 값
Dielectric constant	1850
Dissipation factor (%)	1.4
Coupling coefficient, K _p (%)	63
Coupling coefficient, K ₃₃ (%)	72
Piezoelectric coefficient d ₃₃	400
Voltage coefficient g ₃₃ (×10 ⁻³)	26
Density (Kg/m ³ × 10 ³)	7.7

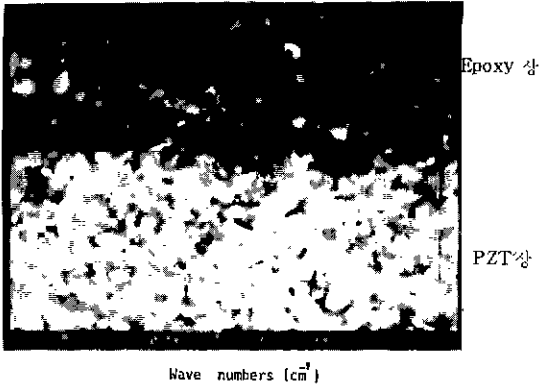


Photo 1. SEM of interface of PZT and Epoxy.

의 취발을 방지하기 위해 Al_2O_3 crucible 내 PbO 분위기에서 소결하였다. 소결시편을 diamond saw를 사용하여 1.5×1.5 (mm)로 체적비 4.5 ~ 57 (%) 까지 균일하게 자른 후 진공조 내에서 고분자 matrix (Spurr epoxy $\epsilon_{33} = 4.0$)와 複合化하여 70 (°C)에서 8시간 정도 경화시켰다. 또한 複合化한 시편을 PZT bar의 수직방향으로 실험목적이 맞추어 0.85 ~ 2.75 (mm) 까지 slicing 하여 표면을 SiC paper로 균일하게 연마한 후 상온상 온전극을 부착하여 전극처리 하였다. 壓電性을 부여하기 위한 分極化 과정은 80 (°C)의 silicone oil 내에서 D.C 2.0 (kV/mm)의 電界를 가하여 10분간 행하였으며, 시편은 사각모양으로 14×14 (mm)이다.

PZT/Polymer 複合材料의 相연결성 문제는 相界面의 기계적인 정합상태가 1차적인 문제이며 이 결합 성능에 따라 기계적 진동에 의한 전기에너지 변화에 큰 영향을 미치게 된다. 열경화성 수지인 Epoxy matrix는 온도특성이 안정되고 강한 결합력으므로 인해 PZT 相과의 결합이 완전히 이루어져 상호 에너지 변환에 대한 손실을 줄일 수 있으며, 결합상태를 사진 1에 나타내고 있다.

2.3 측정방법

壓電複合材料의 유전상수와 유전손실은 LF Impedance Analyzer (HP 4192 A)로 1 (kHz)에서 측정하였으며 공진특성은 IRE standard 방법을 이용하였고 공진시의 진동모드는 Spectrum Analyzer로 관찰하였다.

壓電係數는 Berlincourt d_{33} meter (100 Hz, 0.3 N)를 사용하여 측정하였다.

Data 화한 모든 실험결과는 각각 4개의 시편에 대한 측정치를 평균한 값이다.

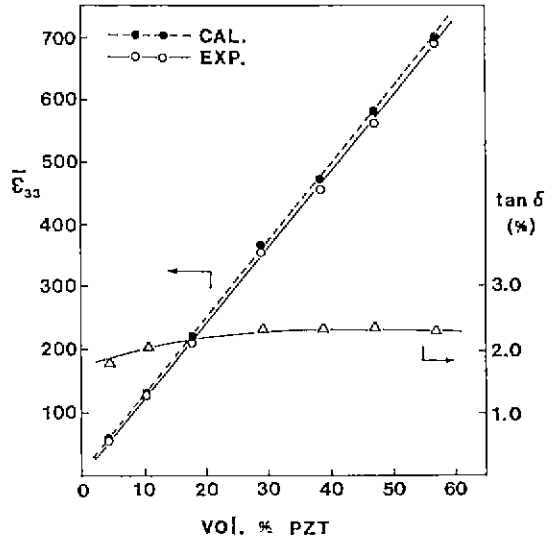


Fig. 2. Dielectric constant ($\bar{\epsilon}_{33}$) and dielectric loss factor ($\tan \delta$) for PZT volume %.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 유전특성

1-3 connectivity는 그림 1의 model과 같이 PZT bar와 고분자 matrix를 병렬 등가화 함으로써 다음 식으로 나타낼 수가 있다.⁽⁶⁾

$$\bar{\epsilon}_{33} = 1V \epsilon'_{33} + 2V^2 \epsilon_{33} \tag{1}$$

여기서 $\bar{\epsilon}_{33}$: 복합 유전상수

$1V, 2V$: PZT 및 Epoxy의 체적비

$\epsilon'_{33}, \epsilon_{33}$: PZT 및 Epoxy의 유전상수

이며, 이때 $\epsilon'_{33} \gg \epsilon_{33}$ 의 관계에 있으므로 $\bar{\epsilon}_{33}$ 는 주로 PZT 相의 유전율과 체적비에 의존하게 될 것이다.

우선 그림 2에 PZT 체적비에 따른 유전상수의 변화를 나타낸다.

여기서 PZT 체적비 증가에 따라 거의 직선적으로 증가하는 유전특성을 나타내고 있으며 이 결과는 식(1)과 잘 일치하는 경향을 나타내고 있다.

유전손실은 PZT 체적비에 따라 거의 일정하였으며 이는 epoxy 相보다 비교적 $\tan \delta$ 가 높은 PZT 相에 의해 작용되는 것으로서 그 체적비에는 무관한 것으로 생각된다.

다음에 PZT 체적비가 18.1%인 시편에 있어서 두께 변화에 따른 유전상수와 유전손실의 변화를 그림 3에 나타낸다.

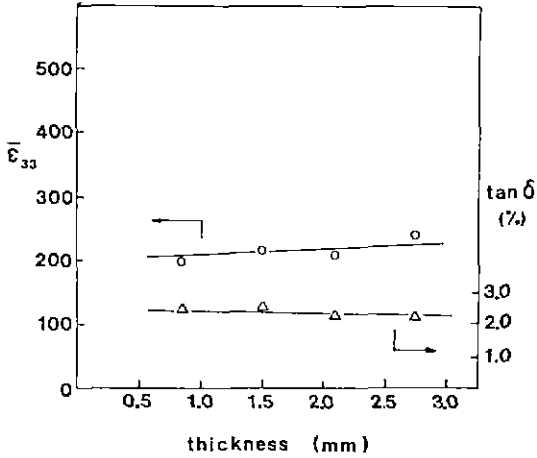


Fig. 3. Dependence of dielectric constant ($\bar{\epsilon}_{33}$) and dielectric loss ($\tan \delta$) on the thickness of specimens.

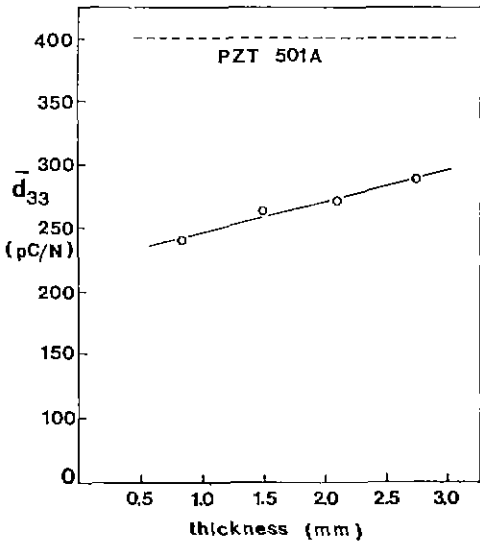


Fig. 4. Dependence of piezoelectric coefficient on the thickness of specimens

두께증가에 따라 정전용량은 반비례하므로 유전상수와 유전손실은 거의 변함이 없음을 나타내었으며 특히 유전상수 $\bar{\epsilon}_{33} = 200$ 정도로 PZT 단일상의 유전상수에 비해 9배 정도로 감소하고 있다.

3.2 압전계수 특성

시편두께 변화에 따른 압전계수 \bar{d}_{33} 의 변화를 그림 4에 나타낸다.

단일상 PZT 501A의 압전계수는 400 (pC/N) 정도이며 epoxy 상의 압전특성은 거의 나타나지 않으므로 복합재료의 압전계수는 주로 PZT 상에 의존될 것

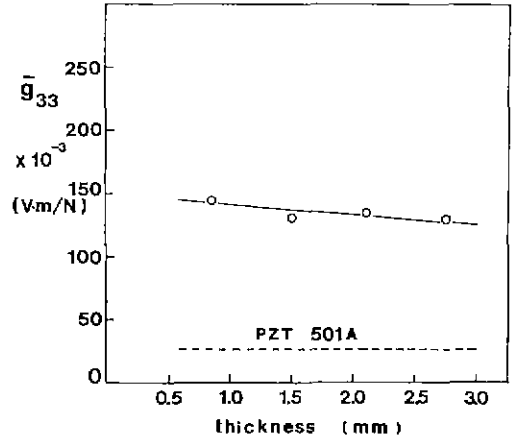


Fig. 5. Dependence of voltage coefficient on the thickness of specimens.

으로 생각된다. 시편의 두께 증가는 압전계수를 결정하는 PZT 상의 체적 증가는 물론 epoxy 상의 체적도 증가하므로 동일 stress (0.3 N)에 대해 발생 전하량이 증가되므로 압전계수가 약간씩 증가되는 것으로 생각된다. 특히 단일상 PZT의 압전계수 400 (pC/N)에 비해 복합재료에서는 230 ~ 280 (pC/N) 정도의 값을 갖게 되는 것은 체적비 효과 또는 epoxy 상의 탄성적 영향에 의한 것으로 볼 수 있다.⁽⁷⁾

3.3 전압계수 특성

壓電材料의 에너지 변환량의 직접적인 성능평가는 기계적인 응력에 대한 발생전압의 크기로 결정되며 이때의 성능지수로써 전압계수 \bar{g}_{33} 가 사용된다.⁽⁸⁾

$$\bar{g}_{33} = \bar{d}_{33} / \epsilon_0 \cdot \bar{\epsilon}_{33} \quad (\text{V} \cdot \text{m} / \text{N}) \quad (2)$$

여기서 ϵ_0 는 진공의 유전율이다. 이러한 전압계수의 시편두께 의존성을 그림 5에 나타낸다.

시편두께 증가에 따라 \bar{g}_{33} 는 약간 감소되는 특성을 보이고 있다.

그러나 PZT의 전압계수 ($g_{33} = 26 \times 10^{-3}$)에 비하면 전반적으로 크게 증가되었으며 그 크기는 약 130×10^{-3} 정도로 6배정도 증가한 값을 나타내었다.

3.4 공진특성

分極된 압전재료의 振動 모드는 주로 경방향 진동과 두께방향 진동의 기본 공진외에 고조파 진동은 1-3 복합재료에서 PZT bar의 주기성에 관계되어 PZT bar 비레칭 구조(비주기성)에서 경방향 진동 때 불요 진동의 고조파진동이 발생된다.⁽⁹⁾ 시편의 두께 변화에 대한 두께진동 모드의 공진주파수 f_{rt} 와 반공진주파수

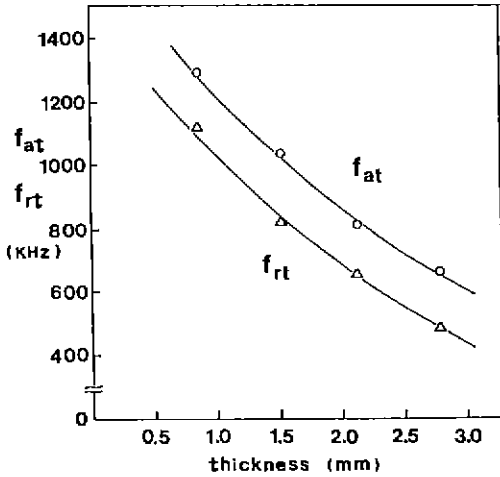


Fig. 6. Dependence of resonance frequency (f_{rt}) and antiresonance frequency (f_{at}) on the thickness of specimens.

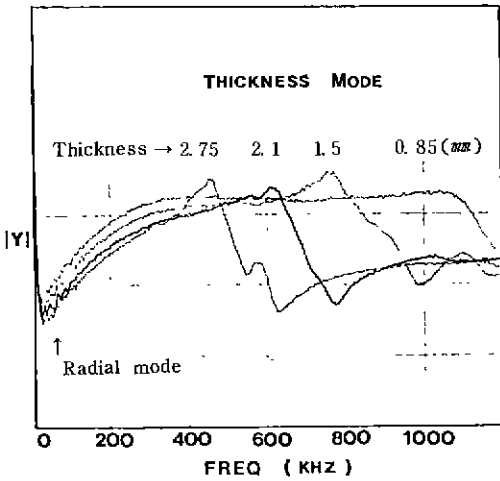


Fig. 7. Dependence of resonance spectra of thickness mode on the thickness of specimens.

f_{at} 의 변화를 그림 6에 나타낸다.

여기서 f_{rt} , f_{at} 는 두께가 증가함에 따라서 거의 일정 크기로 감소되었고 $\Delta f (= f_{at} - f_{rt})$ 는 큰 변화를 나타내지 않았다. 공진시의 진동모양은 두께민화에 따라 그림 7과 같이 두께가 얇은 0.85 mm에서는 공진되는 모양이 완만한 반면 두께가 이보다 증가함에 따라서 공진저항이 증가되는 동시에 공진점이 명확해지는 양상을 나타내고 있다. 또한 두께공진모드에 비해 경방향 공진특성은 매우 적은 폭으로 진동되고 있으며

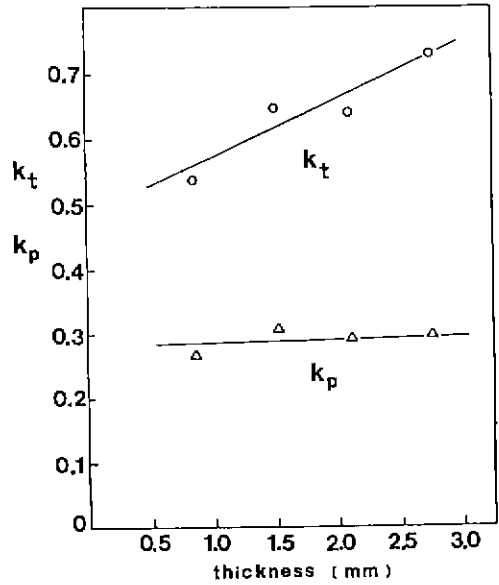


Fig. 8. Dependence of electromechanical coupling factor of radial mode (k_p) and thickness mode (k_t) on the thickness of specimens.

이 현상은 epoxy matrix에 의해서 진동 변화에 방해를 받기 때문인 것으로 생각된다.

이로써 1-3형 壓電複合材料의 주된 압전특성은 두께방향 공진에 의존될 것으로 생각된다.

3.5 전기기계결합계수 특성

기계적에너지와 전기적에너지의 상호변환 능력을 나타내는 전기기계결합계수는 경방향 및 두께방향 진동모드에 대해 각각 k_p , k_t 로 나타내며 다음의 근사식으로써 구할 수 있다.¹⁰⁾

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{k_p^2} &= 0.395 \frac{f_{rp}}{\Delta f} + 0.574 \\ \frac{1}{k_t^2} &= 0.405 \frac{f_{rt}}{\Delta f} + 0.810 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

이에 대한 두께 증가에 따라 k_p , k_t 의 변화를 그림 8에 나타낸다.

두께진동에 있어서의 k_t 는 시편의 두께 증가에 따라 현저한 증가현상을 나타내고 있으나, 경방향 진동에 있어서의 k_p 는 거의 일정한 값을 나타내었다.

이와같이 k_t 의 증가현상은 식 (3)에서와 같이 그림 6의 Δf 변화량은 일정한 반면 f_{rt} 가 두께증가에 따라 감소하므로 결국 k_t 가 증가하며, 두께 2.75 mm에서의 k_t 는 單一相 PZT의 k_t 값 0.72와 거의 일치되는 값을 나타내었다. 이는 k_t 의 변화가 PZT bar의 체적비 변화에 따른 영향보다는 PZT bar의 형상

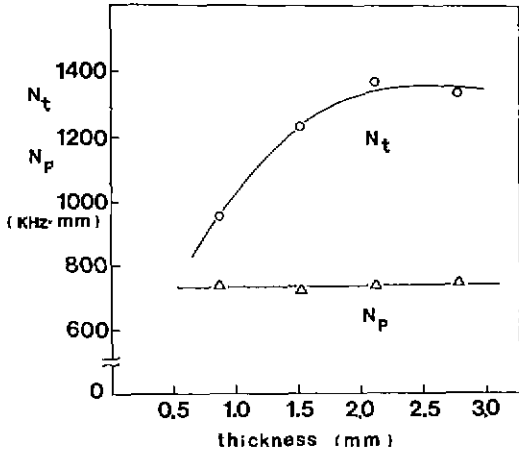


Fig. 9. Dependence of frequency constant of radial mode (N_p) and thickness mode (N_t) on the thickness of specimens.

즉 w/t (PZT bar의 한변의 폭; w , 두께; t)에 의존되는 것을 알 수 있으며 이 PZT bar의 크기가 1-3形 複合材料의 k_t 를 결정하는 주요 요소로 작용될 것으로 생각된다.

3.6 주파수정수 특성

압전진동자의 주파수정수는 그 壓電材料가 갖는 고유정수이며 단일상 PZT 재료에서는 dimension에 관계하지 않고 항상 일정한 값을 갖게 되고 일반적으로 경방향 및 두께방향의 공진특성을 나타낸다.⁽¹¹⁾

그러나 1-3형 壓電複合材料의 공진점은 경방향 및 두께방향 모두가 PZT bar의 크기에 따라 변화하는 특성을 나타내게 된다. 본 시편에 대한 경방향 및 두께방향의 주파수정수 N_p, N_t 를 다음 식에 의해 구하였다.⁽³⁾

$$\left. \begin{aligned} N_p &= f_{rp} \cdot D \\ N_t &= f_{rt} \cdot t \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

여기서 D 는 시편 한변의 길이이고, t 는 시편의 두께이다. 시편두께 변화에 따른 N_p, N_t 의 특성변화를 그림 9에 나타낸다.

N_p 는 시편의 체적비가 일정함으로써 PZT bar 사이의 간격이 일정하여 고분자재료에 의한 영향은 없을 것으로 생각되며 따라서 시편의 두께변화에는 무관한 특성을 나타내게 된다.

N_t 는 시편의 두께가 증가함에 따라 증가되는 특성을 나타내다가 두께 2.1 (mm) 이상에서는 포화되는 현상을 나타내었다. 이는 시편의 두께 증가 비율에 따라 공진주파수 f_{rt} 의 감소비율과의 관계인 식(4)에 의

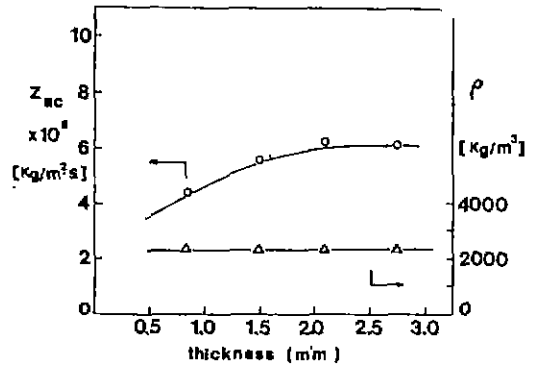


Fig. 10. Dependence of acoustic impedance (Z_{ac}) and the density (ρ) of specimens on the thickness of specimens.

어서와 같이 구할 수 있으며, 그림 6에서 두께와 공진 주파수의 관계에서도 구할 수 있다.

3.7 음향임피던스 특성

에너지 변환소자로서의 압전재료는 매질과 직접 접촉하여서 에너지를 전달·흡수하므로 그 계면에서의 전기적인 결합특성이 매우 중요하다. 왜냐하면 이 계면에서 전기적 신호를 최대한 전달시켜 에너지 손실을 최소화하기 위해서는 임피던스 정합이 잘 이루어져야 하기 때문이다.

單一相 PZT 압전재료의 음향임피던스는 34 Mrayl ($1 \text{ Mrayl} = 10^6 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$)로써 매우 높으며, 高分子 압전재료인 PVDF는 3.4 (Mrayl)로써 매우 낮다.

그러나 1-3形 壓電複合材料는 물이나 인체의 조직에 가까운 음향임피던스 값을 갖게 됨을 실험을 통해 이미 보고하였다.⁽¹²⁾

우선 복합재료의 밀도 $\bar{\rho}$ 는

$$\bar{\rho} = {}^1\rho^1V + {}^2\rho(1 - {}^1V) \quad (5)$$

이며, ${}^1\rho, {}^2\rho$ 는 각각 PZT 및 고분자의 밀도이다.

다음에 음향임피던스 Z_{ac} 는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$Z_{ac} = \bar{\rho} \times (2f_{rt} \times t) \quad (6)$$

시편의 두께 변화에 따른 복합재료의 밀도 $\bar{\rho}$ 와 음향 임피던스 Z_{ac} 의 변화를 그림 10에 도시한다.

복합재료의 밀도는 PZT 상의 체적비 함수이므로 본 시편에서는 PZT 체적비가 18.1%로 일정하므로 ρ 는 일정하다.

따라서 음향임피던스는 두께가 증가함에 따라 식(6)과 같이하여 증가하며 그 크기는 N_t 의 기울기와 같

게 된다. 두께가 얇은 0.85 (mm) 시편에서는 Z_{ac} 가 4 (Mrayl) 정도로서 물이나 인체의 1.5 (Mrayl)에 근접한 값을 나타냈으며 단일상 PZT 보다는 8배 정도의 낮은 값으로 되어 성능이 개선되었다. 이 특성은 또한 epoxy 상의 체적비가 증가할수록 Z_{ac} 가 낮아지는 경향이 나타나게 된다.

4. 결 론

압전성이 우수한 PZT 세라믹스와 열경화성 고분자 재료인 Epoxy 수지를 “dicing-filling” 기법으로 제조한 1-3형 PZT/Epoxy 壓電複合材料에 대하여, 두께 방향 진동모드를 중심으로 한 壓電特性의 시편두께 의존성을 실험적으로 조사한 결과는 다음과 같다.

1) PZT 체적비 증가에 따라 유전상수는 비례적으로 증가되었으며, 시편두께의 증가에 따른 유전상수는 변함이 없었다.

2) 두께 방향의 전기기계결합계수 k_t 는 두께가 증가함에 따라 증가하는 특성을 나타냈으나, 경방향의 전기기계결합계수 K_p 는 거의 일정한 값을 나타냈다.

3) 주파수정수 N_t 는 두께 증가에 따라 증가되다가 두께 2.1 (mm) 이상에서는 포화되었으며, N_p 는 두께에 거의 의존적이지 않고 일정하였다.

4) 압전계수 \bar{d}_{33} 는 두께 증가에 비례하여 증가하였으며 두께 0.85~2.75 (mm) 사이에서 240~280 (pC/N) 정도의 값을 갖는다.

5) 전압계수 \bar{g}_{33} 는 두께 증가에 따라 약간씩 감소하였으며 그 값은 약 130~150 ($\times 10^{-3}$) 정도로서 단일상 PZT에 비해 6배 정도 증가한 값을 나타내었다.

6) 음향임피던스 Z_{ac} 는 두께가 증가함에 따라 비례하였으며, 두께 2.1 (mm) 이상에서는 포화하는 경향을 보였다.

본 연구는 과학기술처 국책연구비로 수행되었음을 알리고 이에 감사를 표하는 바이다.

REFERENCES

1. W.A. Smith, "Composite Piezoelectric Materials For Medical Ultrasonic Imaging Transducers-A Review", Proc. 1986 IEEE International Symposium on Application of Ferroelectrics 249-256.

2. A.A. Shaulov, M.E. Rosar, W.A. Smith and B.M. Singer "Composite Piezoelectric For Ultrasonics Transducers", Proc. 1986 IEEE International Symposium on Application of Ferroelectrics 231-234.
3. T.R. Gururaja, W.A. Schulze, L.E. Cross, R.E. Newnham, B.A. Auld and Y.J. Wang, "Piezoelectric Composite Materials For Ultrasonic Transducer Applications, Part I: Resonant Modes of Vibration of PZT Rod Polymer Composites", IEEE Trans. Sonics, and Ultrasonics, SU-32, 481-497, 1985.
4. R.E. Newnham, D.P. Skinner and L.E. Cross, "Connectivity and Piezoelectric-Pyroelectric Composite", Mat. Res. Bull., 13, 525-536, 1978.
5. H. Banno, "Recent Development of Piezoelectric Ceramic Products and Composite of Synthetic Rubber and Piezoelectric Ceramic Particles", Ferroelectrics, 50, 3-12, 1983.
6. K. Uchino and S. Nomura, "New Electromechanical Materials and Their Applications", Jap. Journal Apply Phys. 120, 225-228, 1981.
7. H. Takeuchi and C. Nakaya, "PZT/Polymer Composites for Medical Ultrasonic Probes", Ferroelectrics, 68, 53-61, 1986.
8. T.R. ShROUT, W.A. Schulze and J.V. Biggers, "Simplified Fabrication of PZT/Polymer Composites", Mat. Res. Bull., 14, 1553-1559, 1979.
9. T.R. Gururaja, W.A. Schulze, L.E. Cross and R.E. Newnham, "Resonant Modes in Piezoelectric PZT Rod-Polymer Composite Materials", Proc. 1984 IEEE Ultrasonics Symposium, 523-527, 1984
10. 尾上, 十文子, "高結合セラミック振動子 測定法," 信學誌, 50, 1967
11. B. Jaffe, W.R. Cook Jr. and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, London and New York, 1971.
12. T.R. Gururaja, W.A. Schulze, L.E. Cross and

R.E. Newnham, "Piezoelectric Composite Materials for Ultrasonic Transducer Applications, Part II: Evaluation of Ultrasonic

Medical Applications, IEEE Trans. Sonics and Ultrasonics, SU-32, 499-513, 1985.