

### 3-3 결합으로 이루어진 PZT/고분자 압전복합체

윤기현 · 염상덕  
연세대학교 요업공학과  
(1988년 3월 9일 접수)

#### Piezoelectric PZT/Polymer Composite with 3-3 Connectivity

Ki Hyun Yoon and Sang Deog Yeom  
Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University  
(Received March 9, 1988)

#### 요 약

3-3 결합으로 이루어진 PZT/PMM, PZT/부타디엔 복합체의 특성을 PZT의 부피 분율을 함수로하여 연구하였다.

PZT의 부피분율이 증가함에 따라 복합체의 유전상수도 선형적으로 증가하였으나 고분자의 유연성은 거의 영향을 미치지 않았다. PZT/PMM 복합체보다 더욱 큰 압전상수  $\bar{d}_{33}$  값이 PZT/부타디엔 복합체에서 나타났으며 이는 유연성이 좋은 부타디엔 복합체의 응력 전파가 더 효과적이기 때문이다.

PZT/PMM 복합체에서 PZT/부타디엔 복합체보다 기계적 품질 계수 및 주파수정수는 높게 나타났으나 경방향전기기계 결합계수는 낮게 나타났다. 이것은 PZT와 PMM 간의 더욱 센 상호 작용과 기계적 결합 때문이다.

#### ABSTRACT

The characteristics of the PZT/PMM and PZT/Butadiene composites with 3 dimensional network structure have been investigated as a function of the PZT volume fraction.

The dielectric constants of the PZT composites increased linearly as the PZT volume fraction increased. However, they are not significantly affected by the polymer compliance. The piezoelectric  $\bar{d}_{33}$  coefficients of the PZT/Butadiene are larger than the PZT/PMM because of the high elastic compliance which promotes stress transfer.

The values of the mechanical quality factor and frequency factor of the PZT/PMM composite are slightly larger, while the planar coupling factor is smaller, than the PZT/Butadiene composite. These results are due to strong interaction and mechanical coupling between PZT and PMM.

#### 1. 서 론

티탄산 바륨 ( $BaTiO_3$ )에 의하여 온도특성과 압전특성이 우수한 지르코늄 티탄산납 (PZT,  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ )

이 1950 년대에 개발된 이후<sup>1)</sup>, 우수한 압전체로서 PZT가 가장 널리 사용되어 왔다. 이러한 PZT의 물성을 더욱 향상시키기 위하여 PZT에 여러가지 첨가물을 넣어 그에 따른 효과를 보거나, 복합 페로브스카이트 화합물을 이용한 3 성분체를 개발 응용하려는 연구

가 활발히 진행되고 있다.<sup>2)</sup> 그러나 이러한 PZT를 해양, 의료용 기구에 응용하였을 때 Hydrostatic pressure에 대한 감도 특성을 나타내는 최도인 압전 상수의 곱 ( $d_3 \cdot g_h$ )이 낮았고, 기계적인 충격을 견디는데 필요한 유연성이 좋지 않았으며, 초음파 탐촉자로 쓰일 경우 인체에 비해 음향 임피던스가 매우 높았다.<sup>3~5)</sup> 따라서 압전성이 우수한 PZT와 유연성이 우수한 고분자를 결합시켜 상호의 취약점을 보완하고 장점을 살릴 수 있는 복합체료를 개발하여 이상의 문제점을 극복하려는 데 관심이 집중되고 있다. 복합체를 제조할 때 특히 고려해야 될 사항으로는 복합체를 형성하는 각성분의 상호 결합상태, 사용될 고분자의 종류, 그리고 복합체의 배칭성 등이다.<sup>3)</sup>

따라서 본 연구에서는 PZT와 고분자가 서로 3차원적인 망목구조를 이루며 결합한 3-3 복합체를 만들고<sup>6,7)</sup>, 이때 부타디엔(Butadiene)과 PMM(Polyethylmethacrylate)을 연성, 경성 고분자로 택하여 고분자의 유연성 및 고분자에 대한 PZT의 부피분율에 따른 복합 압전체의 특성을 논하고자 한다.

## 2. 실험

99.5% 이상의 순도를 갖는 PbO (Yellow, KANTO Chemical Co., Ltd.), TiO<sub>2</sub> (Junsei Chemical Co., Ltd.) 분말을 출발 물질로 하여 PZT 조성 중 가장 우수한 압전 특성을 나타낸다고 알려진 상경계 영역에 해당하는 조성 Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>를 합성하였다. 이때 열처리 조건은 850°C에서 6시간 유지하는 것으로 정하였다.<sup>15,16)</sup> 합성한 분말을 200 mesh sieve로 체가름하고 일정한 결합제를 첨가한 후 10000 psi로 단층식 유압 성형기 (Carver Lab. Co., U. S. A.)를 사용하여 성형하였다. 성형한 시편은 25°C/h의 승온속도로 550°C까지 열처리하여 결합제를 완전히 휘발시킨 후 1200°C에서 2시간 유지시켜 다공성 PZT를 제조하였다. 이때의 승온 속도는 시간당 200°C로 하였고 분위기 분말법을 사용하였다.<sup>17,18)</sup> 부타디엔은 적당량의 톨루엔 (Oriental Chemical Industry)에 용해시켜 액상으로 만들고, PMM은 단량체 MMA (Junsei Chemical Co., Ltd.)에 중합 반응 개시제 AIBN (Crown Guaranteed Reagents aa'-iso-butyronitrile YAKURI Pure Chemicals Co., Ltd.) 0.1 wt%를 녹인 후 mechanical pump를 써서 진공함침 하였다. MMA 함침 시편은 70°C 항온조내에서 일정시간 유지하여 PMM으로 중합시켰다. 각각의 고분자를 함침한 시편의 표면을 잘 연마, 세척한 후 상온 건조용 silver pa-

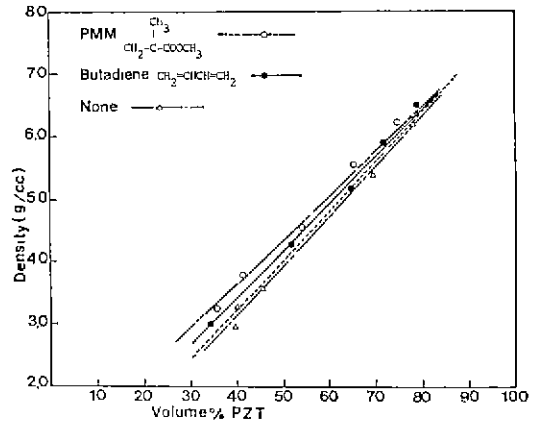


Fig. 1. Density of composites plotted as a function of volume percent PZT.

ste (등창화성 (주), 일본)를 전국으로 사용하고 80~90°C 실리콘오일내에서 22 kv/cm의 적류 전계를 가하여 분극 처리 하였다. 제조된 복합체 시편의 무게와 크기로 부터 밀도를 측정하였고 금속 현미경과 SEM, WDX (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer, Microspec WDX-2A U. S. A.)를 써서 미세 구조를 조사하였다. 분극 처리한 시편은 24 시간이 경과한 후 IRE Standard<sup>19)</sup>에 근거하여 공진·반공진법(resonance-antiresonance method)으로 압전 특성을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 밀도 및 미세 구조

본 실험에서는 가공하기 쉽고 톨루엔을 용매로 사용할으로써 낮은 점도의 액체로 만들 수 있는 부타디엔을 연성 고분자로 택하였다. 또한 액상의 단량체를 손쉽게 고분자로 중합 반응시킬 수 있고 만들어진 고분자 PMM은 내약품성, 전기적 절연성, 가공성이 우수하므로 경성 고분자로 택하였다. 소결한 PZT 시편의 X-선 회절 분석과 부타디엔 고분자의 밀도 0.650 g/cm<sup>3</sup>로부터 PZT/부타디엔 복합체의 이론 밀도를 구하였다. 이때 제조된 시편의 기공율을 부피로 환산하여 모든 기공내에 고분자가 완전히 함침되어 있다고 가정하였으며 이론 밀도를 Fig. 1에 점선으로 표시하였다. PZT의 부피 분율이 증가함에 따라 다공성 시편과 PZT/PMM 및 PZT/부타디엔 복합체의 밀도도 직선적으로 증가하였다. 다공성 PZT 시편의 밀도는 PZT/부타디엔 복합체의 밀도보다 이론치에 가까운 값을 나타내었다. PZT 세라믹 상과 고분자상이 서

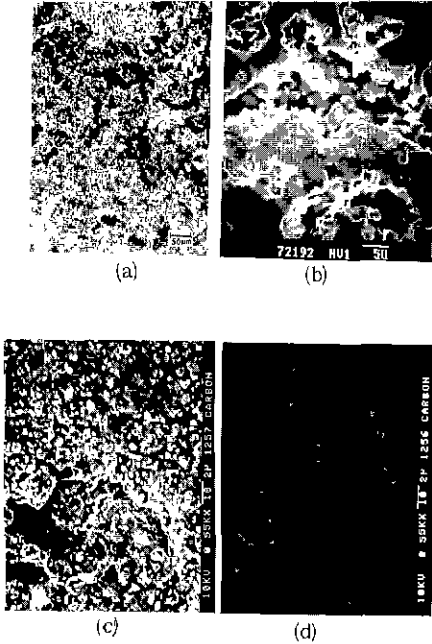


Fig. 2. Microstructure of PZT/polymer composites with 3-3 connectivity.

- a) 60 v/o PZT-40 v/o PMM (× 150)
- b) 60 v/o PZT-40 v/o PMM (× 1000)
- c) 70 v/o PZT-30 v/o butadiene (× 550)
- d) Carbon image of specimen C

로 3차원적인 망목구조를 이루며 복합체를 형성한 시편을 금속 현미경, SEM, WDX 를 사용하여 미세 구조를 관찰하였다. 고분자와 기공의 밀에 대한 반사율 차이에 의하여 기공내에 고분자의 존재유무에 따라 명암에 차이가 남을 Fig. 2 (a)에서 볼 수 있다.

그러나 그림에서 보는바와 같이 고분자가 PZT 기공 내에 완전하게는 함침되지 않았음을 알 수 있다. PZT와 고분자의 상호 결합 형태를 SEM 으로 관찰한 결과 (b)에 나타난것 처럼 PZT 상이 3차원적인 망목구조를 이루고 고분자 역시 기공터널에 함침되어 3차원적으로 연결되어 있음을 볼 수 있다. 파장 분산형 X-ray spectrometer (WDX)를 사용하여 고분자를 이루는 원소중 탄소 성분을 회점으로 영상화시킴으로써 고분자의 존재를 확인하는데 (c)에서 기공에 해당하는 부분에 더욱 많은 원점들이 (d)에 나타났다. 이와 같은 미세구조 관찰로부터 PZT와 고분자간의 3차원 망목구조를 이룬 복합체는 그 구조가 미세하고 균일함을 알 수 있다. 따라서 Rittenmyer<sup>14)</sup> 등이 발표한 바와 같이 3-3 결합으로 이루어진 복합체는 균일한 전기·기계적 특성을 기대할 수 있다.

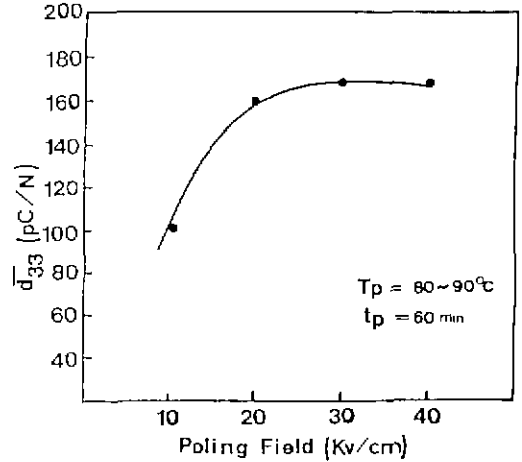


Fig. 3. Poling conditions for the PZT/butadiene composites.

무질서하게 배열되어 있는 domain 들에게 방향성을 부여해서 입전성을 높이기 위하여 70v/o PZT-30v/o 부타디엔 복합체를 선택한후 전극이 부착된 시편에 수직방향으로 10~40 kv/cm 의 직류 전계를 가하였다 실리콘 오일의 온도는 함침된 고분자에 영향을 주지 않으면서 효과적으로 분극처리 할 수 있는 80 °C 로 유지하여 직류 전계를 10분간 가하여 주었다. 그후 50분간에 걸쳐 45 °C 까지 냉각하고 냉각 과정중에도 계속해서 직류 전계를 가하여 주어 분극 처리 하였다. 분극 처리한 시편은 24 시간이 경과한 후 Berlincourt  $\bar{d}_{33}$  piezometer 를 사용하여 입전 상수  $\bar{d}_{33}$  를 측정하였다. 10 kv/cm 의 직류전계를 가했을때  $\bar{d}_{33}$  는  $\sim 100 \times 10^{-12}$  C/N 이었고 20 kv/cm 까지는 급상승 하였으며 30 kv/cm 에서의  $\bar{d}_{33}$  값  $168 \times 10^{-12}$  C/N 은 그 이상의 전계조건에서도 거의 일정하게 나타났다. (Fig. 3.)

### 3.2. 유전·압전 특성

PZT의 부피 분율이 증가함에 따라 다공성 PZT, PZT/부타디엔 그리고 PZT/PMM 복합체 모두 선형적으로 유전 상수가 증가하였다. Rittenmyer 등에 의한<sup>14)</sup> 연성 고분자인 실리콘 고무/PZT 복합체에서 분극축에 수직 방향으로 미세한 균열이 발생하고 이러한 균열이 dielectric permittivity 에 영향을 미쳐 유전 상수가 낮아 진다고 하였다. 그러나 본 실험에서 행한 분극 처리 조건  $\sim 22$  kv/cm 에서는 다공성 PZT, 연성·경성 고분자 복합체 그 어느것에서도 균열을 관찰할 수 없었으며 유전 상수의 뚜렷한 차이도 Fig. 4. 에서 처럼 나타나지 않았다. 따라서 PZT/고분자 복합체의 유전 상수는 고분자의 유전 상수가 복합체에서 큰 요인이 되지 않는 한 PZT에 의해 좌우되고 고분자의

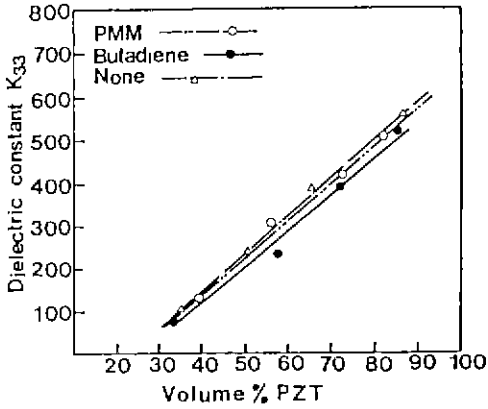


Fig. 4. Dielectric constant of PZT/polymer composites plotted as a function of volume percent PZT.

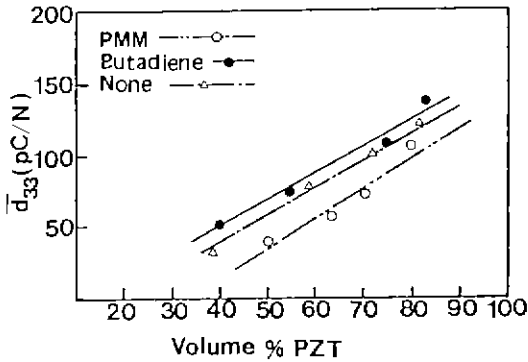


Fig. 5. Longitudinal piezoelectric coefficient  $\bar{d}_{33}$  for PZT / polymer composites.

유연성이 어떤 영향 인자로 작용하지는 않으며 이것은 3-1 복합체에서도 같은 결과를 나타냈다.<sup>11)</sup> Fig. 5. 는 Berlincourt  $\bar{d}_{33}$  piezometer 를 사용하여 100 Hz 에서 압전 상수를 측정 한 것으로써 PZT 부피 분율에 따라  $\bar{d}_{33}$  도 증가 하였으며 부타디엔 복합체, 다공성 PZT, PMM 복합체 순으로  $\bar{d}_{33}$  이 감소 하였다. 복합체의 압전 상수  $\bar{d}_{33}$  값에 영향을 미치는 인자로는 PZT 세라믹 고유의  $\bar{d}_{33}$  값, 복합체 내에서 PZT가 차지하는 부피 분율, 고분자상의 compliance 와 PZT, 고분자상간의 상호 응력 (inter-phase stress) 이다.<sup>20)</sup> 따라서 연성 고분자인 부타디엔 복합체의 압전 상수  $\bar{d}_{33}$  값이 경성 고분자인 PMM 복합체보다 높게 나타난 것은 PZT 로의 응력 전파가 더욱 효율적이기 때문이라 여겨진다.<sup>14)</sup> Fig. 6. 은 30 Hz ~ 300 Hz 주파수 범위에서  $\bar{d}_{33}$  의 변화를 조사한 것이다. 그러나 Runt<sup>12)</sup> 등의 3-1 복합체에서와 마찬가지로  $\bar{d}_{33}$  의 주파수

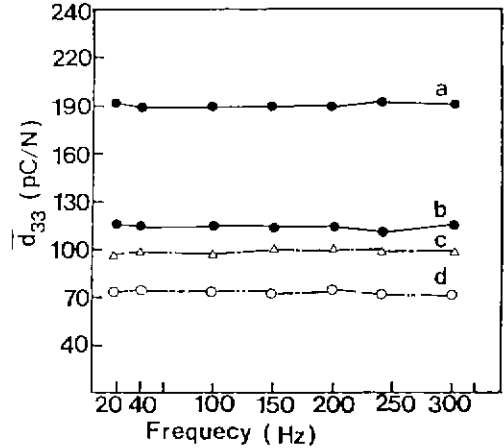


Fig. 6.  $\bar{d}_{33}$  of composites as a function of test frequency.

- a. 92 v/o PTZ-8 v/o Butadiene
- b. 70 v/o PZT-30 v/o Butadiene
- c. 70 v/o PZT-30 v/o ar
- d. 70 v/o PZT-30 v/o PMM

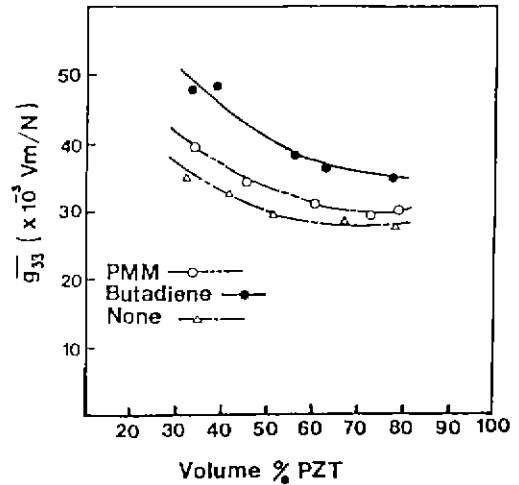


Fig. 7. Piezoelectric voltage coefficient  $\bar{g}_{33}$  for PZT / polymer composites.

의존성을 관찰할 수 없었다. Fig. 7. 은 압전 상수  $d$  와  $g$  의 관계식  $g = d/\epsilon' = d/K\epsilon_0$  으로부터 구한 전압 압전 상수  $\bar{g}_{33}$  인데 PZT 의 부피 분율에 따라 변화한  $\bar{d}_{33}$  의 값보다 이에 따른 유연 상수의 변화 정도가 훨씬 크므로  $\bar{g}_{33}$  의 감소 현상이 나타났다. PZT 단일상의 압전 상수  $\bar{d}_{33}$  은 크지만 ( $\approx 230$  pC/N) 유연율이 높기 때문에 ( $\approx 1100$ )  $\bar{g}_{33}$  이 상당히 낮아진다. 하지만 복합체의 유연율은 PZT 단일상 보다 매우 작으므로  $\bar{g}_{33}$  이 증가한다. 지름이 약 13mm 이고 두께가

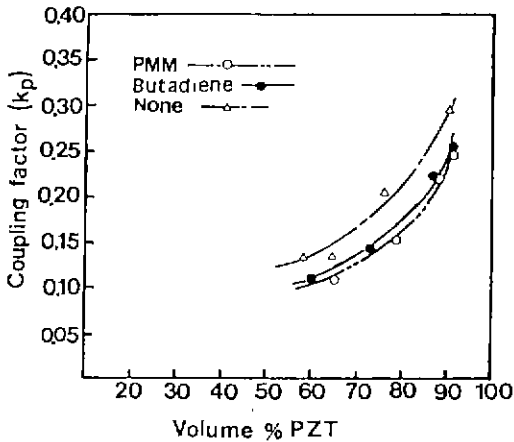


Fig. 8. Coupling factor  $K_p$  as a function of PZT volume percent.

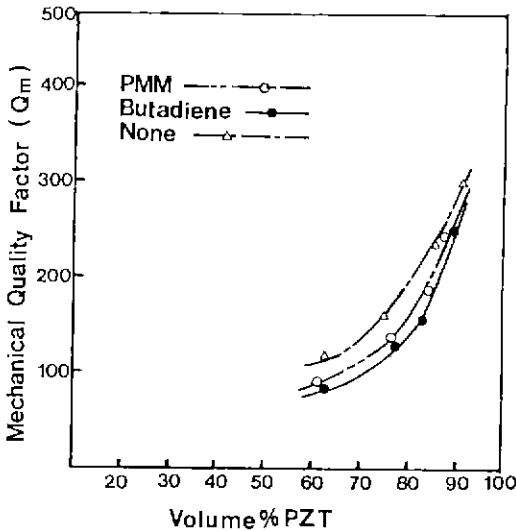


Fig. 9. Mechanical quality factor  $Q_m$  as a function of PZT volume percent.

1 mm 인 다공성 PZT 와 고분자 복합체 시편의 경우 전계의 방향과 탄성파의 전파방향이 직교하는 횡효과 진동이 나타나고 전기 기계 결합 계수  $K_p$  는 PZT 부피 분율이 감소함에 따라 같이 감소하였다. Fig. 8. 에서는 경성 고분자 복합체가 연성 고분자 복합체 보다 약간 높은 공진 주파수를 나타내었으며 이는 PZT 와 경성 PMM 고분자간의 더욱 센 상호작용 (stronger interaction) 에 기인하고<sup>11)</sup> 3-3 복합체에 실리콘 고무와 에폭시를 사용한 T.R. Shrout<sup>6)</sup> 등의 실험에서도  $K_t$  는 같은 결과를 나타냈다. Fig. 9. 은 기계적 품질 계수  $Q_m$  을 나타낸 것으로 복합체에서의 mechanical loss 는 PZT 에 의한 것 보다 고분자에 의한 것이 월

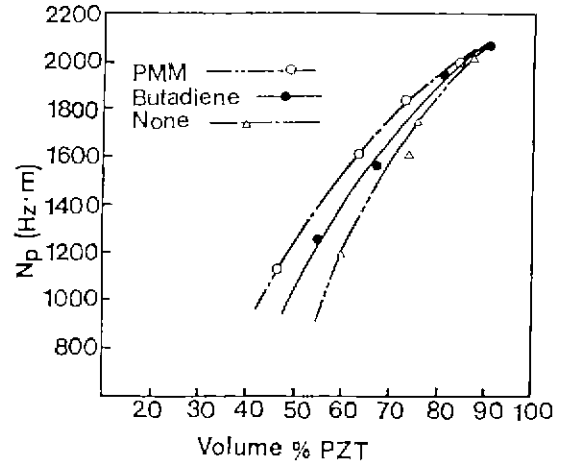


Fig. 10. Frequency constant  $N_p$  as a function of PZT volume percent.

센 크므로 고분자가 복합체의 품질계수에 주로 영향을 끼친다. 따라서 PZT 부피 분율이 감소함에 따라 품질계수도 크게 감소하였다. Fig. 10. 은 주파수 정수를 나타낸 것으로 이것은 주로 compliance에 의존하고 poisson's ratio 에도 어느정도 관련되어 있다.<sup>11)</sup> 경성 고분자 복합체의 공진 주파수가 더 높게 나타나고 결국 주파수 정수도 높게 나타났다. compliance 가 커지면 compressional wave velocity 가 감소하고 따라서 주파수 정수도 작아지게 되는데 이는 PMM 복합체, 부타디엔 복합체 순으로 주파수 정수가 작아진 것과 같은 경향을 나타냈다.

#### 4. 결 론

1) 복합체의 유전 상수는 PZT 부피 분율에 따라 증가 하였으나 사용된 고분자의 유연성은 거의 영향을 미치지 않는다.

2) PZT/부타디엔 복합체는 PZT/PMM 복합체 보다 높은 압전 상수  $\bar{d}_{33}$  값을 나타내었고 이는 유연성이 좋은 PZT/부타디엔 복합체에서의 더욱 효과적인 응력전파 때문이다.

3) 기공율이 증가함에 따라 다공성 PZT, PZT/부타디엔, PZT/PMM 복합체의 경방향 전기 기계 결합 계수 ( $K_p$ ), 기계적 품질 계수 ( $Q_m$ ), 그리고 주파수 정수 ( $N_p$ )가 크게 감소하였으며 PZT와 PMM 간의 더욱 센 상호작용과 기계적 결합에 의하여 PZT/부타디엔 복합체보다  $Q_m$  및  $N_p$  는 높게,  $K_p$  는 낮게 나타났다.

## REFERENCES

1. B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo, "Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics", *J. Appl. Phys.*, **25** 809 (1954).
2. 電子材料工學會 "壓電セラミクスとその應用", 電波新聞社, (1974).
3. R. E. Newnham, D. P. Skinner and L. E. Cross, "Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites," *Mat. Res. Bull.*, **13**(5) 525 (1978).
4. W. Wersing, "Composite piezoelectrics for ultrasonic transducers", *Proc. of sixth IEEE Int. Sym. on Appl. of Ferroelectrics*, **212** (1986).
5. S. Y. Lynn, R. E. Newnham, K. A. Klicker, K. Rittenmyer, A. Safari and W. A. Schulze, "Ferroelectric composites for hydrophones", *Ferroelectrics*, **38** 955 (1981).
6. T. R. Shrout, W. A. Schulze and J. V. Biggers, "Simplified fabrication of PZT/Polymer composites," *Mat. Res. Bull.*, **14** (12) 1553 (1979).
7. R. A. White, J. N. Weber and E. W. White, "Replamineform: A new process for preparing porous ceramics, metal, and polymer prosthetic materials", *Science*, **176** (5) 922 (1972).
8. K. A. Klicker, J. V. Biggers and R. E. Newnham, "Composites of PZT and epoxy for hydrostatic transducer applications", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (1) 5 (1981).
9. Robert Y. Ting, "Evaluation of new piezoelectric composite materials for hydrophone applications," *Ferroelectrics*, **67** 143 (1986).
10. D. P. Skinner, R. E. Newnham and L. E. Cross, "Flexible composite transducers", *Mat. Res. Bull.*, **13**(5) 599 (1978).
11. H. Takeuchi and C. Nakaya, "PZT/Polymer composites for medical ultrasonic probes". *Ferroelectrics*, **68** 53 (1986).
12. J. Runt and E. C. Galgoci, "Piezoelectric composites of PZT and some semi-crystalline polymers", *Mat. Res. Bull.*, **19** (3) 253 (1984).
13. K. Nagata, H. Igarashi, K. Okajaki and R. C. Bradt, "Properties of an interconnected porous Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> ceramics," *Jap. J. of Appl. Phys.*, **19** (1) L37 (1980).
14. K. Rittenmyer, T. Shrout, W. A. Schulze and R. E. Newnham, "Piezoelectric 3-3 Composites", *Ferroelectrics*, **41** 189 (1982).
15. B. Jaffe, W. R. Cook, Jr., and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, London and New York (1971).
16. Y. Matsuo and H. Sasaki, "Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** (6) 289 (1965).
17. A. I. Kingon and J. B. Clark, "Sintering of PZT ceramics: I, Atmosphere control", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (4) 253 (1983).
18. A. I. Kingon and J. B. Clark, "Sintering of PZT Ceramics: II, Effect of PbO content on densification kinetics", *ibid.* **66** (4) 256 (1983).
19. "IRE Standards on piezoelectric crystals, 1961," *Proc. IRE*, **61** 1161 (1961).
20. Zhao Mei-yu, Jin Xing-yun and Wen Bao-Song, "Study on the stress stability of PZT composites", *Proc. of the sixth IEEE Int. Sym. on Appl. of Ferroelectrics*, **246** (1986).
21. Helen L. W. Chan, Joe Unsworth, "Properties of 1-3 PZT/Epoxy composites for ultrasonic transducer applications", *Proc. of the sixth IEEE Int. Sym. on Appl. of Ferroelectrics*, **277** (1986).
22. W. Wersing, K. Lubitz and J. Mohaupt, "Dielectric, elastic and piezoelectric properties of porous PZT ceramics", *Ferroelectrics*, **68** 77 (1986).