

초음파 트랜스듀서용 PZT-고분자 3-3형 복합압전체의 유전 및 압전특성

논문
9-2-3

Dielectric and Piezoelectric Properties of PZT-polymer 3-3 Type Composite for Ultrasonic Transducer Applications

박 정학*, 이 수호*, 최 현일*, 사공 건*, 배 진호**

(Jung-Hak Park · Su-Ho Lee · Hun-Il Choi · Geon Sa-Gong & Jin-Ho Bae**)

Abstract

PZT powders were prepared by the molten salt synthesis method. The porous PZT ceramics were made from a mixture of PZT and polyvinylalcohol(PVA) by BURPS(Burnout Plastic Sphere) technique. The 3-3 type composites were fabricated by impregnating an sintered porous PZT ceramics with various polymer matrices.

The relative permittivity of 3-3 type composite specimens was shown 860~1,100 smaller than that of solid PZT ceramics(2,100), and the dissipation factors of composite specimens were about 0.02 to 0.03. The piezoelectric coefficient d_{33} of composite specimens($285 \sim 328 \times 10^{-12} \text{C/N}$) was comparable with that of single phase PZT specimens($364 \times 10^{-12} \text{C/N}$). The thickness mode coupling factor k_t (0.5~0.6) of composite specimens was comparable with that of single phase PZT specimens($k_t=0.7$), and the mechanical quality factor of composite specimens was smaller than 10, and thus these 3-3 type composite specimens would be believed as a good candidates for broad band transducer applications.

Key Words(중요용어) : Molten salt synthesis method(용융염 합성법), Porous piezoelectric ceramics (다공질 압전세라믹), Ultrasonic Transducer(초음파변환기), Ceramic-polymer 3-3 type composite(3-3형 복합압전체)

1. 서 론

지금까지 PZT계 압전 세라믹스는 압전성 및 전기기계결합 특성이 우수하여 압전 트랜스듀서 재료로서 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 PZT 단일상(single phase)만으로 제작된 초음파 트랜스듀서는 이들 소자의 밀도 및 비유전율이 높아 매질이 공기 및 물인 경우에는 음향 임피던스 정합(matching)이 어렵고, 감쇠계수가 적어서 좁은 주파수 대역에서 반응할 뿐 아니라 울림(ringing) 시간이 길어서 감도를 가늠하는 성능지수가 낮다. 이

러한 PZT 단일상의 단점을 개선하기 위하여 낮은 밀도 및 비유전율을 가진 소재의 개발이 요구되고 있다.^{1,2)}

이에 부응하기 위하여 R.E. Newnham 등³⁾은 복합압전체의 상접속도(phase connectivity)를 제한한 이래 압전성이 큰 세라믹과 비유전율이 낮은 고분자 매질(polymer matrix)을 복합화한 각종 세라믹/고분자 복합압전체(ceramics/polymer composite)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{4,5)}

이들 중 3-3형 복합압전체는 D. P. Skinner가 lost-wax법⁶⁾을 사용하여 처음으로 제작한 후 T. R. Shrout 등은 BURPS법에 의해 제작하였다.⁷⁾

본 연구에서는 상접속도의 개념을 이용한 3-3형 복합압전체를 제조하고자 기공 형성을 위한 플라스틱 구체(plastic sphere)로는 PVA(polyvinylalcohol)를 사용하였으며, BURPS법에 의해 다공질

* : 동아대학교 전기공학과

** : 영남대학교 전기공학과

접수일자 : 1995년 11월 10일

심사완료 : 1996년 1월 9일

세라믹을 제조하였다.⁸⁾ 이들을 복합압전체 제조용 필러(filler)로 사용하고, 고분자 매질로서는 에폭시 수지계(Eccogel series 1365-0, 25, 45 및 80)를 사용하여 세라믹상과 고분자 매질상이 3차원적으로 상호 연결된 3-3형 복합압전체를 제조하였으며, 그들의 유전 및 압전 특성에 대해 연구함으로써 초음파 변환기로서의 응용 가능성에 대하여 검토하였다.

II. 시편제조 및 특성측정

본 연구에서 다공질 세라믹 제조를 위한 세라믹 분말은 동질이형 상경계(Morphotropic Phase Boundary;MPB)근처의 조성을 가지는 PZT[Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃]를 용융염합성법으로 제조하여 사용하였다.⁹⁾ 다공질 PZT 제조를 위한 기공 형성을 위한 플라스틱 구체로는 크기가 74~88(μm)인 PVA를 사용하였으며, 이때 기공율을 제어하기 위해 압전 세라믹과 플라스틱 구체와의 중량비를 5~15 (wt.%)범위에서 칭량하여 건조 혼합한 다음 20,000(psi)로 등압 성형하였다. 그 후 20(°C/hr)의 비율로 승온하여 500(°C)에서 2시간 유지하여 세라믹에 분산, 혼합되어 있는 플라스틱 구체를 burn-out시킨 다음 1,150(°C)에서 1시간 소결하여 다공질의 압전 PZT 시편을 얻었다.⁸⁾

이들 다공질 시편을 필러로 사용하고, 고분자 매질로는 에폭시수지계(Eccogel 1365-0, 25, 45 및 80, Emerson & Cumming Co.)를 사용, 70(°C)의 진공 건조기 중에서 8시간 동안 진공 함침시켜 경화시킴으로써 3-3형 복합압전체 시편을 제조하였으며, 그 제조공정은 그림 1과 같다. 이들 시편의 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 aging시킨 후 각종 특성을 측정하였다. 비유전율(K₃₃)은 LF Impedance Analyzer(HP4192A)를 이용하여 1(KHz)에서 정전용량을 측정한 다음 계산에 의해 구하였으며, 압전정수 d₃₃는 Berlincourt Piezo d₃₃-meter(Model CPDT 3300, Channel Products, Inc., OH 44022)로 측정하였다.

III. 실험 결과 및 토의

공기나 물을 매질로 하는 초음파트랜스듀서 응용에 있어서 밀도는 음향이 전파되는 대상물과의

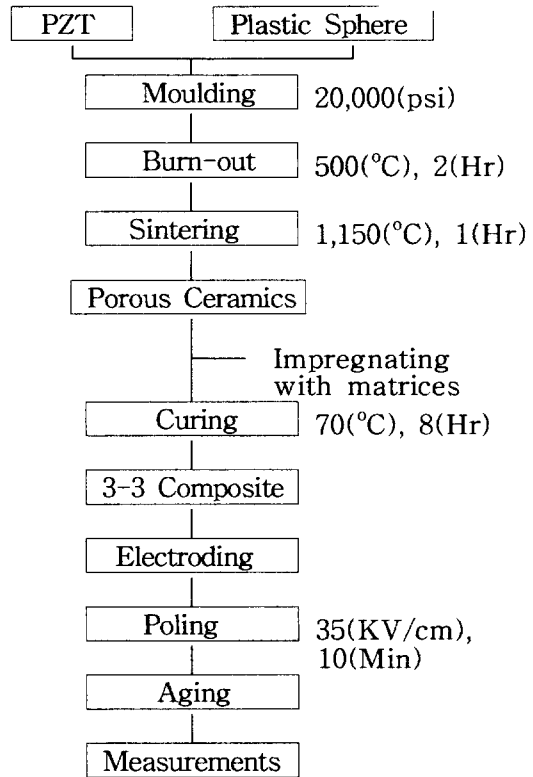


그림 1. PZT-고분자 3-3형 복합압전체의 제조 공정.

Fig. 1. Flow chart for preparing PZT-polymer 3-3 type composite .

음향임피던스 정합 측면에서 매우 중요하므로 3-3형 복합압전체의 밀도($\bar{\rho}$)를 그림 2에 나타내었다. 이때 세라믹 filler상과 고분자 매질상의 밀도를 각각 ρ_1 및 ρ_2 체적비를 v_1, v_2 라 할때 복합압전체의 밀도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\bar{\rho} = \rho_1 v_1 + \rho_2 v_2 \tag{1}$$

본 연구에서 제조된 단일상 PZT 소결체의 측정 밀도는 7.5(g/cm³), data sheet에서 얻은 Eccogel 1365-0, 25, 45, 80의 밀도는 0.99, 1.01, 1.03 및 1.06(g/cm³)이었으며, 이들 값들을 대입하여 3-3형 복합압전체의 밀도를 계산하였다. PVA의 중량비가 증가함에 따라 3-3형 복합압전체의 밀도는 7~4.9(g/cm³)의 값으로 PZT 단일상의 값(7.5g/cm³)에 비해 상당히 감소되었다. 이는 다공질 세라믹의 제조로 인한 밀도 감소 및 밀도가 낮은 고분자 매질의 사용때문이다. 이와 같이 복합압전체를 제조함으로써 밀도가 낮아져 트랜스듀서에서 요구되는

음향임피던스가 작아지므로 음향특성이 개선될 것이다.

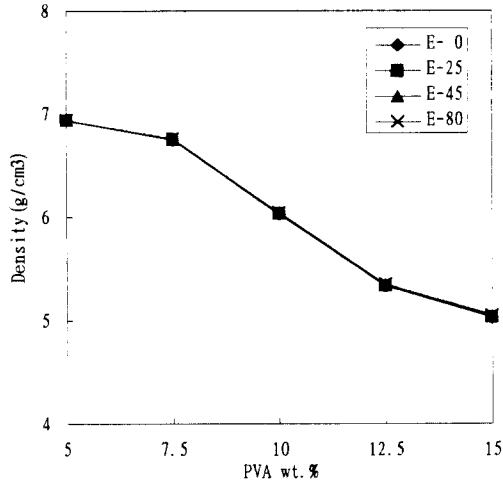


그림 2. PZT-고분자 3-3형 복합압전체의 밀도.
Fig. 2. Density of PZT-polymer 3-3 type composite specimens.

그림 3은 분극 처리가 끝난 3-3형 복합압전체 시편에 있어서 고분자 매질의 종류 및 PVA의 중량비 변화에 따른 비유전율(K_{33})을 나타낸 것이다. 그림에서 비유전율은 플라스틱 구체로 사용된 PVA의 중량비가 증가함에 따라 감소되고 있으며, 자체 제작한 단일상 PZT 시편(2,100)에 비해 1,100~849로 현저히 감소하였다. 이는 비유전율이 높은 세라믹상의 체적 감소에 기인된 것이며, 상대적으로 유전율이 낮은 고분자 매질(Eccogel 1365-0, 25, 45 및 80)에 의한 영향은 적은 것으로 사료된다.

그림 4는 복합압전체 시편에 있어서 PVA의 중량비를 달리하였을 때 1(KHz)에서 측정된 유전손실율($\tan \delta$)을 나타낸 것으로, 고분자 매질에 관계없이 0.02에서 0.03 범위내의 낮은 값을 나타내었다. 이는 유전체 손실이 주로 쌍극자(dipole)를 형성하고 있는 분역이동에 기인되므로 고분자상보다는 쌍극자가 상대적으로 많이 존재하는 PZT상에 의해 지배적으로 작용하게 되고 이 쌍극자의 이동효과는 PZT 체적비가 변화하여도 단위 체적당 PZT에서는 항상 일정하므로 유전손실율은 거의 일정한 값을 갖게 되는 것으로 생각된다.

그림 5는 고분자 매질의 종류를 달리하였을 때 PVA 중량비의 변화에 대한 3-3형 복합압전체 시

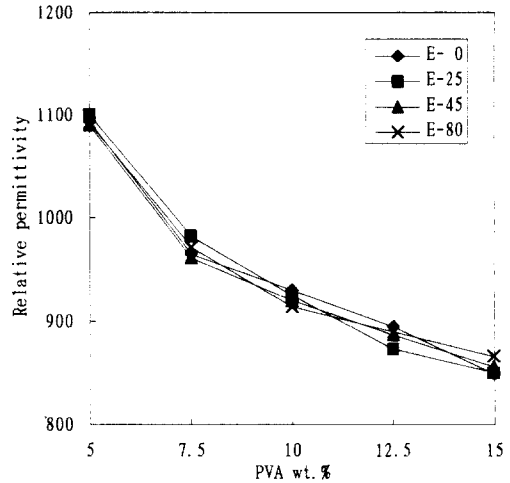


그림 3. PZT-고분자 3-3형 복합압전체의 비유전율.

Fig. 3. Relative permittivity of PZT-polymer 3-3 type composite specimens.

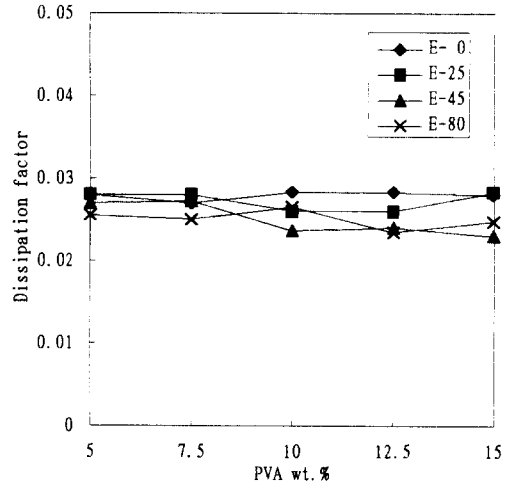


그림 4. PZT-고분자 3-3형 복합압전체의 유전손실율.

Fig. 4. Dissipation factor of PZT-polymer 3-3 type composite specimens.

편의 압전정수 d_{33} 값을 나타낸 것으로, 고분자 매질(Eccogel 1365-0, 25, 45 및 80) 모두 PVA의 중량비가 증가함에 따라 복합압전체 시편의 d_{33} 값은 대략 $290 \sim 340 (\times 10^{-12} \text{C/N})$ 으로 PZT 단일상($364 \times 10^{-12} \text{C/N}$)의 d_{33} 값에 근접하였다. 이는 3-3형 복합압전체 소자도 초음파 트랜스듀서로의 응용이 가능함을 시사하고 있다.

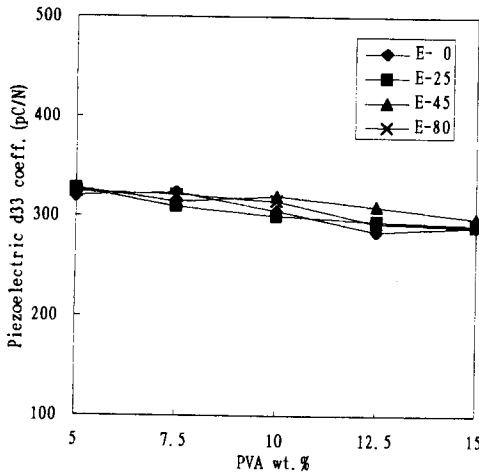


그림 5. PZT-고분자 3-3형 복합압전체의 d_{33} 계수.
 Fig. 5. d_{33} coefficient of PZT-polymer 3-3 type composite specimens.

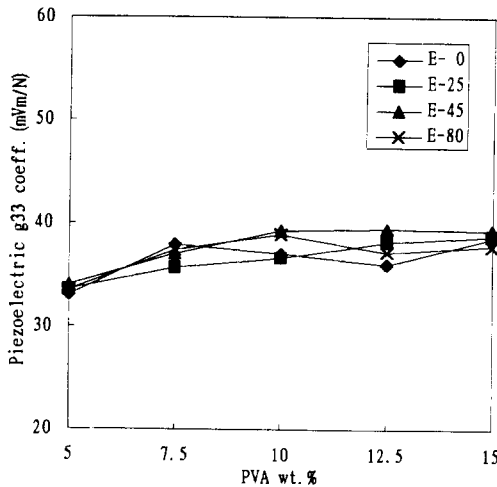


그림 6. PZT-고분자 3-3형 복합압전체의 g_{33} 계수.
 Fig. 6. g_{33} coefficient of PZT-polymer 3-3 type composite specimens.

그림 6은 고분자 매질의 종류를 달리하였을 때 PVA 중량비의 변화에 대한 복합압전체의 g_{33} 값을 나타낸 것으로, 고분자 매질(Eccogel 1365-0, 25, 45 및 80) 모두 PVA의 중량비가 증가함에 따라 복합압전체의 g_{33} 값은 대략 $33 \sim 39 (\times 10^{-3} \text{ Vm/N})$ 로 PZT 단일상의 값($24 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$)보다 높은 값을 나타내었다. 이는 복합압전체의 비유전을 감소에 기인된 것이며, 단일상

PZT보다 음파의 수신감도가 개선될 것임을 알 수 있다.

그림 7은 고분자 매질의 종류를 달리하였을 때 PVA 중량비의 변화에 따른 복합압전체 시편의 두께방향 전기기계결합계수 k_t 를 나타낸 것으로, 고분자 매질(Eccogel 1365-0, 25, 45 및 80)의 종류에 관계없이 PVA의 중량비가 증가함에 따라 복합압전체 시편의 k_t 값은 대략 0.5~0.6으로 PZT 단일상의 값($k_t=0.7$)에 거의 근접하여 전기음향 변환능률이 양호할 것으로 기대할 수 있다.

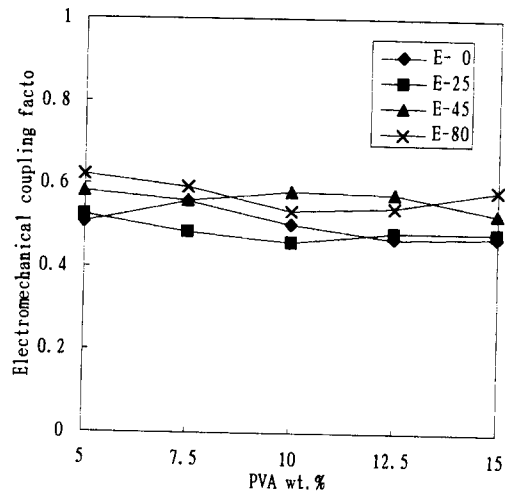


그림 7. PZT-고분자 3-3형 복합압전체의 k_t .
 Fig. 7. k_t coefficient of PZT-polymer 3-3 type composite specimens.

그림 8은 고분자 매질의 종류를 달리하였을 때 PVA 중량비의 변화에 대한 3-3형 복합압전체의 기계적품질계수(Q_m)를 나타낸 것이다. 일반적으로 Q_m 값이 작을 경우 압전소자는 광대역폭을 가지게 되며, 공진주파수 부근의 신호를 쉽게 통과시킨다. 고분자 매질(Eccogel 1365-0, 25, 45 및 80) 모두가 PVA의 중량비가 증가함에 따라 복합압전체 시편의 Q_m 값은 대략 5~6으로 PZT 단일상의 값(80)에 비하여 훨씬 낮은 값을 나타내는 데, 이는 공진 및 반공진주파수폭의 증가에 기인된 것으로 생각된다. 따라서 이 결과로 펄스 상승시간이 빠르고 펄스-에코진폭이 상당히 커져 광대역 트랜스듀서로서의 응용이 기대된다.

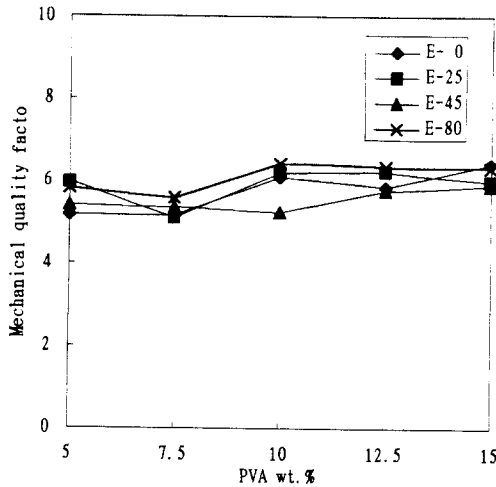


그림 8. PZT-고분자 3-3형 복합압전체의 Q_m.
 Fig. 8. Q_m coefficient of PZT-polymer 3-3 type composite specimens.

IV. 결 론

초음파 변환기에 응용될 압전 세라믹-고분자 3-3형 복합압전체를 제작함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 3-3형 복합압전체의 밀도는 PVA의 중량비가 증가함에 따라 7~4.9(g/cm³)로 PZT 단일상(7.5g/cm³)에 비해 상당히 감소되었고, 비유전율은 고분자 매질 모두 PVA의 중량비가 증가함에 따라 1,100~849로 자체 제조한 단일상 PZT시편(2,100)에 비해 현저히 감소되었으며, 유전손율은 0.02~0.03 정도를 나타내었다.

2. 복합압전체 시편의 압전정수 d₃₃ 및 전기기계결합계수 k_t는 각각 290~340(×10⁻¹²C/N) 및 0.5~0.6정도로 단일상 PZT시편(364×10⁻¹²C/N 및 0.7)에 거의 근접한 결과를 얻을 수 있었다.

3. 복합압전체 시편의 압전정수 g₃₃값은 대략 33~39(×10⁻³Vm/N)로 PZT 단일상 시편(24×10⁻³Vm/N)보다 높은 값을 나타내었으며, 반면 기계적품질계수 Q_m은 대략 5~6으로 PZT 단일상 시편의 값(80)에 비하여 훨씬 낮은 값을 나타내었다.

이상의 결과에 의하면 3-3형 복합압전체 소자를 초음파 트랜스듀서에 응용할 경우 단일상 PZT 소자로 제작된 경우보다 수신감도가 개선될 것

로 생각되며, 또한 광대역 음향변환소자로서의 응용이 기대된다.

“ 이 논문은 1995년도 동아대학교 학술연구 조성비에 의하여 연구되었습 ”

참 고 문 헌

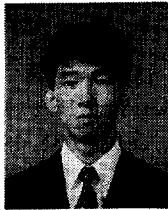
1. R.E. Newnham, A. Safari, G. Sa-Gong & I. Giniewicz, "Flexible Composites Piezoelectric Sensors", IEEE Proc., Int'l Ultrason. Sympo., p501, 1984.
2. G. Sa-Gong, A. Safari, S.J. Jang & R.E. Newnham, "Poling Flexible Piezoelectric Composites", Ferroel. Lett., 5(5), p131, 1985.
3. R.E. Newnham, D.P. Skinner & 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, p599, 1978.
7. K. Rittenmyer, T.R. Shrout, W.A. Schulze & R.E. Newnham, Ferroel., 41, pp.189-195, 1992.
8. 박정학, 최현일, 사공 건, "다공질 PZT 세라믹의 제작 및 전기적 특성", 대한전기학회논문지, 43권, 10호, pp.1678-1683, 1994.
9. 이수호, 박준범, 사공 건, "Flux법에 의해 제조된 압전 세라믹(PZT)의 유전 및 압전특성", 대한전기학회 학술대회 논문집, pp.721-723, 1992.

저자소개



박정학

1966년 8월 15일생. 1988년 2월 동아대학교 공대 전기공학과 졸업. 1991년 2월 동 대학원 졸업(석사). 1995년 8월 동 대학원 졸업(공학).



이수호

1964년 1월 8일생. 1989년 2월 동아대학교 공대 전기공학과 졸업. 1991년 2월 동 대학원 졸업(석사). 1995년 2월 동 대학원 박사과정 수료.



최현일

1960년 9월 11일생. 1986년 2월 동아대학교 전기공학과 졸업. 1988년 2월 동 대학원 졸업(석사). 1994년 2월 동 대학원 졸업(공학). 현재 동아대학교 공대 전기공학과 강사.



사공 건

1968년 영남대 공대 전기공학과 졸업. 1973년 동 대학원 졸업. 1986년 미국 Golden State Univ.(Ph.D.). 1983년-85년 The Penn. State Univ.(MRL) Visiting Scientist. 1993년 일본 동경공업대학 객원연구원. The State Univ. of New Jersey 객원연구원. 현재 동아대학교 전기공학과 교수.



배진호

1931년 6월 24일. 1956년 서울대학교 공대 전기공학과 졸업. 1964년-66년 부산대학교 전기공학과 교수. 1985년 당학회 부회장 역임. 현재 영남대학교 공대 전기공학과 교수(공학).