

# 압전세라믹 PZT-고분자 1-3-0형 복합압전체의 제조 및 전기적 특성

論 文
48C-4-4

## Fabrication and Electrical Properties of Piezoceramics PZT-Polymer 1-3-0 Type Composite

孫 武 憲\* · 崔 憲 日\*\* · 司 空 鍵\*\*\*  
(Mu-Hun Shon · Hun-il Choi · Geon Sa-Gong)

**Abstract** - In this study, the piezoelectric ceramics PZT powders were synthesized by Wet-Dry combination method. And the flexible 1-3-0 type composites were fabricated with piezoceramic PZT and Eccogel polymer matrix embedded 3rd phase. Dielectric constant of 1-3-0 type composites was lower than that of single phase PZT ceramics. Thickness mode coupling factor  $k_t$ , which was comparable with single phase PZT ceramics, and Mechanical Quality factor  $Q_m$  were about 0.65 and 6 respectively. These composites are considered as a good candidates for broad-band type transducer applications. The acoustic impedance for 1-3-0 type composites was lower than that of single phase PZT ceramics. Therefore, these composites would be better used for hydrophone applications.

**Key Words** : Wet-Dry Combination Method(습식-건식법), 1-3-0 Composites(복합압전체), Mechanical Quality Factor(기계적품질계수), Acoustic Impedance(음향임피던스)

### 1. 서론

압전재료는 그 재료에 기계적 응력을 가했을 때 그 응력에 비례하여 전하가 발생하는 성질을 이용하는 것으로 오늘날 다양하게 응용되고 있다. 최초의 압전 세라믹은 S.Robert[1] 등에 의해 티탄산바륨( $BaTiO_3$ )에 높은 직류 전압을 인가함으로써 발견되었으며, 그 후 W.P. Mason[2] 등에 의해 압전재료로서의 실용가능성이 제시되어 이에 대한 물성 및 특성에 관한 연구가 진행되고 있다. 그 후  $PbZrO_3$ 와  $PbTiO_3$ 의 고용체인 PZT(Lead Zirconate Titanate)계 압전세라믹이 우수한 압전특성을 나타냄에 따라 초음파 진동자, 결합탐상용 초음파 탐촉자, 점화장치(ignitor), 세라믹 필터, 가속도 및 진동 측정장치, 압력센서를 비롯한 각종 음향변환기(Transducer)재료 등에 널리 사용되고 있다[3]. 그러나 PZT 세라믹 단일상(Single phase)만으로 제작된 초음파 트랜스듀서는 수중압전 전하정수(Hydrostatic Strain Coefficient)  $d_h$ 가 작으며, 높은 유전율로 인하여 수중압전 전압정수(Hydro static Voltage Coefficient)  $g_h$ 가 적어서 성능지수(Figure of Merit:  $d_h \cdot g_h$ )가 작을 뿐만 아니라 밀도가 높아 매질이 물 및 공기인 경우에는 음향 임피던스 정합(Matching)이 어려우므로 저밀도, 고탄성계수, 유연성(Flexibility)을 가져야 한다[4,5]. 이상과 같은 요구에 부응하기 위해 압전성이 큰 세라믹과 유전율이 낮은 고분자 매질을 복합화한 각종 복합압전체

(Ceramic-Polymer Composites)가 개발되고 있다.

특히 이중에서 두께방향 전기기계결합계수가 높고, 기계적 품질계수와 음향임피던스가 낮으며, 낮은 비유전율을 갖는 1-3형 및 1-3-0형 복합 압전체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데 이들은 유전 및 기계적 손실이 적고 광대역 주파수 특성을 얻을 수 있으므로 고주파용 트랜스듀서 및 초음파용 프로브(probe) 등에 응용이 기대되고 있다[6,7].

한편 압전세라믹 PZT를 일반적인 고상반응법에 의해 제조할 경우 소결시 PbO의 휘발 및 큐리온도에서 체적팽창 등으로 압전특성이 저하되고, 1차 입자의 특성제어에는 한계가 있으므로 최근에는 분말의 미세화, 고순도화, 저온에서의 소결 및 소결체의 미세구조 제어가 비교적 쉬운 액상법[8-10]에 대해 연구되고 있으나 제조공정이 복잡하다는 등의 문제점이 있다.

따라서 본 연구에서는 제조공정이 비교적 간단한 습식-건식법(Wet-Dry Combination Method)[8]에 의해 submicron 크기의 미세한 1차 입자를 얻음으로서 치밀화에 이르는 구동력과 확산에 의한 반응성을 크게 하여 보다 낮은 소결온도에서 입경이 균질한 소결체를 제작하여 이들 압전세라믹 PZT를 충전상(filler phases)으로 사용하였다. 1-3형 복합압전체에서 인접한 PZT rod 사이의 송,수신과의 간섭을 억제하기 위하여 epoxy 수지계인 Eccogel 1365-45에 제 3상을 적정체적비(5~12.5vol.%)로 섞은 polymer matrix와 조합하여 탄성 compliance가 높은 1-3-0형 복합 압전체를 제작하였고, 그들에 대한 각종 유전 및 압전특성을 조사하였다.

### 2. 실험방법

#### 2.1 PZT 분말의 합성

\* 正 會 員 : 東亞大 工大 電氣工學科 博士修了  
\*\* 正 會 員 : 東亞大 工大 電氣工學科 時間講師 · 工博  
\*\*\* 正 會 員 : 東亞大 工大 電氣工學科 教授 · 工博  
接受日字 : 1999년 2월 3일  
最終完了 : 1999년 3월 3일

본 연구의 출발원료로는 PbO,  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  및  $TiCl_4$  수용액을 사용하였다. 1-3-0형 복합압전체의 충전상으로 사용될 PZT분말은 선행된 연구결과에 따라 침전제로는 3N  $NH_4OH$ 용액을 사용하여  $(Zr, Ti)O_2$ 의 화합물을 침전시킨 후 PbO 분말을 건식으로 혼합하여 PZT 분말을 제조하였으며 [8], 제조공정은 그림 1과 같다.

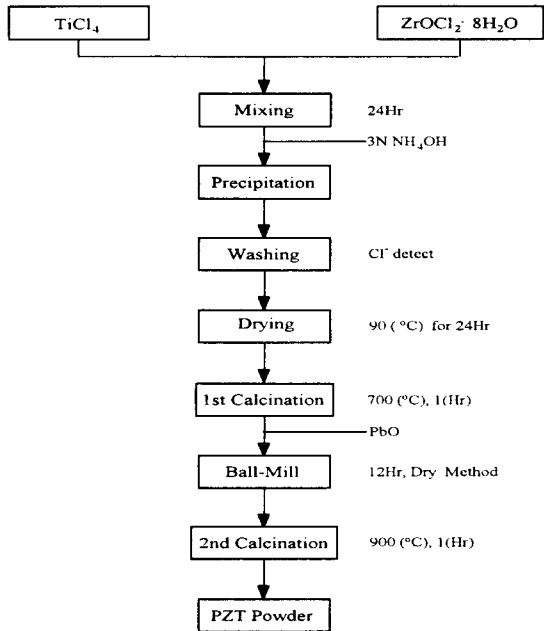


그림 1 습식-건식법에 의한 PZT 분말의 제조공정도  
Fig. 1 Flow chart for PZT powder by wet-dry combination method

먼저, PZT에 있어서 동질이형 상경계(Morphotropic Phase Boundary)영역에 해당하는  $(Zr, Ti)O_2$ 를 제조하기 위해 Zr:Ti를 0.52:0.48 mole%의 조성비로 혼합한 수용액에  $NH_4OH$  수용액을 적하시켜 공침 시켰으며, 이때 pH를 2~6으로 변화시키면서 침전 pH를 확인하였다. 그 침전물을  $AgNO_3$ 로  $Cl^-$ 이온이 검출되지 않을 때까지 세척한 후 진공 건조기 중에서  $90(^\circ C)$ 에서 24시간 동안 건조시켰다. 이때 얻어진 1차 입자를 #200mesh로 채 가른 후  $700(^\circ C)$ 에서 1시간동안 1단계 하소를 행하였다. 그리고 하소된 분말과 PbO분말을 1:1 mole%의 조성비로 건식혼합법을 사용하여 ball-mill에서 12시간 동안 혼합한 후  $900(^\circ C)$ 에서 2단계 하소를 1시간 행하였다[8, 11].

### 2.2 1-3-0형 복합압전체의 제조

먼저, 1-3-0형 복합압전체를 제조하기 위해 그림 2에서와 같이 제조하여 하소시킨 분말[8]에 binder로 20(wt.%) PVA 수용액을 6(wt.%) 첨가하여 20,000(psi)의 압력으로 직경 15(mm)의 disc형태로 시편을 제작한 다음  $600(^\circ C)$ 에서 2시간 동안 바인더를 연소시키고  $300(^\circ C/Hr)$ 의 비율로  $1,100(^\circ C)$ 까지 승온시켜 1시간 동안 공기중에서 소결하였다. 소결된

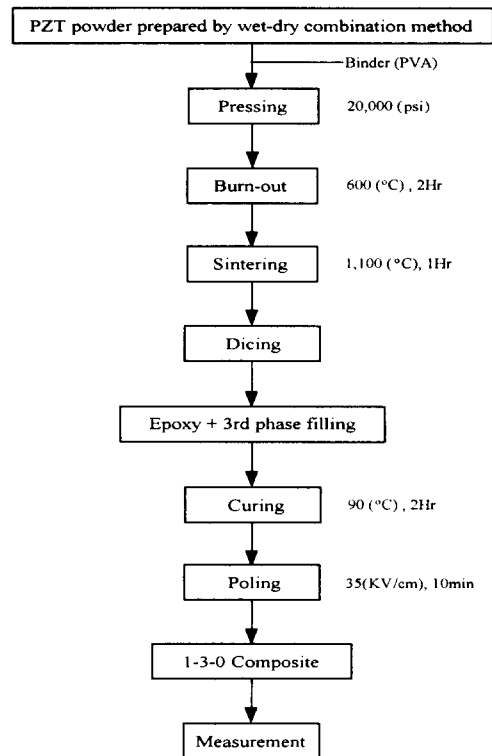


그림 2 1-3-0형 복합압전체의 제조공정  
Fig. 2 Flow chart for 1-3-0 type composites

시편을 dice-filling법을 사용하여 diamond saw로 PZT막대의 굵기를  $0.3 \times 0.3(mm)$ 로 일정하게 가공한 다음 epoxy resin계 (Eccogel 1365-45)에 제 3상을 체적비에 따라 혼합한 후 이를 Matrix로 사용하여  $90(^\circ C)$ 에서 2시간 동안 경화시킴으로써 유연성이 뛰어난 1-3-0형 복합압전체를 제조하였다. 그리고 다시 diamond saw로서 적정 두께로 자른 후, 표면을 잘 연마하여 초음파 세척기로 세척한 다음 상온용 은전극(silver paste: Dotite #D-550)을 도포하고  $80(^\circ C)$ 의 실리콘 기름중에서  $35(KV/cm)$ 의 전계를 10분동안 인가하여 분극을 행하였다. 이때 제조된 1-3-0형 복합 압전체 시편의 크기는 직경 13(mm)인 원판형으로 PZT 체적비는 25Vol.%로 시편의 두께는 2(mm)로 고정하였다[11].

### 2.3 특성치의 측정

제조된 시편의 유전특성은 LF impedance analyzer(HP4 192A)로, 압전특성은 Berlincourt  $d_{33}$ -meter(Channel Products Inc.)로 측정하였으며, Network Analyzer(HP4194A)와 X-Y plotter(HP7475A)를 이용하여 측정된 공진 특성으로부터 전기기계결합계수, 기계적품질계수 등을 계산하였다. 또한 stiffness와 compliance는 EMAS-6007의 규정에 의해 구하였고[12], 시편의 밀도( $\rho$ )는 공기 중에서의 무게와 물 속에서의 현수무게(suspended weight)를 측정된 후 아래 식에 의해 계산하였다.

$$\rho = \frac{W_d}{W_d - W_s} \quad (1)$$

여기서,  $w_d$ 는 시편의 건조시 무게,  $w_s$ 는 현수 무게를 나타낸다.

### 3. 실험결과 및 고찰

그림 3은 1-3-0형 복합압전체의 제 3상의 체적비에 따른 밀도를 나타낸 것으로 제 3상의 체적비에 따라 감소하고 있다. 또한 복합압전체에 있어서 체적비에 따라 구한 밀도의 이론값과 측정결과는 비교적 잘 일치하였으며, 본 연구에서 제조한 PZT 단일상의 밀도는  $7.58(\text{g}/\text{cm}^3)$ 로 이론밀도 ( $7.9\text{g}/\text{cm}^3$ )의 약 96(%)이었으며, 1-3-0형 복합압전체의 밀도는  $2.21\sim 2.83(\text{g}/\text{cm}^3)$ 으로 PZT 단일상에 비해 상당히 감소되었다. 이는 제 3상이 첨가된 고분자매질의 밀도가 낮아지게 되면 복합압전체의 밀도가 낮아지고, 이로 인해 음향임피던스가 작아졌다. 이들 결과로부터 트랜스듀서의 음향특성이 개선될 것임을 짐작할 수 있다.

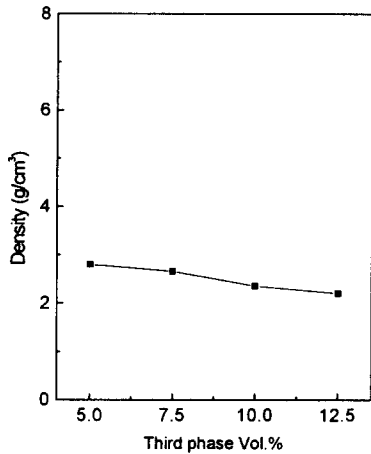


그림 3 제 3상의 체적비에 따른 밀도  
Fig. 3 Density as a function of 3rd phase Vol.%

그림 4는 제 3상의 체적비에 따른 비유전율의 변화를 나타낸 것으로 체적비가 증가함에 따라 거의 일정함을 나타내고 있는데, 이는 유전율이 높은 PZT 체적비를 일정(25Vol.%)하게 하였기 때문이다. 한편 유전율이 낮은 고분자와 제 3상의 조합으로 PZT 단일상의 비유전율(1600)에 비해 상당히 작아졌으며, 이로 인해 성능지수가 향상된 것임을 알 수 있다.

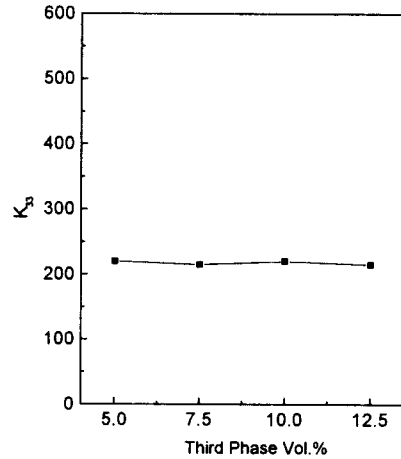


그림 4 제 3상의 체적비에 따른 비유전율  
Fig. 4 Dielectric constant  $K_{33}$  as a function of 3rd phase Vol.%

수중청음기는 어떠한 표면조건, 기계적 충격에도 변환기로서의 역할을 유지할 수 있도록 낮은 강성도(Stiffness)의 값을 가져야 한다. 그림 5는 제3의 상의 체적비에 따른 강성도를 나타낸 것으로 유연한 고분자에 제 3상을 첨가함으로써 단일상 PZT의  $C_{33}^E$ [약  $11.1(\times 10^{10}\text{N}/\text{m}^2)$ ]에 비해 밀도가 낮아져  $C_{33}^E$ 가 상당히 저하됨을 알 수 있었다[13]. 따라서 물을 매체로 한 수중청음기에서 요구되는 기계적 충격에 대한 저항 및 제동효과가 개선될 것이다.

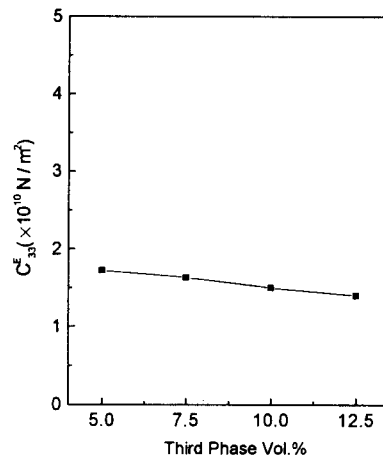


그림 5 제 3상의 체적비에 따른 Stiffness  
Fig. 5 Stiffness  $C_{33}^E$  as a function of 3rd phase Vol.%

그림 6은 1-3-0형 복합압전체에 있어서 제 3상의 체적비에 따른 압전정수  $d_{33}$ 의 값을 나타낸 것으로 약  $350(\times$

$10^{-12}C/N$ )정도로 일정한 값을 나타내었다. 단일상 PZT의  $d_{33}$ 의 값이  $400(\times 10^{-12}C/N)$ 인 것에 비하여 본 연구에서 제조한 1-3-0형 복합압전체의  $d_{33}$ 값은 임의의 10개소에서 측정된 값의 평균치이며 PZT 단일상의  $d_{33}$ 값에 거의 근접하였다. 이는 복합압전체 트랜스듀서를 제작하여도 PZT 단일상의 트랜스듀서의 압전특성과 별 차이가 없이 응용될 수 있음을 시사하고 있다.

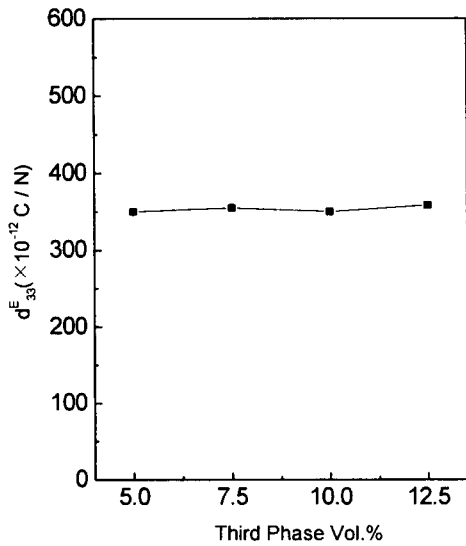


그림 6 제 3상의 체적비에 따른 압전정수  $d_{33}$   
Fig. 6 Piezoelectric coefficient  $d_{33}$  as a function of 3rd phase Vol. %

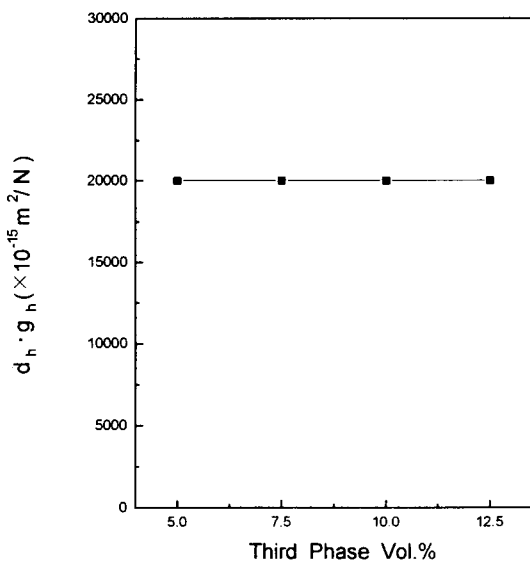


그림 7 제 3상의 체적비에 따른 성능지수  
Fig. 7 Figure of Merit  $d_h \cdot g_h$  as a function of 3rd phase Vol. %

수중청음기의 감도를 가늠하는 성능지수는 수중 압전정수  $d_h$ 와 수중전압정수  $g_h$ 의 곱으로 정의하고 있다. 그림 7에 1-3-0형 복합압전체에서 제 3상의 체적비에 따른 성능지수( $d_h \cdot g_h$ )를 나타내었는데 제 3상의 체적비에 따라 일정한 값을 나타내었다. 이는 압전특성을 지배하고 있는 PZT의 체적비가 일정하기 때문으로 생각된다. 제조된 시편의 성능지수의 값은 20,000 정도로 단일상 PZT(100)에 비해 상당히 향상되었다.

그림 8은 제 3상의 체적비에 따른 두께방향 전기기계결합계수( $k_t$ )를 나타낸 것으로 이 값은 공진주파수  $f_r$ 와 반공진주파수  $f_a$ 를 측정된 후 이론식에 의해 계산하였다[14].

전기기계 결합계수는 공진주파수와 반공진주파수가 일정한 관계로 제 3상의 체적비에 따라 거의 일정하였으며, 단일상( $k_t=0.72$ )에 가까운 0.65 정도의 값이 얻어져 전기음향 변환 능률이 양호할 것임을 짐작할 수 있다.

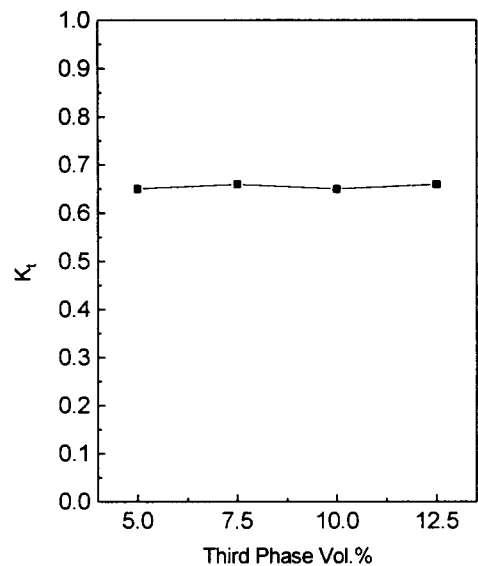


그림 8 제 3상의 체적비에 따른 전기기계결합계수  
Fig. 8 Electromechanical coupling factor  $k_t$  as a function of 3rd phase Vol. %

전기기계특성 중에서 중요한 또 다른 특성은 기계적품질계수( $Q_m$ )[15]로 그 값이 낮을 경우 압전소자는 광대역폭을 가지고 공진주파수 부근의 신호를 쉽게 통과시킬 수 있다. 따라서 그림 9는 제 3상의 체적비에 따른 기계적품질계수를 나타낸 것으로, 그 값이 약 4정도이다. 이는 PZT의  $Q_m$ 값(80)에 비하여 상당히 작아져 pulse 상승시간이 빠르고 pulse-echo 폭이 상용 트랜스듀서의 값과 비교하여 상당히 크므로 광대역 트랜스듀서, 특히 수중청음기 응용이 기대된다.

그림 10은 1-3-0형 복합압전체에 있어서 제 3상의 체적비에 따른 음향임피던스( $Z_{ac}$ )를 나타낸 것으로 체적비의 증가에 따라 감소되었다. 이는  $Z_{ac}=\rho \times 2(f_r \times t)$ 에서 시편의 두께가 일정하여 공진주파수는 일정하지만, 제 3상의 첨가로 인하여 체적비에 따라 밀도가 감소하기 때문으로 생각된다. 또 음향임

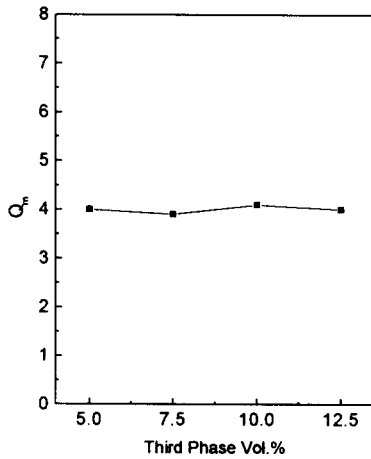


그림 9 제 3상의 체적비에 따른 기계적 품질계수  
 Fig. 9 Mechanical quality factor  $Q_m$  as a function of 3rd phase Vol. %

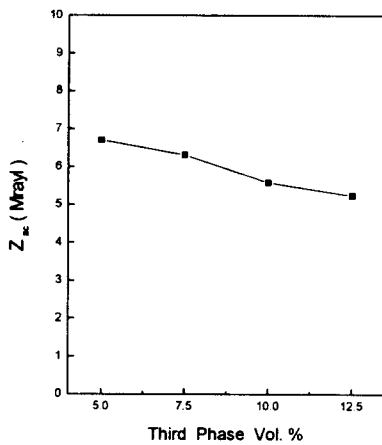


그림 10 제 3상의 체적비에 따른 음향임피던스  
 Fig. 10 Acoustic impedance as a function of 3rd phase Vol. %

피던스가 낮은 고분자와 제 3상을 조합함으로써 음향임피던스의 값이 6.7~5.3(Mrayl) 정도인 복합압전체를 얻을 수 있었으며, 이는 PZT 단일상(약 31 Mrayl)에 비해 상당히 작은 값으로 물(1.5 Mrayl)의 음향임피던스에 보다 접근함으로써 수중청음기로서의 응용 가능성이 더욱 높아짐을 알 수 있다.

#### 4. 결론

습식-건식법에 의해 제조된 PZT시편을 Eccogel 1365-45 및 제 3상과 조합하여 유연성이 풍부한 1-3-0형 복합압전체를 제조하여 얻어진 특성을 요약하면 다음과 같다.

1. 압전정수  $d_{33}$ 는 단일상 PZT  $400(\times 10^{-12} \text{C/N})$ 의 값에 근접하는 비교적 높은 값  $350(\times 10^{-12} \text{C/N})$ 을 얻었다.
2. 1-3-0형 복합압전체는 유전율이 낮은 고분자 매질과 제 3상의 조합으로 PZT 단일상(1600)에 비하여 비유전율이 매우 작은 값(약 220)을 얻었다.
3. 성능지수는 단일상 PZT에 비해 상당히 향상시킬 수 있어 수중청음기에 응용될 경우 감도가 훨씬 좋을 것이다.
4. 두께방향 전기기계결합계수는 단일상에 가까운 0.65 정도의 높은 값을 얻을 수 있었고, 기계적 품질계수는 6정도로 나타나 광대역 트랜스듀서에 응용이 기대된다.
5. 유연성이 있는 고분자와 제 3상의 조합으로 제조된 복합압전체가 단일상 PZT에 비해  $C_{33}^E$ 가 상당히 저하되어 물을 매체로 한 수중청음기에서 요구되는 기계적 충격에 대한 저항 및 체동면에서 보다 효과적일 것이다.
6. 음향임피던스가 낮은 고분자와 제 3상을 PZT세라믹스와 조합하여 1-3-0형 복합압전체를 제조함으로써 PZT 단일상에 비해 음향임피던스를 낮출 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] S. Roberts, "Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium Titanate," Phys. Rev., pp.890~895, 1947.
- [2] W.P. Mason, "Physical Acoustic," Vol.1A, Academic Press, p.384, 1964.
- [3] B. Jaffe, W.R. Cook, Jr. and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramic," Academic Press, London & New York, p.135, 1971.
- [4] G. Sa-Gong, A. Safari, S.J. Jang & R.E. Newnham, "Poling Flexible Piezoelectric Composites," Ferroelectrics, 5(5), p.131, 1985.
- [5] R.E. Newnham, A. Safari, G. Sa-Gong & I.Giniewicz, "Flexible Composite Piezoelectric Sensors," IEEE Proc., Int'l. Ultrason. Symp., p.501, 1984.
- [6] H.L.W. Chan and J. Unsworth, "Simple Model for Piezoelectric Ceramic/Polymer 1-3 Composites Used in Ultrasonic Transducer Applications," IEEE Trans. on Ultrasonic, Ferroelectric and Freq. Control, Vol.36, No.4, p.434, 1987. 7.
- [7] K. Lubitz, A. Wolff, G. Preu, R. Stoll and B. Schulmeyer, "New Piezoelectric Composites for Ultrasonic Transducers," Ferroelectrics, Vol.133, pp.21~26, 1992.
- [8] 이수호, 김한근, 최현일, 설수덕, 사공건, "습식직접 합성법에 의한 압전세라믹(PZT) 분말의 합성," 대한전기학회 학술대회논문집, pp.265~268, 1990.
- [9] 窯業協會編集委員會, "セラミックスの製造プロセス粉末製造と成形," 窯業協會, p.17, 1987.
- [10] S. Sakka, "Sol-Gel Synthesis of Glasses: Present and Future," Ame. Cer. Soc. Bull., Vol.11, No.64, p.1463, 1985.
- [11] 최현일, 사공건, "사전 분극처리된(Prepoled) 유연한 1-3 세라믹/고분자 복합 압전체의 PZT 체적비에 따른

- 전기적 특성," 대한전기학회 논문지, 42권, 11호, pp.100~106, 1993.
- [12] 電子材料工業會規格 EMAS-6007, 電子材料工業會
- [13] O. E. Mattiat, "Ultrasonic Transducer Materials", Plenum Press, p.104, 1971.
- [14] 尾上, "日本音響學會講演論文集," 11, 1964.
- [15] 岡崎 清, "セラミツク誘電體工學," 學獻社, p.327, 1983.

## 저 자 소 개



손 무 헌(孫 武 憲)

1944년 11월 18일생. 1967년 연세대학교 공대 전기공학과 졸업. 1982년 2월 동아대학교 대학원 졸업(석사). 1996년 2월 동 대학원 박사과정 수료. 현재 동명전문대학 전기과 교수.



최 헌 일(崔 憲 日)

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



사공 건(司 空 鍵)

1968년 영남대 공대 전기공학과 졸업.  
1973년 및 1996년 동 대학원 졸업(공박).  
1986년 미국 Golden State Univ.(Ph.D).  
1983~1985년 The Penn. State Univ. (MRL) Visiting Scientist. 1993년 일본 동경공업대학 객원연구원. 1994년 The State Univ. of New Jersey(Rutgers Univ.) Visiting Scientist. 1997~1998 Virginia Tech. Visiting Professor. 현재 동아대 공대 전기전자컴퓨터공학부 교수