

Preparation of 1-3 PZT Composites Fabricated Using Micro PMMA Mold

朴浚植* · 趙鎮佑** · 鄭哲元** · 朴淳燮*** · 李先鎬[§] · 金東鉉^{§§} · 韓鎮浩^{§§§}
(Joon-Shik Park · Jin-Woo Cho · Suk-Won Jung · Soon-Sup Park · Sun-Ho Lee
Dong-Hyun Kim · Jin-Ho Han)

Abstract - We investigated preparation of 1-3 PZT composites for medical ultrasonic transducer array (briefly UTA) using micro pressing method. The proposed process was using pressing PZT green sheet by PMMA micro mold obtained from X-ray lithography. Microstructures, electrical and electro-mechanical properties of fabricated composites were analyzed. Dielectric constant at 1kHz and thickness mode electro-mechanical coupling coefficient of 6.2mm×6.2mm×422μm UTA sample were 1754 and 51%, respectively. Microstructures of sintered PZT showed dense and uniform. And PZT phases were well crystallized. Micro pressing method is a mass productive process in case of using injection molded PMMA by batch type LIGA process.

Key Words : PZT, composite, transducer, array, micro-pressing, electro-mechanical

1. 서 론

PZT composite은 트랜스듀서 응용을 위해 사용되며, hydrophone, 초음파 영상 진단장치, 비파괴검사, 그리고, air imaging 등의 다양한 용도로 사용되고 있다¹⁾. 일례로 초음파 영상진단장치의 기본 원리를 그림 1에 나타내었다²⁾. 초음파 영상진단장치는 환자에게 안전하고, 실시간 영상 관찰 뿐 아니라, 혈류 측정 등에도 응용되고 있으며, 가격이 CT나 MRI에 비해 현저히 낮기 때문에 널리 사용된다.

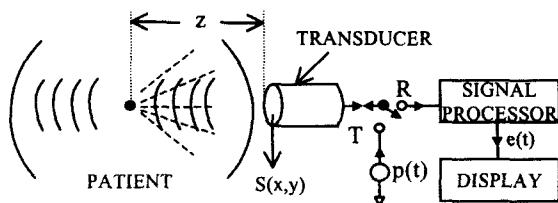


그림 1 초음파 영상진단장치의 block diagram
Fig. 1. block diagram of transducers image system

Transmit pulser에 의해 firing된 트랜스듀서는 전기적인 신호를 초음파로 변환하여 인체의 내부로 초음파를 전달하고, 서로 다른 매질의 경계에서 반사되어 되돌아오는 초음파 신호는 변환기에 의해 다시 전기적인 신호로 변환된다. 수신된 신호는 signal processor에서 여러 가지의 신호처리를 한 후, 모니터에서 영상으로 표시된다. 이와 같이 초음파 변환기는 전기 에너지를 음향 에너지로 변환시키며 역으로 음향 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 신호 변환의 역할을 한다.

이러한 초음파 변환기의 성능은 압전재료의 electric impedance, electromechanical coupling coefficient, acoustic impedance 등의 조합에 의해 결정된다. 최근에는 재료 및 design 개발을 통하여 특성을 향상시키기 위해 PZT 단상이 아닌 고분자 압전재료(PVDF) 및 PZT/고분자 복합재료에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다^{1,3)}. 이러한 복합재료는 외부충격에 강하며 acoustic impedance가 물 또는 인체와 유사한 특징이 있다. 그러나 고분자, 압전재료(PVDF)의 경우 송신감도가 좋지 않아 pulse-echo용으로는 그다지 우수한 특성을 얻지 못하고 있으며, 주로 수신용으로 사용되고 있다. 따라서, 고분자 압전재료의 이러한 단점이 보완된 새로운 압전재료에 관한 연구가 진행되었으며, 그 결과 PZT-고분자 복합재료가 새로운 재료로 사용되어지고 있다¹⁾. 그림 2에 PZT composite의 개략적인 구조를 나타내었다.

이러한 초음파 변환기의 성능은 압전재료의 electric impedance, electromechanical coupling coefficient, acoustic impedance 등의 조합에 의해 결정된다. 최근에는 재료 및 design 개발을 통하여 특성을 향상시키기 위해 PZT 단상이 아닌 고분자 압전재료(PVDF) 및 PZT/고분자 복합재료에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다^{1,3)}. 이러한 복합재료는 외부충격에 강하며 acoustic impedance가 물 또는 인체와 유사한 특징이 있다. 그러나 고분자, 압전재료(PVDF)의 경우 송신감도가 좋지 않아 pulse-echo용으로는 그다지 우수한 특성을 얻지 못하고 있으며, 주로 수신용으로 사용되고 있다. 따라서, 고분자 압전재료의 이러한 단점이 보완된 새로운 압전재료에 관한 연구가 진행되었으며, 그 결과 PZT-고분자 복합재료가 새로운 재료로 사용되어지고 있다¹⁾. 그림 2에 PZT composite의 개략적인 구조를 나타내었다.

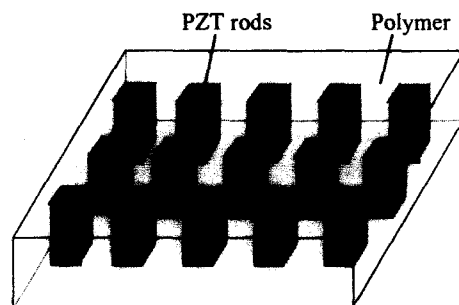


그림 2 PZT composite 구조의 개략도
Fig. 2 Schematic diagram of PZT composite

* 正 會 員 : 電 子 部 品 研 究 員 遷 任 研 究 員
** 正 會 員 : 電 子 部 品 研 究 員 傳 任 研 究 員
*** 正 會 員 : 電 子 部 品 研 究 員 首 席 研 究 員
§ 正 會 員 : (주) 프로소닉 附 設 研 究 所 研 究 員
§§ 正 會 員 : (주) 프로소닉 附 設 研 究 所 代 理
§§§ 正 會 員 : (주) 프로소닉 代 表 理 事
接受日字 : 2001年 4月 10日
最終完了 : 2001年 4月 23日

정렬된 PZT rod (or fiber) 사이 사이에 고분자가 채워진 구조로 되어 있는 1-3 PZT composite는 압전정수 및 결합계수가 커서 전기적-기계적 에너지 전환능력이 우수한 것으로 알려져 있다. 또한, acoustic impedance가 낮기 때문에 물이나 인체와의 임피던스 정합이 쉬운 특징을 가지고 있다. 재료 개선 측면과 더불어 design 측면에서도 해상도를 개선하기 위한 연구가 활발히 진행중인데, 그 중 한 방법이 고 중형비를 갖는 미세한 PZT rod를 만드는 것이다. 보고에 의하면 압전 세라믹상의 체적분율이 감소할수록, PZT rod가 고 중형비를 유지할수록 유효 압전정수값은 증가하며 그 결과 해상도가 향상된다^{3,4)}. 이를 위해 다양한 제조 방법이 적용되고 있으나 기존 기술로는 PZT rod를 소형화하는데 한계가 있다.

최근에 LIGA 기술을 이용하여 이러한 한계를 극복하려는 노력이 시도되고 있다³⁾. LIGA 공정으로 제조한 PMMA 몰드에 PZT slurry를 채워 넣고, slurry를 건조한 후, PMMA 몰드를 제거한다. 그 후 PZT를 소결함으로써 기존에 비해 고 중형비의 PZT rod array 구조물을 제조할 수 있었다. 이 공정으로 제조한 구조물은 의료용으로 적합한 특성을 나타내지만, 공정상 많은 문제점을 내포하고 있어 상용화가 되지 않고 있다. 우선 slurry를 PMMA 몰드 안에 넣기 위해 진공하에서 높은 압력을 인가해야 하는 어려움이 있으며, 건조 후 PMMA 제거에 산소(O₂) 기체를 이용한 반응성 이온 식각법을 사용하는데 제거 시간이 매우 오래 소요된다. 따라서, 생산성이 낮아지고 단가가 높아지므로 상용화에는 어려움이 있다.

본 연구에서는 위와 같은 공정상의 단점을 극복하고, LIGA 공정으로 제조한 초음파 트랜스듀서 어레이를 상용화하기 위한 공정 개선 연구를 수행하였다. 그 일환으로 PZT slurry 대신 PZT green sheet를 사용하였으며, X-ray lithography공정에 의해 제조된 PMMA 몰드를 이용하여 micro-press공정 및 소결을 통해 구조물이 제조되었다. 이렇게 제조된 1-3 PZT composite의 미세구조분석 및 전기적 특성을 분석하였다. 이를 통해 1-3 PZT composite의 제조 공정을 개선하고자 하였다.

2. 본 론

2.1 PMMA mold 제작

초음파 트랜스듀서의 제작을 위한 array 형상은 표 1과 같다. 표 1의 사양은 실제 제작되어 사용되고 있는 UTA의 검토를 통해 결정된 사양이었다. 이렇게 설계된 초음파 트랜스듀서의 제작 공정은 그림 3과 같다. 먼저 LIGA 공정으로 PZT array 제작용 PMMA 몰드를 제작하기 위해 graphite sheet를 이용하여 X-ray 마스크를 제작하였다. X-ray 마스크는 PZT의 수축률을 고려하여 마스크 패턴을 설계하였다. 제작된 X-ray 마스크를 그림 4에 나타내었다.

표 1. 초음파 트랜스듀서에서 PZT의 단위 cell의 형상 설계 치수

Table 1. Structure specifications of unit cell of designed PZT composites

Unit Cell size	158 μ m × 158 μ m
Unit Cell간 간격	48 μ m
Unit Cell 높이	480 μ m
Unit 형태	사각기둥

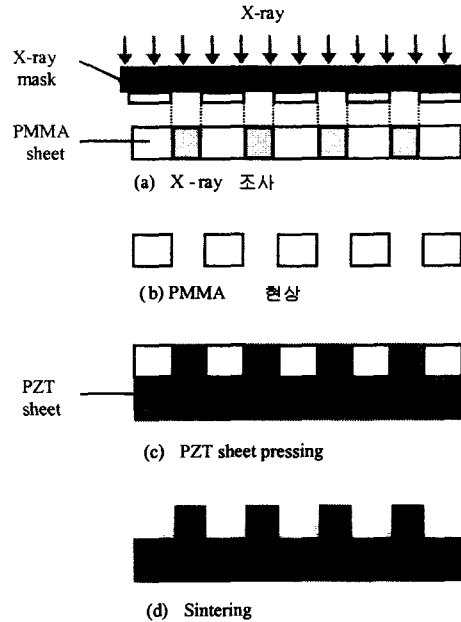
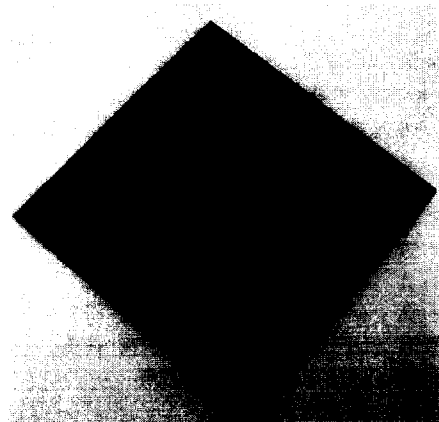


그림 3. PZT 초음파 트랜스듀서 array 제작 공정도
Fig. 3. Process flow for fabrication of PZT transducers

제작된 마스크의 치수측정 결과, 치수정밀도는 1 μ m 미만이었다. 그 후 포항가속기를 이용하여 X-ray lithography를 통해 PMMA 몰드를 제작하였다. X-ray 조사량은 PMMA의 변형이 없으면서도 현상이 용이하도록 하기 위해 두께 1mm의 PMMA sheet의 바닥에 3 kJ/cm²의 에너지가 축적되도록 조사되었다.



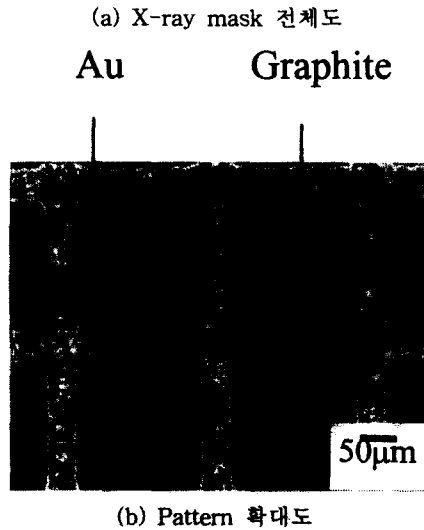


그림 4. Graphite X-ray mask
Fig. 4. Graphite X-ray mask

이렇게 준비된 PMMA sheet는 현상 과정을 통해 최종 제작될 PZT array 형상의 반대 형상을 갖게 된다. 현상시 현상액에 megasonic 음파를 인가하여 좁고 깊은 PMMA trench가 균일하게 현상되도록 하였다. 현상액은 2-(2-butoxyethoxy)-ethanol, molpholine, 2-aminoethanol 및 증류수가 6 : 2 : 0.5 : 1.5로 구성되어 있었다. 현상 온도는 상온이었다. 현상 후 제작된 PMMA 몰드 형상을 그림 5에 나타내었다.

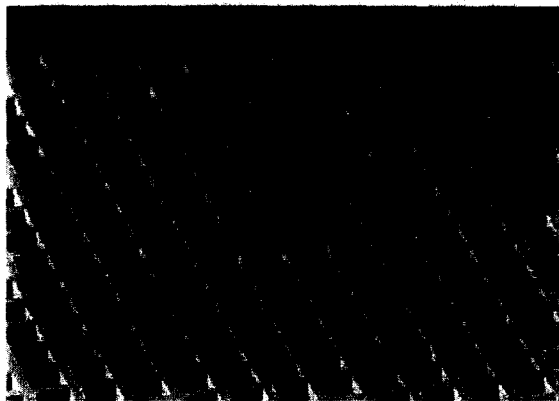


그림 5. LIGA 공정으로 제작된 PMMA mold
Fig. 5. PMMA mold by LIGA process

2.2 PZT Array 제작 및 특성 평가

제조된 PMMA 몰드 위에 PZT green sheet를 올려놓고 일정 압력으로 누르게 되면, PZT는 PMMA 몰드에서 X-ray에 의해 식각된 trench에 채워져 PZT array가 만들어진다. 그 후 일정 온도에서 소결을 하여 PMMA를 제거한 PZT array가 제조되었다. 소결 profile을 그림 6에 나타내었다.

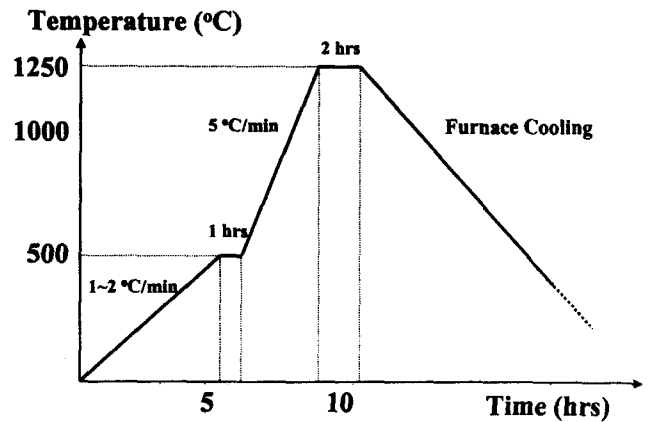
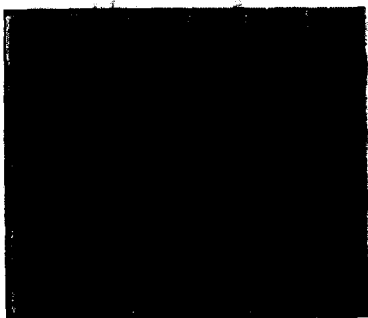


그림 6. PZT 소결 profile
Fig. 6. PZT sintering profile

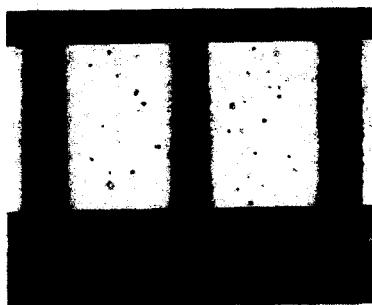
우선 PZT가 채워진 PMMA 몰드를 소결로에 장입하여 1~2 °C/min의 속도로 서서히 승온한 후, 500 °C에서 약 1시간 동안 PMMA를 burn-out 하였다. 이와 같은 조건은 급격한 온도 상승에 의한 PZT 주변의 용력 발생에 의한 형상 변화를 막고, PMMA가 완전 제거될 수 있게 하기 위한 조건이었다. Binder가 burn-out된 PZT의 주변에 PZ (PbZrO₃ + 10mole% ZrO₂)로 구성된 재료를 무계비 (PZ/PZT=0.3~1.5)로 일정량을 넣은 후, 다시 승온하여 1250 °C에서 2시간 동안 최종 소결되었다. 이후 노냉을 통해 소결 공정이 완료되었다. 이와 같은 공정을 통해 제작된 PZT composite의 FESEM 형상을 그림 7에 나타내었다. 그림 7 (a)에서 보는 바와 같이 균일한 모양의 PZT rod array가 제작되었다. 제작된 PZT의 치수는 3차원 치수측정기를 이용하여 측정되었다. 그 결과 표 2에서 보는 바와 같이 제조된 PZT rod는 unit cell 면적이 120µm×120µm와 cell간 간격이 40µm으로 최초 마스크 설계치에서 각각 24%와 20% 만큼 줄어든 수치였다. 이는 PMMA 몰드로 PZT sheet를 pressing된 직후부터 건조 및 소결 과정을 거치면서 그 치수가 줄어든 것이었다. 한편, polishing 공정을 거쳐 cell 높이가 공히 약 422µm의 일정두께가 되도록 하였다. 소결 공정 중의 Pb 성분 변화가 발생되었는가를 확인하기 위해 Pb line mapping 분석을 시도하였고 그 결과를 그림 7 (b)에 나타내었다. 그 결과로 부터 각 unit cell 표면에서의 Pb 휘발은 거의 없는 것을 확인 할 수 있었고, Pb 휘발에 의한 pyrochlore상의 형성은 이루어지지 않았을 것이라는 예측할 수 있었다. 또한 그림 7의 (c)와 같이 5000배 확대된 PZT composite내부의 PZT 미세구조를 관찰한 결과 2~5µm정도의 입경을 갖는 매우 치밀한 구조를 갖는 것을 알 수 있었다. 그림 8에는 X-ray diffraction pattern 분석에 의해 제조된 PZT composites에서의 PZT 결정 구조를 분석하기 위해 기준 시편으로써 동일 조성과 동일 소결 조건으로 준비된 PZT 벌크 소결체를 사용하였다. 두 시편을 비교 분석한 결과 pyrochlore phase가 존재하지 않는 동일한 결정방위를 갖는 잘 결정화된 PZT 상을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

표 2. 제조된 초음파 트랜스듀서의 세부 규격
Table 2. Structure specifications of unit cell of fabricated PZT rods

Unit Cell size	120 μ m × 120 μ m
Unit Cell간 간격	40 μ m
Unit Cell 높이	422 μ m
Unit 형태	사각기둥
전체 소자 크기	1.6cm × 5.55cm
부피분율 (PZT/전체)	56.25%



(a) 53배



(b) 300배



(c) 5000배

그림 7. 제조된 PZT composite의 (a)위에서 본 형상, (b)단면 형상 및 (c) PZT의 미세구조 FESEM 사진
Fig. 7. FESEM images of fabricated PZT composite

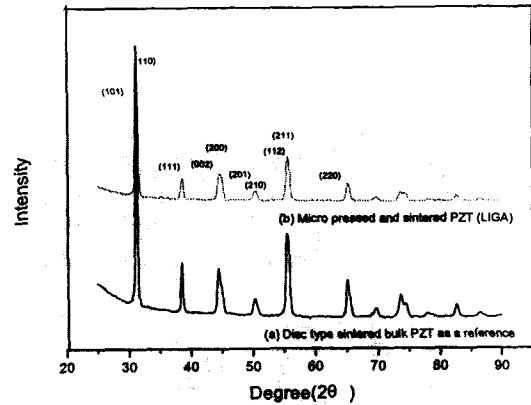


그림 8. 소결된 PZT의 X-ray diffraction patterns
Fig. 8. X-ray diffraction patterns of sintered PZT in composite

제작된 PZT rod에 epoxy를 채워넣어 1-3 PZT composite가 제조되었다. 이후 분극 공정을 거쳐 전기기계적 특성을 부여한 후 초음파 트랜스듀서로의 적용이 가능한지를 알아보기 위해 유전을 및 두께방향 전기기계 결합계수 (K_t) 값을 측정하였다. 임피던스 분석기 HP 4194A를 사용하였고, 측정시 주파수는 1 kHz를 인가하였다. 측정시 준비된 시편의 크기는 6.2mm×6.2mm이었다. 시편의 양면에는 은전극을 페이스 트로 이용하여 도포 및 건조하였다. 분극 공정후 1kHz에서 유전율은 1754이었으며, K_t 값은 51%의 값을 나타내었다. 실제 초음파 영상기용 1-3 PZT composite으로 사용시에는 현재의 형태에 바탕면은 붙어있도록 한 상태에서 half dicing 공정을 통하여 큰 종횡비를 갖는 pixel들을 형성시키게 된다. 따라서, 실제 각 pixel의 K_t 값은 6.2mm×6.2mm의 composite sheet형태로 측정된 값보다 큰 종횡비를 갖게되므로 보다 큰 값을 갖게된다.

3. 결 론

본 연구에서는 초음파 트랜스듀서용 PZT composite 제조시 제안된 micro pressing 방법을 이용할 경우의 제조 공정 및 그 특성이 조사되었다. PZT unit cell 면적은 120 μ m×120 μ m, unit cell 간격은 40 μ m, unit cell 높이는 422 μ m로 PZT composite가 제조되었다. 6.2mm×6.2mm×422 μ m로 준비된 PZT composite 의 1kHz에서 유전율은 1754이었으며, K_t 값은 51%를 갖는 것으로 확인되었다. 또한 미세구조는 매우 균일하고 조밀한 구조를 나타내었으며, PZT의 결정구조는 pyrochlore phase가 없는 매우 잘 결정화된 구조를 갖는 것으로 확인되었다. 제안된 micro pressing 방법을 통해 제조된 초음파 트랜스듀서용 PZT composite는 차후 사출공정에 의해 PMMA 몰드를 제조하게 되면, 완전한 batch type의 LIGA공정을 이용하게 되므로 매우 양산성 있는 공정이 될 수 있음을 확인할 수 있었다. 차후 연구로 초음파 트랜스듀서용 PZT composite 제조시 사용되는 micro-pressing 공정을 위한 PMMA 몰드의 사출 제조 공정 확립 대한 연구가 필요할 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 논문은 산업자원부와 과학기술부가 주관하는 초소형 정밀기계 선도기술개발사업의 연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드리며 실험에 많은 도움을 주신 포항가속기연구소에도 감사를 드립니다.

참고 문헌

[1] V. F. Janas and A. Safari, J. Am. Ceram. Soc., 78 [11],

pp. 2945~2455, 1995
[2] 장성호, "초음파 영상진단장치", 전기학회지, Vol. 48, No. 8, pp. 11, 1999
[3] Y. Hirata et al, "Effects of Aspect ratio of Lead Zirconate Titanate on 1-3 Piezoelectric Composite Properties", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, Pt.1, No. 9B, pp 6062, 1997
[4] S.N.Wang et al, IEEE proceedings, pp. 223~229, 1998

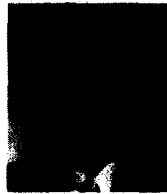
저자 소개



박준식 (朴浚植)

1968년 5월 10일 생. 1992년 한양대 재료공학과 졸업. 1994년 한양대학원 재료공학과 졸업(석사). 2001년 한양대학원 재료공학과 박사과정. 현재 전자부품연구원 마이크로머신연구소, 선임연구원

Tel : 031-6104-246, Fax : 031-6104-084,
E-mail : jspark@keti.re.kr



이선호 (李先鎬)

1975년 7월 22일 생. 1998년 한양대 무기재료공학과 졸업. 2000년 한양대학원 세라믹공학과 졸업(석사). 현재 (주) 프로소닉 부설연구소 연구원.

Tel : 054-751-6301, Fax : 054-751-6304
E-mail : mactuator@prosonic.co.kr



조진우 (趙鎭佑)

1968년 12월 19일 생. 1993년 성균관대 재료공학과 졸업. 1995년 성균관대 재료공학과 졸업(석사). 현재 전자부품연구원 마이크로머신연구소, 전임연구원.

Tel : 031-610-4062, Fax : 031-6104-084
E-mail : baron@keti.re.kr



김동현 (金東鉉)

1971년 2월 5일 생. 1996년 부산수산대 물리학과 졸업. 1998년 부경대학원 음향진동공학 협동과정 졸업(석사). 현재 (주) 프로소닉 부설연구소 대리.

Tel : 054-751-6301, Fax : 054-751-6304
E-mail : dhkim@prosonic.co.kr



정석원 (鄭喆元)

1970년 11월 25일 생. 1994년 서울시립대 전자공학과 졸업. 1996년 서울시립대 전자공학과 졸업(석사). 현재 전자부품연구원 마이크로머신연구소, 전임연구원.

Tel : 031-610-4249, Fax : 031-6104-084
E-mail : jungsw@keti.re.kr



한진호 (韓鎭浩)

1945년 8월 27일 생. 1969년 인하대 금속공학과 졸업. 1999년 영남대학원 졸업(센서&시스템 공학석사). 현재 (주) 프로소닉 대표이사.

Tel : 054-751-6301, Fax : 054-751-6304
E-mail : jhhan@prosonic.co.kr



박순섭 (朴淳燮)

1964년 1월 20일 생. 1986년 고려대 금속공학과 졸업. 1988년 KAIST 재료공학과 졸업. 1992년 KAIST 재료공학과 졸업(공학박사). 현재 전자부품연구원 마이크로머신 연구센터 수석연구원.

Tel : 031-6104-379, Fax : 031-6104-084
E-mail : parkss@keti.re.kr