

PZT/PVDF 0-3 형 복합전체에 있어서 PZT 체적비 변화가 유전 및 압전특성에 미치는 영향

Effects on PZT Volume Fraction on the Dielectric and Piezoelectric Properties with PZT/PVDF 0-3 Composites

이덕출* · 김용혁**

(Deok-Chool Lee · Yong-Hyuck Kim)

ABSTRACT

In this study, PZT/PVDF composites with 0-3 phase connectivity were prepared by hot pressing method, and the dielectric and piezoelectric properties as a function of PZT volume fraction were investigated. A modified cubic model was introduced to explain the influence of the PZT volume fraction on the experimentally determined dielectric constant. As a $n = 0.215$, the measured dielectric constant values agreed with the calculated values. It was found that dielectric constant ϵ_{33} and piezoelectric coefficient d_{33} increased with increasing PZT volume fraction, and hydrostatic piezoelectric figure of merit d_h/g_h was improved relative to that of the PZT single phase material.

1. 서 론

압전재료의 결정체에 기계적 응력을 가할때, 응력에 비례하는 전기분극(Polarization)이 발생되고 역으로 전계를 가하게 되면 기계적 변형이 일어나는 전기 Energy-기계 Energy 상호변환이 가능한 특성을 나타낸다.

세라믹스 재료의 압전현상은 BaTiO₃ 세라믹스에 높은 직류전압을 인가함으로써 처음으로 Roberts¹⁾에 의해 발견되었고, 그 후 Mason 등에 의해 압전재료로서의 실용 가능성이 제시되었다. 이어서 Pb(Zr, Ti)O₃ 조성을 갖는 PZT계 압전세라믹스 재료가 B. Jaffe²⁾ 등에 의해 연구 개

발되면서 부터 전자부품소재로써 압전 세라믹스가 널리 사용되고 있다.

그러나 단일상 재료가 갖는 전기, 기계적 특성의 한계성 때문에 이 PZT계 압전세라믹스 만으로는 새로운 압전세라믹스 부품 개발 및 그 응용성과 성능향상 측면에는 많은 어려움을 안고 있다.

예로써, 초음파재료로써 수중음파탐지장치의료용 탐촉자등에 사용될 경우 PZT계 세라믹스는 전기기계 결합계수는 매우 큰 반면에 높은 유전율과 큰 밀도에 의해 음향측면에서 정합(matching)이 어렵고 또한 수중에서의 성능지수(Figure of merit)가 감소 되므로써 생체나 물을 매체로 한 압전특성면에서 성능이 크게 떨어지는 결점을 갖게 된다.

* 인하대학교 전기공학과 교수

** 인하대학교 전기공학과 박사과정

이와같은 결점을 보완하기 위한 연구가 1973년에 처음으로 미국 Gould사의 L.A. Power³⁾에 의해 우레탄고분자와 PZT 분말을 혼합한 압전 복합재료가 연구 개발되었으며 1978년 Newnham 등⁴⁾은 Connectivity 개념을 도입하여 세라믹스 재료와 고분자재료를 2상 연결방식으로 한 복합이론을 구체화 하였다.

또한 H. Banno는 세라믹스 입자가 고분자재료 내에 분산된 구조의 복합압전체에 대해 세라믹스 입자를 입방체모델로 일반화하여 보고 하였다.

2상 연결분류 방식에 의한 모델중 0-3형 복합압전체는 1-3형이나 3-3형에 비해 압전성은 약간 뒤지나 유연성이 풍부하며 박막이나 대면적화에 따른 제조공정이 간단한 잇점을 갖고 있다.

이와 관련하여, 매질인 고분자재료의 물리적 성질이나 PZT 입자의 구조적 형상 및 압전세라믹스 재료의 혼합량에 따른 최적의 혼합조건이 압전특성의 변화를 결정하게 되는 중요한 요소임에도 불구하고 아직 이 분야를 중점적으로 연구한 예는 거의 없다.

따라서, 본 연구에서는 PZT 세라믹스 입자를 ~200 μm 정도 크기로 임의 제조하여, 용해된 PVDF 고분자 매질에 균일 혼합한 0-3형 복합압전체를 압전세라믹스 체적비에 따라서 제조하였으며, 유전 및 압전특성을 분극조건 변화면에서 조사하였고 수중에서의 성능지수를 입방체 model을 도입하여 이론적으로 구하였다.

2. 실험

2.1 시편제조

본 실험에서는 압전세라믹재료로서 PZT 501A 분말 (UPI 사)과 고분자 재료로써 PVDF 분말 (KUREHA 사)을 각각 사용하였다. 압전세라믹스의 입자 크기를 조절하기 위하여 PZT 501A 분말을 1270 C에서 1시간정도 소결한 후 분쇄하여 입자크기 200 μm의 것을 선별하였다. 세라믹스의 체적비가 20~70% 되도록 질량을 조절하여 Ball mill 법으로 30분간 혼합하였다.

혼합체를 Hot press를 사용하여 210 C에서 5분동안 1.2t/cm²의 압력을 가하여 혼합성형하였다. 성형시편을 Diamond Saw를 사용하여 두께를 일정하게 절단한 후 표면을 균일하게 연마하여 상온용 Silver pate로 전극을 부착하였다. 분극은 Silicon oil 내에서 온도, 전계, 시간 변화에 따른 분극 조건을 설정하여 행하였다. 제작된 시편은 원판형으로 직경 21mm, 두께 1mm이다.

2.2 측정

복합압전재료의 정전용량과 유전손실은 LF Impedance Analyzer 로써 1KHz 에 측정하였으며 공진특성은 IRE Standard 방법으로 공진과 반공진 주파수를 측정하였다. 압전계수는 Piezo d₃₃ meter 를 사용하여 100Hz 에서 측정하였고, 절연저항은 Ultra megohmmeter (SM-10E)를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 시편구조

서로 다른 물성을 갖는 재료를 혼합할 때 각각의 접속형태에 따라서 복합체의 전기, 기계적 특성이 달라지게 되며 0-3형인 경우 그림 1. 과 같이 세라믹스 입자가 고분자 Matrix 내에 분산된 구조를 이루게 되며 상·하전극에 대하여 불연속적인 전기구조를 갖게 된다.

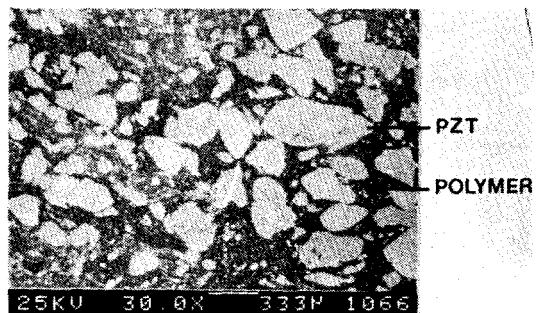


그림 1. 0-3 압전복합재료의 미세구조
FIG 1. Microstructure of 0-3 composite.

3.2 유전특성

H. BANNO는 0-3형 복합체에 있어서, PZT 세라믹입자를 전극면에 대해 직렬 병렬모형을 포함하는 수정입방체 모델을 제시하였다.⁵⁾

즉, 그림 2에서와 같이 n=0 일때 병렬모형, n=1 일때 입방체모형, l=m=0 일때 직렬모형으로 된다.

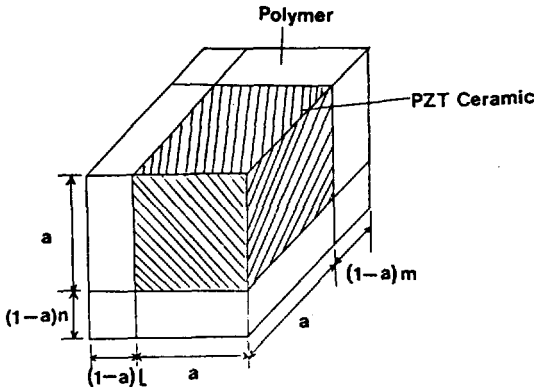


그림 2. 수정입방체 모델

FIG 2. Modified cubic model

이 모델에 의한 복합비유전을 $\bar{\epsilon}_{33}$ 은 압전세라믹스의 체적비함수로 되며 다음식으로 표시된다.

$$\bar{\epsilon}_{33} = \frac{a^2(a+(1-a)n)^2 \cdot \epsilon_{33}^2 \epsilon_{33}^1}{a^2 \epsilon_{33}^2 + (1-a)n \cdot \epsilon_{33}^1} + (1-a^2(a+(1-a)n)) \cdot \epsilon_{33}^2 \quad (1)$$

여기서, n은 unit cell 이 입방체에서 얼마만큼 변형되었는가를 나타내는 변형계수이다.

$$a = (v)^{1/3}$$

$1/v$: 압전세라믹스 체적비

ϵ_{33}^1 : 압전세라믹스의 유전상수

ϵ_{33}^2 : 고분자의 유전상수

그림 3은 PZT 체적비 변화에 따른 유전상수

와 유전손실의 특성변화를 나타낸 것이다. 유전상수는 PZT 체적비 증가에 따라 매우 큰 폭으로 증가하는 특성을 나타내었으며 (1)식의 변형계수 n=0.215에서 이론값과 실험값이 일치되었다. 이 결과로부터 분산입자의 모양이 입방체에서 직방체 쪽으로 약간 변형된 형으로 동가화 되었음을 알 수 있다.

또한, 유전손실은 PZT 체적비가 증가함에 따라서 약간 증가하는 경향을 나타냈으며 2-2.5 (%) 정도의 값을 보이고 있다.

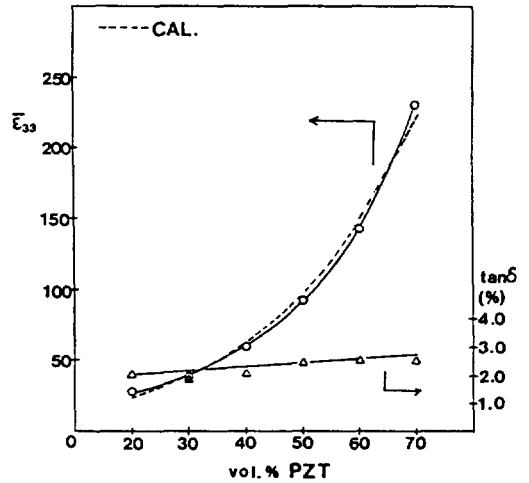


그림 3. PZT 체적비에 대한 유전상수와 유전손실
FIG 3 Dielectric constant and dissipation factor as a function of Vol. %PZT.

3.3 공진특성

압전체는 일반적으로 압전재료정수에 따른 고유의 기계적진동 및 전기적인 에너지 변환을 나타낸다. 교류신호인가에 의한 압전체의 기계적진동은 주파수 의존성을 가지며 진동이 최대로 일어나는 공진주파수와 최소로 되는 반공진주파수 특성을 나타낸다. 이와같은 현상에 따라서 분극된 압전체는 공진점부근에서 유전율의 급격한 주파수의 의존성을 갖게 된다.

즉, 공진점부근에서의 Admittance Y(ω)는 다음식으로 표시된다.⁽⁶⁾

PZT/PVDF O-3형 복합전체에 있어서 PZT체적비 변화가 유전 및 압전특성에 미치는 영향

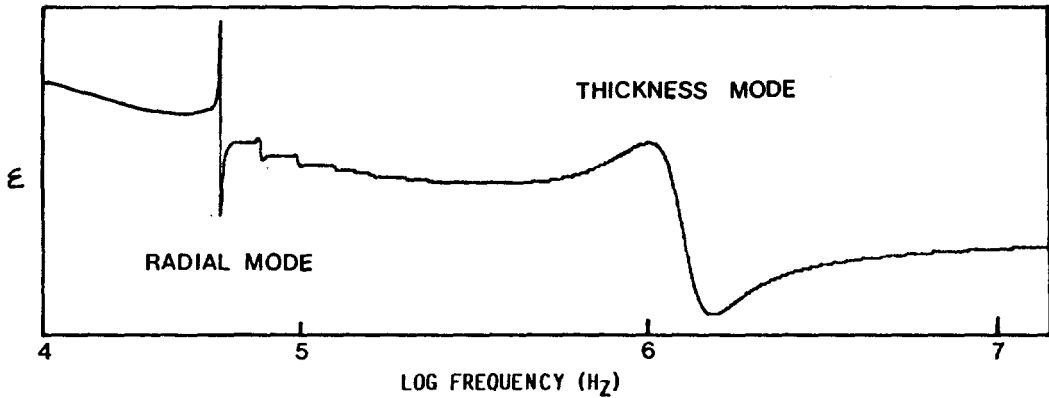


그림 4. 0-3 복합압전체의 공진특성

FIG 4. Resonance model of 0-3 composite.

$$Y(\omega) = j\omega C + 1/(R_m + j(\omega L_m + \omega C_m)) \quad (2)$$

여기서, C : 병렬 Capacitance

R_m : 직렬 Resistance

L_m : 직렬 Inductance

C_m : 직렬 Capacitance

$\omega : 2\pi f$

이때의 유전율 ϵ 은 다음식으로 본다.

$$\epsilon = (Y(\omega)/j\omega) \cdot (L/4\pi A) \quad (3)$$

여기서, A 유효전극면적

L 전극두께

(3)식에서 알 수 있는 바와같이 유전율은 $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ 의 복소유전율로 나타낼 수가 있다.

그림 4는 유전율의 주파수의존성을 나타낸 것으로서 64 KHZ 부근의 저주파측에서 경방향의 진동특성이 나타났으며 두께방향진동은 1.3 MHz 부근에서 공진된 특성을 보였다. 경방향부근에서는 Dimension에 관계된 고조파진동이 나타났고, 두께진동모드가 경방향에 비해 매우 넓고 큰 폭으로 공진된 현상을 보였다.

이와같은 차이는 PZT 입자의 진동파가 전파해가는 과정에서 두께방향 보다는 경방향으로의

공진흡수가 더욱 크게 작용되었기 때문인 것으로 생각된다.

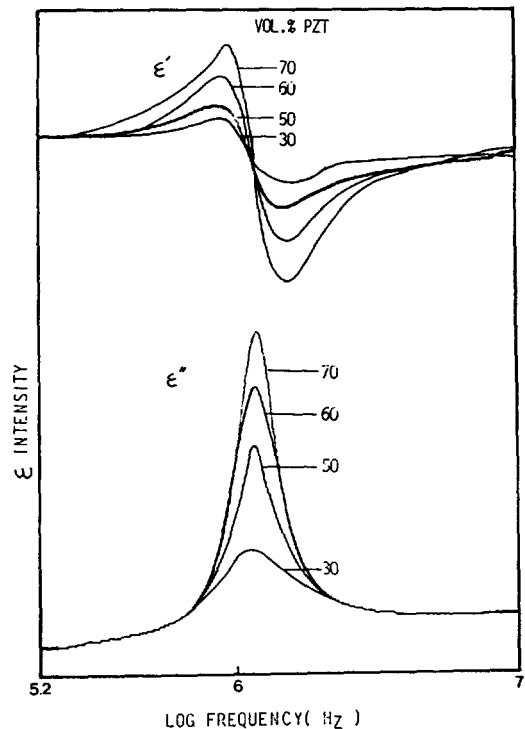


그림 5. 두께진동에서의 ϵ' 과 ϵ'' 의 주파수의존성

FIG5. Frequency dependence of ϵ' and ϵ'' of thickness mode.

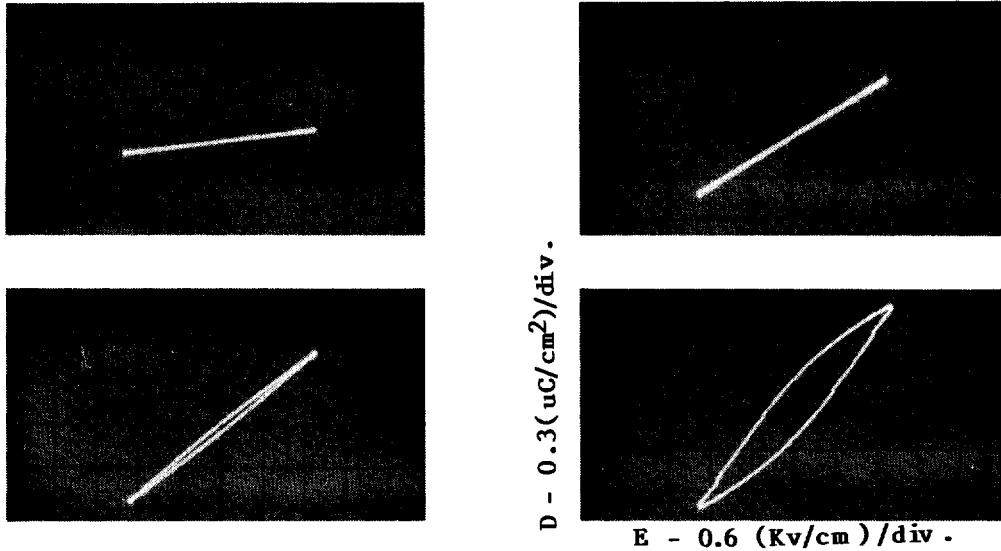


그림 6. PZT 체적비에 따른 D-E 곡선

FIG 6. D-E curve as a function of Vol.%PZT.

그림 5는 두께진동모드에 있어서 유전율의 주파수특성을 PZT 체적비 변화에 따라 나타낸 것이다. PZT 체적비가 증가될수록 유전상수 ϵ' 는 매우 큰 폭으로 변화되었으며 이에 비례하여 ϵ'' 도 증가하는 특성을 나타내었다.

3.4 D-E 특성

그림 6에 분극된 시편에 있어서의 분극량-전계의 관계를 나타내었다.

PZT 체적비가 증가됨에 따라서 전하량의 크기가 증가되는 경향을 보였으며 비교적 PZT 양이 적은 20-40% 정도에서는 기울기의 변화만 나타났고 잔류분극량의 측정은 불가능하였다. 그러나 50 VOL.% 이상에서는 체적비증가에 따라서 잔류분극량이 현저하게 증가하는 특성을 나타내었다.

70 VOL.%에서는 $0.2 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 의 잔류분극량이 측정되었다.

이와같은 잔류분극량의 크기는 압특성변화에 관련될 것으로 본다.

즉, 압전체에 있어서, 압전정수는 다음식으로

나타낸다.⁽⁷⁾

$$d_{ij} = P_{ij} / T_j \quad (4)$$

여기서, P_i : Polarization

T_j : Stress

d_{ij} : Piezoelectric coefficient

이 식에서 압전상수 d_{ij} (PC/N)은 일정압력하에서 분극량(P_i)에 비례하므로써 이 특성과 관련하여 PZT 체적비가 증가함에 따라 압전특성이 증가되는 특성을 나타내게 된다.

3.5 분극조건에 따른 압전특성

그림 7은 분극시간을 변화시킨 경우, PZT 체적비 변화에 따른 \bar{d}_{33} 값의 변화를 나타낸 것이다. 분극시간이 증가함에 따라서 점차 증가하는 경향을 나타내었고 40 분이후 부터는 거의 일정한 값을 유지하였으며 이때의 \bar{d}_{33} 값은 72 (pC/N) 정도가 되었다.

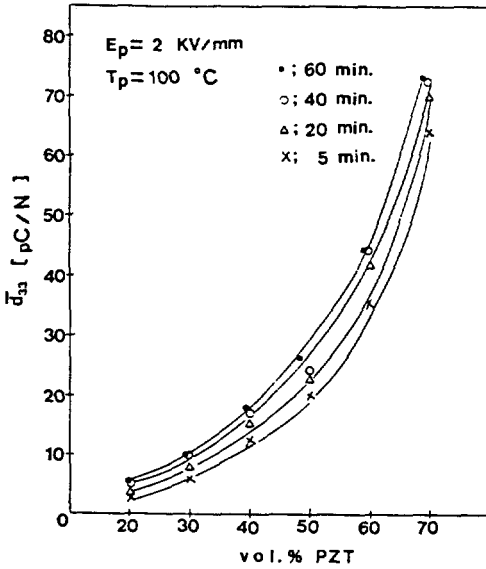


그림 7. PZT 체적비에 따른 \bar{d}_{33} 의 분극시간의 의존성

FIG 7. Poling time dependence of d_{33} as a function of Vol. % PZT.

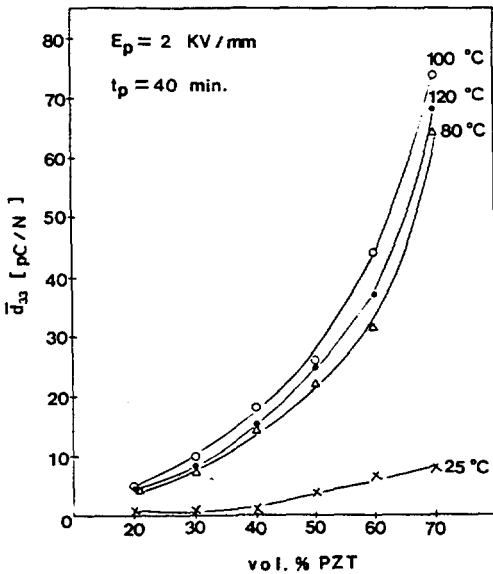


그림 8. PZT 체적비에 따른 d_{33} 의 분극온도의 의존성

FIG 8. Poling temperature dependence of d_{33} as a function of Vol.%PZT.

그림 8은 분극온도 변화에 따른 \bar{d}_{33} 값의 변화를 나타낸 것으로 25°C일 때에는 분극이 거의 이루어지지 않음으로써 낮은 값을 나타내었으며 온도가 증가함에 따라 \bar{d}_{33} 값은 점차 증가하다가 100°C에서 피크를 보인후 120°C에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이와같은 현상은 온도가 증가함에 따라서 고분자매질이나 PZT입자의 도전성이 증가되어 분극효과가 떨어지는 결과에 기인된 것으로 볼 수 있다.

이와같은 결과를 검토하기 위하여 온도변화에 따른 절연저항을 그림 9에 나타내었다.

분극온도가 증가함에 따라서 절연저항이 큰 폭으로 감소되었으며 분극시간에 따라서는 온도가 낮을수록 그 영향은 크게 나타났다. 대체로 100°C 이하에서는 10^3 (MΩ) 이상의 절연저항값을 보였으며 120°C에서는 5×10^2 (MΩ)으로 저하되는 현상을 나타내었다. 이와같은 절연성의 저하로 P

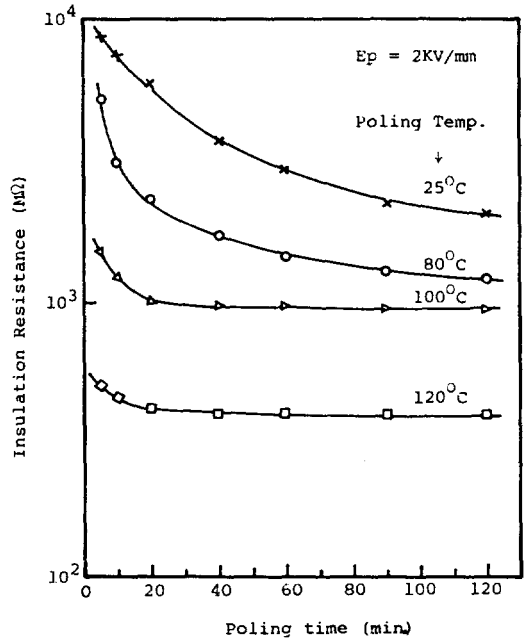


그림 9. 분극온도에 따른 절연저항의 변화 (70 VOL.%)

FIG 9. Insulation resistance as a function of Vol.%PZT.

ZT 입자에 걸리는 전계가 낮아짐으로써 완전한 분극을 기대할 수가 없게 된다. 이로 인하여 \bar{d}_{33} 값이 120°C에서 감소하는 것으로 볼 수 있다.

그림 10에 분극전계에 따른 \bar{d}_{33} 값의 변화를 나타내었다. PZT 체적비가 증가될수록 전계의존성은 커졌으며 20 VOL. %에서는 큰 차이를 나타내지 않았다. 또한, 분극전계 2Kv/mm까지는 전계증가에 비례하여 \bar{d}_{33} 값이 증가하다가 그 이후부터는 거의 포화되는 경향을 보이고 있다.

0-3 복합체에서, 고분자매질의 영향으로 외부전계는 주로 절연성이 큰 고분자에 걸리게 되며 이로 인하여 PZT 입자를 분극시키는데 필요한 전계 즉, PZT 입자에만 부과되는 전계는 급격히 감소하게 된다. 실제 PZT 입자의 분극에 기여하게 되는 유효전계는 PZT 체적비변화에 의존될 것으로 본다.

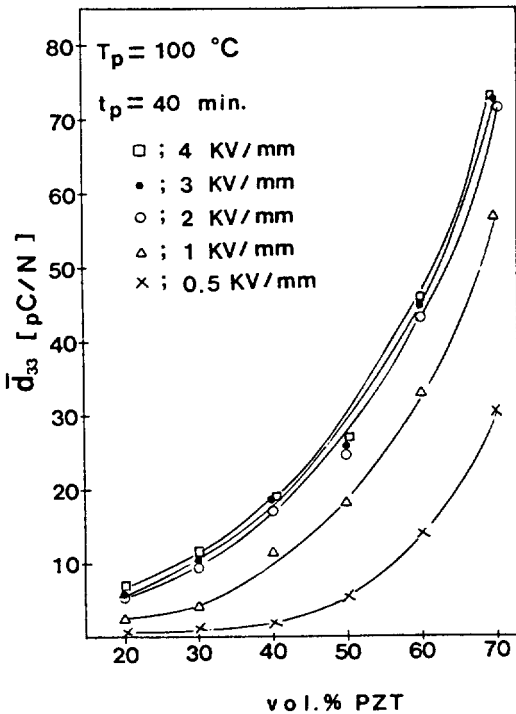


그림 10. PZT 체적비변화에 따른 d_{33} 의 분극전계의존성

FIG10. Poling field dependence of d_{33} as a function of Vol.%PZT.

외부공급전계에 대하여 PZT입자에 걸리게 되는 전계는 J.Mendiola의 식으로부터 도출할 수가 있다.⁽⁸⁾

$$E_{ef} = \frac{3(1+2n)\epsilon'_1}{(1-n)\epsilon'_2} E_p$$

여기서, n : PZT 체적비

ϵ'_1 : 고분자의 유전상수

ϵ'_2 : PZT의 유전상수

E_p : 외부에서 공급된 전계

E_{ef} : PZT 입자에 걸리게 되는 전계

그림 11과 같이 E_{ef} 는 PZT 체적비가 감소될수록 매우 큰 폭으로 낮아졌고 이때 대부분의 전계는 고분자매질에 걸리게 된다.

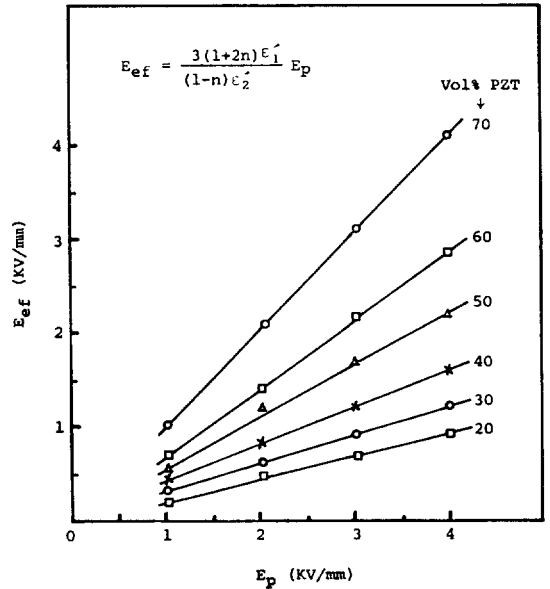


그림 11. PZT체적비 변화에 따른 E_{ef} 의 변화 (J. Mendiola식)

FIG 11. E_{ef} as a function of Vol.%PZT (from J. Mendiola).

그림 10에서 70VOL. %인 경우 2Kv/mm 이상에서 포화된 특성을 나타내었으며 PZT 체적비의 관계에서 보면 60VOL. %인 때에는 E_p 가 3Kv/mm에서, 그리고 50VOL. %인 경우에는 4Kv/mm이상에서 포함될 것으로 예상된다.

이와같은 결과로써 분산된 PZT입자를 분극시키기 위한 최적의 분극전계는 2Kv/mm가 됨을 알 수가 있다.

3.6 전압계수 특성

복합재료의 전압계수 \bar{g}_{33} 은 비유전을 $\bar{\epsilon}_{33}$ 과 압전계수 \bar{d}_{33} 와의 관계로써 다음식으로 계산된다.⁽⁹⁾

$$\bar{g}_{33} = \bar{d}_{33} / \epsilon_0 \bar{\epsilon}_{33} \quad (6)$$

여기서, ϵ_0 는 진공의 유전율

그림 12에 PZT 체적비변화에 따른 \bar{g}_{33} 의 특성을 나타내었다.

\bar{d}_{33} 가 PZT 체적비증가에 따라서 복합비유전을 $\bar{\epsilon}_{33}$ 에 비하여 보다 큰 쪽으로 변화됨으로써 \bar{g}_{33} 의 값은 증가하는 경향을 나타내었으며 30VOL. % 이상에서는 단일상 PZT보다 높은 전압계수값을 나타내었다. 이와같은 특성은 단일상 PZT에

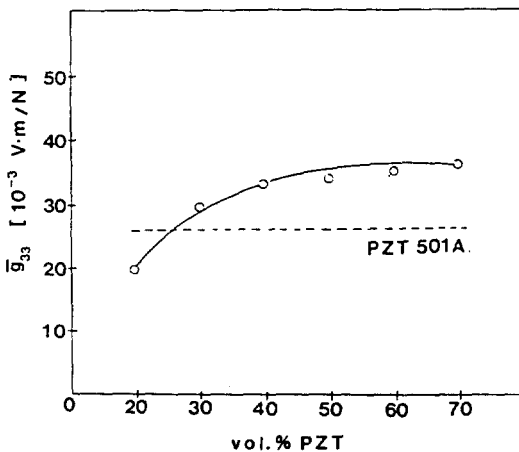


그림 12. PZT 체적비변화에 따른 \bar{g}_{33} 의 변화

FIG12. \bar{g}_{33} as a function of Vol.%PZT.

서는 큰 압전계수 d_{33} 을 갖는 동시에 유전상수가 높기 때문에 비교적 낮은 전압계수(${}^1g_{33} = 26$)를 갖게되며, 0-3형 복합체에서는 단일상 PZT에 비하여 유전상수가 크게 감소되는 효과에 기인된 것으로 볼 수 있다.

3.7 Hydrostatic 성능지수

그림 2의 수정방체모델에 의해, \bar{d}_{31} 은 다음 식으로 나타낸다.

$$\bar{d}_{31} = {}^1d_{31} \cdot \frac{a^2(a + (1-a)n)^2}{a + (1-a)n({}^1\epsilon_{33} / {}^2\epsilon_{33})} \quad (7)$$

여기서, ${}^1d_{31}$ PZT 세라믹스의 d_{31}

또한 수중에서의 압전계수 \bar{d}_h 는 다음식과 같다.

$$\bar{d}_h = \bar{d}_{33} + 2\bar{d}_{31} \quad (8)$$

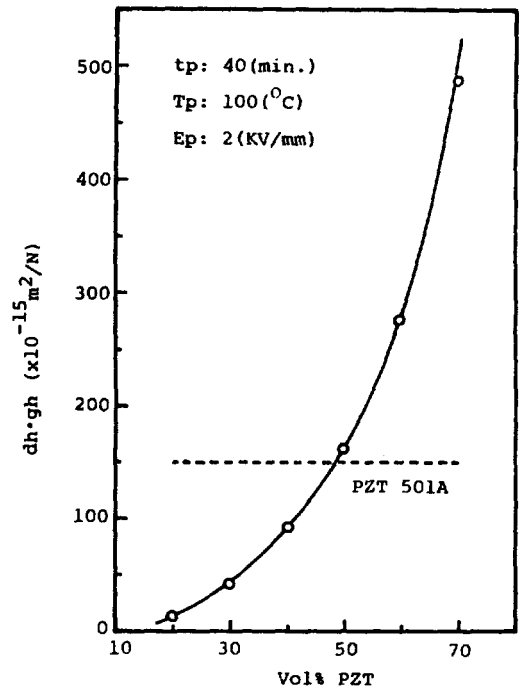


그림 13. PZT 체적비 변화에 따른 $\bar{d}_h \cdot \bar{g}_h$ 의 변화

FIG13. $\bar{d}_h \cdot \bar{g}_h$ as a function of Vol.%PZT.

표 1. PZT 501 A와 PZT/PVDF (70VOL.)
Table 1. Piezoelectric properties of PZT 501A and PZT/PVDF (70Vol.%)

구 분	$\bar{\epsilon}_{33}$	\bar{d}_{33} pC/N	\bar{g}_{33} 10^{-3}v.m/N	\bar{d}_{31} pC/N	\bar{d}_h pC/N	\bar{g}_h 10^{-3}v.m/N	$\bar{d}_h \cdot \bar{g}_h$ $10^{-15} \text{m}^2/\text{N}$
PZT501A	1850	400	26	- 175	50	3.05	152.5
PZT - PVDF	230.2	74	36.3	- 21.5 *	31 *	15.2 *	471.2 *

* 이론식으로 구한값

$$\bar{g}_h = \bar{d}_h / \epsilon_0 \epsilon_{33} \quad (9)$$

변형계수 $n = 0.215$ 를 이용하므로써 \bar{d}_h 와 \bar{g}_h 를 이론적으로 산출하여 수중에서의 성능지수 $\bar{d}_h \cdot \bar{g}_h$ 를 구할 수 있다.

그림 13 에 PZT 체적비 변화에 따른 성능지수를 나타내었다. PZT 체적비증가에 따라서 지수함수적으로 증가하는 특성을 보였으며 50VOL.% 이상부터는 단일상 PZT의 값보다 높아졌고 70VOL.%에서는 거의 3 배이상 향상되었다.

표 1 은 단일상 PZT와 PZT/PVDF (70VOL.%) 복합압전체의 유전 및 압전정수값을 비교한 것이다. 비유전율과 압전계수면에서는 단일상 PZT 에 비해 복합압전체가 낮은값을 나타냈으나 전압계수는 약간 증가한 값을 보였다. 또한 수중에서의 압전계수 \bar{d}_h 는 단일상 PZT의 경우, 큰 $^1d_{33}$ 값을 가짐에도 불구하고 (-)부호인 $^1d_{31}$ 이 크기때문에 비교적 낮아졌으며 복합압전체와 비교해서는 다소 증가된 값을 보이고 있다. 전압계수 \bar{g}_h 는 낮은 유전율로 인하여 복합체가 5배 정도 증가되었다. 이로 인하여 성능지수 $\bar{d}_h \cdot \bar{g}_h$ 는 단일상 PZT 보다 향상된 특성을 나타냄으로써 본 실험에서 사용된 0-3 형 복합압전체를 수중에서 사용할시 단일상 PZT보다 더 유용성이 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

1) 압전복합재료의 비유전율 $\bar{\epsilon}_{33}$ 은 압전세라믹스의

체적비 증가에 따라 지수함수적으로 증가하였으며 변형계수 $n = 0.215$ 일때 이론값과 일치되었다.

2) 복합압전계수 \bar{d}_{33} 은 PZT 체적비 증가에 따라 거의 지수함수적으로 증가되었다.

3) 복합전압계수 \bar{g}_{33} 은 PZT 체적비가 30% 이상 일때 단일상 PZT의 값보다 증가하였다.

4) 70VOL.%에 있어서, 최적의 분극조건은 전계 2Kv/mm, 온도 100°C, 시간 40분 임을 제시할 수 있다.

5) 이론적으로 산출한 수중에서의 성능지수 $\bar{d}_h \cdot \bar{g}_h$ 는 70VOL.%에서 단일상 PZT 보다 3배 정도 증가되었다.

참 고 문 헌

- 1) S. Robers: "Dielectric and piezoelectric properties of barium titanate", *Phys. Rev.*, **71**, 890-895, (1947).
- 2) B. Jaffe, W.R. Cook, Jr. and H. Jaffe: "Piezoelectric ceramic", Academic Press, London and New York, (1971).
- 3) L.A. Pauer: *IEEE Int'l Conv. Rec.*, 1973.
- 4) R.E. Newnham, D.P. Skinner and L.E. Cross: "Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composite", *Mat. Res. Bull.* **13**, 525, (1978).
- 5) H. Banno: "Recent developments of piezoelectric ceramic products and composite of synthetic rubber and piezoelectric ceramic particles", *Ferroelectrics*, **50**, 3-12, (1983).

- 6) IRE Standards on piezoelectric crystals, determination of the elastic piezoelectric and dielectric constant, the electromechanical coupling factor, *Proc. IRE*, 764-778, (1958).
- 7) K.A. Klicker: "Piezoelectric composite with 3-1 connectivity for transducer application", Ph.D. Thesis, Pennsylvania State University, (1980).
- 8) J. Mendiola et. al.: "Poling of (Pb, La) (Zr, Ti) O₃ ferroelectric composite", *J. Mat. Sci. Lett*, 4, 1383-1936, (1985).