

논문 19-10-14

# 후막 스피커 응용을 위한 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>-PVDF 복합체의 압전 특성 평가

## Evaluation of Piezoelectric Properties in Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>-PVDF Composites for Thick Film Speaker Application

손용호<sup>1</sup>, 김성진<sup>2</sup>, 김영민<sup>2</sup>, 정준석<sup>1</sup>, 류성림<sup>1</sup>, 권순용<sup>1,a</sup>

(Yong-Ho Son<sup>1</sup>, Sung-Jin Kim<sup>2</sup>, Young-Min Kim<sup>2</sup>, Joon-Seok Jeong<sup>1</sup>, Sung-Lim Ryu<sup>1</sup>, and Soon-Yong Kweon<sup>1,a</sup>)

### Abstract

We reported on characteristics of the piezoelectric ceramic-polymer composite for the application of the thick-film speaker. The PVDF-PZT composites were fabricated to incorporate the advantages of both ceramic and polymer with various mixing ratios by 3-roll mill mixer. The composite solutions were coated by the conventional screen-printing method on ITO electrode coated PET (polyethylene terephthalate) polymer film. After depositing the top-electrode of silver-paste, 4 kV/mm of DC field was applied at 120 °C for 30 min to poling the composite films. The value of d<sub>33</sub> (piezoelectric charge constant) was increased when the PZT weight percent was increased. The maximum value of the d<sub>33</sub> was 24 pC/N at 70 wt% PZT. But the g<sub>33</sub> (piezoelectric voltage constant) showed the maximum value of 32 mV · m/N at 65 wt% of PZT powder. The SPL (sound pressure level) of the speaker fabricated with the 65:35 composite film was about 68 dB at 1 kHz.

**Key Words** : PZT-PVDF, Ceramic-polymer composite, Piezoelectric properties, Thick film speaker

### 1. 서론

스피커는 전기 에너지를 음성 에너지로 변환시키는 전기 음향 변환 장치로, 오디오 제품의 품질을 좌우하는 중요한 구성 요소이다. 이러한 스피커는 완구에서 통신기기에 이르기까지 모든 전자 제품에 소요되는 전자 기기의 필수 부품으로 많은 주목을 받고 있다[1-3].

최근에는 소형 휴대용 기기의 증가로 인하여, 소형 경량화에 기술개발의 초점을 맞추고 있으며, 이러한 추세에 맞추어 필름스피커는 크게 주목을 받고 있다[1-3]. 기존의 스피커는 주로 자석 진동판 및 코일 등으로 구성된 자기 구동 방식인데, 이

의 무게를 줄이고 경량화 하는 데에는 한계를 갖는다[1,3]. 이를 개선하기 위한 비자기 구동 방식인 압전형 스피커는 주로 세라믹 압전체를 적용하는데, 신호 변환을 위하여 진동판과 강력한 접착 방법이 요구되고 가공이 까다로우며, 소자가 깨지거나 접착 시 접착의 균일도 등의 문제로 많은 제약을 받고 있다[1]. 이러한 단점을 보완하기 위하여 고분자 압전체인 PVDF (poly vinylidene fluoride)를 이용한 필름형 압전 스피커의 개발이 시도되고 있다[1,3]. 이러한 필름형 스피커는 PVDF 필름 상하부에 전극 처리를 하고 분극 공정을 수행하여 제조된다. 필름 자체가 기존 스피커의 자석 및 울림통 역할을 동시에 하기 때문에 소형 경량화에 매우 유리한 특성이 있다. 그런데, 이러한 PVDF를 이용한 스피커는 낮은 음압, 고가의 재료비에 따른 높은 제조 원가 및 높은 동작 전압 등의 단점 등을 보이고 있다. 이러한 단점들을 보완하기 위하여 높은 압전 상수를 갖는 세라믹과 고분자 압전체를 이용한 복합체를 제작하고자 하는 시도가 이루어지고 있다[4-7].

1. 충주대학교 신소재공학과 / 친환경 에너지 변환·저장 소재 및 부품개발 연구센터 (충북 충주시 이류면 김단리 123)  
2. (주)제넥슨  
a. Corresponding Author : sykweon@chungju.ac.kr  
접수일자 : 2006. 8. 30  
1차 심사 : 2006. 9. 13  
심사완료 : 2006. 9. 22

따라서 본 연구에서는 우수한 특성의 후막형 스피커 제작을 위한 세라믹-고분자 압전 복합체를 제조하고, 이를 이용한 후막 제작 공정을 최적화하여 압전 특성을 평가하였다. 압전체 세라믹으로는 압전 상수가 매우 높은  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  계를 적용하였고, 고분자 물질은 압전 특성을 보이는 PVDF를 이용하였다. 또 최적의 복합체를 이용하여 필름 스피커를 제작한 후 그 실용 가능성을 평가하였다.

## 2. 실험

본 실험에서는 먼저 최적화된  $(Pb_{1-a-b}Ba_cCd_b)(Zr_xTi_{1-x})_{1-c-d}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_c(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_dO_3$  조성을 선택하여 (이하 PZT라 약칭함), 일반적인 분말 제조 공정을 이용하여 PZT 분말을 제조하였다. 원료 물질인  $PbO$ ,  $BaCO_3$ ,  $CdO$ ,  $NiO$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  등을 조성에 맞추어 칭량한 후, 에틸알코올 내에서  $ZrO_2$  세라믹 불을 이용하여 24시간 혼합하였다. 혼합된 분말은 건조한 후 100 메시(mesh) 체로 채가름을 한 다음, 800 °C, 공기 중에서 5시간 동안 열처리 하여 하소 공정을 수행하였다. 하소 분말을 1050 °C, 공기 분위기에서 4시간 동안 결정화 열처리를 수행하였다. 소결된 분말은 에틸알코올 내에서  $ZrO_2$  세라믹 불을 이용하여 48시간 동안 습식 분쇄(wet milling)하여 약 1  $\mu m$  크기 이하로 분쇄하였다. PVDF는 평량하여 용제인 DMF(dimethylformamide)에 1:4의 무게 비율로 혼합하여 60 °C의 hot plate 위에서 녹였다. 제조된 PZT 분말과 PVDF를 50:50, 60:40, 65:35, 70:30의 무게 비율로 칭량한 후, 분산제 및 소포제 등을 첨가하여 3단 roll mixer를 이용하여 충분히 분산시켰다. 제조된 복합체를 이용하여 후막 필름을 제조하기 위하여 30 nm 두께의 ITO 전극이 증착된 PET(polyethylene terephthalate) 고분자 필름에 스크린 프린트(screen printing)법을 사용하여 인쇄하였다. 인쇄된 후막을 120 °C에서 5분간 건조하여 약 80  $\mu m$ 의 두께의 세라믹/고분자 복합체 후막을 얻었다. 복합체 후막의 상부 전극은 전도성 페이스트(Ag paste)를 스크린 프린트법으로 코팅하여 형성하였다. 상부 전극을 형성한 다음, 120 °C에서 4 kV/mm의 DC전계로 분극 공정을 수행한 후, 전기적 특성을 평가 하였다.

PZT 분말 및 복합체의 결정구조는 XRD(Rigaku, D/MAX-2500H)을 이용하여 분석하였고, 미세 구조 관찰에는 SEM(Hitachi, S-2400)을 이용하였다. 유전 상수(k) 측정은 LCR meter(EDC-1620)를 이용하여 수행하였고, 압전 전하 상

수인  $d_{33}$  값은 APC 8000 모델을 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

최적 혼합비를 얻고자 여러 종류의 무게 분율을 갖는 PZT-PVDF 복합체 필름을 제조하였다(PZT:PVDF = 50:50, 60:40, 65:35, 70:30). 그림 1은 ITO(30 nm)/PET 기판 위에 코팅하여 제작한 여러 종류의 PZT-PVDF 복합체의 단면 SEM 사진이다. 복합체의 두께는 약 80  $\mu m$  정도이고, 하부 전극인 ITO는 두께가 얇아서 본 SEM 사진으로는 관찰되지 않는다. 상부 전극은 일반적인 페이스트를 스크린 프린팅 방법으로 코팅하여 제작하였다. 각 층간의 계면이 명확히 구분되고 박리 현상이 없는 것으로부터 계면에서의 이상 반응이 없는 우수한 적합성을 보임을 알 수 있다.

표 1은 PZT 분말의 무게 분율 변화에 따라 제작된 복합체 필름의 밀도를 나타 낸 것이다. 복합체의 이론 밀도는 혼합법칙으로 알려진 다음의 식(1)을 사용하여 계산하였다[7,8].

$$\rho_c = \rho_1 \cdot (1 - \phi) + \rho_2 \cdot \phi \quad (1)$$

여기에서,  $\rho_1$ 은 폴리머 상의 밀도,  $\rho_2$ 는 세라믹 상의 밀도,  $\phi$ 는 세라믹 상의 부피 분율,  $\rho_c$ 는 복합체의 밀도를 나타낸다. 혼합비가 65:35인 경우에서 73.4 %로 최대의 상대밀도를 보이고 있으며, 상대 밀도가 높은 경우에서 복합체 내의 기공이 최소화 될 것으로 예상된다. 혼합비가 70:30인 경우에는 세라믹 분말의 양이 많아 고르게 분산이 이루어지지 않았고, 이에 따라서 많은 기공을 함유하고 있는 것으로 판단된다.

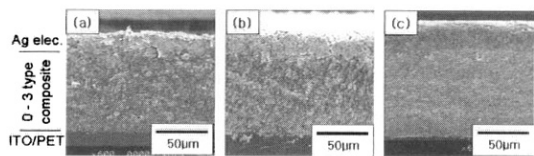


그림 1. 혼합 분율이 다른 여러 종류의 PZT-PVDF 압전 복합체의 단면 SEM 사진: (a) 50:50, (b) 65:35, (c) 70:30.

Fig. 1. Cross-sectional SEM images of PZT-PVDF composite films with various mixing ratios: (a) 50:50, (b) 65:35, (c) 70:30.

표 1. 여러 혼합비로 제조된 복합체 필름의 이론 밀도와 측정 밀도의 비교.

Table 1. The measured and theoretical density of the composite films with various mixing ratios.

PZT:PVDF (무게 비율)	이론 밀도 (g/cm <sup>3</sup> )	측정 밀도 (g/cm <sup>3</sup> )	상대 밀도 (%)
70:30	6.0	3.4	57.3
65:35	5.7	4.2	73.4
60:40	5.4	3.9	73.3
50:50	4.8	3.2	67.3

그림 2는 PZT 분말 시료와 65:35 혼합 분율로 제조된 PZT-PVDF 복합체 샘플의 X선 회절 분석 결과이다. 분말시료와 복합체의 회절 도형은 거의 유사함을 볼 수 있다. 다른 혼합 조성의 XRD 회절 도형도 본 그림 2와 거의 유사한 결과를 보였다. 본 회절선을 이용하여 상 동정을 수행한 결과 2차상이 없는 완전한 페로브스카이트 구조의 PZT 회절선임을 확인할 수 있었다. PVDF의 결정상 (이 경우에만 PVDF가 압전 특성을 보이게 됨)으로 알려진  $\alpha$ 상의 회절선 (26.9°)과  $\beta$ 상의 회절선 (20.5°)은 관찰되지 않고 있다. PVDF의 결정상을 형성시키기 위해서는 PVDF 고분자 필름을 연신시키는 공정이 필요한데[9], 본 연구에서 적용한 복합체는 연신 공정을 수행할 수 없어서 발생하는 현상이라고 판단된다. 따라서 연신 공정을 대체할 수 있는 공정 연구가 추가로 필요함을 알 수 있다.

표 2는 PZT-PVDF 복합체 필름들의 전기적 특성 평가 결과를 나타낸 것이다: 상대 유전 상수 (k), 압전 전하 계수 ( $d_{33}$ ), 압전 전압 계수 ( $g_{33}$ ). 그림 3은 표 2를 PZT 무게 분율에 따른 그래프로 나타낸 것이다. 상대 유전 상수 및 압전 전하 계수는 PZT 함량이 증가함에 따라서 계속 증가함을 볼 수 있다. 즉, 70:30 복합체에서 상대 유전 상수 및 압전 전하 계수는 최대값을 보이는데, 그 최대값은 각각 88.26 및 24 pC/N 이다. 압전 전압 상수인  $g_{33}$  값은  $g_{33}=d_{33}/(k_0 \cdot k)$ 의 관계를 이용하여 계산 하였다[7,10]. 여기에서  $k_0$ 는 진공에서의 유전율이다. 압전 전하 상수와는 달리 압전 전압 상수는 65 wt%의 PZT 혼합 분율에서 최대값을 보이고, 그 값은 32 mV·m/N이었다. 70 wt%의 PZT 혼합 분율에서 감소하는 것은 위 계산식에서 볼 수 있듯이 상대 유전율의 증가에 따른 효과임을 알 수 있다.

표 2. 복합체 전기적 특성: 상대 유전 상수 (k), 압전 전하 상수 ( $d_{33}$ ), 압전 전압 상수 ( $g_{33}$ ).

Table 2. Electrical properties of the composite films: relative dielectric constant (k), piezoelectric charge constant ( $d_{33}$ ), piezoelectric voltage constant ( $g_{33}$ ).

PZT:PVDF (무게 비율)	상대 유전상수 (k)	압전 전하상수 ( $d_{33}$ ) (pC/N)	압전 전압상수 ( $g_{33}$ ) (mV·m/N)
70:30	88.26	24.0	27.2
65:35	68.67	22.0	32.0
60:40	53.03	9.2	17.3
50:50	43.34	7.8	18.0

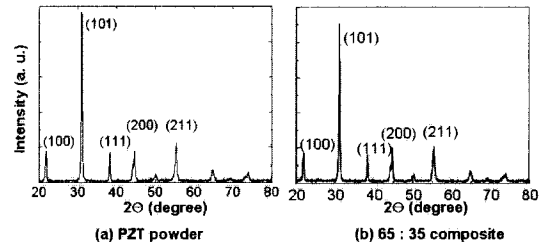


그림 2. X-선 회절 도형: (a) PZT 분말, (b) 혼합 분율이 65:35인 PZT-PVDF 복합체 필름.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns: (a) PZT powder, (b) PZT-PVDF composite film with a mixing ratio of 65:35.

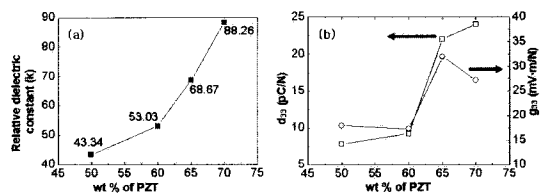


그림 3. 다양한 혼합 분율로 제조된 PZT-PVDF 복합체의 전기적 특성: (a) 상대 유전 상수 (k), (b) 압전 전하 상수 ( $d_{33}$ ) 및 압전 전압 상수 ( $g_{33}$ ).

Fig. 3. Electrical properties of PZT-PVDF composite films with various mixing ratios: (a) relative dielectric constant (k), (b) piezoelectric charge constant ( $d_{33}$ ) and piezoelectric voltage constant ( $g_{33}$ ).

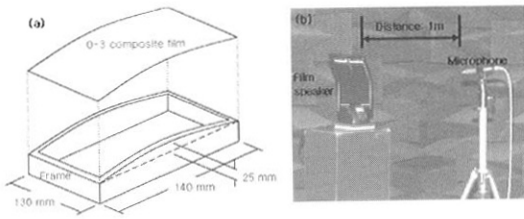


그림 4. 제작된 필름 스피커의 디자인 (a) 및 음압 측정 방법 (b).

Fig. 4. The design (a) and the test configuration (b) of the fabricated film speaker.

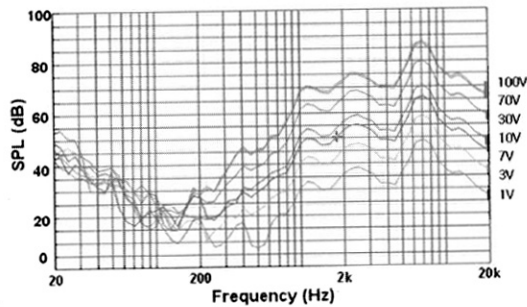


그림 5. 제조된 필름 스피커의 여러 인가전압 하에서의 주파수에 따른 음압 (SPL) 특성.

Fig. 5. Frequency responses of speaker pressure level (SPL) measured in the fabricated film speaker at various input driving voltages.

따라서 65:35 혼합 비율로 제조된 복합체 필름을 이용하여 후막형 필름 스피커를 제작하였다. 그림 4는 제작된 돔형 스피커 (dome-shaped speaker)의 디자인 및 스피커 음압 특성 평가를 위한 실험 장치 설치 예를 보여주고 있다. 스피커의 음압을 향상시키기 위하여 곡면으로 디자인하였다. 제조된 후막을 이용하여 제작된 스피커의 음압 특성 (SPL)은 스펙트럼 분석기 (HP 4195)에 연결된 기준 마이크로폰 (B&K 4135)을 이용하여 평가하였다. 제작된 후막형 필름 스피커와 표준 마이크로폰을 1 m 거리로 유지시키고, 입력 전압을 1 ~ 100 V<sub>rms</sub> 사이에서 변화시키며 음압 특성을 평가하였다. 그림 5는 제조된 필름 스피커의 여러 인가전압 하에서의 주파수에 따른 음압 (SPL) 특성을 보여주고 있다. 평가한 주파수 범위는 가청 주파수인

20 Hz ~ 20 kHz 범위인데, 음압 특성은 입력 전압이 증가함에 따라서 증가하다가 70 V<sub>rms</sub> 이상에서는 거의 변화가 없음을 볼 수 있다. 측정된 음압은 70 kHz에서 최고값 88 dB을 보이는데, 이는 압전 복합체 필름의 평면 방향으로의 공진 주파수와 일치하는 것으로 해석되었다. 70 V<sub>rms</sub> 입력 전압을 인가하는 경우, 1 kHz에서의 음압은 약 68 dB 정도를 나타내고 있는데, 이는 상용 전동 스피커 (electro-dynamic speaker)의 특성과 유사함을 알 수 있었다[11]. 이와 같은 결과로부터 65:35 혼합 비율의 압전 세라믹-고분자 복합체 필름은 후막형 압전 스피커로의 응용 가능성이 충분한 것으로 판단되었다.

#### 4. 결론

세라믹과 고분자 압전체의 장점을 접목시키기 위하여 0-3 형 압전 복합체를 제작하였다. 다양한 혼합 비율로 제작된 PZT-PVDF 페이스트를 ITO/PET 기판 위에 코팅하여 80 μm 두께의 복합체 필름을 제작하였다. 복합체의 상대 밀도는 65:35 혼합 비율에서 73.4 %로 가장 높게 나타났다. 상부 은 전극을 코팅한 후 복합체 필름의 전기적 특성을 평가하였다. 유전 상수 및 압전 전하 상수는 PZT의 혼합 비율이 증가함에 따라 증가하였는데, 그 최대값은 각각 88.26 및 24 pC/N 이었다. 이에 비하여 압전 전압 상수는 PZT가 65 wt%인 경우에서 최대값을 보였고, 그 값은 32 mV · m/N 이었다. 따라서 PZT:PVDF=65:35 혼합 비율의 복합체 필름을 이용하여 후막형 스피커를 제작하였다. 제작된 스피커에 70 V<sub>rms</sub> 전압을 인가했을 경우, 스피커의 음압은 1 kHz에서 약 68 dB 정도의 값을 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신센터사업 (RIC)의 지원에 의해 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

- [1] 김성진, "스피커 산업 동향 및 필름 스피커 기술 개요", 전기전자재료, 19권, 8호, p. 13, 2006.

- [2] 이승환, "MEMS 기술에 의한 초소형 마이크로 스피커", 전기전자재료, 19권, 8호, p. 24, 2006.
- [3] 김세규, "가전용 speaker의 최근 기술동향", 전기전자재료, 19권, 8호, p. 33, 2006.
- [4] Abram R. A, "The theory of a piezoelectric plastic film transducer for earphones", J Phys. D: Appl. Phys., Vol. 13, p. 201, 1980.
- [5] A. Safari, "Development of piezoelectric composites for transducer", J. Phys. III France, Vol. 4, p. 1129, 1994.
- [6] B. Wei and Y. Daben, "Dielectric and piezoelectric properties of 0-3 composite film in PCM/PVDF and PZT/PVDF", Ferroelectrics, Vol. 157, p. 427, 1994.
- [7] E. Venkatragavaraj, B. Satish, P. R. Vinod, and M. S. Vijaya, "Piezoelectric properties of ferroelectric PZT-polymer composites", J Phys. D: Appl. Phys., Vol. 34, p. 487, 2001.
- [8] 박원구, 황운석, 권오양, 오태성, 김우진, "재료과학의 이해와 응용", McGraw-Hill Korea, 서울, p. 755, 2000.
- [9] Y. Xu, "Ferroelectric Materials and Their Application", Elsevier Science, New York, p. 330, 1991.
- [10] A. J. Moulson and J. M. Herbert, "Electroceramics", John Wiley & Sons, West Sussex, p. 406, 2003.
- [11] 이승환, 서경원, 유금표, 권순용, "C-축 배향된 ZnO 박막을 이용하여 제작한 압전형 마이크로 스피커의 특성 평가", 전기전자재료학회논문지, 19권, 6호, p. 531, 2006.