

초음파 변환기 응용을 위한 PZT/고분자 압전 복합재료의 전기물성에 관한 기초연구

A Basic Study of Electrical Properties in the PZT/Polymer Piezoelectric Composites for Ultrasonic Transducer Applications

이덕출 * · 김진수 ** · 김용혁 ** · 김재호 ***

(Duck-Chool Lee · Jin-Soo Kim · Yong-Huck Kim · Jae-Ho Kim)

요 약

본 연구에서는 1-3형 PZT/Epoxy 압전복합재료를 제조하고, 이에 대한 D-E 곡선, 펄스응답특성 및 유중발생전압특성 등을 조사하였다.

압전복합재료의 음향임피던스는 PZT 체적비가 증가함에 따라 비례적으로 증가하였다. 그리고 펄스응답특성은 단일상 PZT의 특성에 비하여 아주 양호하게 나타났으며, PZT 체적비가 40% 이상에서는 펄스응답특성이 거의 일정하게 되었다. 유중에서의 발생전압은 PZT체적비, 시편두께 그리고 유중압력이 증가함에 따라 비례적으로 증가하였다.

이들의 결과는 초음파 트랜스듀서 제작에 좋은 자료가 될 것으로 생각한다.

ABSTRACT

In this study, PZT/Epoxy piezoelectric composite materials of 1-3 connectivity were made, the D-E curve, the pulse response characteristics and the hydrostatic characteristics were investigated.

The acoustic impedance of piezoelectric composites was linearly increased with increasing PZT volume percent. The pulse response characteristics was favourable in comparison with the single phase PZT, and that was uniformed in the above 40% of PZT volume.

The voltage of specimens in the hydrostatic pressure increased proportionally with a increase in PZT volume percent, specimen thickness and the pressure.

* 인하대학교 전기공학과

** 경원공업전문대학

*** 한국과학기술원 재료공학과

It should be thought that these experimental results were enough data for the fabrication of ultrasonic transducers.

1. 서 론

전자무기재료는 기능성에 따라 유전성, 압전성, 자성 및 반도체성 등으로 분류될 수가 있다. 1) 이 중에서 특히 압전성을 갖는 재료로서는 톱 염, 수정, 전기석, 티탄산바륨 등이 대표적으로 알려지고 있으며, 최근에 ABO₃ 형의 페로브스카이트 구조를 갖는 지르콘산 티탄산납 [Pb(Zr·Ti)O₃; 이하 PZT라 한다]이 주목을 받고 있는 재료이다. 2)3)

이 PZT는 전기기계결합계수가 높고 온도 특성 및 압전특성이 우수하므로 압전소자로서는 매우 우수한 재료라 할 수 있다. 4)

그러나 수중 및 인체에서의 변환기 재료로 응용하고자 할 때는 유전특성 및 유연성이 좋지 않고 음향임피던스의 매칭에 어려움이 있다. 이러한 점을 보완하려는 수단으로 PZT와 고분자재료를 복합화시킨 압전복합재료에 대한 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이다. 5)6)7)8)

본 연구에서는 PZT 세라믹스와 Epoxy 고분자를 복합화한 압전복합재료의 유전 및 압전특성을 연구한 후, 이 압전복합재료의 초음파 변화기로서의 응용 가능성을 살펴보기 위하여, D-E 특성, 펄스응답특성 및 유중에서의 압력에 따른 발생전압을 조사하였다.

2. 실험방법

2-1. 사용재료의 물성

1-3형 PZT/Epoxy 압전복합재료를 제조하기 위하여 본 연구에서 사용된 PZT 세라믹스의 물성을 표 1에 나타냈다.

표 1. PZT 501A 세라믹스의 압전특성
Table 1. Piezoelectric Properties of PZT501A Ceramics

Property	unit	constant
Density	ρ (g/cm ³)	7.7
Dielectric constant	ϵ_{33}	1,800
Dissipation factor	$\tan \delta$ (%)	1.4
Curie Temperature	T _c (°C)	360
Coupling factor	K _p (%)	63
Coupling factor	K _t (%)	72
Piezoelectric coefficient	d ₃₃ (PC/N)	400
Piezoelectric coefficient	d ₃₁ (PC/N)	-175
Voltage coefficient	g ₃₃ (× 10 ⁻³ V·m/N)	26
Acoustic Impedance	Z _{ac} (× 10 ⁶ kg/m ² ·sec)	34

* Ultrasonic pocoders Inc., South plainfield, NJ, USA

이 세라믹스 분말은 미국 UPI사(Ultrasonic Powders Inc.) 제품의 센서용인 PZT 501 A 분말로서, 하소 후 분사조건을 마친 1 μm 정도의 평균직경을 갖는 미세분말이다.

이 PZT 501 A 분말의 EDAX 분석결과를 그림 1에 나타냈다.

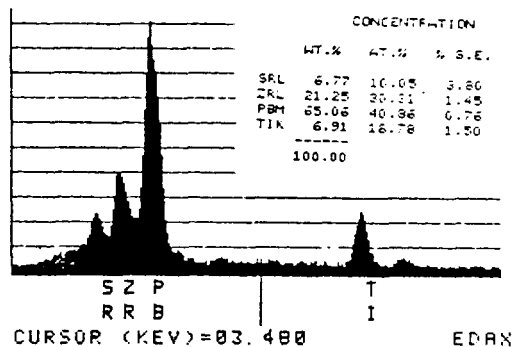


그림 1. PZT501A 분말의 EDAX 분석
Fig 1. EDAX analysis of PZT501A powder

다음에 압전복합재료의 매트릭스로 사용한 Epoxy 고분자의 물성을 표 2에 나타냈다.

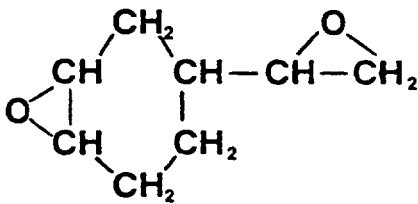
표 2. Spurr Epoxy 의 조합성분
Table 2. Mixing Composition of Spurr Epoxy

Vinylcyclohexene dioxide (VCD)	10.0 gm
Diglycidyl ether of polypropyleneglycol (D.E.R.736)	4.0 gm
Nonenyl succinic anhydride (NSA)	26.0 gm
Dimethylaminoethanol (DMAE)	0.4 gm
Cure schedule(hr) at 70 C	8
Pot Life	3.4

** Polysciences Inc., Warrington, USA

이 Spurr Epoxy (Polyscience Inc. 의 상품명) 는 열경화성 고분자로서 60 cps 의 점도를 가지므로 좁은 공간에도 잘 침투할 수 있으며 대상물과의 접착능력이 우수하기 때문에 1-3 접속도의 압전복합재료 매질로서 매우 이상적이다.

표 2에서 보는 바와같이 이 재료는 4 개의 성분으로 되어 있으며, VCD 는 기지 (base), DER 은 유연제 (flexibilizer), NSA 는 경화제 (hardener), DMAE 는 가속제 (accelerator) 인데, 특히 VCD 는 주원료로서 화학식이 그림 2 에서 보는 바와같이 조밀한 구조를 이루고 있으므로 가교성이 뛰어나서 고온 안정성을 갖게 된다.



Vinylcyclohexene Dioxide (VCD),

그림 2. VCD 의 화학적 구조
Fig 2. Chemical Structure of VCD

2-2. 압전복합재료 제조

두상간에 1-3 형 접속도 (connectivity) 를 갖게 되는 압전복합재료의 제조과정은 dicing

-filling 기법을 이용하였으며,¹²⁾ 특히 소결은 PZT 세라믹스의 물성에 있어서 가장 중요한 공정으로서 소결시간, 상승속도, soaking time 등의 조건들은 PZT 세라믹스의 미세구조 변화에 큰 영향을 미쳐서 결국은 압전특성을 좌우하게 될 것이다.

주어진 공정에 의하여⁹⁾ 소결이 된 PZT 의 미세구조를 그림 3 에 나타내고 있으며, 그레인 사이즈는 약 3 μm 정도가 되었다.

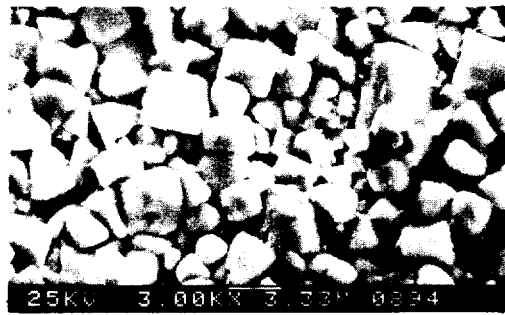


그림 3. 소결된 PZT501A 세라믹스의 미세구조
Fig 3. Microstructure of sintered PZT 501A ceramics

그림 4 는 제조된 압전복합재료의 계면사진으로서 PZT막대와 Epoxy 상이 잘 결합하고

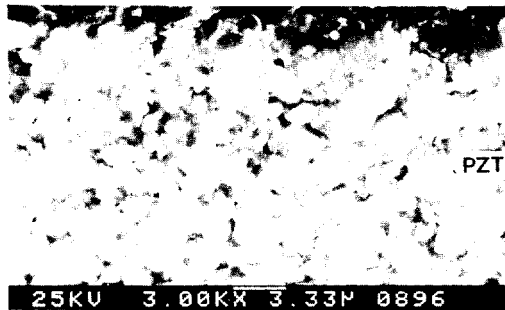


그림 4. PZT/Epoxy 접촉계면사진
Fig 4. SEM micrograph of PZT/Epoxy interface

있음을 알 수 있고, Epoxy 내의 흰 부분은 제조과정 중 PZT 입자가 소량이나마 Epoxy 매질내로 분산된 것으로 보인다.

2-3. 측정방법

(1) 밀도 측정

압전복합재료의 음향임피던스를 구하기 위하여 ASTM-C-O-80a의 규정에 따라 시편의 밀도를 측정하였다. 이때의 무게측정은 Mettler사의 전자천평을 사용하여서 다음식에 의하여 구하였다.

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

여기서 W_d 는 dry weight, W_s 는 saturated weight, W_i 는 immersed weight이다.

(2) D-E 특성 측정

시편의 분극특성을 관찰하기 위하여 그림 5와 같은 Sawyer-Tower 회로도를 제작하여 D-E 히스테리시스 곡선을 관찰하였다.

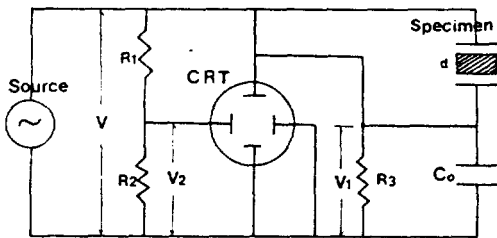


그림 5. Sawyer-Tower 회로도
Fig 5. Sawyer-Tower circuit for D-E measurement

(3) 펄스응답특성 측정

제조된 압전복합재료에 펄스를 가했을 때 시편에서 발생하는 주파수와 파형은 그림 6과 같은 회로를 구성하여 측정하였다. 이때 가한 펄스 폭은 0.1 ms/div, 펄스간격은 1ms

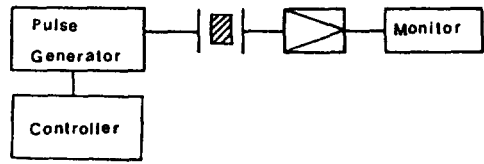


그림 6. 펄스응답 측정 회로도
Fig 6. Circuit for measurement of pulse response

/div 범위이내로 하였다.

(4) 유중에서의 발생전압 측정

그림 7은 유중압력에 의한 압전복합재료의 발생전압을 측정하기 위한 구성도이다.

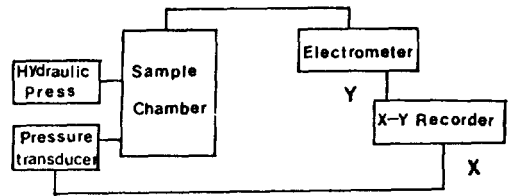


그림 7. 유중에서의 발생전압 측정회로도
Fig 7. Circuit for measurement of voltage under oil pressure

시편 용기내의 유중압력에 의해 발생하는 전하량의 변화는 미소전류계를 통하여서 X-Y 기록계의 Y축으로 보내지고, 용기내의 압력변화는 압력변환기를 통하여 기록계의 X축으로 연결되는 구조로 되어있다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 유전 및 압전특성

본 연구실에서 제시한 실험방법으로 제조된 압전복합재료의 유전특성 및 압전특성을 정리하여 표 3에 나타냈다.⁹⁾

3-2. 음향임피던스 특성

공진 및 반공진법으로 측정된 압전재료의

표 3. 시편의 유전 및 압전특성

Table 3. Dielectric and Piezoelectric properties of the specimens

Sample No.	Vol. % PZT(%)	thickness (mm)	$\bar{\epsilon}_{33}$	\bar{d}_{33} (pC/N)	\bar{g}_{33} ($10^{-3}Vm/N$)	K_p (%)	K_t (%)
S-1	4.5	2.1	56.7	225	448.1	-	65.5
S-2	10.5	"	131.6	251	215.4	-	66.5
S-3	18.1	"	226.2	271.5	137.7	28.9	63.5
S-4	28.8	"	367.1	302.6	93.1	30.2	60.9
S-5	38.6	"	458.4	312	76.9	31.8	63.2
S-6	47.2	"	562.8	334	67.0	29.9	63.1
S-7	57.0	"	688.9	340	55.7	29.8	64.7
S-11	18.1	0.85	187	240	144.9	26.5	54.1
S-13	"	1.5	222.6	263.1	131.4	30.8	65.4
S-15	"	2.1	226.3	271.5	137.7	28.9	63.5
S-17	"	2.75	250	290.5	131.2	29.7	72.9

음속을 이용하여 계산된 음향임피던스 특성을 그림 8에 나타냈다.

음향임피던스 Z_{ac} 는 음속×시편밀도로 나타내는데, 시편의 두께가 일정한 경우 주파수 N_t 가 변하지 않기 때문에 음속은 $C = 2 N_t$ 에서 일정하므로 결국 시편의 밀도에 음향임피던스가 비례적으로 관계한다.

따라서 PZT체적비의 증가는 곧 시편밀도의 증가이므로 음향임피던스는 PZT체적비에 직접 비례관계에 있다. 여기서 식(1)을 사용하여 계산한 밀도의 이론값이 실험에서 측정 한 값과 다소 차이가 있는 경향을 나타내고 있다. 대체적으로 실험치가 이론치보다 적은 값을 나타내고 있는데 이는 압전복합재료에서 PZT와 Epoxy상간의 계면기공 및 PZT 내의 기공에 의한 영향으로 생각된다.

3-3. D-E 특성

1-3형 압전복합재료의 PZT체적비에 따른 유전특성은 이미 발표한 바 있으며⁹⁾, 비유전율의 변화는 표면전하량을 결정하는 잔류분극량의 측정으로부터 추정할 수 있다.

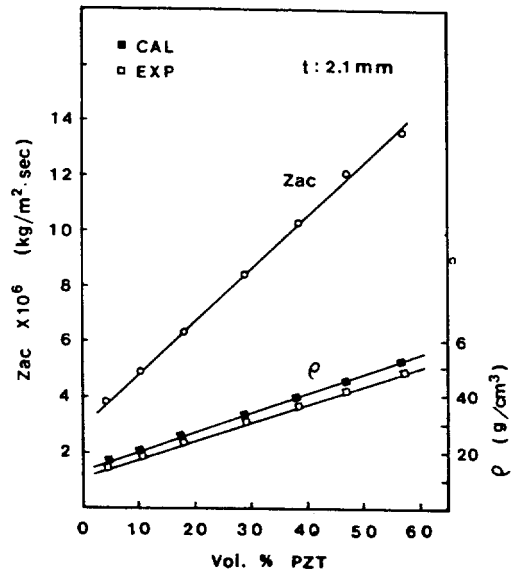


그림 8. PZT체적비에 따른 음향임피던스와 밀도

Fig 8. Acoustic impedance and density as a function of PZT volume percent

PZT체적비 변화에 따라 Sawyer-Tower 회로(그림 5 참조)를 이용하여 관측한 D-E 곡선을 그림 9에 나타냈다.

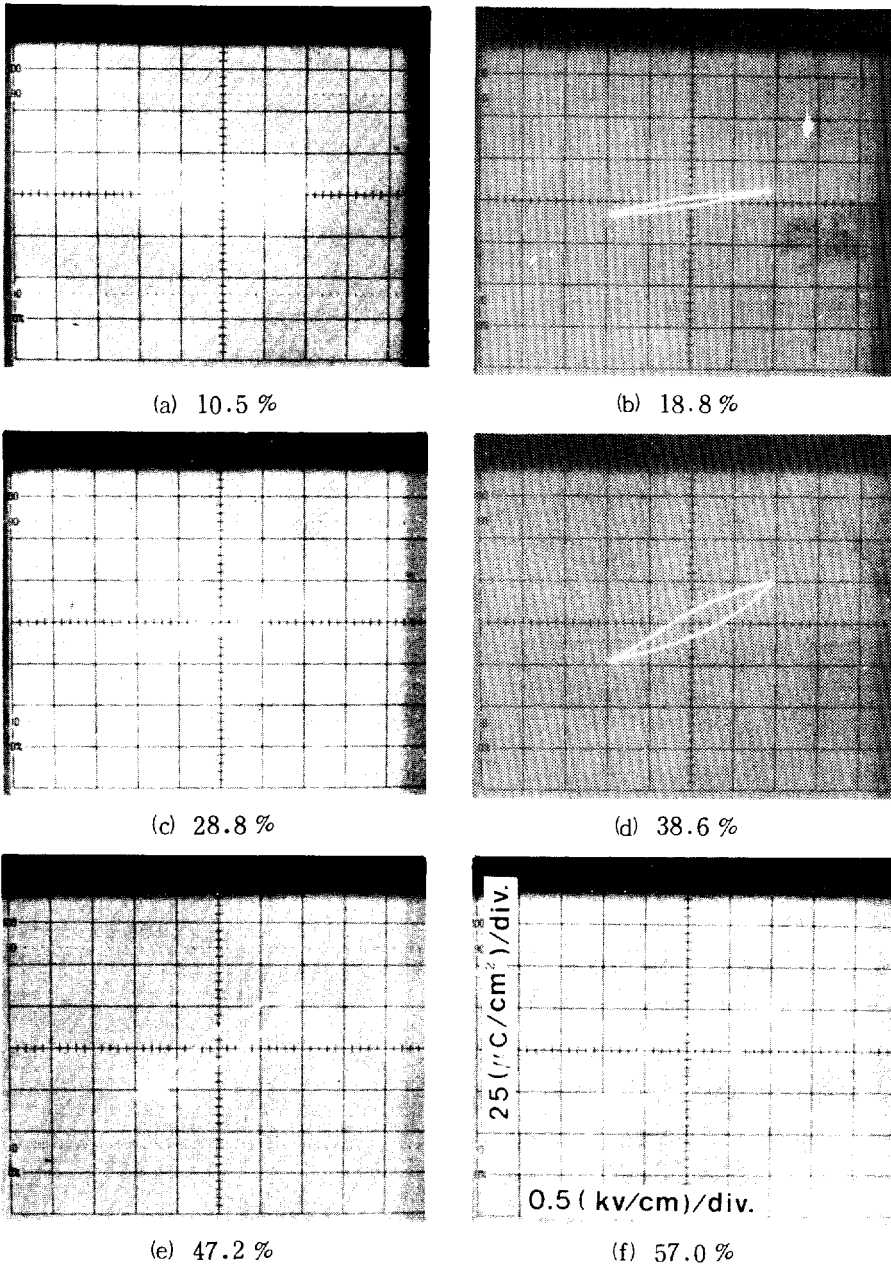


그림 9. PZT 체적비 변화에 따른 D-E곡선
 Fig 9. D-E curve to the PZT volume percent

PZT 체적비가 증가함에 따라서 잔류분극량의 증가현상이 현저하게 나타났으며, 이는 비유전율의 증가에 따른 결과와 잘 일치하고 있고, PZT 체적비가 57%의 경우에는 1KV/mm의 전계에 대해 이력곡선이 포화하고 있다.

PZT 체적비가 28%이하인 경우에는 그림 10에서 알 수 있듯이 단위 면적당의 PZT 막대분포가 적으므로 발생전하량이 적기때문에 결국 잔류분극량이 적은 것으로 생각된다.

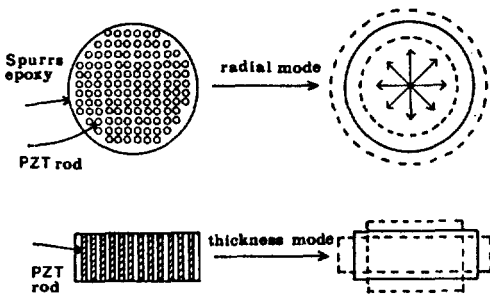
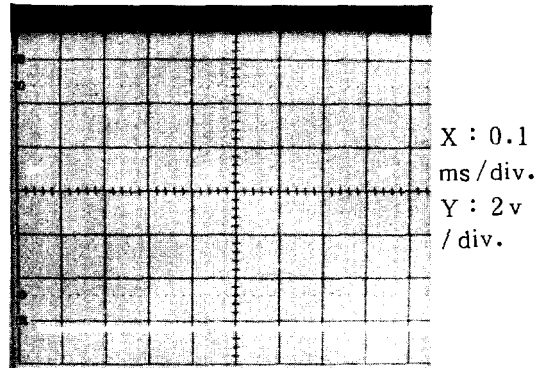


그림 10. 경방향 및 두께방향의 공진모드
Fig 10. Resonance mode of radial and thickness direction

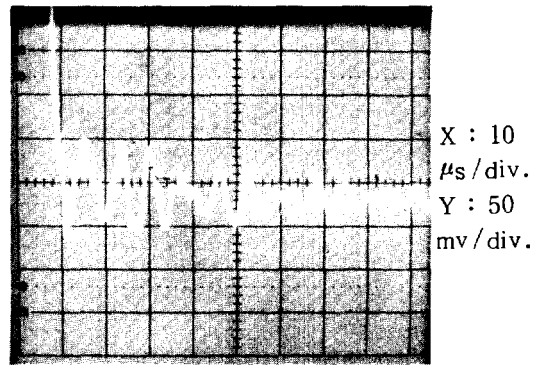
3-4. 펄스응답특성

펄스폭 40 μs의 펄스를 가한 시편에 대한 진동주파수 응답을 단일상 PZT (그림 11의 b)와 1-3형 복합재료 (그림 11의 c)에 대하여 각각 그림 11에 나타냈다. 단일상 PZT에 비하여 1-3형 압전복합재료는 감소비율이 시간에 따라 급격하게 낮아지는 감쇄특성을 보이는 양호한 응답특성을 나타내고 있다. 이는 PZT보다 경직성이 훨씬 적은 고분자가 갖는 제동효과에 의해 그림 10과 같은 구조에서 PZT의 진동을 흡수하므로 단일상 PZT와는 다른 특성을 나타내는 것으로 볼 수 있다.

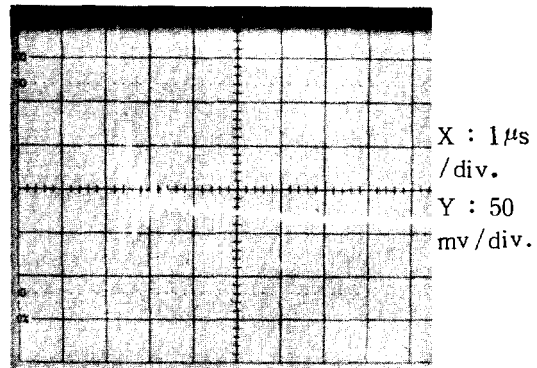
PZT 체적비를 변화시켜 가면서 pulse 응답



(a) Applied Pulse form



(b) Single phase PZT

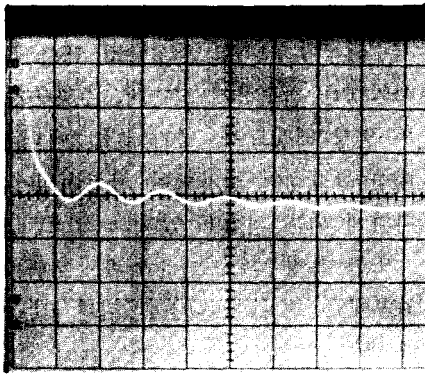


(c) 1-3 Composites

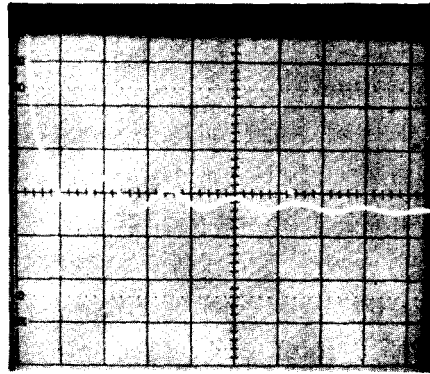
그림 11. 펄스응답곡선

Fig 11. Pulse response curve

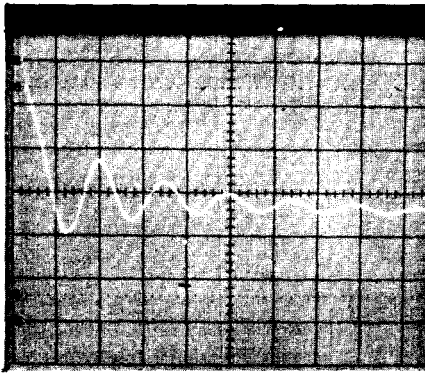
특성을 측정된 것을 그림 12에 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와같이 펄스 인가전압에 비해 발생전압의 진폭은 감소되었지만,



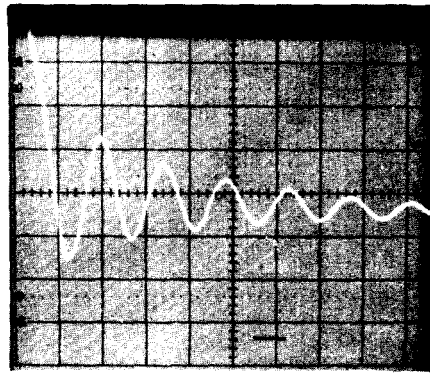
(a) 10.5 %



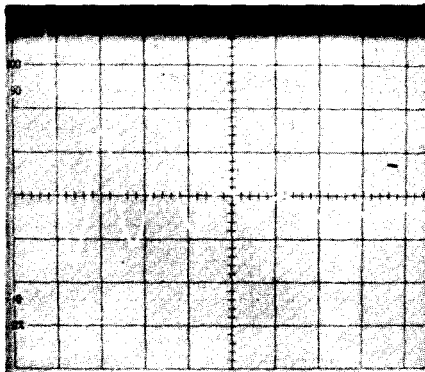
(b) 18.1 %



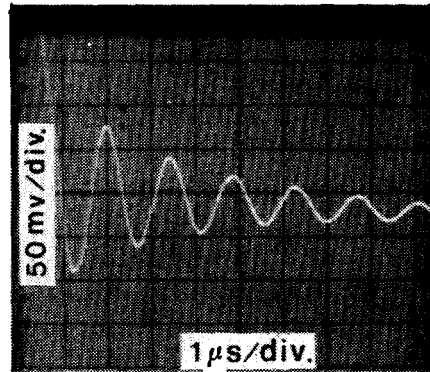
(c) 28.8 %



(d) 38.6 %



(e) 47.2 %



(f) 57.0 %

그림 12. PZT 체적비 변화에 따른 펄스응답 곡선

Fig 12. Pulse response curve to the PZT volume percent

PZT 체적비가 증가함에 따라서 발생전압의 크기는 증가되었고 이 때의 주기는 $1.4 \mu\text{s}$ 정도로 거의 일정하였다.

다음에 시편두께 변화에 따른 펄스 응답특성을 그림 13에 나타냈다. 여기서 시편의 두께가 비교적 얇은 0.85 mm 에서는 그 주기가 $0.8 \mu\text{s}$ 이며, 두께가 증가될수록 그 주기는 증가되어 가다가 시편의 두께가 2.75 mm 에서는 약 2배로 증가되어, 결국 이들의 주파수는

$1.25 \sim 0.5 \text{ MHz}$ 범위가 된다. 이러한 발생주파수의 크기는 대상물에 대한 흡수 및 반사특성을 결정하게 되는데, 주파수가 높을수록 영상 해상도가 증가되나, 에너지 흡수에 대한 감쇄성이 증가되어 음향손실이 다소 증가하게 되는 경향이 있다.

또한 측정주파수는 초음파 트랜스듀서 제작후에는 그 값이 다소 바뀌게 되는 수가 있다.¹⁰⁾

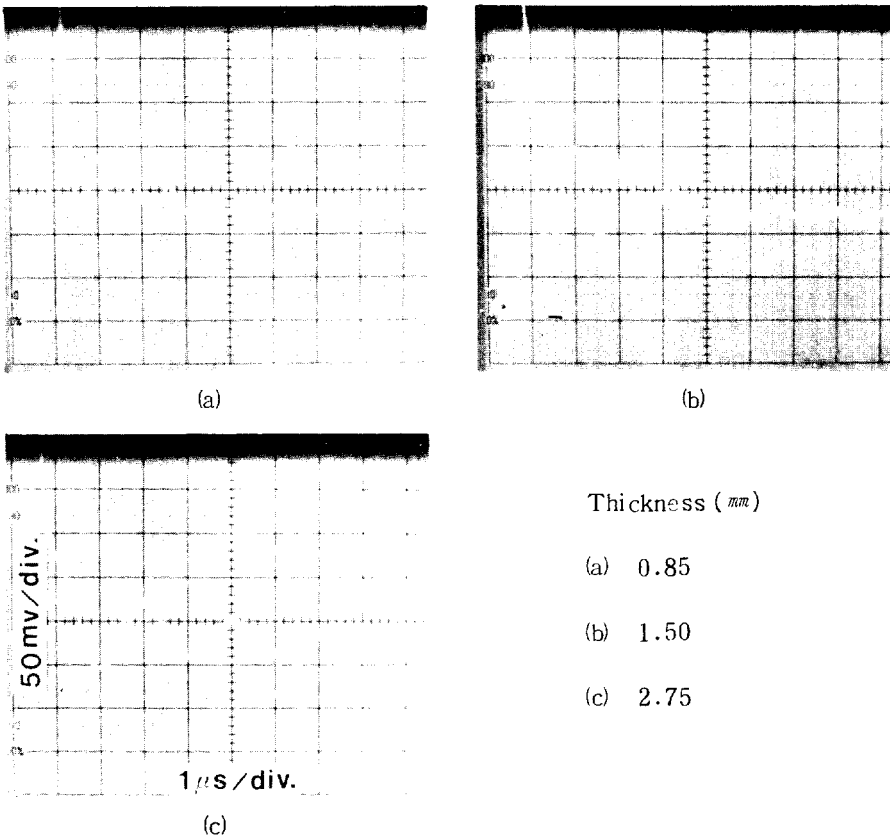


그림 13. 시편두께 변화에 따른 펄스 응답곡선
 Fig 13. Pulse response curve to the specimen thickness

3-5. 유중발생전압 특성

그림 7에서와 같은 측정장치를 제작하여서 PZT 체적비 변화에 따라 발생하는 전압의 크기를 그림 14에 나타냈다. PZT 체적비가 증가함에 따라서 발생전압의 크기는 비례적으로 증가하며 그 크기는 2~30 mV 정도를 나타냈다. 이와같은 결과는 D-E 특성곡선에서 살펴본 바와같이 PZT 체적비 증가에 따르는 분극량의 증가와 같은 것으로도 생각할 수 있다.

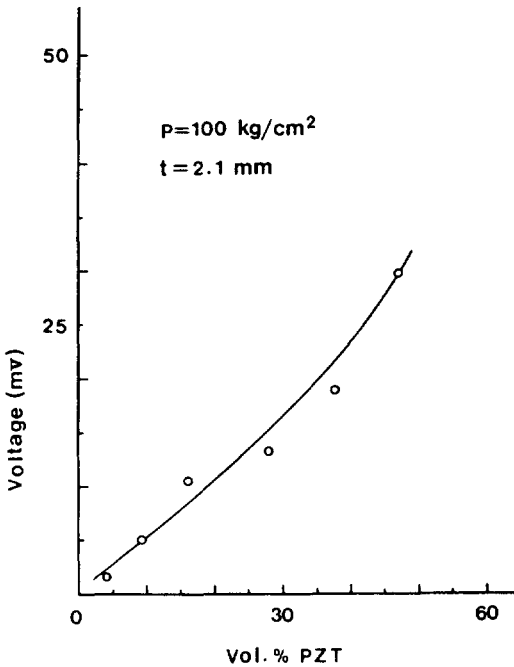


그림 14. PZT 체적비 변화에 따른 유중발생 전압
 Fig 14. Generated voltage under oil pressure to the PZT volume percent

다음은 시편두께 변화에 따른 발생전압의 크기를 그림 15에 나타냈다. 시편두께 증가에 따라서 발생전압은 큰 폭으로 증가되는 특

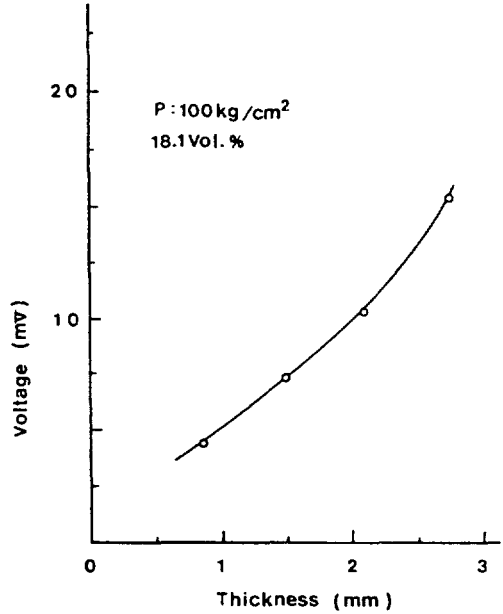


그림 15. 시편두께 변화에 따른 유중발생전압
 Fig 15. Generated voltage under oil pressure to the specimen thickness

성을 나타냈는데, 이는 압전소자의 발생전압이 시편두께에 비례하는 기본식과 일치한다고 생각된다.

유압을 25 ~ 125 kg/cm²로 변화시킨 경우에 시편에서 발생하는 전압의 크기를 그림 16에 나타냈다. 발생전압은 압력의 크기에 비례하여 거의 직선적으로 증가하는 특성을 나타내며 이는 압전기본방정식에서 응력증가에 따른 발생전압의 증가 때문으로 생각된다.¹¹⁾

4. 결 론

초음파 변환기 소자 개발을 위하여 1-3 형 압전복합재료를 제조하였으며, 음향적·전기적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 압전복합재료의 음향임피던스는 PZT 체

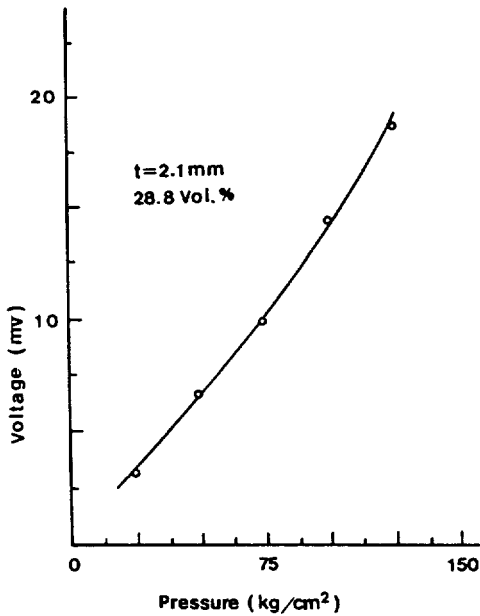


그림 16. 압력변화에 따른 유증발생전압
Fig 16. Generated voltage under oil pressure to the oil press

적비가 증가함에 따라 비례적으로 증가하였다.

- (2) PZT 체적비가 증가함에 따라 D-E 특성 곡선에서 잔류분극량이 다소 증가하였다.
- (3) 1-3형 압전복합재료의 펄스응답특성은 단일상 PZT에 비하여 아주 양호하게 나타났으며, PZT 체적비가 약 40% 이상으로 되면 거의 일정하게 되었다.
- (4) 유증에서의 발생전압은 PZT 체적비, 시편두께 그리고 압력이 증가함에 따라 비례적으로 증가하였다.

이상의 결과는 PZT/고분자 압전복합재료로써 초음파 트랜스듀서 제작 응용에 좋은 자료가 될 것으로 본다.

참 고 문 헌

- 1) 小西良弘; *エレクトロセミクスの基礎と應用*, オ-ム社. 1~10 (1983)
 - 2) W.G. Cady; *Piezoelectricity*, McGraw-Hill, 435~509 (1946)
 - 3) B. Jaffe et al; *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, 135~183 (1971)
 - 4) O E. Mattiat; *Ultrasonic Transducer Materials*, Plenum Press, 63~80 (1971)
 - 5) H. Takeuchi, C. Nakaya, K. Katakura; *Ultrasonics Symposium*, 507~510 (1984)
 - 6) T.R. Gururaja et al; *Ultrasonics Symposium*, 576~581 (1980)
 - 7) T.R. Gururaja, W.A.Schulze, L.E.Cross, R.E.Newnham; *IEEE su-32(4)*, 481~498 (1985)
 - 8) N.M.Shorrocks, M.E.Brown, R.W.Whatmore, F.W.Ainger; *Ferroelectrics*, 54, 215~218 (1984)
 - 9) 이덕출, 김용혁; *대한전기학회 논문지*, 37 (1), 48~54 (1988)
 - 10) V.M.Ristic; *Principles of Acoustic Devices*, John wiley & sons, 121~163 (1983)
 - 11) 電子材料工業會; *壓電セラミックスとその應用*, 電波新聞社, 15~27(1974)
 - 12) 김용혁, 김호기, 김진수, 이덕출; *요업학회지*, 25(1), 7~14 (1988)
- (1988년 10월 29일 접수)