

초음파 트랜스듀서용 PZT-고분자 3-3형 복합압전체의 유전 및 압전특성

논문
9-2-3

Dielectric and Piezoelectric Properties of PZT-polymer 3-3 Type Composite for Ultrasonic Transducer Applications

박 정학*, 이 수호*, 최 헌일*, 사공 건*, 배 진호**

(Jung-Hak Park* · Su-Ho Lee* · Hun-Il Choi* · Geon Sa-Gong* & Jin-Ho Bae**)

Abstract

PZT powders were prepared by the molten salt synthesis method. The porous PZT ceramics were made from a mixture of PZT and polyvinylalcohol(PVA) by BURPS(Burnout Plastic Sphere) technique. The 3-3 type composites were fabricated by impregnating an sintered porous PZT ceramics with various polymer matrices.

The relative permittivity of 3-3 type composite specimens was shown 860~1,100 smaller than that of solid PZT ceramics(2,100), and the dissipation factors of composite specimens were about 0.02 to 0.03. The piezoelectric coefficient d_{33} of composite specimens($285 \sim 328 \times 10^{-12} \text{C/N}$) was comparable with that of single phase PZT specimens($364 \times 10^{-12} \text{C/N}$). The thickness mode coupling factor k_t (0.5~0.6) of composite specimens was comparable with that of single phase PZT specimens($k_t=0.7$), and the mechanical quality factor of composite specimens was smaller than 10, and thus these 3-3 type composite specimens would be believed as a good candidates for broad band transducer applications.

Key Words(중요용어) : Molten salt synthesis method(용융염 합성법), Porous piezoelectric ceramics (다공질 압전세라믹), Ultrasonic Transducer(초음파변환기), Ceramic-polymer 3-3 type composite(3-3형 복합압전체)

1. 서 론

지금까지 PZT계 압전 세라믹스는 압전성 및 전기기계결합 특성이 우수하여 압전 트랜스듀서 재료로서 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 PZT 단일상(single phase)만으로 제작된 초음파 트랜스듀서는 이들 소자의 밀도 및 비유전율이 높아 매질이 공기 및 물인 경우에는 음향 임피던스 정합(matching)이 어렵고, 감쇠계수가 적어서 좁은 주파수 대역에서 반응할 뿐 아니라 울림(ringing) 시간이 길어서 감도를 가늠하는 성능지수가 낮다. 이

러한 PZT 단일상의 단점을 개선하기 위하여 낮은 밀도 및 비유전율을 가진 소재의 개발이 요구되고 있다.^{1,2)}

이에 부응하기 위하여 R.E. Newnham 등³⁾은 복합압전체의 상접속도(phase connectivity)를 제안한 이래 압전성이 큰 세라믹과 비유전율이 낮은 고분자 매질(polymer matrix)을 복합화한 각종 세라믹/고분자 복합압전체(ceramics/polymer composite)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{4,5)}

이들 중 3-3형 복합압전체는 D. P. Skinner가 lost-wax법⁶⁾을 사용하여 처음으로 제작한 후 T. R. Shrout 등은 BURPS법에 의해 제작하였다.⁷⁾

본 연구에서는 상접속도의 개념을 이용한 3-3형 복합압전체를 제조하고자 기공 형성을 위한 플라스틱 구체(plastic sphere)로는 PVA(polyvinylalcohol)를 사용하였으며, BURPS법에 의해 다공질

* : 동아대학교 전기공학과
** : 영남대학교 전기공학과
접수일자 : 1995년 11월 10일
심사완료 : 1996년 1월 9일

세라믹을 제조하였다.⁸⁾ 이들을 복합압전체 제조용 필러(filler)로 사용하고, 고분자 매질로서는 에폭시 수지계(Eccogel series 1365-0, 25, 45 및 80)를 사용하여 세라믹상과 고분자 매질상이 3차원적으로 상호 연결된 3-3형 복합압전체를 제조하였으며, 그들의 유전 및 압전 특성에 대해 연구함으로써 초음파 변환기로서의 응용 가능성에 대하여 검토하였다.

II. 시편제조 및 특성측정

본 연구에서 다공질 세라믹 제조를 위한 세라믹 분말은 동질이형 상경계(Morphotropic Phase Boundary;MPB)근처의 조성을 가지는 PZT[Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃]를 용융염합성법으로 제조하여 사용하였다.⁹⁾ 다공질 PZT 제조를 위한 기공 형성을 위한 플라스틱 구체로는 크기가 74~88(μm)인 PVA를 사용하였으며, 이때 기공율을 제어하기 위해 압전 세라믹과 플라스틱 구체와의 중량비를 5~15 (wt.%)범위에서 칭량하여 건식 혼합한 다음 20,000(psi)로 등압 성형하였다. 그 후 20(°C/hr)의 비율로 승온하여 500(°C)에서 2시간 유지하여 세라믹에 분산, 혼합되어 있는 플라스틱 구체를 burn-out시킨 다음 1,150(°C)에서 1시간 소결하여 다공질의 압전 PZT 시편을 얻었다.⁸⁾

이들 다공질 시편을 필러로 사용하고, 고분자 매질로는 에폭시수지계(Eccogel 1365-0, 25, 45 및 80, Emerson & Cumming Co.)를 사용, 70(°C)의 진공 건조기 중에서 8시간 동안 진공 함침시켜 경화시킴으로써 3-3형 복합압전체 시편을 제조하였으며, 그 제조공정은 그림 1과 같다. 이들 시편의 양면에 상온 건조용 은전극을 도포하고 전극의 유기 용매를 완전히 휘발시키기 위하여 60(°C)에서 30분동안 열처리를 행하였다. 분극은 70(°C)의 실리콘 기름 중에서 35(kV/cm)의 전계를 10분 인가하여 처리하였으며, 24시간 이상 aging시킨 후 각종 특성을 측정하였다. 비유전율(K₃₃)은 LF Impedance Analyzer(HP4192A)를 이용하여 1(KHz)에서 정전용량을 측정한 다음 계산에 의해 구하였으며, 압전정수 d₃₃는 Berlincourt Piezo d₃₃-meter(Model CPDT 3300, Channel Products, Inc., OH 44022)로 측정하였다.

III. 실험 결과 및 토의

공기나 물을 매질로 하는 초음파트랜스듀서 응용에 있어서 밀도는 음향이 전파되는 대상물과의

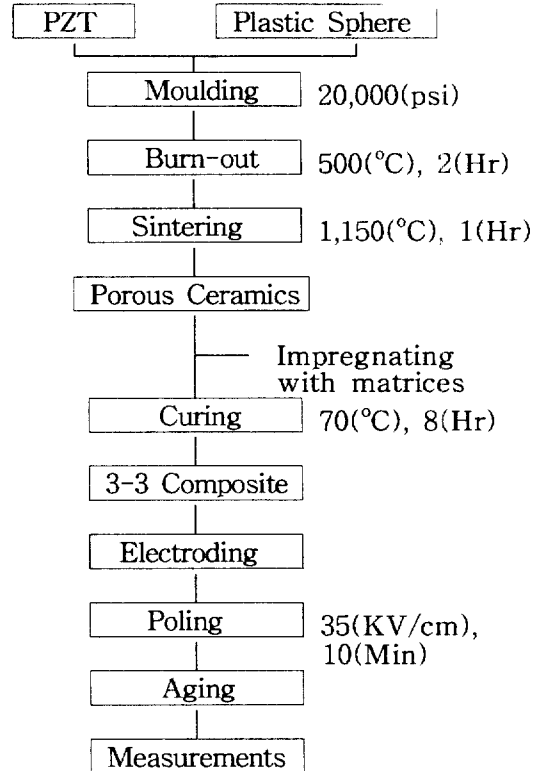


그림 1. PZT-고분자 3-3형 복합압전체의 제조 공정.

Fig. 1. Flow chart for preparing PZT-polymer 3-3 type composite .

음향임피던스 정합 측면에서 매우 중요하므로 3-3형 복합압전체의 밀도($\bar{\rho}$)를 그림 2에 나타내었다. 이때 세라믹 filler상과 고분자 매질상의 밀도를 각각 ρ_1 및 ρ_2 채적비를 v_1, v_2 라 할때 복합압전체의 밀도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\bar{\rho} = \rho_1 v_1 + \rho_2 v_2 \quad (1)$$

본 연구에서 제조된 단일상 PZT 소결체의 측정 밀도는 7.5(g/cm³), data sheet에서 얻은 Eccogel 1365-0, 25, 45, 80의 밀도는 0.99, 1.01, 1.03 및 1.06(g/cm³)이었으며, 이들 값들을 대입하여 3-3형 복합압전체의 밀도를 계산하였다. PVA의 중량비가 증가함에 따라 3-3형 복합압전체의 밀도는 7~4.9(g/cm³)의 값으로 PZT 단일상의 값(7.5g/cm³)에 비해 상당히 감소되었다. 이는 다공질 세라믹의 제조로 인한 밀도 감소 및 밀도가 낮은 고분자 매질의 사용때문이다. 이와 같이 복합압전체를 제조함으로써 밀도가 낮아져 트랜스듀서에서 요구되는

음향임피던스가 작아지므로 음향특성이 개선될 것이다.

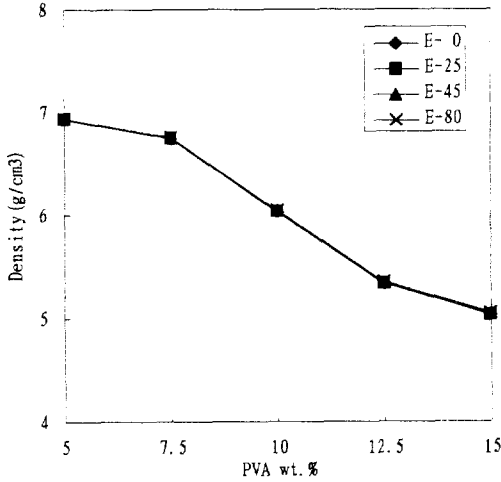


그림 2. PZT-고분자 3-3형 복합압전체의 밀도.
Fig. 2. Density of PZT-polymer 3-3 type composite specimens.

그림 3은 분극 처리가 끝난 3-3형 복합압전체 시편에 있어서 고분자 매질의 종류 및 PVA의 중량비 변화에 따른 비유전율(K_{33})을 나타낸 것이다. 그림에서 비유전율은 플라스틱 구체로 사용된 PVA의 중량비가 증가함에 따라 감소되고 있으며, 자체 제작한 단일상 PZT 시편(2,100)에 비해 1,100~849로 현저히 감소하였다. 이는 비유전율이 높은 세라믹상의 체적 감소에 기인된 것이며, 상대적으로 유전율이 낮은 고분자 매질(Eccogel 1365-0, 25, 45 및 80)에 의한 영향은 적은 것으로 사료된다.

그림 4는 복합압전체 시편에 있어서 PVA의 중량비를 달리하였을 때 1(KHz)에서 측정된 유전손실율($\tan \delta$)을 나타낸 것으로, 고분자 매질에 관계없이 0.02에서 0.03 범위내의 낮은 값을 나타내었다. 이는 유전체 손실이 주로 쌍극자(dipole)를 형성하고 있는 분역이동에 기인되므로 고분자상보다는 쌍극자가 상대적으로 많이 존재하는 PZT상에 의해 지배적으로 작용하게 되고 이 쌍극자의 이동효과는 PZT 체적비가 변화하여도 단위 체적당 PZT에서는 항상 일정하므로 유전손실율은 거의 일정한 값을 갖게 되는 것으로 생각된다.

그림 5는 고분자 매질의 종류를 달리하였을 때 PVA 중량비의 변화에 대한 3-3형 복합압전체 시

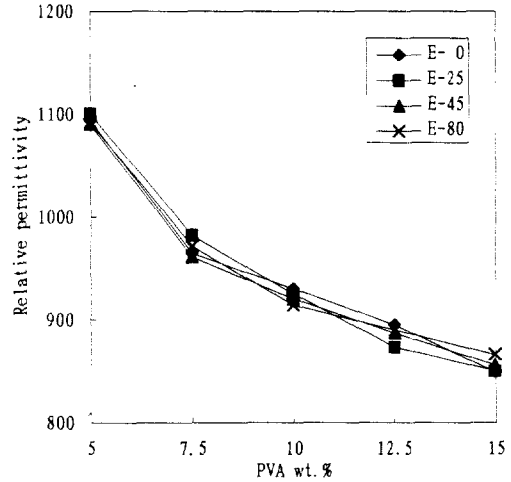


그림 3. PZT-고분자 3-3형 복합압전체의 비유전율.

Fig. 3. Relative permittivity of PZT-polymer 3-3 type composite specimens.

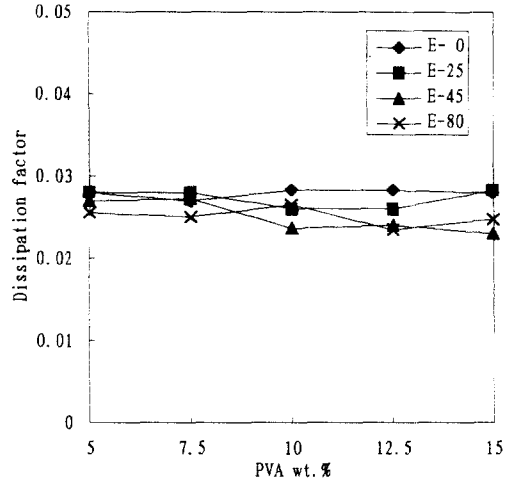


그림 4. PZT-고분자 3-3형 복합압전체의 유전손실율.

Fig. 4. Dissipation factor of PZT-polymer 3-3 type composite specimens.

편의 압전정수 d_{33} 값을 나타낸 것으로, 고분자 매질(Eccogel 1365-0, 25, 45 및 80) 모두 PVA의 중량비가 증가함에 따라 복합압전체 시편의 d_{33} 값은 대략 $290 \sim 340 (\times 10^{12} \text{C/N})$ 으로 PZT 단일상($364 \times 10^{12} \text{C/N}$)의 d_{33} 값에 근접하였다. 이는 3-3형 복합압전체 소자도 초음파 트랜스듀서로의 응용이 가능함을 시사하고 있다.

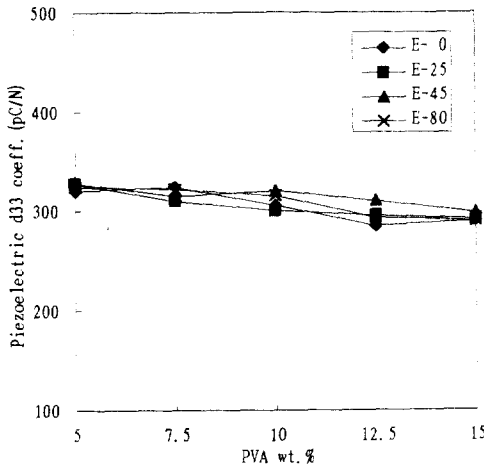


그림 5. PZT-고분자 3-3형 복합압전체의 d_{33} 계수.
 Fig. 5. d_{33} coefficient of PZT-polymer 3-3 type composite specimens.

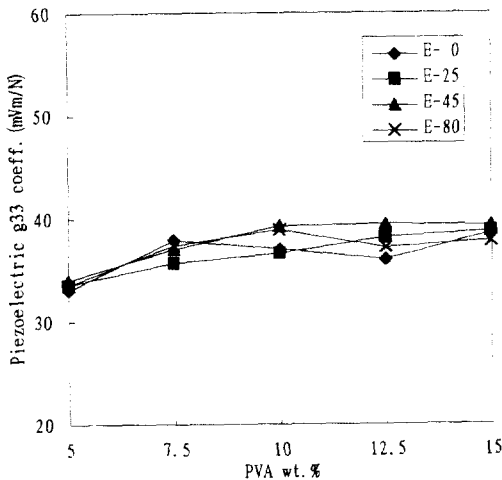


그림 6. PZT-고분자 3-3형 복합압전체의 g_{33} 계수.
 Fig. 6. g_{33} coefficient of PZT-polymer 3-3 type composite specimens.

그림 6은 고분자 매질의 종류를 달리하였을 때 PVA 중량비의 변화에 대한 복합압전체의 g_{33} 값을 나타낸 것으로, 고분자 매질(Eccogel 1365-0, 25, 45 및 80) 모두 PVA의 중량비가 증가함에 따라 복합압전체의 g_{33} 값은 대략 $33 \sim 39 (\times 10^{-3} \text{Vm/N})$ 로 PZT 단일상의 값($24 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$)보다는 높은 값을 나타내었다. 이는 복합압전체의 비유전율 감소에 기인된 것이며, 단일상

PZT보다 음파의 수신감도가 개선될 것임을 알 수 있다.

그림 7은 고분자 매질의 종류를 달리하였을 때 PVA 중량비의 변화에 따른 복합압전체 시편의 두께방향 전기기계결합계수 k_t 를 나타낸 것으로, 고분자 매질(Eccogel 1365-0, 25, 45 및 80)의 종류에 관계없이 PVA의 중량비가 증가함에 따라 복합압전체 시편의 k_t 값은 대략 0.5~0.6으로 PZT 단일상의 값($k_t=0.7$)에 거의 근접하여 전기음향 변환능률이 양호할 것으로 기대할 수 있다.

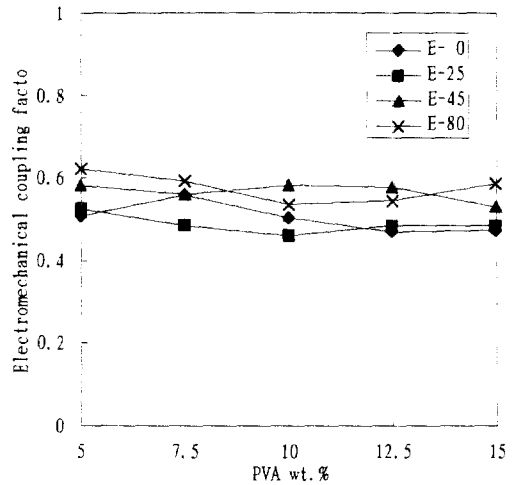


그림 7. PZT-고분자 3-3형 복합압전체의 k_t .
 Fig. 7. k_t coefficient of PZT-polymer 3-3 type composite specimens.

그림 8은 고분자 매질의 종류를 달리하였을 때 PVA 중량비의 변화에 대한 3-3형 복합압전체의 기계적품질계수(Q_m)를 나타낸 것이다. 일반적으로 Q_m 값이 작을 경우 압전소자는 광대역폭을 가지게 되며, 공진주파수 부근의 신호를 쉽게 통과시킨다. 고분자 매질(Eccogel 1365-0, 25, 45 및 80) 모두가 PVA의 중량비가 증가함에 따라 복합압전체 시편의 Q_m 값은 대략 5~6으로 PZT 단일상의 값(80)에 비하여 훨씬 낮은 값을 나타내는데, 이는 공진 및 반공진주파수폭의 증가에 기인된 것으로 생각된다. 따라서 이 결과로 펄스 상승시간이 빠르고 펄스-에코진폭이 상당히 커져 광대역 트랜스듀서로서의 응용이 기대된다.

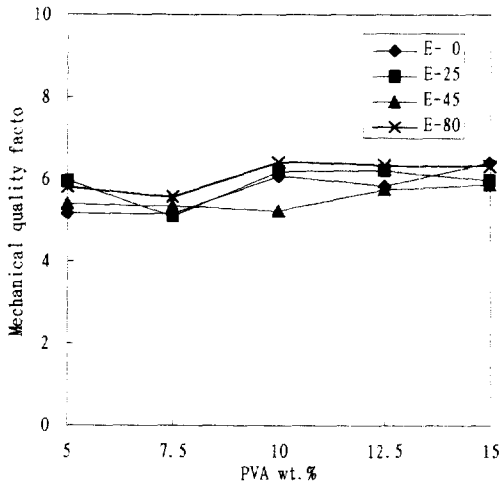


그림 8. PZT-고분자 3-3형 복합압전체의 Q_m .
Fig. 8. Q_m coefficient of PZT-polymer 3-3 type composite specimens.

IV. 결 론

초음파 변환기에 응용될 압전 세라믹-고분자 3-3형 복합압전체를 제작함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 3-3형 복합압전체의 밀도는 PVA의 중량비가 증가함에 따라 7~4.9(g/cm³)로 PZT 단일상(7.5g/cm³)에 비해 상당히 감소되었고, 비유전율은 고분자 매질 모두 PVA의 중량비가 증가함에 따라 1,100~849로 자체 제조한 단일상 PZT시편(2,100)에 비해 현저히 감소되었으며, 유전손율은 0.02~0.03 정도를 나타내었다.

2. 복합압전체 시편의 압전정수 d_{33} 및 전기기계결합계수 k_t 는 각각 290~340($\times 10^{-12}$ C/N) 및 0.5~0.6정도로 단일상 PZT시편(364×10^{-12} C/N 및 0.7)에 거의 근접한 결과를 얻을 수 있었다.

3. 복합압전체 시편의 압전정수 g_{33} 값은 대략 33~39($\times 10^{-3}$ Vm/N)로 PZT 단일상 시편(24×10^{-3} Vm/N)보다 높은 값을 나타내었으며, 반면 기계적품질계수 Q_m 은 대략 5~6으로 PZT 단일상 시편의 값(80)에 비하여 훨씬 낮은 값을 나타내었다.

이상의 결과에 의하면 3-3형 복합압전체 소자를 초음파 트랜스듀서에 응용할 경우 단일상 PZT 소자로 제작된 경우보다 수신감도가 개선될 것으

로 생각되며, 또한 광대역 음향변환소자로서의 응용이 기대된다.

“ 이 논문은 1995년도 동아대학교 학술연구 조성비에 의하여 연구되었습 ”

참 고 문 헌

1. R.E. Newnham, A. Safari, G. Sa-Gong & I. Giniewicz, "Flexible Composites Piezoelectric Sensors", IEEE Proc., Int'l Ultrason. Sympo., p501, 1984.
2. G. Sa-Gong, A. Safari, S.J. Jang & R.E. Newnham, "Poling Flexible Piezoelectric Composites", Ferroel. Lett., 5(5). p131, 1985.
3. R.E. Newnham, D.P. Skinner & L.E. Cross, "Connectivity and Piezoelectric-Pyroelectric Composite", Mat. Res. Bull., 13, p.525, 1978
4. D.P. Skinner, R.E. Newnham & L.E. Cross, "Flexible Composites Transducer", Mat. Res. Bull., 13, p599, 1978.
5. T.R. Shrout, W.A. Schulze & J.V. Biggers, "Simplified Fabrication of PZT/Polymer Composites", Mat. Res. Bull., 14. p1553, 1979.
6. D.P. Skinner, R.E. Newnham & L.E. Cross, Mat. Res. Bull., 13, p599, 1978.
7. K. Rittenmyer, T.R. Shrout, W.A. Schulze & R.E. Newnham, Ferroel., 41. pp.189-195, 1992.
8. 박 정학, 최 현일, 사공 건, "다공질 PZT 세라믹의 제작 및 전기적 특성", 대한전기학회논문지, 43권, 10호, pp.1678-1683, 1994.
9. 이수호, 박준범, 사공 건, "Flux법에 의해 제조된 압전 세라믹(PZT)의 유전 및 압전특성", 대한전기학회 학술대회 논문집, pp.721-723, 1992.