

다공질 압전 세라믹 PZT의 유전 및 압전 특성

주 용관 · 박정학 · 최현일 · 사공건
 동아대학교 공과대학 전기공학과

Dielectric and Piezoelectric Properties of Porous PZT Ceramics

Yong-Khoan Joo · Jung-Hak Park · Hun-Il Choi · Geon Sa-Gong
 Dept. of Electrical engineering., Dong-A Univ.

Abstract-Porous piezoelectric ceramics of PZT have been newly developed to apply for ultrasonic transducers. The porous PZT was prepared from a mixture of PZT and polyvinylalcohol(PVA) powders by BURPS(Burnout Plastic Sphere) technique. Porous PZT bodies were shown a homogeneous microstructure consisting of 30 - 80 (µm) pore size in sintered PZT bodies. The dielectric and piezoelectric properties on various PVA wt.% have investigated.

I. 서론

지금까지 PZT계 압전 세라믹이 압전성 및 전기기계결합 특성이 우수하여 압전 트랜스듀서재료로 광범위하게 사용되고 있으나, 단일상 재료가 갖는 한계성으로 응용 및 기능적인 측면에서 어려움이 있다. 따라서 압전 세라믹이 다방면에 응용되기 위해서 공기나 물과의 음향 임피던스 정합(matching) 및 성능지표 (figure of merit)를 극대화하기 위해 낮은 밀도와 비유전율을 가진 소재의 개발이 요구되고 있다. [1,2]

이들 특성을 개선하기 위해 다공질 세라믹을 제조하는 방법 및 압전특성 개선에 대한 광범위한 연구가 진행되어 오고 있다. [3,4] 다공질 압전 세라믹은 큰 압전전압계수(g 정수), 낮은 음향임피던스(Z_0) 및 Q값을 가지므로 고감도 및 광대역을 필요로 하는 트랜스듀서에 응용이 기대된다. [5]

본 연구에서는 비교적 낮은 온도에서 역상을 형성하는 NaCl-KCl 용융염 합성법에 의해 압전 세라믹 PZT를 합성하고, 기공 형성을 위한 plastic sphere로 PVA를 사용, BURPS법(burnout plastic sphere method)에 의해 다공질 세라믹을 제작하였으며, 그들의 유전 및 압전특성에 대해 연구하였다.

II. 실험 방법

본 실험에서 다공질 세라믹 제조를 위한 세라믹 분말은 동질 이형 상경계(Morphotropic Phase Boundary:MPB)근처의 조성을 가지는 PZT[Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃]를 용융염 합성법에 의해 제조된 PZT분말을 사용하였다. [6] 다공질 PZT 제조를 위한 기공 형성을 위해 plastic sphere로는 PVA를 사용하였다. 이때 압전 세라믹과 sphere와의 중량비율 5-15(wt.%)범위로 청량하여 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 plastic sphere를 휘발시킨 다음 1,150(°C)에서 1시간 소결하여 다공질 시편을 얻었다. [7] 이들 다공질 세라믹의 제조공정을 그림 1에 나타내었다. 이들 다공질 세라믹의 양면에 은전극(Du Pont #7095)을 도포하고 접촉저항을 줄이기 위해 600(°C)에서 10분동안 열처리를 행하였다.

분극은 120(°C)의 실리콘 기름 중에서 35(kV/cm)의 전계를

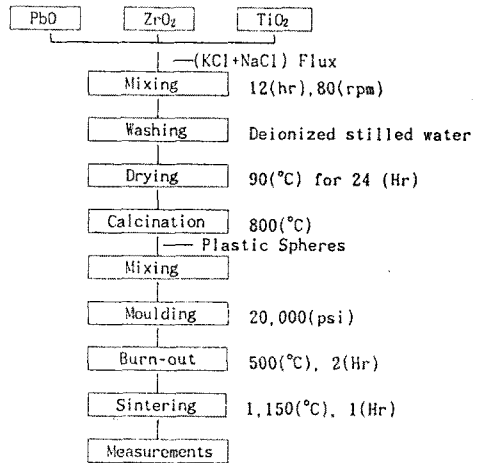


그림 1 다공질 PZT 세라믹 제조공정도
 Fig. 1 Flow chart for porous PZT ceramics

10분 인가하여 처리하였으며, 24시간 이상 aging시킨 후 각종 특성을 측정하였다. 다공질 세라믹의 비유전율(K_{33})은 LF Impedance Analyzer(HP4192A)를 이용하여 1(KHz)에서 정전용량을 측정하여 다음 계산에 의해 구하였으며, 압전정수 d_{33} 는 Berlincourt Piezo d_{33} -meter(Model CPDT 3300, Channel Products, Inc., OH 44022)로 측정하였다.

III. 실험 결과

그림 2는 소결된 다공질 PZT시편의 기공과 세라믹 골격(skeleton)과의 자기 결합을 확인하기 위한 전자현미경 사진으로서 소결체 내에 PVA sphere의 열분해로 생긴 기공과 골격이 각각 3차원적으로 자기 결합되어 세라믹과 기공이 서로 3-3형의 접촉도를 가짐을 알 수 있다.



그림 2 기공과 세라믹 골격
Fig. 2 Porosity and ceramic skeleton

한편 공기나 물을 매질로 하는 압전 트랜스듀서 응용에 있어서 밀도는 음향에 전파되는 대상물과의 음향 임피던스 정합 측면에서 매우 중요하므로 다공질 세라믹의 측정밀도(ρ^*)를 KSL3114 규격에 의해 측정하였다. 또 기공율은 다음의 식 (1)을 이용하여 계산하였으며, 이들 결과를 그림 3에 나타내었다.

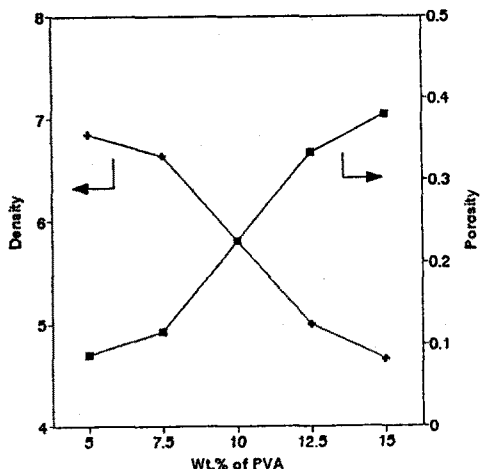


그림 3 다공질 세라믹의 기공율 및 밀도
Fig. 3 Porosity and density of porous ceramics

$$\rho^* = \rho(1-p) \quad (1)$$

여기서 ρ 는 PZT소결체의 밀도이며, p 는 기공율을 나타낸다.

그림 3에서 보듯이 PVA의 중량비가 증가함에 따라 plastic sphere의 휘발에 의해 생긴 기공의 분포가 많아져 다공질 세라믹의 밀도는 점차 감소하였고 기공율은 증가하였다.

그림 4는 분극 처리가 끝난 다공질 PZT 세라믹 시편에 있어서 PVA 중량비의 변화에 대한 비유전율을 나타낸 것이다. PZT의 중량비가 감소함에 따라 기공율이 증가하여 비유전율은 단일상 PZT에 비해 현저히 감소하였다. 이는 비유전율이 높은 압전 세라믹의 체적 감소에 기인된 것으로 생각된다.

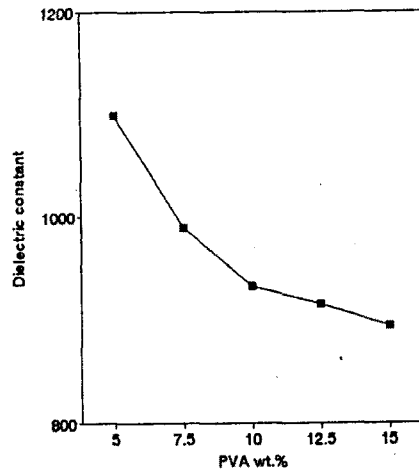


그림 4 다공질 PZT 세라믹의 비유전율
Fig. 4 Relative dielectric permittivity of porous PZT ceramics

그림 5는 분극 처리가 끝난 다공질 PZT 세라믹 시편에 있어서 PVA 중량비의 변화에 대한 유전손실율($\tan \delta$)을 나타낸 것으로 PVA sphere의 중량비에 대해 0.020-0.023 정도로 큰 변화를 나타내지 않았다. 이는 기공율이 증가하여도 유전손실율이 주로 쌍극자를 형성하고 있는 다결정질의 분역 이동에 기인되므로 쌍극자가 존재하는 PZT상에 의해 지배적으로 작용하게 되고 이 쌍극자의 이동 효과가 단위 체적당 PZT에서는 항상 일정하므로 기공율이 증가하여도 거의 일정한 값을 갖게 되는 것으로 생각된다.

그림 6은 분극 처리된 다공질 세라믹 시편에 있어서 PVA 중량비의 변화에 대한 압전 정수 d_{33} 를 나타낸 것으로 PVA의 중량비가 증가함에 따라 단일상 PZT의 d_{33} 값인 $364(\times 10^{-12}C/N)$ 에 비하여 본 연구에서 제조된 다공성 PZT 세라믹의 d_{33} 값은 대략 $334-350(\times 10^{-12}C/N)$ 으로 PZT 단일상의 d_{33} 값에 거의 접근한 결과를 얻을 수 있었다.

믹의 비유전율은 단일상 소결 PZT에 대해 감소하는 경향을 나타내었으나, 반면 유전손실을 및 압전 정수 d_{33} 는 거의 일정하게 나타났다.

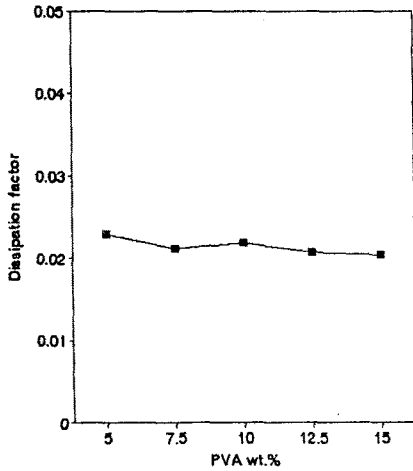


그림 5 다공질 PZT 세라믹의 유전손실을
Fig. 5 Dissipation factor of porous PZT ceramics

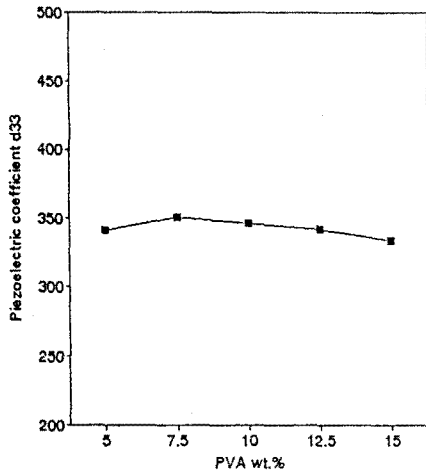


그림 6 다공질 PZT 세라믹의 d_{33} 계수
Fig. 6 d_{33} coefficient of porous PZT ceramics

참고 문헌

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. D.P. Skinner, R.E. Newnham & L.E. Cross, "Flexible Composites Transducer", Mat. Res. Bull., 13, p599, 1978.
4. T.R. Shrout, W.A. Schulte & J.V. Biggers, "Simplified Fabrication of PZT/Polymer Composites", Mat. Res. Bull., 14, p1553, 1979.
5. K. Mizumura, Y. Kurihara & H. Ohashi, "Porous Piezoelectric Ceramic Transducer", Jpn. J. Appl. Phys., 30(9B), p2271, 1991.
6. 이 수호, 박 준범, 사공 건, "Flux에 의해 제조된 압전 세라믹(PZT)의 유전 및 압전 특성", 대한전기학회 학술대회 논문집, p721, 1992.
7. 박 정학, 사공 건, "각종 Matrix를 이용한 Ceramic/Polymer 3-3 Composites의 제작 및 특성", 대한전기학회 학술대회 논문집, p1122, 1993.

IV. 결론

초음파 변환기에 응용될 다공질 PZT 세라믹을 BURPS법에 의해 제조하였으며, 그들의 제조를 위한 최적조건 및 전기적 특성에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PVA를 혼합하여 PZT를 소결함으로써 다공질 세라믹을 제조할 수 있었다.
2. 혼합시의 PVA sphere의 중량비가 증가할수록 다공질 세라믹 시편의 밀도는 거의 직선적으로 감소하였다.
3. 혼합시의 PVA의 중량비가 증가함에 따라 다공질 PZT 세라