

제조방법에 따른 압전 세라믹-고분자 복합소재 특성

고현필¹, 김상식², 정경근³, 유광수⁴, 최지원¹, 윤석진¹,
한국과학기술연구원 박막재료연구센터¹, 고려대학교 전기공학부², 서울시립대학교 신소재공학부³

Characteristics of piezoelectric ceramic-polymer composites by fabrication methods

H.P. Ko¹, S.S. Kim², K.K. Jung³, K.S. Yoo⁴, J.W. Choi¹, S.J. Yoon¹
KIST, Korea Univ., The University of Seoul¹

Abstract

The PZT(KP12) powder was synthesized by sintering at 1250°C for 2hrs and wet milling for 24 hrs. The PZT composite mixed with PVdF was fabricated into bulk, sheet, and plate type and the characteristics of three types were estimated. The bulk type which has PZT volume percent of 70 showed the best piezoelectric constant. Dielectric constant increased exponentially as an increase of PZT volume percent. The figure of merit of bulk and plate type was better than pure PZT over PZT volume percent of 50.

Key Words : piezoelectric ceramic(압전 세라믹), composite(복합체), Figure of merit(성능지수)

1. 서 론

1960년대 고분자 물질 중 Poly vinylidene fluoride (PVdF)가 압전성이 있다는 것을 H. Kawai[1]가 밝힘으로서 이들의 응용에 대한 연구도 본격화되었다. PVdF는 낮은 음향 임피던스가 요구되는 transducer에 가장 적합한 재료[2]로 알려져 있으나 전기기계 결합계수가 상대적으로 낮고, 유전손실이 크기 때문에 초음파 이미징 등으로의 이용에는 한계가 있다. 본 연구는 actuator용 소재로 사용되고 있는 PZT(KP12)를 coupling agent로 silane을 첨가한 후 밀도가 작고 유연성 및 압전성이 있는 Poly vinylidene fluoride(PVdF)와 혼합, Hot pressing 법으로 0-3 connectivity형 복합소재를 제조하여 특성을 측정하였다. 또한 최근 적층 공정의 우수성을 이용하여 요구되는 두께와 유연성을 얻기 위해 sheet type을 제조하여 특성 평가하였으며 bulk type과 sheet type 각각의 특성을 살리고자 mold를 통해 plate type의 복합체를 제조하여 각 제조 방법에 따른 복합체의 특성을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1 제조 방법

본 실험의 압전 세라믹-고분자 복합소재 제조에 대한 공정을 표1에 나타내었다. 압전 세라믹스 재료로는 actuator용으로 사용되고 있는 하소된 PZT (KP12, (주)경원)분말을 사용하였고 압전 고분자 재료로는 압전성이 좋고, 음향 임피던스가 낮으며, 밀도가 작고, 유연성이 좋은 PVdF (KYNAR 720, 미국, Pennwalt Co.)를 사용하였다. 하소된 PZT계 분말은 PZT powder의 결정성을 좋게 하기 위하여 1250°C에서 2시간동안 소결 과정을 거친 후 지르코니아 ball로 24시간 동안 습식 milling한 분말을 사용하였다. 습식 milling 한 PZT분말을 복합체의 matrix 역할의 PVdF 와 건식 milling을 하여 PZT-PVdF 복합체 분말을 형성하였다. 이때 PZT와 혼합되는 PVdF의 부피비를 10-70 vol%로 변화하여 실험하였다.

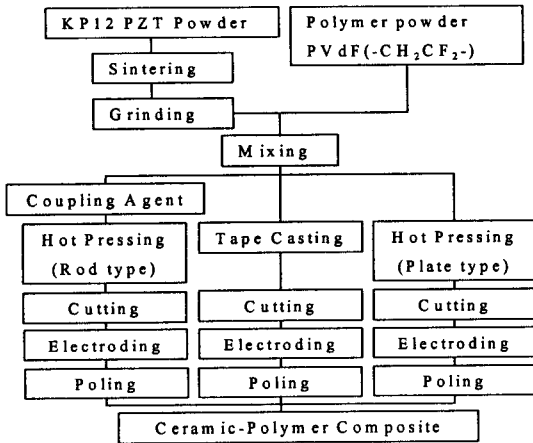


Fig. 1. Flow chart of processing for PZT-PVdF composites.

2.1.1 Bulk type 복합체 제조

세라믹과 고분자와의 결합력을 증진시키기 위하여 Coupling Agent[3]로 Silane(미국, Aldrich Co.)을 각각 0, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 11.0 wt%를 사용하였다. 혼합되는 고분자의 양을 vol%로 조절하여 Hot press를 이용, 각각 220℃에서 30000psi의 압력으로 30분 동안 유지 Rod형태의 복합체를 만들었다. Rod 형태의 성형 시편(지름: 15 mm)은 Diamond saw를 이용하여 두께를 일정하게 절단(두께: 1 mm)하고 polishing한 후 상온용 Silver paste로 전극을 형성하였다. Poling은 120℃의 실리콘 오일 내에서 3.5 KV/mm의 전계를 가하였다.

2.1.2 Sheet type 복합체 제조

Sheet형 복합체의 slurry 조성은 mixed binder(Ferro, #B73210)에 세라믹-고분자 혼합 분말을 무게비 37/63으로 평량 하고 지르코니아 ball과 함께 24시간동안 milling하여 제조하였다. milling 후 slurry를 SiO₂가 코팅된 폴리에틸렌 필름위에 doctor blade법으로 tape casting 하여 green sheet를 얻었다. 이때 green sheet의 두께는 약 0.15mm였다. Green sheet에 유연성과 압전특성을 갖게 하기 위하여 5층으로 적층하여 80℃에서 2000psi로 열압착 하여 0.5mm의 두께를 갖는 sheet type의 복합체를 얻었다. 상온용 전극으로 전극을 형성하였으며 두께 방향으로 3.5 KV/mm의 전계를 가하여 poling을 실행하였다.

2.1.3 Plate type 복합체 제조

Bulk type의 특성과 sheet type의 특성을 동시에 가질 수 있는 plate type의 복합체를 형성하기 위하여 가열할 수 있는 mold를 제작하여 220℃에서 30000psi의 압력으로 20분 동안 유지하여 유연성과 두께를 가지는 복합체를 만들었다. 상온용 silver paste로 전극을 형성하였으며 120℃의 실리콘 오일 내에서 3.5 KV/mm의 전계를 가하여 poling을 실행하였다.

2.2 물성 측정

기본 물성은 X선 회절분석과 미세구조를 관찰하였다. X-선회절분석은 X-ray Diffractometer(XRD, 3000 PTS, Rich. Seifert & Co.)로 Cu Ka 선($\lambda=1.542 \text{ \AA}$)과 Ni 필터를 사용하여 2 θ 값이 10°와 70° 사이에서 조사되었다. 시편의 표면의 미세구조는 Scanning Electron Microscopy (SEM, Hitachi 4300, Hitachi)로 관찰하였다. 압전상수는 0.3N의 힘을 시편에 가한 상태에서 기계적인 진동을 가하였을 때 발생하는 전하를 측정하는 장비인 d₃₃ meter (Channel Product DT-3300)를 이용하여 측정하였다. 정전용량(C)와 유전손실은 Impedance Analyzer (4912A, Hewlet Packard)를 이용하여 1 KHz에서 측정하였다. 주파수 특성은 Network Analyzer (3577A, Hewlet Packard)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기본 물성 분석

Fig. 2는 압전 세라믹-고분자 복합소재의 x-선 회절 패턴을 보여주고 있다. (a)와 (h)는 각각 순수한 PZT와 PVdF의 회절 패턴을 나타내고 있고 (b)-(g)까지는 복합소재에 대한 회절 패턴을 나타내고 있다. 첨가되는 PZT의 부피 비율이 높아질수록 PVdF의 peak는 점차 사라지고 PZT의 peak이 형성되는 것을 볼 수 있었다. 즉 PVdF의 부피 비율이 낮아질수록 PZT의 상대적인 intensity가 증가하여 intensity가 작은 비결정질인 고분자의 peak가 사라졌고 복합체는 압전성이 우수한 PZT의 성질을 형성함을 알 수 있다.

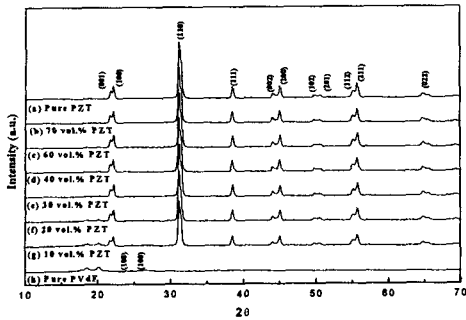


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the PZT-PVdF composite

Fig. 3의(a)-(f)는 제조방법이 다른 복합체의 SEM 이미지를 나타내고 있다. 모든 복합소재의 표면을 관찰한 결과 PZT의 particle들이 matrix로 존재하고 있는 PVdF 사이에 불연속적으로 존재함을 볼 수 있다. 복합체 내의 PZT입자의 크기는 평균 2-5 μm 였다. (a)-(b)는 rod 형태의 복합체를 pellet 형태로 가공하여 이미지를 보았다. 표면의 상태에서 고분자의 matrix 형성의 양호함을 알 수 있었고 열전달이 고루 분포되어 치밀화 되어있음을 확인할 수 있었다. (c)-(d)는 sheet type의 이미지로 공정 중에 고분자가 충분히 열 압착이 되지 않았음을 표면의 이미지로 확인할 수 있었다. 이것은 green sheet의 두께가 얇고 유연성을 위해 적층한 두께 또한 0.5 mm 정도로 green sheet의 각각의 두께가 얇아 열 압착 조건을 견디지 못하는 것으로 확인되어 다른 두 가지의 복합체 제조방법과 다른 열 압착 조건으로 제조해야 함을 알 수 있었다. 이에 충분한 열적 분포가 이루어지지 않았기에 고분자의 melting이 완전히 이루어지지 못한 것을 알 수 있었다. (e)-(f)는 sheet type과 같은 형태의 복합체를 얻기 위해 가공된 plate type의 SEM 이미지를 나타내었다. 이때 PZT의 particle들은 열 압착에 의해 형성된 matrix 역할의 PVdF에 비교적 골고루 분포되어있음을 알 수 있었다. 하지만 mold 측면 부분의 열전달이 골고루 분포되지 않았기 때문에 PVdF가 충분히 녹지 않아 matrix의 형성이 제대로 되지 않음을 (e)-(f)를 통해 알 수 있었다.

아르키메데스 법으로 밀도를 측정한 결과 PZT 분말의 부피 분율이 낮을수록 이론밀도에 가까움을 보였는데 이것으로 보아 PZT 분말의 부피 분율이 높아질수록 pore가 증가하기 때문에 밀도가 낮아

지는 것으로 사료된다. Rod 형태에서의 pore를 감소시키기 위하여 silane을 coupling agent로 사용한 결과 밀도가 좋게 나타났고 그 이상을 첨가하였을 때는 밀도가 급격히 감소함을 볼 수 있었다.

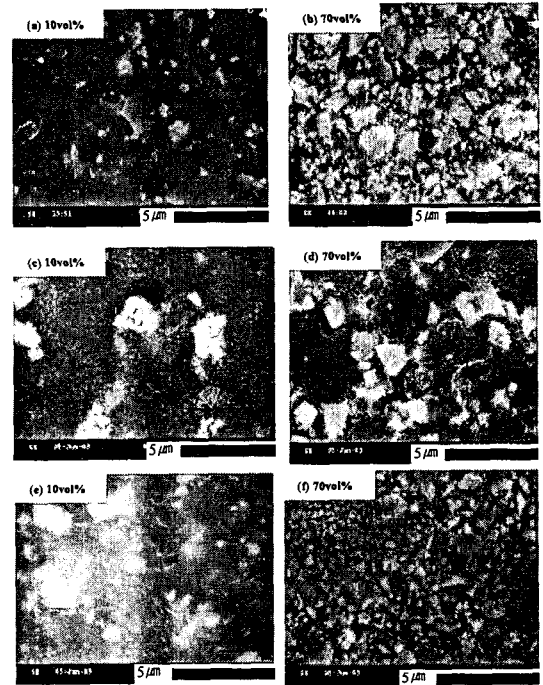


Fig. 4. SEM images of the PZT-PVdF composite : (a), (b) Bulk type; (c), (d) Sheet type; (e), (f) Plate type

3.2 유전 및 압전특성

Fig. 5는 제조 방법에 따른 복합체의 유전 상수를 나타낸 것이다. PZT의 부피분율 변화에 따른 graph로써 계산된 값은 H.BANNO[4]의 수정 입방체 모델에 의해서 얻을 수 있었다.

제조 방법에 상관없이 PZT의 부피 분율이 증가함에 따라 유전 상수가 증가함을 알 수 있었지만 sheet type의 복합체의 유전상수는 PZT의 부피분율의 증가에 따라 미세하게 변화되는 것을 알 수 있었다. Fig. 6는 압전 상수의 변화를 나타내었다. 압전 상수 역시 PZT의 부피 분율이 증가함에 따라 증가하였고 bulk type의 복합체의 압전 상수가 가장 큰 것을 확인할 수 있었다. 이것은 bulk type의 복합체의 치밀화가 잘 이루어져 pore가 발견되지 않음에 기인한 것으로 사료된다.

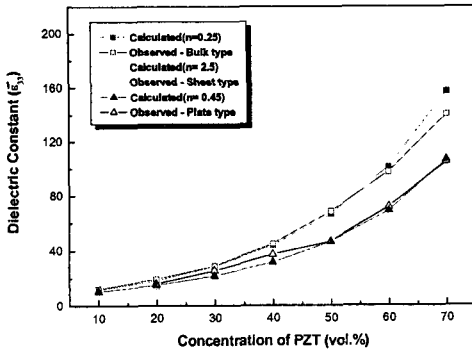


Fig. 5 Variation of dielectric constant with vol% for the PZT-PVdF composite

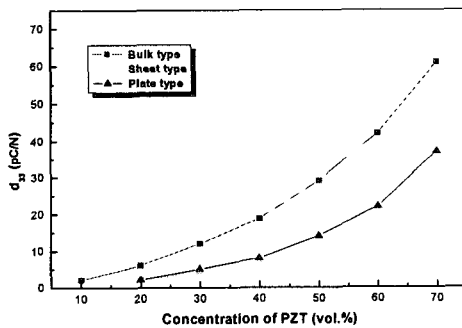


Fig. 6. Variations of piezoelectric constant with vol% for the PZT-PVdF composite

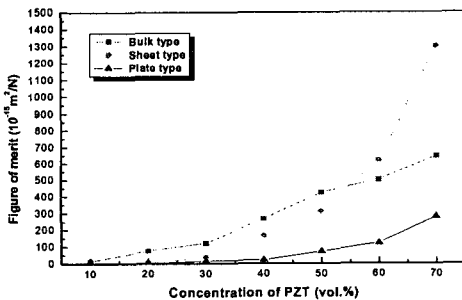


Fig. 7. Variations of figure of merit with vol% for PZT-PVdF composite

3.3 성능지수 특성

PZT 부피분율 변화에 따른 성능지수를 Fig. 7에 나타내었다. Sheet type에서 PZT의 부피분율이 증가함에 따라 성능지수는 선형적으로 증가함을

알 수 있었다. 또한 60 vol%이상에서는 성능지수가 크게 향상됨을 확인할 수 있었다. 50 vol%이상의 PZT 부피 분율에서 bulk type과 plate type은 순수한 PZT(성능지수=302)보다 성능지수가 높게 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 세라믹-고분자 복합소재의 제조 방법에 따른 복합체의 특성을 조사하였다. Bulk type의 복합체의 밀도가 가장 좋았으며 70 vol%에서 압전 상수가 가장 크게 나타났다. 이것은 Silane의 첨가에 따른 세라믹과 고분자의 coupling 정도가 좋아져 치밀화가 일어남에 기인한 것으로 사료된다. 유전상수는 PZT의 부피분율이 증가함에 따라 지수적으로 증가하는 경향을 보였으며 변형 계수 n에 따라 계산된 값과 측정값이 거의 일치하였다. 또한 50 vol%이상의 PZT 부피 분율에서 bulk type과 plate type은 순수한 PZT(성능지수=302)보다 성능지수가 높게 나타났다.

참고 문헌

- [1] H. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys., 8, 975, 1969.
- [2] T. R. Gururaja, et al., "Electronic ceramics", L. M. Levinson, Editor, p.92, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998
- [3] B. Jaffe, et al., "The Piezoelectric Effect in Ceramic", in Piezoelectric Ceramic Press London and New York, 1971.
- [4] H.Banno, "Recent development of piezoelectric products and composite of synthetic rubber and piezoelectric ceramic particles", Ferroelectrics Vol.50, pp.3-12,1983.