

# 후막 스피커 응용을 위한 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>-PVDF 0-3형 복합체의 압전 특성 평가

손용호, 김성진\*, 정준석, 류성림, 권순용

충주대학교 신소재공학과 / 친환경 에너지 변환·저장소재 및 부품개발 연구센터, (주) 제닉슨\*

## Evaluation of Piezoelectric Properties in Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>-PVDF 0-3 Type Composites for Thick Film Speaker Application

Yong-Ho Son, Sung-Jin Kim\*, Joon-Seok Jeong, Sung-Lim Ryu, Soon-Yong Kweon  
Chungju National Univ/ReSEM, ZENIXON Co.,LTD\*

**Abstract :** In this work, we developed the 0-3 type piezoelectric composite to incorporate the advantages of both ceramic and polymer. The PVDF-PZT composites were fabricated with various mixing ratio by 3-roll mill mixer. The composite solutions were coated on ITO bottom-electrode deposited on PET (polyethylene terephthalate) polymer film by the conventional screen-printing method. After depositing the top-electrode of silver-paste, 4kV/mm of DC field was applied at 120°C for 30min to poling the 0-3 composite film. The value of d<sub>33</sub> was increased as the PZT weight percent was increases. But the g<sub>33</sub> value showed the maximum at 65 wt% of PZT powder.

**Key Words :** PZT-PVDF, 0-3composite, Piezoelectric properties, Thick film speaker

### 1. 서 론

PZT계 압전세라믹 재료는 현재 actuator, transducer, sensor 등에 광범위하게 이용이 되고 있으며, 압전스피커는 부저, 소형스피커로 다양하게 응용되고 있으나, 가공이 까다롭고, 대형의 크기로 제작 시 소자가 깨지거나, 접착 시 접착의 균일도 등으로 제작을 받고 있으며, 저음특성이 떨어져 응용범위가 한정되어있다. 국내외 업체들은 소형경량화에 기술개발초점을 맞추고 있으며, 그 대안으로 필름스피커는 가능성을 주목받고 있다.

기존의 필름 스피커는 PVDF(Poly vinylidene fluoride) (-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 구조로 높은 쌍극자 모멘트를 가지며, 이러한 쌍극자 인력으로 압전성이 발생하는 것을 이용한다. PVDF 압전 필름은 압전 세라믹에 비해 유연성, 내마모성, 성형성 양호, 고감도 등의 장점을 가지고 있다. 하지만 압전 필름의 특성상 높은 음압을 내기위해서 100V 이상의 고전압을 인가해야 하며, 크기를 작게 하면 음압 특성이 현저히 떨어져 소형화에 한계의 단점이 있다.

0-3형 압전 복합체를 이용할 경우, 박막 경량화를 실현할 수 있고 크기나 환경의 영향을 거의 받지 않으므로, 고기능성 스피커로의 응용에 적합할 것으로 보인다.

### 2. 실험

본 실험은 먼저 (Pb<sub>1-a-b</sub>Ba<sub>a</sub>Cd<sub>b</sub>) (Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)<sub>1-c-d</sub> (Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>c</sub> (Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>d</sub>O<sub>3</sub>의 조성을 선택하여 (이하 PZT라 약칭함), 1050 °C에서 소결된 분말을 48시간 wet milling 방법으로 약 50µm 크기로 분쇄하였다. PVDF는 평량하여 용

제인 DMF에 1:4의 무게 비율로 혼합하여 60°C 정도의 hot plate 위에서 녹였다. 소결된 PZT분말과 PVDF은 50:50, 60:40, 65:35, 70:30의 무게 비율로 분산제, 소포제 등을 첨가하여 3-roll mixer를 이용하여 충분히 분산시켰다. 복합체를 제조하기 위하여 ITO필름에 스크린 프린트법을 사용하여 인쇄하여 120°C에서 5분간 건조하고 약 80µm의 두께로 코팅하였다. 상부전극도 스크린 프린트법을 사용하여, 이를 120°C에서 4 kV/mm의 DC전계로 분극 공정을 수행한 후, 특성을 평가 하였다.

유전특성을 조사하기 위해서 LCR meter (EDC-1620)를 사용하였고, 시편의 결정구조는 XRD (Rigaku/D/MAX-2500 H) 을 통해 분석하였으며, SEM을 통해 미세구조를 분석하였다. d<sub>33</sub>값은 APC 8000 모델을 이용하여 측정하였고 g<sub>33</sub>값은 g<sub>33</sub>=d<sub>33</sub>/K<sub>0k</sub>의 관계를 이용하여 계산 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

표 1은 PZT 분말의 무게 비율 변화에 따라 제작된 시편의 밀도를 나타 낸 것이다. 이론밀도는 식 1을 사용하여 계산하였다.

$$\rho_c = \rho_1(1 - \phi) + \rho_2 \phi \quad (\text{식 1.})$$

ρ<sub>1</sub> : 폴리머 상의 밀도, ρ<sub>2</sub> : 세라믹 상의 밀도

φ : 세라믹 상의 부피 비율, ρ<sub>c</sub> : 복합체의 밀도

혼합비가 65:35인 경우에서 73%로 최대의 상대밀도를 보이고 있으며 상대 밀도가 높은 경우에서 복합체 내의 기공이 최소가 될 것으로 예상되며 70:30인 경우에는 분말의 양이 많아 고르게 분산이 이루어지지 않은 것으로 사료되어진다.

표 1. 이론 밀도와 측정 밀도의 비교

PZT : PVDF (무게 비율)	이론 밀도 (g/cm <sup>3</sup> )	측정치 (g/cm <sup>3</sup> )	상대밀도 (%)
70:30	5.994	3.437	57.34
65:35	5.693	4.176	73.35
60:40	5.392	3.905	73.26
50:50	4.79	3.222	67.27

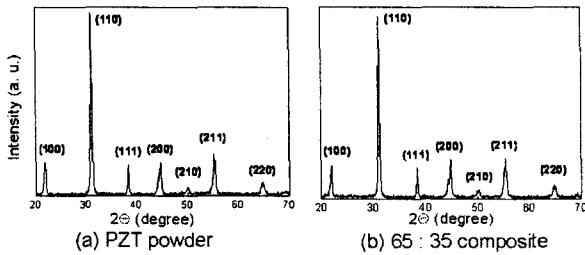


그림 1. PZT-PVDF 압전 복합체 상 분석

그림 1은 PZT 분말시료와 복합체 샘플의 X선 회절분석 결과이다. 분말시료와 복합체에서는 완벽한 페로브스카이트 구조가 관찰되었다. 하지만 PVDF의 α상과 β상은 확인되지 않았다.

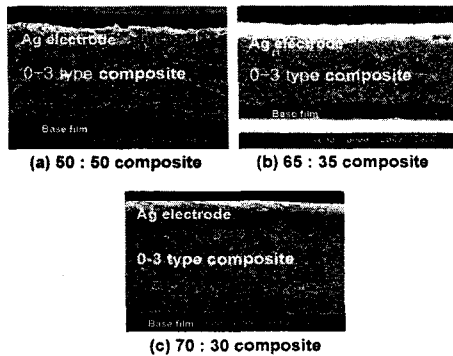


그림 2. PVDF-PZT 복합체의 단면 SEM

그림 2는 PVDF-PZT 복합체의 단면 SEM 이미지 나타낸 것이다. 사진에서 각 층의 경계가 명확하게 구별되는 것으로부터, 계면 반응이 없는 안정된 구조라는 것을 알 수 있다.

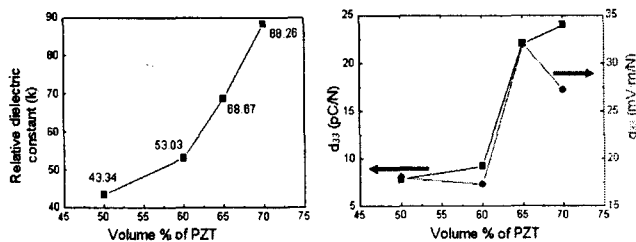


그림 3. PVDF-PZT 복합체의 전기적 특성

그림 3은 PVDF-PZT 복합체의 전기적 특성을 나타낸 것이다. PZT의 부피비가 증가할수록 비유전율 및 압전 전

하 계수는 증가하지만 g<sub>33</sub>값은 65:35의 조성에서 32 mV·m/N으로 최대값을 나타내고 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 PVDF 필름의 단점을 보완하기 위해 높은 압전 계수를 갖는 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 계 압전세라믹 분말과 PVDF의 0-3형 복합 압전체를 제조하여 미세구조 분석 및 압전 특성 등을 평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 혼합비가 65:35인 경우에서 최대의 상대밀도 (73.4%) 값을 보였다.
2. SEM을 통한 미세 구조 분석에서는 각 층의 경계에서 계면 반응이 없는 안정된 구조임을 확인할 수 있었다.
3. XRD 회절 분석을 통해, 페로브스카이트 구조의 단일상이 형성됨을 확인하였지만 PVDF의 특성 peak는 거의 확인이 불가 하였다.
4. PZT의 부피비가 증가할수록 비유전율 및 압전 전하 계수는 증가하여 65:35 복합체의 압전 전압 계수 (g<sub>33</sub> = 32 mV·m/N)가 최대값을 보였다.

이와 같은 결과로 65:35 부피비의 0-3 복합체 필름은 압전 스피커로의 응용 가능성 충분한 것으로 판단되었다.

#### 감사의 글

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

#### 참고 문헌

- [1] A. Safari, "Development of piezoelectric composites for transducer", J. Phys. III France, Vol 4, p. 1129, 1994.
- [2] 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.
- [3] Bai Wei, Yang Daben, "Dielectric and piezoelectric properties of 0-3 composite film in PCM/PVDF and PZT/PVDF", Ferroelectrics, Vol. 157, p. 427, 1994.
- [4] Abram R.A, "The theory of a piezoelectric plastic film transducer for earphones", J Phys. D : Appl. Phys. Vol. 13, p. 201, 1980.