

PZT/Polymer 복합재료의 초전 특성에 관한 연구

이응상·안성훈

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

(1989년 11월 23일 접수)

A Study on Pyroelectric Characteristics of PZT/Polymer Composite Material

Eung Sang Lee and Seong Hun An

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University

(Received November 23, 1989)

요 약

초전효과가 우수한 $Pb(Sn_{1/2}Sb_{1/2})O_3$ 를 포함하고 능면체 구조를 갖는 PZT 계 재료인 $Pb[(Sn_{1/2}Sb_{1/2})_{0.1}Ti_{0.27}Zr_{0.63}]O_3$ 와 좋은 성형성을 가진 고분자 PVA(Poly Vinyl Alcohol)을 10 가지 connectivity 중 제조가 비교적 용이하고 박막, 대면적화가 가능한 0-3 connectivity 를 이용하여 판상으로 제조한 후, 인가전계, 인가전계온도, 무기재료와 고분자의 부피분율의 변화 등을 주면서 유전율, 초전류, 초전계수, 성능지수 등을 측정하여 초전특성에 어떠한 영향을 주는 지를 관찰하였다.

ABSTRACT

In the present investigation, ceramic PZT and Polymer were prepared. The former is $Pb[(Sn_{1/2}Sb_{1/2})_{0.1}Ti_{0.27}Zr_{0.63}]O_3$ including $Pb(Sn_{1/2}Sb_{1/2})O_3$ with good pyroelectric effect, and the latter PVA (Poly Vinyl Alcohol) with good plasticity. Then, they were fabricated to be flat by using 0-3 connectivity which is rather easily fabricated and capable of making thin film, extending surface area among the connectivities. Such were applied to the sample as variation of intensity of poling field, poling temperature, volume fraction between ceramic and polymer. Then dielectric constant, pyroelectric current, pyroelectric coefficient and the figure of merit were measured. And then their effects on pyroelectric characteristics were observed.

1. 서 론

초전현상에 관해서는 2300년 전에 이미 회람문헌에 전해지고 있으나 20세기 중반까지도 이에 대한 연구는 거의 이루어지지 못하였고¹⁾ 20세기 중반 이후, 초전기(pyroelectricity)가 강유전성 연구의 수단이 됨을 알았으며 광범위한 영역에서 강유전성이 발견되어 초전에 대한

인구의 필요성이 강조되었다^{2,3)}. 이러한 초전기 현상을 응용한 것으로 가장 널리 쓰이는 것이 적외선 sensor이다. 이것은 주로 자동문의 출입문 감지소자, 연기감지기, 화재경보기 등이 주종을 이루고 있다.

최근에는 실온부근에서 온도의 비접촉측정, 적외선 비더룬, 침입경보기, 적외선 영상 또는 레이저 검출기 등의 여러 응용분야에서 성능이 우수한 검출기를 요망하고 있

고, 이 분야에서 이용되는 빛이 적외선 영역이므로, 여기에 민감한 각종 무기재료에 대한 초전현상이 활발히 연구되고 있고, 성능이 우수한 여러종류의 초전재료가 이미 개발되고 있다.

그러나 무기재료는 성형성이 좋지않아 대면적화, 박막화 등이 요구되는 실제의 응용에 있어서 매우 곤란하므로 이를 개선하기 위하여 무기재료와 유연하고 좋은 성형성을 갖는 고분자를 복합화하면 무기재료의 좋은 전기적 성질을 갖고 고분자의 유연성을 갖는 초전 복합재료를 얻을 수 있다¹⁾.

본 연구에서는 초전계수가 큰 Pb(Sn_{1/2} Sb_{1/2})O₃가 포함된 PZT 재료 중 Pb[(Sn_{1/2} Sb_{1/2})_{0.1} Ti_{0.27} Zr_{0.63}]O₃⁵⁾ 조성의 무기재료를 고상소결⁴⁾에 의하여 제조한 후, 무기재료 성형시 결합제로 널리 이용되는 PVA(Poly Vinyl Alcohol)⁵⁾를 고분자로 사용하여 복합화시켜⁶⁾ 이에 대한 전기적 제 물성을 측정하여 성능지수의 향상과 Tg(Glass temperature)에서의 초전성질과 무기재료인 PZT와 고분자인 PVA의 부피분율의 변화, 인가전계의 변화 등에 따르는 초전특성을 고찰하였다.

2. 관계이론

2.1. 초전효과

초전효과에는 온도변화에 따른 초전성 결정체의 변형을 억제한 상태에서 나타나는 효과, 즉 결정체 자체의 자발분극 변화에 의한 1차 효과(Primary Effect)와 변형을 허용한 상태에서 이웃한 물질과의 열팽창 계수의 차에 의한 압전현상으로 나타나는 2차 효과(Secondary Effect)가 있으며, 균일한 강유전체에서 1차 효과는 크고 부(-)이며, 2차 효과는 작고 정(+)이다¹⁾.

특별한 단서없이 초전효과라 함은 1차, 2차의 합성된 값을 말하므로 자발분극을 가지지 않은 압전체로로도 초전재료로서의 사용이 가능하게 된다.

2.2. 초전류의 일반식

임의의 물질에 직류전제를 인가한 경우, 유전변위 D, 전계 E, 분극 P, 유전율 ε 사이의 관계는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$D = \epsilon E + P \tag{1}$$

지금 외부전제를 인가하지 않은 상태, 즉 E=0에서 분극된 시료양면을 단락하고 온도 T의 변화에 의한 분극 P

의 변화는 식(2)를 이용하며 다음과 같다.

$$\frac{\partial D}{\partial T} = \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{Q}{A} - \frac{1}{A} \frac{\partial Q}{\partial T} \right) \tag{2}$$

여기서 Q는 전하량, A는 전극면적이다. 그런데 초전현상은 온도변화에 따른 분극량의 변화이므로 초전류는

$$I_p = \frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{\partial Q}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = A \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = A p \frac{dT}{dt} = A p \beta \tag{3}$$

로 되고⁸⁾ 여기서 I_p는 폐회로를 흐르는 초전류이고, β (dT/dt)는 승온속도이며, p(∂P/∂T)는 초전계수이다. 따라서 p는 식(3)으로부터 다음과 같이 구해진다.

$$p = I_p / A \cdot \beta \tag{4}$$

그러므로 β=0 일때 I_p=0, β<0 일때 I_p<0, β>0 일때 I_p>0 이 된다

2.3. 초전재료의 성능지수^{1,10)}

일반적으로 초전형 적외선 검출기로 사용되는 초전재료는 Thin wafer로 만들어지는데 전극면에 수직이 되도록 분극을 배향시킨 평행판 capacitor로 생각하고 용량성 impedance를 갖고 있는 검출소자에 대해 여러가지 등가회로가 있을 수 있으나 여기서는 Fig.1과 같이 초전형 소자를 전류원으로 하는 등가회로를 사용하였으며 이 소자에 시간에 따라 변화하는 radiation을 조사하면 전기적인 응답이 검출소자 양단에 나타나며, 출력은 조사된 입사파의 파형에 따라 달라지는데 여기서는 정현파로 가정할 뒤, 여러가지 유도식에 따라 각각의 성능지수를 구해보면

$$FM_v = \frac{p}{C \cdot \epsilon_r} \tag{5}$$

$$FM_I = \frac{p}{C} \tag{6}$$

등이 있으나 본 실험에서는 FM_v, FM_I만을 취하였으며

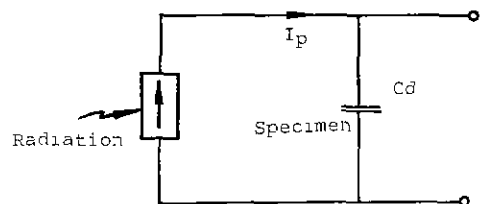


Fig.1. Equivalent circuit of the pyroelectric detection devices.

이때 C는 비열이다.

이외에 관계되는 이론에는 유전율에 관련된 Wagner theory^{12,13}와 재료를 복합화하는 방법^{6,13,14}과 같은 것이 있다.

3. 실험방법

본 실험의 공정은 일반적인 초전재료 제조방법으로 제조한 무기재료를 고분자 용액에 분산시키는 용액법으로 film을 제조한 후, 물성을 측정하였다.

3.1. 초전 ceramic의 제조

초전계수가 가장 크다고 알려진 $Pb[(Sn_{1/2}Sb_{1/2})_{0.1}Ti_{0.27}Zr_{0.63}]O_3$ 조성에 부족된 산소량을 보완하기 위해 0.4 wt%의 MnO_2 를 첨가하였다.

원시료를 조성에 맞게 칭량하여 alumina ball을 사용하여 24시간 동안 acetone을 분산매로 하여 습식혼합하였다. 분쇄 및 혼합되어진 시료를 충분히 건조시킨 후 830°C에서 2시간 하소할 분말을 분쇄하여 분말상태로 alumina crucible에 넣은 후 1250°C에서 2시간 동안 전기로에서 합성하였다.

일반적으로 PbO 휘발이 문제가 되므로 본 실험에서는 1 wt%의 excess PbO를 첨가하고 분위기 powder⁴를 사용

하여 PbO의 휘발을 억제하였으며 이때 소성 crucible의 배치도는 Fig.2와 같다.

위의 소성한 powder를 alumina ball을 사용하여 24시간 동안 분쇄하였으며 얻어진 Powder의 입도분포는 Fig.3과 같으며 평균입경이 1~2 μm임을 확인할 수 있었다.

3.2. 고분자의 선택⁵⁾

고분자는 종류가 대단히 많으나 본 연구에서는 가장 보편으로 ceramic 결합제로 쓰이는 PAV를 사용하였다.

요즈음 전자재료 분야에서는 PVA-217을 주로 사용하나 이는 부분 검화물로 순도가 88%에 지나지 않아 다량의 poly-acetate가 포함되어 신뢰성이 우려되어 완전 검화물인 PVA-117을 사용하였다.

위의 PVA를 증류수를 용매로 하여 10 wt%의 용액으로 제조하여 수용액 상태로 준비하였다.

3.4. PZT/PVA의 복합 및 제작

일반적으로 ceramic/polymer의 복합화 방법에는 용액법과 압력인가방법이 있으나 압력인가방법은 압력인가시 ceramic 분말에 crack 발생과 잔류 stress가 결합으로 작용하므로 본 실험에서는 용액법을 사용하였다.

PVA 용액에 PZT/PVA의 부피비를 40/60, 60/40으로 분산시키면서 Magnetic stirrer로 잘 혼합하면 slurry 상태가 얻어지는데 Powder와 함께 혼입된 기포가 물성저하의 요인이 되므로 진공 decicator에서 5~20시간 유지하여 제거하였고 얻어진 slurry 상태의 시료를 변형된 Pipe Doctor Blade 벌이를 이용하여 판상으로 제조하여 건조하면 film을 얻을 수 있다. 보통 용액법으로 복합화할 때 가장 난점은 film의 두께에 있는데 PZT 분말의 size가 1~2 μm로 미세하므로 이를 보완할 수 있어서 Doctor Blade의 일반적 한계치인 두께 10 μm까지 제조가 가능하였으나 취급의 편의상 50 μm로 제조하였다.

3.4. 열처리 및 전극부착

고분자의 열적 안정성을 부여하기 위해 열처리가 요구되므로 140°C에서 30분간 열처리를 하고 이 film에 전극의 반경이 0.5 cm가 되도록 상온용 전극을 부착하였다.

3.5. 물성측정

본 실험에서 초전특성을 관찰하기 위해 사용된 기기는 일본 Toyoseiki사의 TSC(Themally Stimulated Current) 측정장치를 이용하였고 TSC 및 초전류 측정에 대한 실험의 시간적 순서는 Fig.4와 같다

시료를 장입한 후, T_p (Poing Temperature)까지 승온

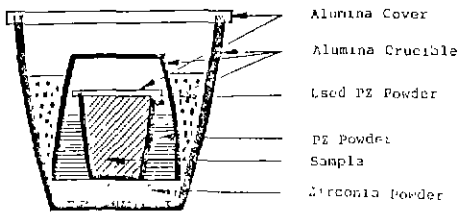


Fig.2. Schematic drawing of crucible for the PZT ceramics sintering

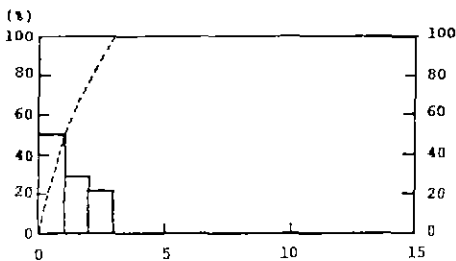


Fig.3 The graph of accumulative distribution in particle size for PZT powder.

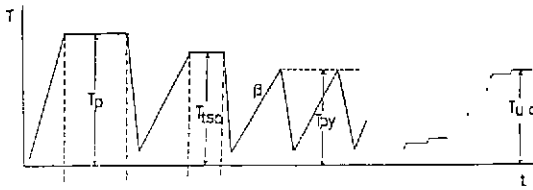


Fig. 4. The poling process and the measuring process of TSC and pyroelectric current.

한 후, 전계를 1시간 동안 인가하고, depolarization을 방지하기 위해 전계를 인가한 상태에서 상온까지 냉각한 후, 전계를 제거하고, 승온속도 $\beta=5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하면서 $(T_p-5)^\circ\text{C}$ 까지 TSC 성분을 제거하고 30분간 유지하면서 2차 열처리 후, 냉각하고 $(T_p-20^\circ\text{C})$ 까지 $\beta=5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온하면서 전류의 변화를 관찰하였고 승온과 냉각과정을 반복하여 똑같은 전류값을 나타낼 때의 값을 취하고 $\beta=2^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 또다른 값을 취하였다

그러나 이들 값에는 재료자체만이 갖는 unknown current가 포함되어 있으므로 $\beta=0$ 일때의 값인 unknown current를 구하여 위에서 구한 전류값에서 빼 값을 순수한 초전류로 취하여 성능지수, 초전계수 등을 구하였고, 유전율의 측정은 Adex사의 Ax-221 Digital LCR Meter를 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

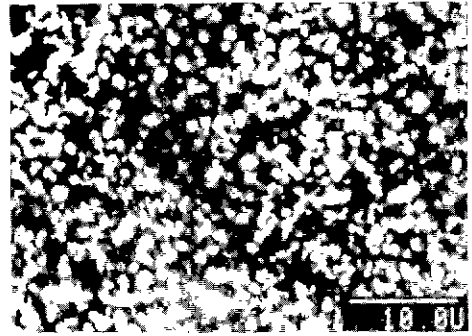
4.1. Ceramic Powder의 밀도와 Film의 미세구조

PbO의 휘발을 억제하면서 소성한 powder의 밀도는 KSL-3114에 의거하여 구했을 때 7.5라는 높은 값을 얻었으며 위의 powder를 X-ray 회절분석을 시행하여 일반적인 PZT의 Rhombohedral phase와 같은 양상을 나타냄을 확인하였다.

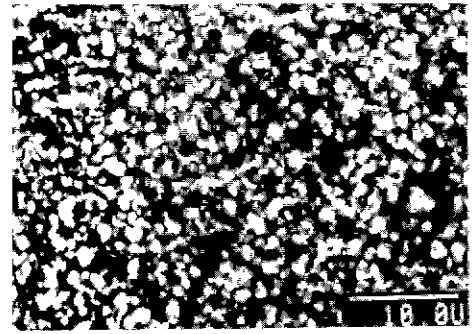
Fig. 5는 용액법과 Pipe Doctor Blade를 이용하여 제조한 film의 미세구조 사진이다. Fig. 5(a)는 PZT 분말의 부피분율이 40/60, Fig. 5(b)는 60/40인 것으로 나타남과 같이 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있었으며 일반적으로 알려진 바로는 particle size가 클수록 제 물성정수는 향상되지만¹⁶⁾ sensor가 소형, 경량화되는 추세이므로 particle size를 작게하여 film도 가능한한 얇게 제작했다.

4.2. 유전특성

PZT/PVA 복합재료의 유전성질은 부피함량에 따라,



(a)



(b)

Fig. 5. Photograph of the SEM observed in PZT/Polymer composites.

(a) PZT 40 vol.% (b) PZT 60 vol.%

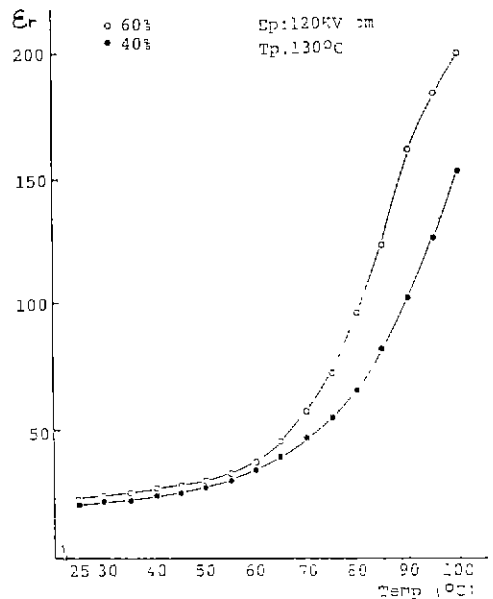


Fig. 6. Dielectric constants in each volume percentage.

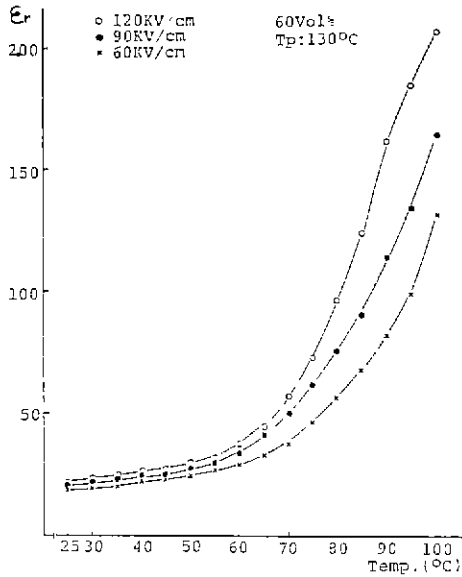


Fig.7. Dielectric constants in each poling voltage.

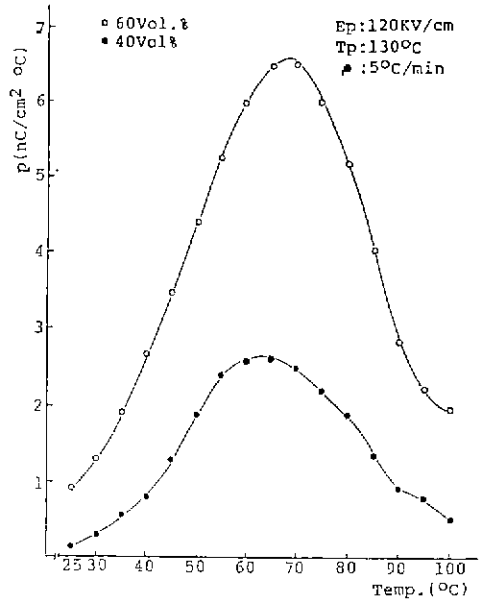


Fig.8. Pyroelectric coefficient in accordance with variation of Vol.%

Ep의 변화에 따라 온도를 변화시키면서 관찰하였다.

Fig.6에 나타난 것은 ceramic의 부피함량이 큰 것이 유전율을 알 수 있다¹⁶⁾. 이는 일반적으로 강유전체로 알려진 PZT에 기인함이며 고분자의 영향은 거의 받지 않는다는 점에서 Ceramic/Polymer 복합재료에서 고분자의 선택은 그다지 중요치 않다고 사료된다. 또한 강유전체 ceramic의 유전율에 비해 복합재료의 유전율이 매우 작는데 이는 전압 성능지수의 향상을 꾀할 수 있음을 알 수 있고 궁극적으로 복합화시키는 목적의 하나이다.

Fig.7은 poling 전계가 증가할수록 유전율이 증가함을 나타내는데 이는 일반적으로 ceramic에서는 poling에 의해 micro crack의 발생 또는 전파에 의하여 유전율이 감소하지만 복합재료에서는 critical voltage 이하에서는 poling 전계가 증가할수록 유전율이 증가한다는 Dakin 등의 보고⁷⁾와 일치하고 있다.

4.3. 초전류, 초전계수의 고찰

Fig.8에는 $E_p=120kV/cm$, $T_p=130^\circ C$, $\beta=5^\circ C/min$ 일때의 부피분율에 따른 초전계수의 변화를 나타낸 것이며 앞의 관계이론에서 나타난 것처럼 I_0 와 p 는 비례하여 똑같은 양상을 나타내므로 초전계수만을 제시하였다. 여기서 나타난 peak는 PVA의 T_g (Glass Temperature)부근에서 나타나고 있는데 peak를 중심으로 좌측은 증가하고 우측은 감소하고 있다. 좌측은 초전효과와 2차효과,

즉 ceramic과 고분자의 열팽창차이에 의하여 stress가 발생됨에 의한 압전효과가 나타나는 것이 지배적이고, 우측의 감소된 T_g 이상에서 matrix가 ceramic 입자를

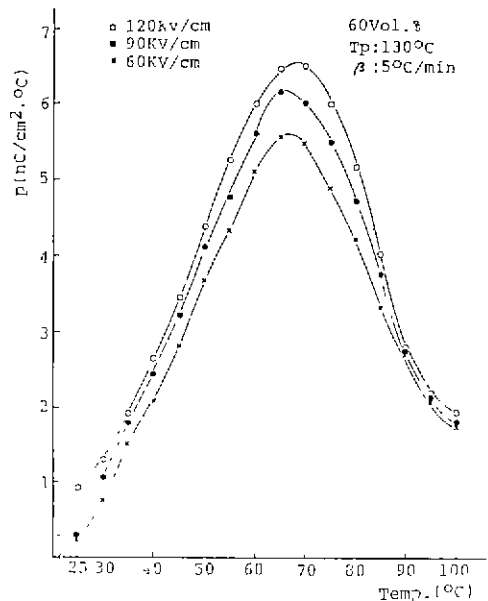


Fig.9. Pyroelectric coefficient in accordance with variation of the poling voltage.

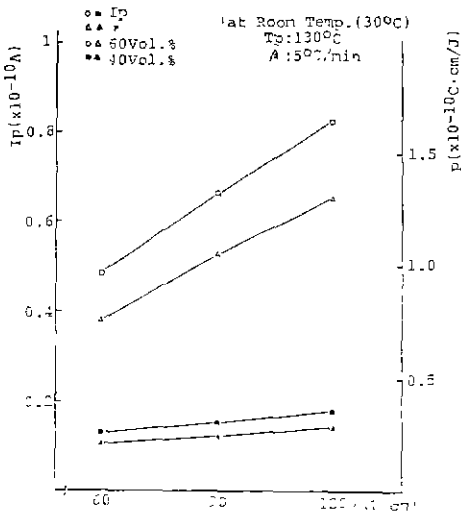


Fig. 10. Pyroelectric current and pyroelectric coefficient according to poling voltage in each volume percentage at room temperature.

붙잡고 있는 것이 약화되므로 초전효과의 1차효과인, ceramic 자체의 자발분극의 변화에 따라 나타나는 값으로 부(-)이다.

Fig. 9는 $T_p=130^{\circ}\text{C}$, 60 vol%일때의 E_p 변화에 따른 초전계수의 변화를 나타내었다. 이는 E_p 의 증가에 따라 초전계수가 커짐을 나타내는데 실험상 인가된 전계가 critical voltage에 못미치고 있음을 알 수 있고 변곡을 나타낸 것은 Fig. 8의 설명과 같다.

Fig. 10은 위에서 구한 값을 30°C 에 대하여 도시험 것이다. 이 값이 전기응용에 중요한 판단기준으로 작용한다. sensor 들은 일반적으로 상온부에서 사용하며 열, 빛 등의 조사에 의하여 특성적으로 반응함을 원칙으로 하기 때문이다.

4.4. 초전 성능지수의 고찰

초전소재에서 그 재료의 평가 척도가 되는 것이 성능지수(Figure of Merit)이므로 매우 중요한 것임에 틀림없다.

Fig. 11은 Volume Fraction 60/40, $T_p=130^{\circ}\text{C}$ 일때, E_p , β 의 변화에 따른 전류에 대한 성능지수이다. 이 성능지수 값은 초전계수를 비열로 나눈 식(6)으로 부터 구해졌고 이때의 비열은 실험적으로 구해진 것이 아닌 ceramic 과 고분자의 비열은 부피비에 따라 계산된 환산 비열로 복합체의 비열을 나타낸다. 그림에서 β , E_p 가 클

수록 전류 성능지수가 큰 것을 알 수 있다.

Fig. 12는 Fig. 11과 같은 조건에서의 전압에 대한 성능지수를 나타내는데 Fig. 11과는 달리 고전계가 인가 될수

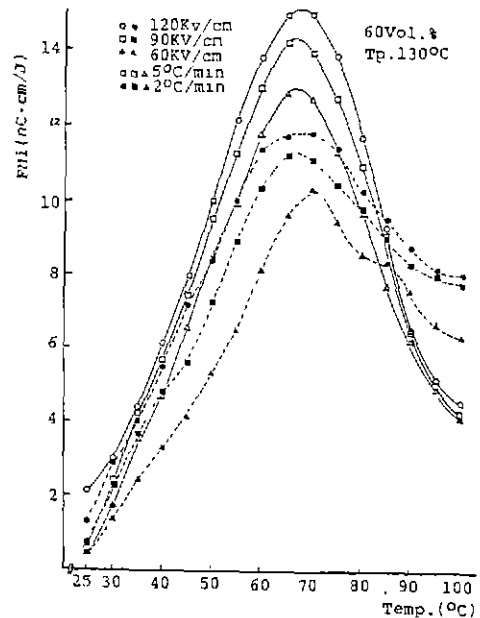


Fig. 11. Figure of merit in each poling voltage and heating rate.

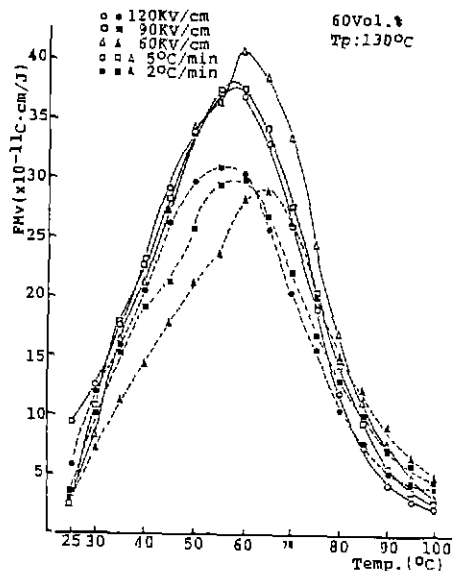


Fig. 12. Figure of merit in poling temperature and heating rate

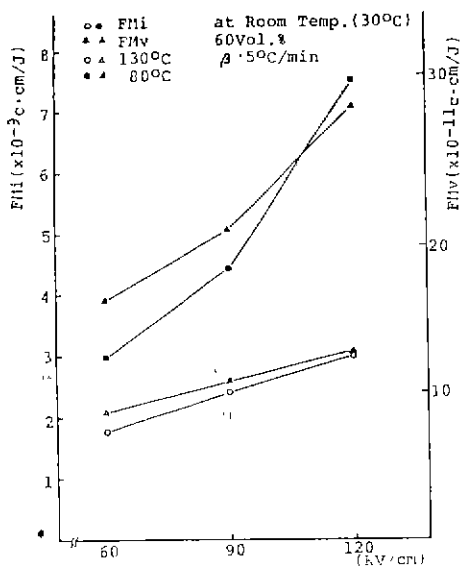


Fig.13. Figure of merit according to poling voltage in each poling temperature at room temperature.

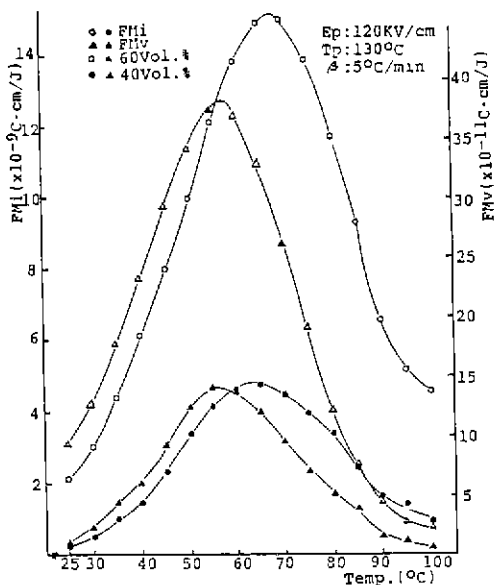


Fig.14. Volume percentage dependance of figure of merit.

록 성능지수가 감소하는 것은 식(5)에 나타난 것처럼 유전율항량이 추가되어서 이다. 이는 Fig.7에 나타난 것처럼 유전율이 E_p 의 증가에 의하여 커져서 결국은 전압 성능지수의 감소를 초래하게 되었다.

Fig.13은 volume fraction 60/40, $\beta=5^\circ\text{C}/\text{min}$ 일때 측정된 전류, 전압 성능지수를 30°C 에서 취한 것으로써 초전재료의 평가 기준이 된다고 해도 될 정도로 중요한 것이며 particle size와 film의 두께를 감안할때, 상당히 개선되었음을 알 수 있었다.

Fig.14는 $E_p=120\text{ kV}/\text{cm}$, $T_p=130^\circ\text{C}$, $\beta=5^\circ\text{C}/\text{min}$ 일때의 volume fraction의 변화에 따른 전류, 전압 성능지수를 나타낸 것으로 volume fraction이 큰 것이 ceramic의 작용이 우월하므로 성능지수도 크게 나타남을 보여주는 것이라 사료된다.

이상과 같은 실험에서 부터 얻은 재료는 비교적 우수하나 실제 sensor의 응용에 이용된 경우에는 회로상의 문제나 sensor의 창재의 선택과 같은 기타의 요인들이 더 크게 작용할 수도 있다¹⁷⁾.

5. 결 론

이상과 같은 실험에서 얻은 결과는 다음과 같다.

- 1) 0-3 connectivity를 용액법으로 제조할 때 문제시 되어왔던 film의 두께는 용액법과 Pipe Doctor Blade를 이용하여 약 $10\ \mu\text{m}$ 까지 제조가 가능하였다.
- 2) volume fraction의 증가가 초전계수, 성능지수의 향상을 나타낸 것은 ceramic의 성질이 우선적으로 영향을 주는 것임을 알 수 있었다.
- 3) poling voltage 증가가 초전계수, 성능지수 향상을 가져왔다.
- 4) volume fraction 60/40, $E_p=120\text{ kV}/\text{cm}$ 인 조건의 시료가 가장 좋은 성능지수를 나타내었다.
- 5) 초전류, 초전계수, 성능지수가 변곡을 나타낸 것은 고분자의 T_g 의 영향으로 사료된다.
- 6) PZT/PVA 복합재료에서 particle size에 의한 물성 저하를 고려할 때, 비교적으로 개선되었음을 알 수 있었다.

「감사의 말씀」

본 연구비는 1988년도 한국학술진흥재단연구비에 의하여 수행된 것입니다. 이에 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCES

1. 김봉흡외, "전기재료종합연구", 한국전기연구소, (1987).

2. ABHAI MANSINGH and Sreenivas., "Dielectric and Pyroelectric Properties of Triglycine Sulphate - Polystyrene Composites", *Ferroelectrics Letters*, **1**, 65 (1983).
3. T. Furukawa et al., "Electromechanical Properties in the Composites of Epoxy Resin and PZT Ceramics", *Jap. J. Appl. Phys.*, **15**, (11) (1976)
4. J.G. Burt., "Oxygen Concentration Cell and Electrical Conductivity Measurements on PZT Ferroelectrics", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **54**, 415 (1971).
5. 齊藤勝義, "フラインセラミックスの 成形と有機材料", CMC, (1985).
6. 内野研二外, "壓電材料の製造と應用", CMC, (1984).
7. T.W. Dakin "Engineering Dielectrics Vol. II A Electrical Properties of Solid Insulating Materials- Molecular Structure and Electrical Behavior ASTM" (1983).
8. E. Fatuzzo et al., "Theoretical Efficiency of Pyroelectric Powder Converters", *J. Appl. Phys.*, **37**, 510 (1966).
9. E.H. Putley, "The Application of Pyroelectric Devices", *Ferroelectrics*, **33**, 207 (1981)
10. A. Shaulov et. al., "Direct Measurement of Pyroelectric Figures of Merit of Proper and Improper Ferroelectrics", *J. Appl. Phys.*, **50** (7), 4913 (1979).
11. 岡崎清, "セラミックス 誘電體工學", 學獻社, (1983).
12. H. Yamazaki and T. Kitayama, "Pyroelectric Properties of Polymer-Ferroelectric Composites", *Ferroelectrics*, **33**, 147 (1981).
13. 大石嘉外, "誘電體 現象論", 電氣學會, (1973).
14. L.M. Levinson, "Electronic Ceramics", Dekker (1988).
15. R.L. Byer and C.B. Roundy, "Pyroelectric Coefficient Direct Measurement Technique and Application to a Nsec Response Time Detector", *Ferroelectrics*, **3**, 333 (1972).
16. A.S. Bhalla et al., "Pyroelectric PZT-Polymer Composites", *Ferroelectrics.*, **33**, 139 (1981).
17. 片岡照榮外, "Sensor Handbook", 培風館, (1986).