

압출가공방법에 의한 PZT 세라믹스-고분자 압전복합재료의 제조 및 특성 연구

이덕출·김진수

인하대학교 전기공학과

(1989년 11월 21일 접수)

Study on the Preparation of the Piezoelectric Composite Materials in PZT Ceramics-Polymers by Extrusion Method and its Properties

Deok-Chool Lee and Jin-Soo Kim

Dept. of Electrical Engineering, Inha Univ.

(Received November 21, 1989)

요 약

본 연구는 초음파 변환기 소자를 개발하기 위하여 PZT세라믹스-고분자 압전복합재료의 제조기법인 압출가공방법을 도입하여, 1-3 접속도를 가진 압전복합재료를 제조하고 그의 특성을 조사하였다.

전기기계결합계수는 0.6 이상이 되며, 공진특성에 있어서는 두께방향의 진동모드가 0.5~2[MHz]의 주파수 범위에서 나타났다.

그리고 음향임피던스는 약 5~7[Mrayl] 정도가 되었다. 이러한 실험결과로부터 압출가공방법으로 제조된 압전복합재료는 초음파 변환기 소자 개발을 위한 가능성이 매우 큼을 알 수 있다.

ABSTRACT

In this study, to develop the ultrasonic transducer element, the extrusion method which is the processing technique of the piezoelectric composite materials is introduced, the connectivity of the piezoelectric composite materials is the 1-3 type, and we study the properties of the materials. The electromechanical coupling factor (k_t) of the materials is above 0.6, the resonance property (f_r) is the thickness mode in the frequency range of 0.5 to 2 [MHz] and the acoustic impedance (Z_{ac}) is about 5 to 7 [Mrayl]. From these results, it is known that the piezoelectric composite materials manufactured by the extrusion method will be able to develop the ultrasonic transducer elements

1. 서 론

압전성이란 어떠한 결정체에 기계적인 응력을 가하면 전기적인 변위가 발생하고, 반대로 전기력에 의해서 기계적인 변위가 발생하는 현상을 말한다. 이 압전성은 최초

로 1880년 Curie 형제에 의해서 quartz 등 단결정에서 발견되었으며, 그 후 유압체에서는 1940년대에 BaTiO₃를 분극처리하여 압전성을 부여할 수 있다는 것이 확인되면서 압전세라믹스에 관한 연구가 활발해 졌다^{1,2)}.

현재로서는 Jaffe 에 의해서 개발된 P₆(Zr·Ti)O₃(이하

PZT라 한다)가 가장 우수한 압전재료로써 알려져 있는데³⁾, 이는 큐리온도가 높고 압전계수 및 전기기계결합계수 등이 높은 우수한 재료이다. 그러나 단일상 압전세라믹스가 갖는 특성에는 한계가 있다. 특히 수중 혹은 인체에 사용할 경우에는 음향임피던스 정합(matching)이 어려운 문제 외에도 높은 비유전율 및 기계적인 취약성을 갖고 있기 때문에 1973년 미국의 Pauer 에⁴⁾ 의하여 처음으로 PZT 분말 세라믹스와 우레탄 고분자 혼합한 압전복합재료가 개발되기 시작한 이래로 Banno⁵⁾, Harrison⁶⁾, Furukawa⁷⁾ 등 여러 연구자들에 의하여 연구가 진행되어 왔다. 특히 1978년 Newnham 이⁸⁾ 점속도 개념을 제안한 이후로 한층 활발한 연구가 진행되고 있는 실정인데, 세라믹스와 고분자 두 상을 복합화시키면 두 상 간에 10가지 유형의 접촉도가 구성될 수 있으며, 이들 접촉도에 따라 복합재료의 특성은 아주 다르게 나타난다.

본 연구에서는 가장 우수한 압전특성을 나타낸다고 알려진 1-3점속도를 선택하여 시편을 제조하였다. 이 1-3점속도의 시편제조방법에는 몇 가지 방법이 있으며⁹⁾, 종래에는 dicing-filling 기법이¹⁰⁾ 이용되어 왔으나, 본 연구에서는 가장 좋은 특성을 가진 압전복합재료를 제조할 수 있는 압출가공방법(extrusion method)을 도입하였다. 그리고 시편의 전기적 특성과 음향적 특성 등을 관측하고 초음파 변환 소자로서의 응용 가능성을 검토하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. PZT rod 제조

PZT 세라믹스와 고분자를 혼합한 1-3점속도의 압전복합재료를 제조하기 위해서는 우선 PZT rod를 제조해야 한다. 이를 위하여 도입한 방법이 압출가공방법(extrusion method)이며, 그 제조 공정을 Fig.1에 나타낸다.

우선 상용의 PZT powder(미국 UPI사 제품), binder(methocel), 증류수 및 plasticizer(polyethylene glycol)를 중량비로 취하여 잘 혼합한 후, 압출가공장치외 chamber 내에 넣고 일정한 압력을 ram에 가하여 직경 1(mm), 길이 1(m) 정도로 압출시킨다. 이를 상온에서 24시간 이상 충분히 건조시켜서, 길이 40(mm)로 자른 후에 binder를 burn-out시켜, 소결 후 PZT rod를 얻었다. 이와같이 압출가공방법에 의하여 제조된 PZT rod의 dimension은 길이 35(mm), 지름 0.85(mm) 정도가 되었다.

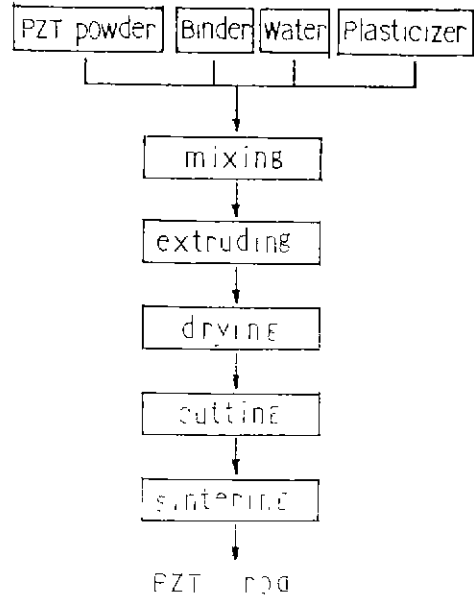


Fig.1. Manufacturing process of PZT rod by extrusion method.

2.2. 압전복합재료 제조

압전성을 나타내는 압전복합재료를 제조하기 위하여 사용되는 재료로는 Fig 1의 공정도에 의하여 준비된 PZT rod외, Table 1에 나타낸 성분을 갖는 상용의 고분자인 점도가 매우 낮은 epoxy(미국 polyscience 사)를 취하였다.

이 PZT rod와 epoxy로써 압전복합재료를 제조하는 공정을 Fig.2에 나타냈다.

우선 PZT rod를 상하 1조의 rack에 배열한 다음에, 직경 20(mm) 정도의 원통형 용기 내에 배치한 후, 액체 상태의 epoxy를 용기에 부어 넣어서 복합화하였다. 이 용기를 dry oven에 넣고 70(°C)의 온도로 8시간정도 유지시키면 충분히 경화하여 압전복합재료를 만들었다.

다음으로는 이를 diamond saw로써 원하는 두께로 얇게 자른 후, SiC paper로써 표면을 잘 연마하여, 상온용

Table 1. Chemical Composition of the Epoxy.

Vinylcyclohexene dioxide (VCD)	10.0gm
Diglycidyl ether of polypropyleneglycol (D.E.R.736)	4.0gm
Nonenyl succinic anhydride (NSA)	26.0gm
Dimethylaminoethanol (DMAE)	0.4gm

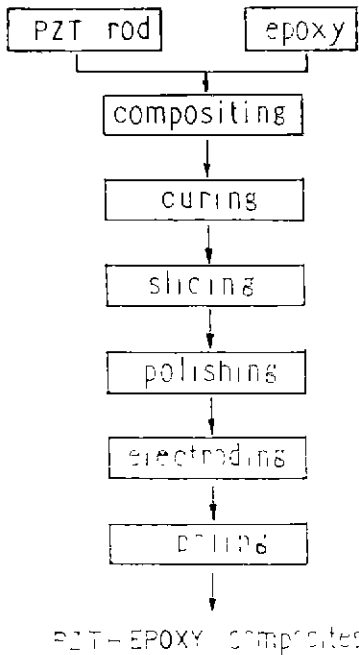


Fig. 2. Manufacturing process of PZT-epoxy piezoelectric composites with 1-3 connectivity.

silver paste 를 도포하여 건조시킨 후 poling 을 하였다. 이때 분극 조건은 80(°C)의 oil bath 내에서 2(kV/mm)의 전계를 10(min) 동안 인가하고 24시간 후에 물성을 측정하였다.

2.3. 측 정

이 압전복합재료의 유전특성은 impedance analyzer (HP4192A)로 측정하였고, 공진특성은 function generator(HP3325A)와 spectrum analyzer(HP8557A) 및 recorder 로써 측정하였다.

다음에 piezo d₃₃ meter 로 압전특성을 측정한 후, 끝으로 이 재료의 초음파 발생 능력 여부를 측정하기 위하여 ultrasonic transducer analyzer(UTA-4)와 stroage oscilloscope(TEK2445A)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

압출가공방법(extrusion method)에 의해 제조된 PZT 세라믹스-고분자 압전복합재료의 시편 사진을 Fig.3에 나타냈다.

이 사진은 PZT 체적비를 11%, 24%, 40% 등의 3종류

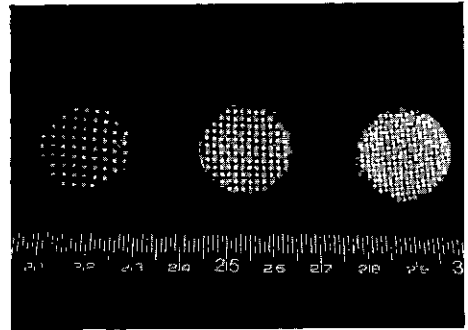


Fig. 3. Photograph of 1-3 piezoelectric composites with PZT rods embedded in epoxy.

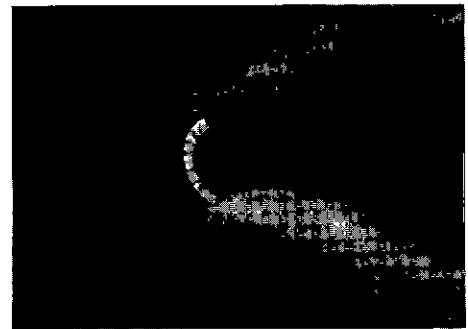


Fig. 4. Flexible PZT-epoxy piezoelectric composites produced by extrusion method.

로 나누어서 제조한 것인데, 이는 실험과정(2.2절)에서 상하 1조의 rack 의 구멍을 다르게 배치하면 얻을 수 있다. 특히 PZT 세라믹스는 기계적인 취약성이 있으나 본 연구에서와 같이 1-3 접속도를 갖도록 고분자를 혼합하게 되면 유연성을 갖게 되는 flexible 한 압전복합재료를 얻을 수 있는데¹⁴⁾, 유연한 상태의 시편 사진을 Fig.4에 나타냈다.

다음은 PZT 체적비가 24%인 경우에, 시편 두께를 변화시키면서 측정한 제 특성의 결과를 Table 2에 나타냈다.

Table 2에서 보는 바와 같이 두께방향의 전기기계결합 계수 k_t는 단일상 PZT의 값인 0.72보다는 다소 감소하나 모두 0.6 이상의 높은 값을 나타내므로 에너지 변환 효율면에서 양호한 특성을 가지고 있음을 알 수 있다¹²⁾.

다음으로 음향임피던스(acoustic impedance)는 압전진동자와 부하와의 경계면에서 일어나는 에너지의 반사 및 투과를 결정짓는 매우 중요한 값으로서 두 매질이 근사한 값을 가져야 에너지 손실이 없이 모두 부하에 전달되는

Table 2. Dielectric and Piezoelectric Properties of PZT-epoxy Composites.

	S-1	S-2	S-3	E-1
volume % PZT	24.2	24.2	24.2	24.2
PZT rod diameter (mm)	0.85	0.85	0.85	0.85
sample thickness (mm)	0.91	1.25	2.5	0.9
sample density (g/cm ³)	2.26	2.32	2.25	2.24
relative permittivity	272.15	262.4	273.4	265.1
resonance freq.(MHz)	1.41	1.11	0.64	1.5
coupling factor (k _t)	0.68	0.64	0.65	0.58
acoustic impedance (Mrayl)	5.80	6.44	7.20	6.05

특성을 나타낸다¹³⁾. 단일상 PZT의 음향임피던스는 약 34[Mrayl] 정도의 값을 갖고 인체나 수중의 음향임피던스는 1.5[Mrayl] 정도의 값을 갖는 만큼 두 매질 간에 매우 큰 차이를 보이고 있는데 비하여, 본 연구에서 제조된 압전복합재료의 음향임피던스는 5~7[Mrayl] 정도로써 인체의 음향임피던스에 아주 근접한 값을 나타내고 있다. 이 결과로부터 음향임피던스의 값을 저하시키는 데는 extrusion method(압출가공방법)에 의한 압전복합재료의 제조가 매우 효과적임을 알 수 있다.

다음에는 시편 두께에 따른 공진특성을 살펴보면 Table 2에서와 같이 시편 두께가 증가함에 따라 공진주파수는 반비례적으로 감소함을 알 수 있는데, 이 관계를 Fig.5에 나타냈다. 이와같이 시편두께와 공진주파수가 반비례하는 이유는 $f=c/\lambda$ 에서 시편두께가 증가하면 파장 λ 가 증가하므로, 결국 공진주파수 f 가 감소하게 된다. 이 특성은

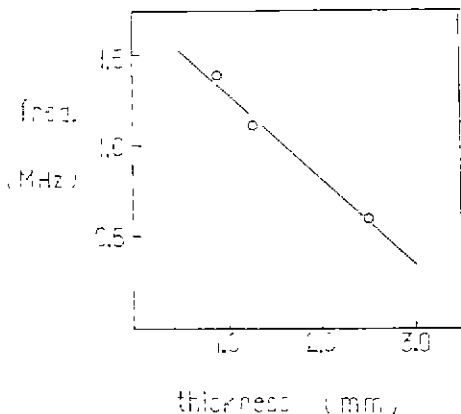


Fig.5. Dependence of resonance frequency on the sample thickness.

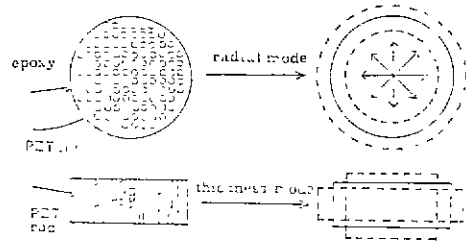


Fig.6. Resonance mode of radial and thickness direction of 1-3 type piezoelectric composites.

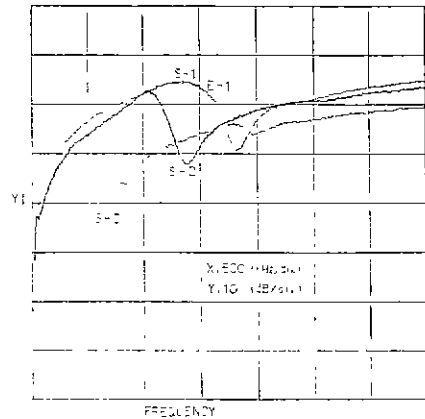


Fig.7. Resonance spectra of PZT-epoxy piezoelectric composites to the sample thickness.

Fig.6에서 보여주고 있는 공진모드 중에서 아래 부분에 있는 두께 방향의 공진모드 특성이 되며, 이를 spectrum analyzer로 측정된 결과가 Fig.7이다.

1-3 점속도를 갖는 압전복합재료에 있어서는 경방향모드의 공진특성은 거의 나타나지 않으며 두께방향모드의 공진특성만이 나타나게 되므로 초음파 변환기 소자로 쓰일 경우에는 두께방향의 진동모드를 이용하게 되는 것이다¹⁴⁾. 이와같이 spectrum analyzer로써 압전복합재료의 두께방향 공진특성을 측정된 결과를 토대로 하여, 실제로 초음파 진동자로 사용되었을 경우에 어떠한 초음파 특성을 나타낼 것인가에 따라 응용 가능성 여부가 결정되는 것이다¹⁵⁾. 따라서 초음파 변환자 분석기(Ultrasonic transducer analyzer)를 사용하여 그 특성을 측정할 수 있으며, 이는 압전복합재료의 펄스를 가하였을 때 발생하는 초음파 응답특성을 관찰하는 것이다. 이 초음파 파형의 사진을 Fig.8에 나타냈는데, 그림에서 보는 바와 같이 본 연

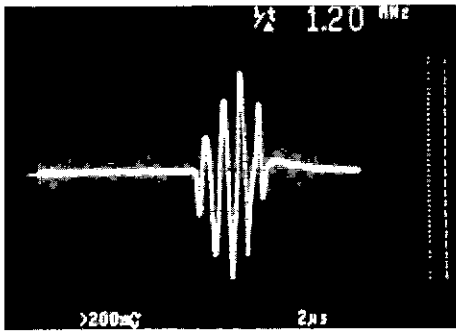


Fig.8. Photograph of pulse response properties of PZT-epoxy piezoelectric composites.

구에서 제조된 압전복합재료는 아주 양호한 초음파 응답 특성을 나타내므로 초음파 변환자료의 응용 가능성이 충분히 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

단일상 세라믹스 중 압전성이 가장 우수한 PZT 세라믹스와 유연성이 풍부한 고분자인 epoxy를 복합화하기 위한 수단으로 압출가공방법을 도입하여 압전복합재료를 제조하였다. 이 방법에 의하여 제조된 압전복합재료의 특성은 기존의 dicing-filling 기법으로 제조된 압전복합재료의 특성보다 우수한 편이며, 또한 대량생산면 등에서 유리한 점이 많이 있다. 특히, PZT 체적비와 시된 두께를 임의로 조절할 수가 있으며, 유연성이 풍부하고 전기기계 결합계수는 0.6 이상으로 높은 값을 나타냈고, 음향임피던스도 5~7[Mrayl] 정도로 많이 낮출 수가 있었다. 또한 두께방향의 공진주파수를 측정할 결과 1[MHz] 내외가 되었다. 그리고 초음파 진동자로서의 응용 가능성을 검토하기 위하여 필드응답특성을 측정할 결과 아주 양호한 초음파가 발생됨을 알았다.

따라서 본 연구에서 제조된 압전복합재료는 초음파 변환자의 진동자로서 응용 가능성이 충분히 있음이 확인되며, 금후 초음파 변환자를 제작하여 그 특성을 측정하여 보고하고자 한다.

「감사의 글」

본 연구는 과학기술처의 특정연구개발과제의 일부로서 한국과학기술원 위탁 연구비 지원으로 수행되었음을 알리고 이에 감사의 뜻을 포함합니다.

REFERENCES

1. A. Von Hippel et al : *J. Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1097, (1946).
2. W.P. Mason : *Phys. Rev.*, **72**, 869 (1947).
3. B. Jaffe et al : *J. Appl. Phys.*, **25**, 809-810 (1954).
4. L.A. Pauer : *IEEE Int'l Conv. Rec.* 1973, 1-5 (1973).
5. H. Banno et al : 1st Jpn-US Study Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, M-4, (1982).
6. W.B Harrison : "Flexible Piezoelectric Organic Composites", *Nav. Res. Lab.*, **257**, (1975).
7. T. Furukawa, K. Fujino, E. Fukada : "Electromechanical Properties in the Composites of Epoxy Resin and PZT Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 2119-2129, (1976).
8. R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross : "Connectivity and Piezoelectric-pyroelectric Composites", *Mat. Res. Bull.*, **13**, 525-536, (1978).
9. 김용혁 : "PZT-polymer 壓電複合材料의 誘電 및 壓電특성에 관한 연구", 공학박사 학위논문, 인하대학교, (1988).
10. 이덕출, 김진수, 김호기, 김용혁 : "PZT-Epoxy 1-3형 복합재료의 두께변화에 따른 압전특성", *요업학회지*, **25** (1), 7-14, (1988).
11. D.P. Skinner, R.E. Newnham, L.E. Cross : "Flexible Composite Transducers", *Mat. Res. Bull.*, **13**, 599-607, (1978).
12. 田中哲郎 : 壓電セラミックスとその應用, 電波新聞社, 東京, (1974).
13. V.M. Ristic : *Principles of Acoustic Devices*, John wiley & Sons, (1983).
14. P.N.T. Wells : *Biomedical Ultrasonics*, Academic Press, (1977).
15. T.R. Gururaja, W.A. Schulze, L.E. Cross, R. E. Newnham : "Piezoelectric Composite Materials for Ultrasonic Transducer Applications", *IEEE*, SU-32, (4), 499-513 (1985).