Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 18, No. 8, p. 690, August 2005.

논 문 18-8-2

2-2형 압전복합재료의 전기적 특성

Electrical Properties of 2-2 Mode Piezocomposites

이상욱[1,a], 남효덕[1], 류정탁[2], 김연보[2]
(Sang-Wook Lee[1,a], Hyo-Duk Nam[1], Jeong-Tag Ryu[2], and Yeon-Bo Kim[2])

Abstract

We have investigated on the development of 2-2 mode piezocomposites that have better piezoelectric activity and lower acoustic impedance than those of conventional piezoceramics. In this study, we have investigated the electrical properties and acoustic impedance of 2-2 mode piezocomposite which were fabricated using the dice-and-fill technique for the different volume fractions of PZT. The volume shrinkage of polymer is an important factor in 2-2 mode piezocomposites fabrication. The thickness mode electromechanical coupling factor(k_t) of PZT was compared with that of piezocomposites. It was shown that the 2-2 mode piezocomposites were much better than the PZT only. The acoustic impedance of 2-2 mode piezocomposites decreased linearly when PZT volume fraction was decreased.

Key Words : 2-2 mode piezocomposites, Shrinkage, Thickness mode electromechanical coupling factor(k_t), Acoustic impedance, PZT

1. 서 론

고성능의 초음파 탐촉자 제작에 사용되는 압전소자는 전기기계결합계수가 높은 PZT계 압전세라믹이 많이 사용된다. 그러나 단일상의 압전소자는 음향임피던스가 높아 수중이나 인체 등 측정 매질과의 음향임피던스 부정합의 문제가 발생되며, 높은 비유전율로 인하여 사용 주파수 대역이 좁아 초음파 송·수신 감도가 떨어지는 단점을 가지고 있다[1]. 이러한 문제점은 PZT계 압전세라믹의 전면에 정합층(matching layer)을 부착하여 개선할 수 있으나, 수 MHz 이상의 주파수를 사용하는 초음파센서의 경우 정합층의 두께가 얇아야 하는 등 정합층 제작시 복잡한 설계 및 제어공정이 요구된다[2]. 이러한 문제점을 보완하기 위하여 R. E. Newnham[3] 등이 제시한 상접속도(phase connectivity) 개념을 이용한 압전특성이 우수한 압전재료와 음향임피던스가 낮은 고분자재료를 결합시킨 압전복합재료에 관한 연구가 진행되고 있다[4]. 특히 1-3형, 2-2형 등의 압전복합재료는 높은 두께방향 전기기계결합계수와 낮은 비유전율 및 음향임피던스를 가지고 있으며, 유전 및 기계적 손실이 적고 광대역 주파수 특성을 얻을 수 있어 고주파용 트랜스듀서 및 초음파 탐촉자 등에 응용이 기대되고 있다[5-7]. 1997년 Y. Shui 등은 압전세라믹/폴리머 복합재료의 경계조건과 기초적인 파동방정식을 분석하여 세라믹과 폴리머 상에서 2-2형 압전복합재료를 사용한 탐촉자에서 두께 방향으로 전파하는 Lamp wave의 전파개념을 해석하였다[8]. N. Lamberti는 정합층의 두께 변화에 따른 2-2형 압전복합재료의 음향특성 변화를 해석하였으며[9], X. Geng는 테입-케스팅 방법을 사용하여 정합층을 가지지 않는 고주파용 2-2형 압전복합재료의 음향특성과 전기적 특성에 관하여 보고하였다[10]. 이와 같이 압전복합재료의 설계 및 해석에 관한 연구는 많이 보고되고 있지만 2-2형 압전복합재료를 실제로 설계하고 제작하여 특성을 평가

1. 영남대학교 전자정보공학부
(경북 경산시 대동 214-1)
2. 대구대학교 전자정보공학부
a. Corresponding Author : sgwklee@yumail.ac.kr
접수일자 : 2005. 4. 13
1차 심사 : 2005. 6. 3
심사완료 : 2005. 7. 12

한 연구결과는 미흡한 상태이다. 따라서 본 연구의 목적은 낮은 밀도를 가지는 고분자재료와 우수한 압전성을 가지는 PZT를 결합시켜 2-2형 압전복합재료를 실제로 제작한 후 전기적 특성과 음향 특성을 조사하여 정합층을 가지지 않는 초음파 탐촉자 재료로 사용 가능성을 확인하고자 한다.

2. 실 험

2.1 고분자재료 시편 제작

2-2형 압접복합재료 제작에 사용되는 고분자재료는 낮은 밀도와 수축률, 용이한 가공성 등의 특성이 요구된다. 이러한 요구를 만족하는 고분자재료를 선정하기 위하여 저밀도 값을 가지며 상용으로 많이 사용되고 있는 Araldite(Ciba Geigy), Epofix(Struers Corp.)와 DEP(Dai Han Poly.)를 선정 하였다. 이들 고분자재료의 경화에 따른 수축률은 압전복합재료의 제작공정에서 중요한 요소가 된다. 이러한 고분자재료의 수축률을 최소화시키고 PZT와의 접착력을 증가시키기 위해 TiO_2 분말을 충진제로 선정한 후 고분자재료에 각각 5~20 wt% 첨가하여 Araldite와 Epofix는 30 ℃에서 DEP는 100 ℃에서 경화시켰다. 이 온도는 각각 제조회사에서 제시한 최적 경화 온도이다. 경화된 고분자재료의 수축률, 밀도, 음향임피던스를 등을 측정하였다.

2.2 압전복합재료 제작

2-2형 압전복합재료의 제작은 압전소자(PZT-5A)와 고분자재료를 이용하여 dice-and-fill 방법으로 제작하였다[11]. 먼저, PZT의 제작은 doctor blade법을 이용하여 60×50×2 ㎜ 크기의 시트를 제작한 후 580 ℃에서 1시간 바인더를 태우고, 1180 ℃에서 2시간 소결하였다. 소결된 PZT 시트는 25×25×1.5 ㎜의 크기로 절단하여 은전극을 도포한 후, 120 ℃ 실리콘 오일에서 2 kV/㎜의 전압으로 30분간 분극을 실시하였다.

2-2형 압전복합재료의 부피분율 변화는 그림 1에서 보는 바와 같이 분극된 시편을 두께 300 ㎛의 다이아몬드 톱날을 이용하여 고분자재료의 폭[kerf]을 일정하게 고정하고 PZT의 폭을 변화시켜 PZT의 부피분율이 0.8, 0.6, 0.4, 0.2가 되도록 하였다. 가공된 PZT 시편과 충진제가 첨가된 고분자재료를 결합시키기 위하여 진공장치를 이용하여 고분자재료 내부의 기포를 제거한 후 30 ℃와 100 ℃

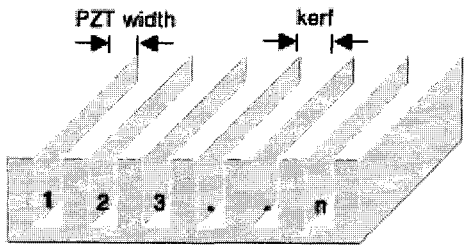

그림 1. 2-2형 압전복합재료의 구조.
Fig. 1. The structure of 2-2 mode piezo-composites.

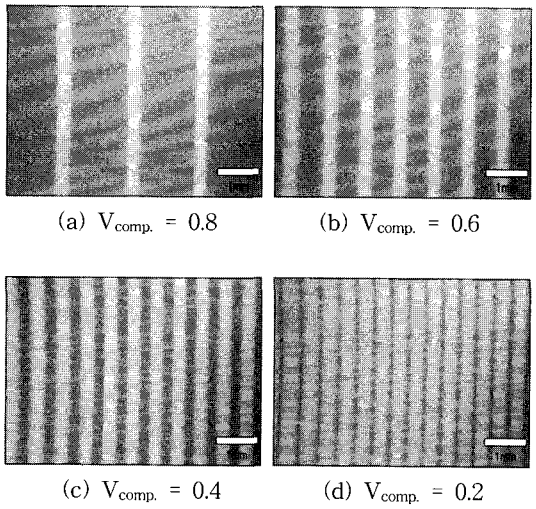

그림 2. 2-2형 압전복합재료의 광학현미경 사진.
Fig. 2. Optical micrographs of 2-2 mode piezo-composites.

에서 24시간 경화시켰다. 경화된 시편은 두께 1 ㎜가 되도록 양면 연마를 하였다. 연마된 시편의 제특성을 측정하기 위하여 10×10×1 ㎜의 크기로 절단한 후 상온용 전극(Nilaco Co.)을 양면에 도포하였다. 그림 2는 본 실험에서 제작한 2-2형 압전복합재료의 PZT 부피분율 변화에 따른 광학현미경 사진을 나타내고 있다.

3. 결과 및 고찰

압전복합재료 제조공정 중에서 고분자재료의 경화에 따른 수축 현상은 재료의 변형을 일으키고

PZT와 고분자재료의 접착강도를 약화시키는 원인이 된다. 이러한 문제점은 고분자재료에 충진제를 첨가하여 보완할 수 있다. 그림 3은 충진제의 첨가량 변화에 따른 고분자재료의 수축률 변화를 나타낸 것이다. 고분자재료의 수축률은 TiO_2 첨가량이 10 wt% 이하에서는 감소하다가 그 이상에서 다시 증가하는 경향을 보였다. 이는 충진제의 첨가는 고분자재료의 경화 시에 발생되는 발열반응과 기포의 생성을 억제하고 열팽창률을 감소시켜 고분자재료의 수축률은 감소시키는 역할을 하였으나, 10 wt% 이상 첨가하게 되면 고분자재료가 충진제 간의 바인더 역할을 하게 되어 기포의 생성이 증가하여 수축률을 다소 증가 시키고 PZT와 고분자재료의 접착력을 약화시켜 충진제의 기능을 상실하는 것으로 사료된다. Araldite는 비교적 낮은 수축률은 나타내지만 PZT 홈 부위에 충진시 높은 점도로 인하여 기포 제거가 문제점으로 대두된다. 이들 기포의 존재는 결국 PZT와 고분자재료의 접착력을 약화시키는 원인이 될 것이다. DEP의 경우 충진제의 첨가량이 증가하여도 저점도의 특성을 나타내었으나 높은 경화온도와 발열반응으로 인하여 높은 수축률을 보였다. 그러나 Epofix에 TiO_2 분말을 10 wt% 첨가한 경우에는 저점도의 특성을 유지하면서 경화 시에 발생되는 기포의 생성을 억제시켜 압전복합재료 제작에 적합한 수축성과 접착성을 나타내었다. 그림 4는 충진제의 첨가량 변화에 따른 고분자재료의 음향임피던스 변화를 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 충진제의 첨가에 따른 각 고분자재료의 음향임피던스는 일정한 증가치를 나타내었는데, 이것은 충진제의 첨가량 증가는 고분자재료의 밀도를 증가시켜 음향임피던스를 증가시켜는 원인이 된다.

2-2형 압전복합재료의 PZT 부피분율(V_{comp})은 PZT의 부피(V_{PZT})와 고분자재료의 부피($V_{polymer}$) 비를 이용하여 식 (1)과 같이 구할 수 있다.

$$V_{comp} = \frac{V_{PZT}}{V_{PZT} + V_{polymer}} \quad (1)$$

그림 5는 PZT와 고분자재료를 이용하여 제작한 2-2형 압전복합재료의 PZT 부피분율에 따른 비유전율의 변화를 나타낸 것이다. 이것은 Impedance Analyzer (HP4194A)를 사용하여 1 kHz에서 정전용량(C)을 측정하여, 다음 식 (2)에서 계산할 수 있다.

여기서 S는 시편의 단면적, d는 시편의 두께, ε_0

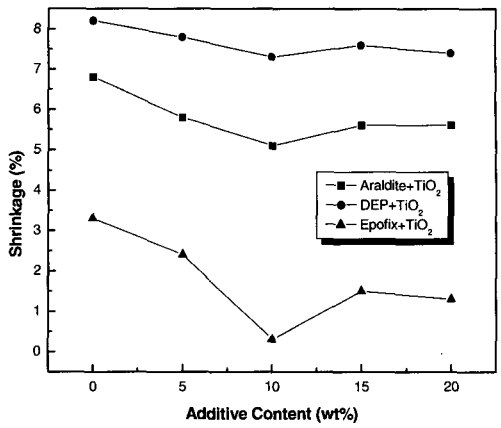

그림 3. 충진제의 첨가에 따른 수축률 변화.
Fig. 3. Variation of volume shrinkage with filler contents.

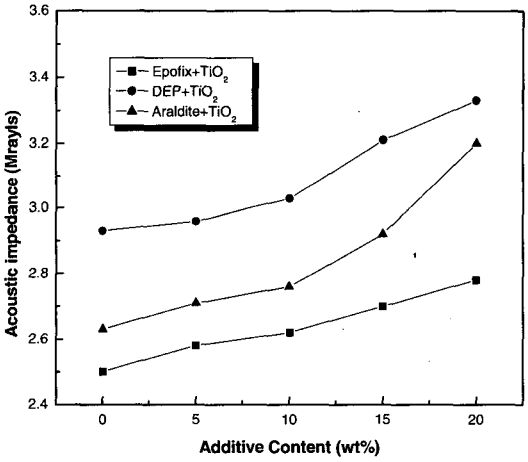

그림 4. 충진제의 첨가에 따른 음향임피던스 변화.
Fig. 4. Variation of acoustic impedance with filler contents.

는 진공에서의 유전율이다. 압전복합재료의 비유전율은 그림 5에서 보는 바와 같이 PZT의 부피분율 감소에 따라 일정 비율로 감소하였다. 이는 압전복합재료의 비유전율은 고분자재료의 체적과 유전율보다는 PZT의 체적비와 유전율에 의존함을 확인할 수 있었다.

$$\varepsilon_r = \frac{C}{\varepsilon_0}\frac{d}{S} \quad (2)$$

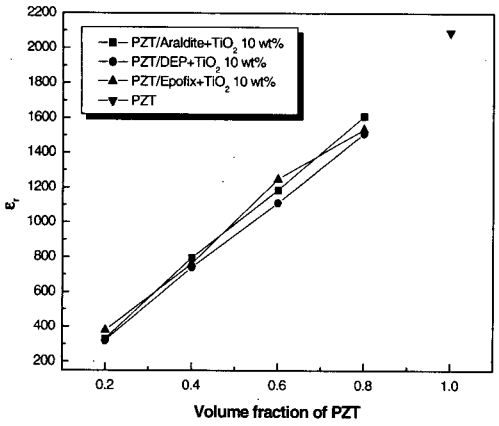

그림 5. PZT 부피분율에 따른 비유전율 변화.
Fig. 5. Variation of relative permittivity with PZT volume fraction.

그림 6은 PZT 부피분율에 따른 공진특성을 나타낸 것이다. PZT의 부피분율이 0.8인 경우 첫 번째 peak가 두께방향 공진주파수이며 그 이후 횡방향 모드 공진 peak이 나타나는 경향을 보였다. 부피분율이 0.6에서는 1개의 공진 peak이 나타나지만, 0.2와 0.4의 경우 1.5 MHz~2 MHz 범위에서 2개의 공진 peak이 나타나는 현상을 보였다. 이는 2-2형 압전복합재료 내에서 PZT와 고분자재료의 배열에 따른 주변 고분자재료와의 상호작용에 따른 현상으로 PZT가 두께방향으로 진동하면 고분자재료 내로 shear wave가 전파되어 인접한 PZT와의 상호작용에 의해 두께방향 공진과 횡방향 공진이 겹쳐져 발생되는 현상으로 해석된다[12].

제작된 2-2형 압전복합재료에서 PZT의 부피분율에 따른 두께방향 전기기계결합계수는 그림 6에서 횡방향 공진주파수를 제외한 두께 방향의 공진주파수와 반공진주파수를 측정한 결과로부터 식 (3)에 의하여 두께모드의 전기기계결합계수를 계산할 수 있다.

$$k_t^2 = \frac{\pi}{2}\frac{f_r}{f_a}\tan\left(\frac{\pi}{2}\frac{f_a - f_r}{f_a}\right) \quad (3)$$

그림 7에 압전복합재료의 두께방향 전기기계결합계수 (k_t)를 나타내었다. PZT의 부피분율이 0.2~0.6에서는 k_t 값이 0.64~0.68로 거의 일정한 값을 유지하였지만 그 이상에서는 급격하게 감소하는

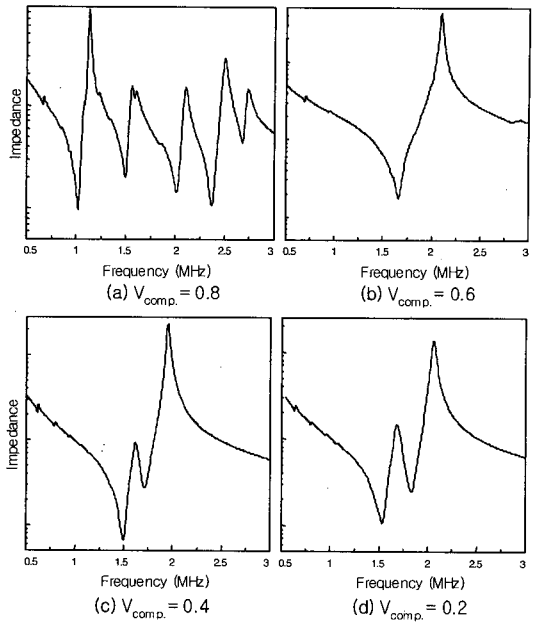

그림 6. PZT 부피분율에 따른 공진특성.
Fig. 6. Resonance characteristics with PZT volume fraction.

것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 고분자재료상에 의한 PZT상의 clamping 효과에 의하여 전기기계결합계수가 감소하게 되는 것으로, 이것은 다른 선행의 연구결과와 잘 일치한다[13]. 또한 본 연구의 목적인 고성능의 초음파 탐촉자 제작에 필요한 한 요소인 압전성이 기존의 단일 PZT 보다 우수하다.

그림 8은 본 연구에서 설계 제작된 2-2형 압전복합재료의 음향임피던스 변화를 나타내고 있다. 압전복합재료의 음향임피던스는 상용의 초음파 탐촉자(A309s, Panametrics), Pulse Generator (500PR, Panametrics) 및 OSC(LeCroy, 9301A)를 사용하여 Pulse-Echo법으로 반사파의 속도를 측정하여 다음의 식 (4)를 사용하여 음향임피던스를 계산하였다.

$$Z_a = \rho v \quad (4)$$

압전복합재료의 음향임피던스는 PZT 부피분율 감소에 따른 압전복합재료의 밀도 저하로 인하여 비례적으로 감소하였다. 음향임피던스는 PZT 부피분율 0.2~0.6에서 3~7 Mrayls로 단일 PZT의 음향임피던스 23.4 Mrayls에 비하여 현저하게 감소

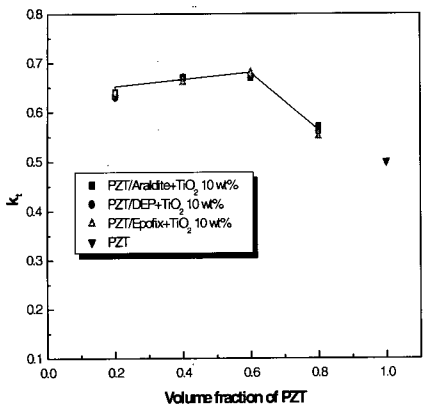

그림 7. PZT 부피분율에 따른 k_t 변화.

Fig. 7. Variation of k_t with PZT volume fraction.

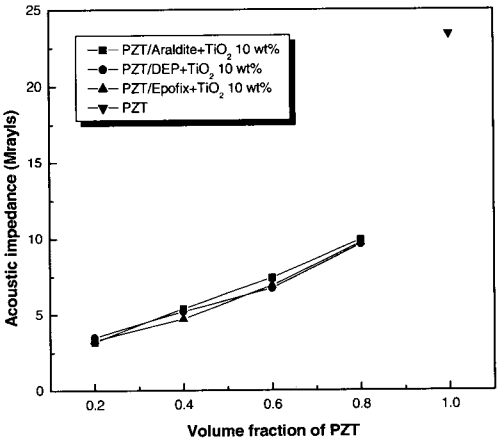

그림 8. PZT 부피분율에 따른 음향임피던스 변화.

Fig. 8. Variation of acoustic impedance with PZT volume fraction.

함을 보여 주고 있으며, 이것은 물이나 인체의 음향임피던스에 상당히 근접한 값이다. 따라서 향 후 이 재료를 이용하여 제작될 초음파 탐촉자에 대한 음향 송·수신 특성을 조사해 보아야 확실하겠지만 단일 PZT로 제작된 기존의 초음파 탐촉자 보다 동등 이상의 성능을 가지는 초음파 탐촉자를 제작할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

고분자재료와 압전소자(PZT-5A)를 이용하여 설계 제작한 2-2형 압전복합재료의 전기적 특성과 음향 특성을 조사한 본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 압전복합재료 제작공정에서 고분자재료의 경화에 따른 수축률은 작업성에 상당한 문제점으로 대두되며 이것은 충진제의 첨가로 개선할 수 있으며, 10 wt%의 TiO_2 분말을 첨가하였을 때 압전복합재료 제작에 적합한 수축률과 작업특성을 나타내었다.

(2) 2-2형 압전복합재료의 비유전율은 PZT의 체적과 비유전율에 의존하며, 부피분율이 감소함에 따라 1600~230 정도로 초음파 센서에 가능한 값을 나타내었다.

(3) 두께방향 전기기계결합계수는 2-2형 압전복합재료의 PZT 부피분율이 0.2~0.6에서 거의 일정한 값을 가지나 그 이상에서는 감소하는 경향을 보였다.

(4) 2-2형 압전복합재료의 음향임피던스는 고분자재료의 종류에는 크게 영향을 받지 않으며, 대체적으로 PZT의 부피분율에 영향을 받는다. 그 값은 0.2~0.6의 범위에서 3~7 Mrayls로 단일의 PZT에 비하여 현저히 낮다.

이상의 결과로부터 본 연구에서 제작한 2-2형 압전복합재료는 정합층을 가지지 않는 초음파 탐촉자 재료로서 사용 가능성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 수중음향특화센터 연구 지원과 2003학년도 대구대학교 학술연구비 일부지원에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

[1] R. E. Newnham, A. Safari, G. Sa-Gong, and I. Giniewicz, "Flexible composites piezoelectric sensor", Proc. IEEE Ultrasonic Symp., Vol. 1, p. 501, 1984.

[2] 노용래, "초음파센서용 압전 재료", 전기전자재료학회지, 14권, 4호, p. 16, 2001.

[3] R. E. Newnham, D. P. Skinner, and L. E.

Cross, "Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites", Mat. Res. Bull., Vol. 13, No. 5, p. 525, 1978.

[4] W. A. Smith, A. Shaulov, and B. A. Auld, "Tailoring the properties of composite piezoelectric materials", Proc. IEEE Ultrasonic Symp., Vol. 1, p. 642, 1985.

[5] H. L. W. Chan and J. Unsworth, "Simple model for piezoelectric ceramic/polymer 1-3 composites used in ultrasonic transducer applications", IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr., Vol. 36, No. 4, p. 434, 1987.

[6] H. Takeuchi, C. Nakaya, and K. Katakura, "Medical ultrasonic probe using PZT polymer composites", Proc. IEEE Ultrasonic Symp., Vol. 1, p. 507, 1984.

[7] K. A. Klicker, J. V. Biggers, and R. E. Newnham, "Composites of PZT and epoxy for hydrostatic transducers application", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 64, No. 1, p. 5, 1981.

[8] Y. Shui and Q. Xue, "Dynamic characteristics of 2-2 piezoelectric composite transducers", IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect., Freq. Contr., Vol. 44, No. 5, p. 1110, 1997.

[9] N. Lamberti, "Optimization of acoustic matching layer for piezocomposite transducers", Proc. IEEE Ultrasonic Symp., Vol. 2, p. 1105, 2000.

[10] X. Geng, "Cermic/polymer 2-2 composites for high frequency transducers by tape casting", Proc. IEEE Ultrasonic Symp., Vol. 1, p. 366, 2003.

[11] K. Uchino and S. Nomura, "New electromechanical materials and their applications", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 20, No. 2, p. 225, 1981.

[12] R. Lerch, "Simulation of piezoelectric devices by two and three dimensional finite elements", IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect., Freq. Contr., Vol. 37, No. 2, p. 233, 1990.

[13] H. Takeuchi and C. Nakaya, "PZT/Polymer composites for medical ultrasonic probe", Ferroelectrics, Vol. 68, No. 1, p. 53, 1986.