

Hydrophone 응용을 위한 Piezoceramic/Polymer
0-3 Composite의 본극 개선

이 수 호^o 조 현 철 사 공 건 설 수 덕 (동아대학교)
구 할 본 (부산전문대)

A Poling Study on a Piezoceramic/Polymer 0-3 Composites
for Hydrophone Applications

S.H.Lee^o H.C.Cho G.Sa-gong S.D.Seul (Dong-A Univ.)
H.B.Koo (Pusan Junior College)

Abstract; Poling piezoelectric ceramic-polymer composites with 0-3 connectivity is difficult because of the high dielectric constant of most of the ferroelectric filler materials, and the high resistivity of the polymer matrix. To aid in poling this type of composite, conductivity of the polymer phase can be controlled by adding small amount of a semiconductor phase such as germanium, carbon or silicon. In this study, flexible piezoelectric composites of PbTiO₃ powder and Eccogel polymer were developed using small amounts of a semiconducting phase. These composites were poled rapidly at low voltages, resulting in properties superior to composites prepared without a conductive phase. The effect of addition of various conductive phase with different volume percentage on the dielectric and piezoelectric properties of the composite are discussed here.

I. 서 론

Ceramic재료의 압전현상은 BaTiO₃ Ceramics에 높은 직류전압을 인가함으로써 처음 Roberts¹⁾ 등에 의해 발견되었고, 그 후 W.P.Mason²⁾ 등에 의해 압전재료로서 실용 가능성이 제시되었으며, 이어서 PZT조성을 갖는 PZT계 압전 Ceramics가 B.Jaffe³⁾ 등에 의해 연구, 개발되면서 각종 압전 Transducer재료 등에 널리 사용되어지고 있다.

그러나 단일상 재료가 갖는 한계성으로 PZT나 PbTiO₃ 압전 Ceramic이 수중청음기에 사용될 경우 PZT계 Ceramics는 압전정수 d₃₁, d₃₃는 크지만 그들 부호가 서로 반대이므로 수중압전정수 d_n가 작으며, 높은 유전율로 인하여 수중압전전압정수 g_n가 적어서 성능지수(Figure of Merit; d_ng_n)가 낮을 뿐만 아니라 밀도가 높아 수중

음향 임피던스와 정합(matching)이 어려워 물을 매체로한 압전특성면에서 크게 떨어진다.

이를 개선하기 위해 1973년 최초로 L.A.Power⁴⁾에 의해 우레탄고무와 PZT분말을 혼합한 복합압전재료가, 1975년에는 Harrison⁵⁾ 등에 의해 PZT분말과 Silicon 고무와의 복합압전재료가, 또한 H.Banno⁶⁾ 등에 의해 Bi₂O₃가 첨가된 PbTiO₃ Ceramics에 matrix로서 합성고무를 사용한 Composite가 연구 개발되었으며, 1978년 R.E.Newnham⁷⁾ 등은 connectivity개념을 도입하여 각종 Composite Model을 구체화 하였다.

대부분의 Composite가 고가이고 만들기가 까다로우나 0-3 Composite는 다른 것에 비해 압전성은 다소 저하하나 유연성이 풍부하고 박막이나 대면적화에 따른 제조 공정이 쉽다. 그러나 본극을 시키는 데 filler particle에 전계의 집중이 어려워 높은 전계와 장시간을 필요로 한다. 따라서 본 연구에서는 filler로서 PbTiO₃를, polymer matrix로서 Epoxy수지 계통의 Eccogel(1365-0)을, 제 3상으로 Ge, C, Si를 첨가한 0-0-3Composite를 제작하여 Polymer matrix의 도전율을 제어함으로써 본극을 개선하였다.

II. 실험 방법

1. 시편 제조

본 실험에 사용한 압전 Ceramic분말은 PbTiO₃ (Ferro Corporation)로서 66-75Vol. %까지, Polymer matrix는 Eccogel(1365-0, Emerson and Cuming)를 25-30Vol. %사용하였으며, 제 3의 첨가물로 Ge, C, Si(Alfa Product)를 1.5-4Vol. %까지 사용하였다.

먼저 PbTiO₃분말과 제 3의 첨가물 Ge, C, Si등을 적정의 체적비로 Ball-Mill에서 2시간동안 건식혼합하여 고분자 재료인 Eccogel(1365-0)와 혼합, 분산시켰으며 상온에서 10,000(psi)압력으로 1cm x 1cm x 0.1cm의 시편을 제작하였다. 이 성형된 시편을 70(°C)에서 8시간 동안 경화한 다음 air-dry silver paste전극을 부착하여 Silicon oil중에서 120(°C)에서 전계를

25-45(KV/Cm)로 변화시키면서 분극을 시켰으며 분극 전후의 시편에 대해 XRD실험을 통해 Grain재배향을 검토하였다. 8-10)

2. Maxwell-Wagner 2-Layer Capacitor Model

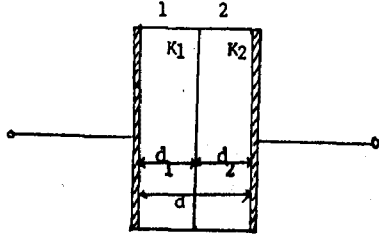


Fig. 1. Maxwell-Wagner 2-Layer Capacitor

Fig.1에서와 같이 유전율이 다른 2개의 유전체가 층상으로 복합되어 있을 때 유전체의 각 층의 두께를 d_1 , d_2 , 비유전율을 K_1 , K_2 , 도전율을 σ_1 , σ_2 라 할 때, 이 복합유전체에 직류전압 V 를 인가하면, 각 층의 정전용량에 비례하여 전계 E_1 , E_2 가 가해진다. 따라서

$$i_1 = \sigma_1 E_1 \quad (1)$$

$$i_2 = \sigma_2 E_2 \quad (2)$$

로 표시되는 전도전류가 흐른다.

한편 변위전류는 각 층 유전체의 전속밀도를 D_1, D_2 라 할 때 dD_1/dt , dD_2/dt 로 나타낼 수 있다. 여기서

$$D_1 = K_1 E_1 \quad (3)$$

$$D_2 = K_2 E_2 \quad (4)$$

$$V = d(E_1 + E_2) \quad (5)$$

가 된다. 이 복합유전체에 흐르는 전계 전류밀도는

$$i = \sigma_1 E_1 + dD_1/dt = \sigma_2 E_2 + dD_2/dt \quad (6)$$

이 되며 식 (3)(4)(5)를 식 (6)에 대입하여 D_1, D_2, E_2 를 소거하면

$$\begin{aligned} dE_1/dt + (\sigma_1 + \sigma_2) E_1 / (K_1 + K_2) \\ = \sigma_2 / (K_1 + K_2) \times (V/d) \end{aligned} \quad (7)$$

가 된다. 식 (7)을 적분하여

$$E_1 = \sigma_2 / (\sigma_1 + \sigma_2) \times (V/d) + Ae^{-t/\tau} \quad (8)$$

의 식을 얻는다. 여기에서 A 는 적분상수를

$$A = (K_1 + K_2) / (\sigma_1 + \sigma_2)$$

이다.

이 (8)식에서 직류전압 인가순간, 즉 $t=0$ 일 때 유전체 중에 전하가 나타나지 않으므로 전계 E_1 은

$$E_1 = K_2 / (K_1 + K_2) \times (V/d) \quad (9)$$

와 같이 분배된다.

이상의 식에서 알 수 있듯이 $PbTiO_3$ 분말과 Eccogel을 복합한 경우 $PbTiO_3$ 의 K_1 이 Eccogel의 유전율 K_2 에 비해 $K_1 \gg K_2$ 이기 때문에 식 (9)에 의해 $PbTiO_3$ Ceramic의 인가전계 E_1 은 적게되며 인가전계의 대부분은 Polymer phase의 낮은 도전율에 비례하게 되므로

압전 $PbTiO_3$ 세라믹을 분극시키려면 높은 전계를 필요로 한다. 따라서 제 3상의 Ge, C, Si를 첨가하여, Polymer phase의 도전율을 제어함으로써 분극조건을 개선하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig.2는 온도의 변화에 따라 도전율을 나타낸 것이다. 기대했던대로 제3의 첨가물이 있는 $PbTiO_3$ -Eccogel Composite의 도전율이 온도와 더불어 증가되었는데 이는 부성저항계수를 가지는 제3의 첨가물 때문으로 믿어진다. 비록 120(°C)이상에서도 도전율은 증가하지만 장시간 분극시 전극이 시편에서 분리되어 이 온도에서 분극을 행했다.

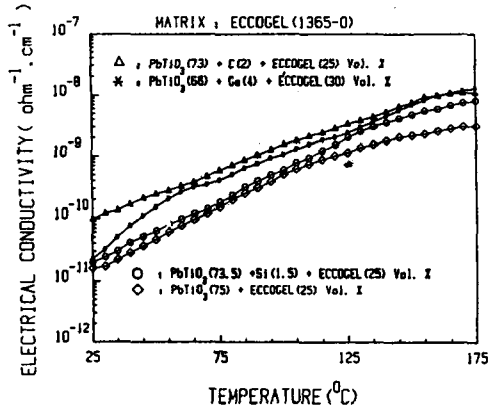


Fig. 2 Electrical Conductivity versus temperature

Fig.3은 $PbTiO_3$ 66Vol.%, Ge 4Vol%, Eccogel 30Vol.%를 혼합하여 만든 Composite의 poling전계 및 시간에 따른 압전정수 d_{33} 를 나타낸 것이다. 분극시간이 .5분이상이면 40(KV/Cm)부근에서 포화됨을 알 수 있으며 이것은 제3의 첨가물에 의하여 Eccogel의 도전율이 증가하여 식(8)에서처럼 $PbTiO_3$ 압전Ceramic에 인가되는 전계가 증가되었기 때문이다. 또한 이는 H.Banno⁶⁾의 0-3Composite의 분극조건(100(KV/Cm), 60min.)에 비해 상당히 개선된 결과이다.

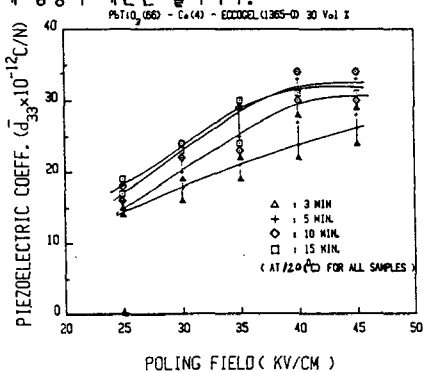
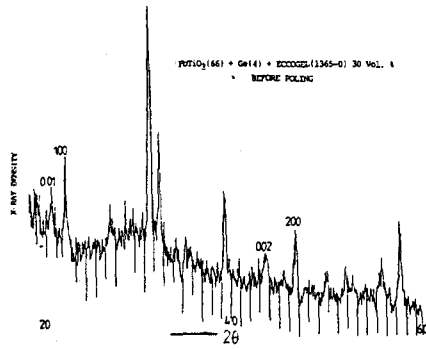
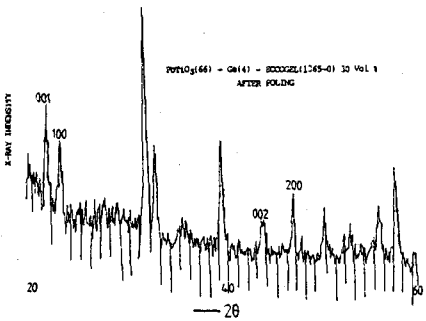


Fig. 3. Variation of piezoelectric d_{33} coefficient versus poling time and field

Fig.4(a), (b)는 poling전과 후의 X-ray회절피크의 변화를 관찰한 것으로 001과 100피크의 크기가 분극전과 분극후에 반전되었는데 이는 poling에 의해 domain의 재배향이 일어났음을 시사해 주고 있으며, 002와 200피크의 변화가 적은데 이는 분극이 충분하지 못한 것인 지반전이 이루어 지지 않았다.



(a) Before poling



(b) After poling

Fig. 4. Intensity of the x-ray diffraction peaks from the surface of composites before and after poling

Fig.5는 Ge체적비에 따라 수중압전정수(\bar{g}_h) 및 성능지수($\bar{d}_h \bar{g}_h$)를 나타낸 것으로 Ge 4Vol. %이상이 되면 Polymer의 도전율이 너무 증가되어 poling하는 동안 Break-down이 일어났으며 유전손율이 급격히 증가되었다. 따라서 최적 Ge 4Vol. %일 때 성능지수가 약 $700-1,100 (\times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{N})$ 이었으며, 이는 Ge를 첨가하지 않을 경우의 5배 정도 향상되었다.

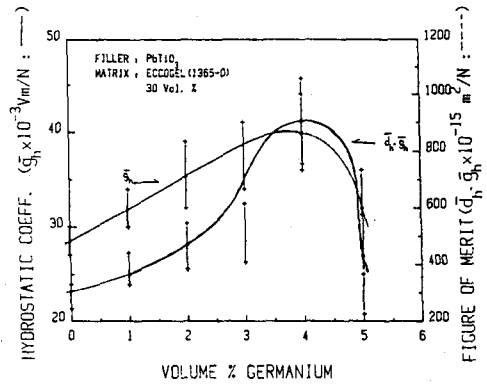


Fig. 5. The \bar{g}_h and $\bar{d}_h \bar{g}_h$ as a function of volume percent germanium in PbTiO_3 -Eccogel composite

Table 1에서 PbTiO_3 -Eccogel Composite와 계 3상이 첨가된 0-0-3 Composite의 \bar{K}_{33} 및 $\tan \delta$ 를 보면 그 값이 비슷하나, 특히 Ge를 첨가한 Composite의 \bar{d}_{33} , \bar{g}_h , \bar{d}_h 및 $\bar{d}_h \bar{g}_h$ 가 첨가하지 않은 PbTiO_3 -Eccogel보다 매우 큰값을 나타내고 있다.

Table 1. Dielectric and piezoelectric properties of PbTiO_3 -Polymer composites with various conductive phase additions

COMPOSITES	$\tan \delta$	\bar{K}_{33}	\bar{d}_{33} ($\times 10^{-12} \text{ C}/\text{V}$)	\bar{g}_h ($\times 10^{-3} \text{ Vm}/\text{N}$)	\bar{d}_h ($\times 10^{-12} \text{ C}/\text{V}$)	$\bar{d}_h \bar{g}_h$ ($\times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{N}$)
PbTiO_3	0.014	230	53	23	47	1090
$\text{PbTiO}_3(65)$ Ge(4) ECCOGEL(0) 29	0.06	45-50	28-32	36-44	21-24	756-1056
$\text{PbTiO}_3(73.5)$ Si(4.5) ECCOGEL(0) 25	0.07	40-47	24-27	30-36	13-21	390-756
$\text{PbTiO}_3(73)$ C(2) ECCOGEL(0) 25	0.11	46-60	21-28	22-33	10-18	220-594
$\text{PbTiO}_3(75)$ ECCOGEL(25)	0.07	35-37	21-23	29-32	9-11	261-352

POLYMER : ECCOGEL (1365 D)

Fig.6,7은 Ge 4Vol. %가 첨가된 PbTiO_3 -Eccogel 0-0-3 Composite의 주파수 및 온도에 따른 의존성을 나타내고 있다. Fig.6에서 낮은 온도에서는 쌍극자배향이 방해를 받기 때문에 \bar{K}_{33} 의 값이 작으며 온도가 증가할수록 Eccogel의 점성이 증가하므로 그 결과 쌍극자 배향이 쉽게 되어 \bar{K}_{33} 의 값이 온도와 더불어 증가하는 것으로 생각된다.

Fig.7에서 $\tan \delta$ 는 전하Carrier의 이동도 및 전극의 영향, 고분자의 해리 및 재결정등의 영향으로 복잡한

Mechanism으로 된다. 11) 온도가 증가함에 따라 점성이 높아지며 고분자의 주쇄가 움직여서 자유전하의 이동과 쌍극자의 배향이 쉬워지므로 이것이 $\tan \delta$ 의 값이 증가하는 원인으로 생각된다. 또한 유전손율의 피크가 온도가 증가함에 따라 주파수가 높은 쪽으로 이동하고 있으며 이는 Debye식과 일치하고 있다. 11)

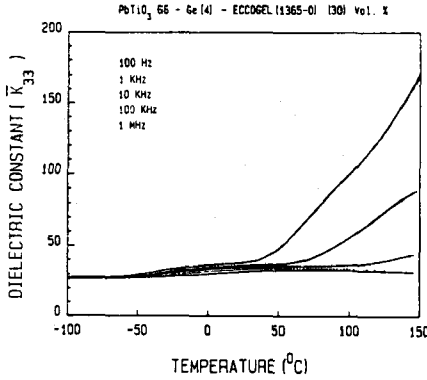


Fig. 6. Dielectric constant versus temperature and frequency

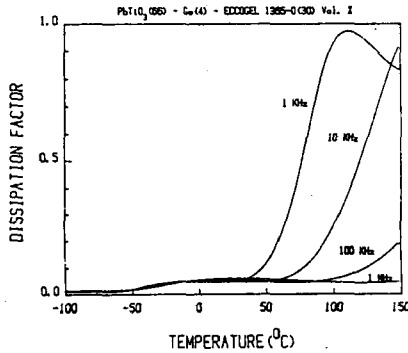


Fig. 7. Dissipation factor versus temperature and frequency

IV. 결 론

PbTiO₃-Eccogel 0-3 Composite에 Ge, C, Si 등을 첨가하여 제작한 0-0-3 Composite의 특성을 요약하면 다음과 같다.

- 1) PbTiO₃-Eccogel 0-3 Composite에 계3상의 Ge, C, Si 등을 첨가함으로써 도전율이 약 10배 가량 향상되었다.
- 2) 도전상이 첨가된 0-0-3 Composite의 분극조건 (전계:40(KV/Cm), 시간:10min.)이 일반적인 0-3Composite의 분극조건 (전계:100(KV/Cm), 시간:60min.)에 비하여 크게 개선되었다.

3) 첨가물의 최적 Vol. %는 Ge:4Vol.%, C:2 Vol.%, Si:1.5Vol.%였다.

4) PbTiO₃-Eccogel에 Ge를 첨가한 0-0-3 Composite의 수축전압계수 \bar{g}_h 및 성능지수 $\bar{d}_h \cdot \bar{g}_h$ 는 PbTiO₃-Eccogel의 0-3composite 보다 각 2배, 5배 가량 향상되었다.

참 고 문 헌

- 1) S.Roberts; Dielectric & Piezoelectric Properties of Barium Titanate, Phys. Rev., 71, pp.890-895(1947)
- 2) W.P.Mason; Physical Acoustics, Vol.1A, p.384, Academic Press(1964)
- 3) B.Jaffe, W.R.Cook, Jr. & H.Jaffe; Piezoelectric Ceramic, Academic Press, London & New York, p.135(1971)
- 4) L.A.Power; IEEE. Int'l Conf. Rec.(1973)
- 5) W.B.Harrison; Proc. of the Workshop Sonar Transducer Materials, Nav.Res.Lab. (Feb. 1976)
- 6) H.Banno; Recent Developments of Piezoelectric Ceramic Products and Composite of Synthetic Rubber and Piezoelectric Ceramic Particles, Ferroel., 50, pp.3-12(1983)
- 7) R.E.Newham, D.P.Skinner & L.E.Cross; Connectivity and Piezoelectric-Pyroelectric Composite, Mat. Res. Bull. 13, p.525(1978)
- 8) G.Sa-gong, A.Safari, S.J.Jang & R.E.Newham; Poling Flexible Piezoelectric Composites Ferroelectrics, Vol.5, pp.131-142(1985)
- 9) R.E.Newham, A.Safari, G.Sa-gong & J. Giniewicz; Flexible Composite Piezoelectric Sensors, IEEE. Proc., Int'l Ultrasonic Symp., pp.501-506(1984)
- 10) G.Sa-gong & Jin-ho Bae; A Poling Study of 0-0-3 Composites for Hydrophone Application, KIEE.Proc., Korea-Japan Joint Symp., Elec. Mat. & Disch., pp.205-209(July, 1986)
- 11) R.Bartnikas; Dielectric Loss in Solids, ASTM Tech. Pub., pp.15-117(1982)