공학석사 학위청구논문

$(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ 세라믹 분말을 이용한 O-3형 압전복합재료의 제조

Preparation of 0-3 Polymer-based Piezoelectric Composites with $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ Powders

지도교수 이 병 우

2001년 2월

한국해양대학교 대학원

재 료 공 학 과

김 경 태

本 論文을 金 敬 泰의 工學碩士 學位論文으로 認准함

주 심　문 경 만 ㊞

위 원　최 일 동 ㊞

위 원　이 병 우 ㊞

2001년　2월

한국해양대학교 대학원

재 료 공 학 과

김 경 태

목 차

도 목 차

표 목 차

Preparation of 0-3 Polymer-based Piezoelectric Composites with $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ Powders

Kyung-Tae Kim

Dept. of Materials Engineering
Graduate School
Korea Maritime University

ABSTRACT

Piezoelectric materials are used extensively in many transducer applications. However they have limited utility in transducers used under hydrostatic conditions because of their low hydrostatic piezoelectric coefficient(d_h) have also limited utility in ultrasonic field due to small voltage coefficient(g_{33}) and large acoustic impedance.

To improve the magnitude of hydrostatic piezoelectric coefficient and voltage coefficient, the composite of piezoelectric materials and polymer with different patterns have been prepared. In addition, these composites having lower acoustic impedance and smaller dielectric constant than those of solid piezoelectric materials, make it easier to obtain good impedance matching with water of the human body.

Because of these advantages, piezoelectric composites would be used in many fields such as measuring instruments, diagnostic ultrasonic transducer, information processing instruments and acoustic devices.

Especially, these composites have advantage of making a shape using ceramic powder that cannot produce by sintering.

In this study, we produced the composites using $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ powder which cannot produce by sintering because of its high

tetragonality that create high inner stress. $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$/Epoxy 0-3 piezoelectric composites were prepared for investigating the effects of volume fraction of $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ on the dielectric, piezoelectric properties of composites. $(Pb_{1-x}Bi_x)(Ti_{1-y}Fe_y)O_3$ powder, which has high tetragonality and voltage coefficient(g_{33}) was prepared from oxide mixture of PbO, Bi_2O_3, TiO_2 and Fe_2O_3. Then, $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ particles were mixed with epoxy, piezoelectrically inactive species. After poling, dielectric, and piezoelectric properties were investigated.

1. 서론

1940년 이후 압전특성이 $BaTiO_3$ 세라믹스에서 발견된 이래, PZT계 압전재료의 개발로 그 응용의 폭이 넓어졌다. 이러한 재료는 압전계수가 크고 전기기계 결합계수 등이 우수하여 에너지 변환소자로서 널리 이용되어 왔으며, 압전소자로서 수중청음기(hydrophone), 의학 진단용 탐촉자, 미소구동기(actuator), sonar 등 그 응용의 폭이 날로 넓어지고 있다.

그러나 이러한 세라믹스는 밀도가 크고 유전율이 크며 성형성이 제한되기 때문에 압전변환자로서 많은 단점들이 존재한다. 따라서 이러한 단일상 재료가 갖는 단점들을 보완하기 위하여, 밀도가 작고 유연성이 좋은 polymer와 압전세라믹스를 복합화 하려는 시도가 이루어졌다.

1973년 Pauer가 최초로 PZT분말과 우레탄 고무를 혼합한 압전복합재료를 개발한 이래로 Kyiatama, Banno 등 여러 연구자들에 의해 활발한 연구가 진행되어 왔다.[15),16)] 고분자와 세라믹스의 압전복합재료가 우수한 특성을 갖기 위해서는 각상의 장점들을 최대한 살려서 복합화 하여야 한다. 이러한 수단의 하나로서 1978년 Newnham 등이 세라믹상과 고분자상의 연결성을 도입하였다. 압전복합재료를 이 연결성에 따라 10가지 유형으로 분류하여 그 연결형태에 따른 압전 특성을 나타내는 연구가 많이 이루어져 왔다.

본 연구에서는 제작이 간편하여 대량생산이 용이하며 유연성이 좋아 원하는 형상으로 쉽게 만들 수 있고, 얇은 막으로 제조가 가능한 복합재료로서 압전세라믹 분말이 폴리머 기지에 분산되어 있는 0-3형 복합체를 택하였다. 0-3형 압전복합체는 다른 연결성을 갖는 복합체에 비하여 원하는 응력 집중성이 떨어져 성능지수가 약간 떨어지는 단점이 있으나 제조상의 유리한 점 때문에 실제 응용 면에서 많이 이용되고 있다.

0-3형 복합체의 연구로서, 압전 능동상은 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 및 $PbTiO_3$ 세라믹 분말이 주로 이용되어 왔다. 폴리머 기지상(matrix phase)으로는 polyurethane, silicon rubber, chloroprene rubber, eccogel, polyvinyliden fluoride 등 다양한 종류가 이용되었다. 이들의 연구는 주로 압전 세라믹 분말에 적당한 폴리

머를 택하여 복합체 제조시 우수한 압전특성을 갖는다는 것을 보여주는 것이 대부분 이었다. 이는 기존에 개발된 압전세라믹스를 기초로 한 것으로써 이들이 갖는 기계적·전기적 특성치는 사용된 압전세라믹스의 한계를 극복하지 못하고 단지 적용면에서의 편리함과 세라믹스 물성을 최대한 유도하는 것에 지나지 않았다. 이들의 한계를 극복하기 위하여서는 새로운 고효율, 고성능의 세라믹스를 개발하고 이를 기초로한 압전복합재료로의 응용에 대한 연구가 시급한 실정이다.

본 연구에서는 상기의 압전세라믹스가 갖는 단점들을 보완하기 위한 목적 이외에 높은 tetragonality(c/a)에 따른 높은 압전·전왜 정수가 기대되지만 이에 따른 큰 내부응력으로 인하여 소결체를 얻기 어려운 $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ 분말을 이용하여 polymer와 연계한 복합화를 시도하였다.

이에 따라 PbO, Bi_2O_3, TiO_2, 그리고 Fe_2O_3를 출발원료로 하여 $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$(x,y=0.2 0.8)을 합성하고 x와 y의 변화에 따른 세라믹스상의 변화에 대하여 연구하였다. 이러한 $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ 분말의 특징으로는 일부 Bi-계 압전세라믹스에서 볼 수 있는 Pb의 휘발이 무시할 수 있을 정도로 적어 소결시 분위기의 제어가 필요 없다는 점과 Bi를 첨가원소로 하고 있기 때문에 이의 낮은 융점으로 인하여 액상소결의 유도가 용이해 소결온도가 낮은 장점이 있다. 또한 높은 tetragonality로 인한 높은 압전·전왜 특성이 기대되고 있다. 그러나 이러한 높은 tetragonality 때문에 큰 내부응력을 가지고 있어 소결이 어려운 단점이 있어 이를 보완하기 위하여 본 실험에서는 polymer를 이용한 0-3형 복합재료로 제조하여 그 물성을 측정하였다.

2. 이론적 배경

2.1 압전 이론

압전 현상이란 재료에 어떤 기계적 응력을 가했을 때 전기적 분극(polarization)이 일어나는 현상 또는 그 역으로 전계(electric field)를 가했을 때 변형(deformation)이 일어나는 것을 말한다.[1),2)]

1880년도에 Curie가 압전현상을 발견한 이래 많은 연구가 진행되던 중 rochelle salt, KH_2PO_4, $(NH_4)H_2PO_4$ 등의 압전 재료가 발견되어 왔다.[3)] 그러나 이러한 재료들은 실제 그 응용성에 있어서 압전 특성이 미약하여 새로운 재료의 개발이 요구되었다. 1945년도에 이러한 요구에 발맞춰, perovskite 구조를 갖는 $BaTiO_3$로써 유전율이 1000이상으로 높은 고유전율 재료가 발견되었다. $BaTiO_3$의 초기의 연구는 강유전성에 관한 연구를 많이 하였으나, 1947년 Roberts는 $BaTiO_3$ 세라믹스에 높은 전압을 가할 때 현저한 압전효과가 나타나고, 이 전압을 제거한 후에도 압전효과가 유지됨을 관찰하였다. 그 후 Mason등 다수의 연구자에 의해 이력현상 및 압전 특성에 관한 연구가 진행되어 압전재료로의 응용에 이르게 되었다. 그러나 $BaTiO_3$는 curie point가 낮아서 공진주파수의 온도 안정성이 떨어져 실용상 문제점을 갖고 있었다.[2),3)] 이러한 단점을 보완하기 위해 같은 perovskite 구조를 갖는 $PbTiO_3$, $CaTiO_3$, $PbZrO_3$ 등의 고용체가 이용되게 되었다. 특히 이러한 고용체 중에서 $Pb(Zr,Ti)O_3$는 넓은 온도 범위에 걸쳐 유전율이 높고, 압전성이 우수하며, 전기기계결합계수(K)가 60% 이상에 달하고 Curie점이 400℃ 이상으로 높아 온도 안전성이 우수하여 filter, buzzer, speaker, 압전 transformer, resonator, sonar, cleaner, ignitor 등 광범위한 재료로 응용되기에 이르렀다.[1),2),4)]

고체물질은 그 구성원자의 3차원적인 배열에 따라 32개의 결정군으로 나뉘며 이중 20개의 결정군이 기계적 응력을 가할 때 응력에 비례되는 전기적 분극이 생기고, 역으로 결정에 전계를 가하면 변형이 생긴다. 특히 이들은 결정의 대칭 중심이 없는 것이 공통된 특징이다.[1)]

압전효과는 결정에 가해지는 응력(T), 전계(E), 변형(S), 그리고 전기적 변

위(D)로 표현된다. 이때 이들 변수의 관계에 압전계수가 따르게 되며 이들의 정의는 아래와 같다.

$$d = \left(\frac{D}{T}\right)_E = \left(\frac{S}{E}\right)_T$$

$$e = \left(\frac{D}{S}\right)_E = -\left(\frac{T}{E}\right)_E$$

$$g = \left(\frac{E}{T}\right)_D = \left(\frac{S}{D}\right)_T$$

$$h = -\left(\frac{E}{S}\right)_D = -\left(\frac{T}{D}\right)_S$$

따라서 이들 압전계수를 가지고 압전 방정식을 나타내면 아래와 같다.

$$S = s^E T + d_t E$$

$$D = dT + \varepsilon^T E$$

$$T = c^E T - e_t E$$

$$D = \varepsilon S + \varepsilon^S E$$

$$S = s^D T + g_t D$$

$$E = -gT + \beta^T D$$

$$T = c^D T - h_t D$$

$$E = -hS + \beta^S D$$

여기서 s는 elastic compliance, c는 elastic stiffness, ε은 유전율, β는 역유전율이다.[1)]

2.2 압전복합재료

압전세라믹 재료는 압전 특성이 우수한 반면 밀도가 크고 유연성이 없어 취성파괴가 잘 일어난다. 폴리머는 밀도가 작고 유연성이 있으나 압전 특성이 거의 없다. 따라서 이들 두 상의 장점만을 이용하려는 복합체의 대두는 큰 의미를 갖는다. 그러나 이들 특성의 장점만을 이용하기 위해서는 각 상간의 연결성이 매우 중요하게 된다. 따라서 압전복합체의 연결성에 관한 연구와 각각의 물리적 특성을 살펴보고자 한다.

2.2.1 세라믹-폴리머 복합체의 응용

초창기의 압전복합체는 저주파 영역(40kHz 이하)에서 수중 hydrophone 응용에 중점을 두고 압전세라믹스보다 정수압 압전특성이 우수한 재료 개발에 대한 연구가 진행되어 왔다. 그러나 최근에 음향영상장치나 thermister 등에도 응용하려는 연구가 활발하다.[5),6)] 또한 정수압 특성을 이용하지 않더라도 단일 축방향 특성을 이용하여, 다소 압전 특성이 감소하더라도 폴리머의 유연성을 이용하여 기계적 충격에 강한 압전재료로 이용하기도 한다.

압전복합소재를 제조하는 가장 큰 이유중의 하나는 brittle하고, 유연성이 없으나 압전성이 뛰어난 세라믹스 성질을 유지하면서, 어떻게 하면 유연성이 있는 sheet형 혹은 박/후막형으로 만들 수 있는가에 있다.

우선, bulk형 압전세라믹스에 비하여 박/후막형 압전체는 다음과 같은 장단점을 가지고 있다.

[장점]
- 얇은 필름(약 10㎛)이므로 유연성이 있으며 곡면에 부착이 가능하다.
- 크기나 모양의 조절이 용이하며, 넓은 면에도 사용할 수 있다.
- 사용 주파수 영역이 넓다.(10mHz 수GHz)
- 감도가 높다.(출력전압이 크다.)
- 음향 임피던스가 낮으므로 초음파용에 적당하다.

- 충격에 강하다.
- 생산성이 좋으며 가격이 저렴하다.

[단점]
- 사용온도가 30℃ 80℃(경우에 따라서는 100℃ 까지 사용 가능)정도로 고온에서 사용이 불가능하다.
- 다른 압전소재(Quartz, PZT 등)와 마찬가지로 DC측정이 불가능하다.

한편, 압전 세라믹 고분자 복합소재는 응력에 대한 감도가 양호하고, 유연성이 있는 성질을 이용한 충격센서와 sheet형에 array상의 전극을 여러개 배치한 것으로 동압(動壓)의 분포상태를 계측하는 것이 가능한 변압분포센서, 면압분포계(냉각수 노즐의 수압분포 측정, printer roll의 저압측정, 타이어의 면압분포 측정) 등에 이용이 가능하다.[1)]
또 다른 압전 복합소재의 용도는 면적을 크게 할 수 있는 장점을 이용하여 hot press에 의해 적층한 압전성 프린트 배선판을 이용한 key board가 있다.
한편, 인체와 접촉성이 좋아 혈압측정용, 뇌파검출용 등 생체용 센서에도 적합하다. Fig. 2.1에는 복합재료의 장점별 응용분야를 소개하였다.[1)]
그밖에, 압전복합소재는 elecrtomechanical transducer로서 ink jets, 압전 변환자, 필터, 가속도 센서, 모터 등으로 사용되고 있으며, 그 제조방법에 대한 특허도 다수 등록되어 있다.
이러한 고분자와의 복합화는 압전복합재료로서의 응용이외에도 PTC-polymer 복합체, SiC-polymer package용 substrate, superconductor-polymer 복합체 등 응용분야는 광범위하다.

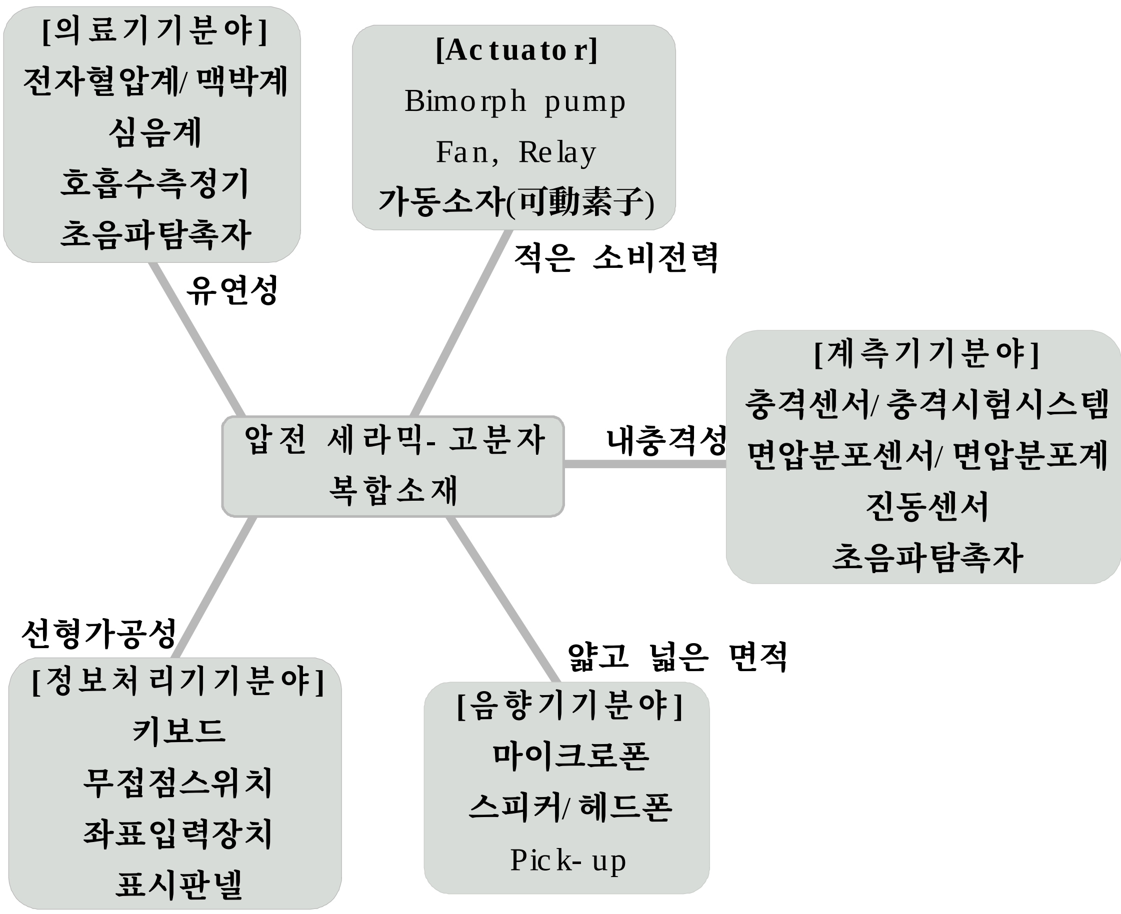

Fig. 2.1. Applications of piezoelectric composites.(ref. 1)

2.2.2 복합체의 연결성

1978년 Newnham은 압전능동상(piezoelectric active phase)인 세라믹스와 비압전상(nonpiezoelectric phase)인 고분자와의 복합소재 제조 시 이 두 상간의 연결상태, 즉 결합차원(connectivity)에 의해 복합재료를 10가지로 분류하였으며 이를 Fig. 2.2에 나타내었다. 복합체의 두 상(phase)사이의 연결상태에 그 특성이 몇 배씩 차이가 날 수 있기 때문에, 연결성(connectivity)은 매우 중요한 인자라 하겠다. 본 논문에서는 편의상 세라믹상의 연결성을 전자에, 폴리머상의 연결성을 후자로 표시한다.

이러한 연결성 중에서 3-3, 1-3, 0-3 연결성을 갖는 복합체가 많이 연구되고 있다.[1),2),3),4)]

3-3복합체는 세라믹과 폴리머의 3차원적으로 상호 연결된 것으로서 Skinner, Rittenmyer 등이 보고하였다. 제조방법은 lost wax 방법으로서 세라믹분말과 plastic spheres를 혼합 후 소결하여 다공질의 세라믹스를 얻은 후 다시 폴리머를 함침시켜서 제조하였다. 3-3복합체는 정수압 감도가 우수하며, 낮은 유전율, 낮은 밀도를 갖고 있어 수중에서의 impedance matching이 좋은 특성을 갖고 있다.[1),4)]

1-3복합체는 세라믹상이 1차원적으로 연결되어 있는 구조로 Harrison이 PZT powder의 분말 크기를 복합체 시편의 두께에 가깝게 만들어 시도된 것이 처음이었다. 근래에는 PZT 세라믹스를 rod형으로 만들어 규칙적으로 배열 후 폴리머 상인 spurrs epoxy등을 부어서 굳히는 방법으로 흔히 제조되고 있다. 1-3 복합체는 압전 세라믹상의 부피분율이 적어도 거의 압전세라믹스에 가까운 압전계수값을 얻을 수 있으나 전극면의 위치에 따라 전기적 특성값의 기복이 심한 단점이 있다.[7),8)]

0-3복합체는 폴리머 기지 내에 압전 세라믹분말이 분산되어 있는 형태이다. 이러한 복합체는 다른 연결성을 갖는 복합체에 비해 성능지수가 다소 떨어지지만 제조가 간단하며 형태를 마음대로 조절할 수가 있어 대량 생산이 가능하며, 유연성이 우수하고, 제조상의 변수가 다양해 매우 흥미 있는 계이다.

그 외의 연결성을 갖는 복합체로서 3-0, 3-1, 3-2, 2-2 등이 연구되었으나

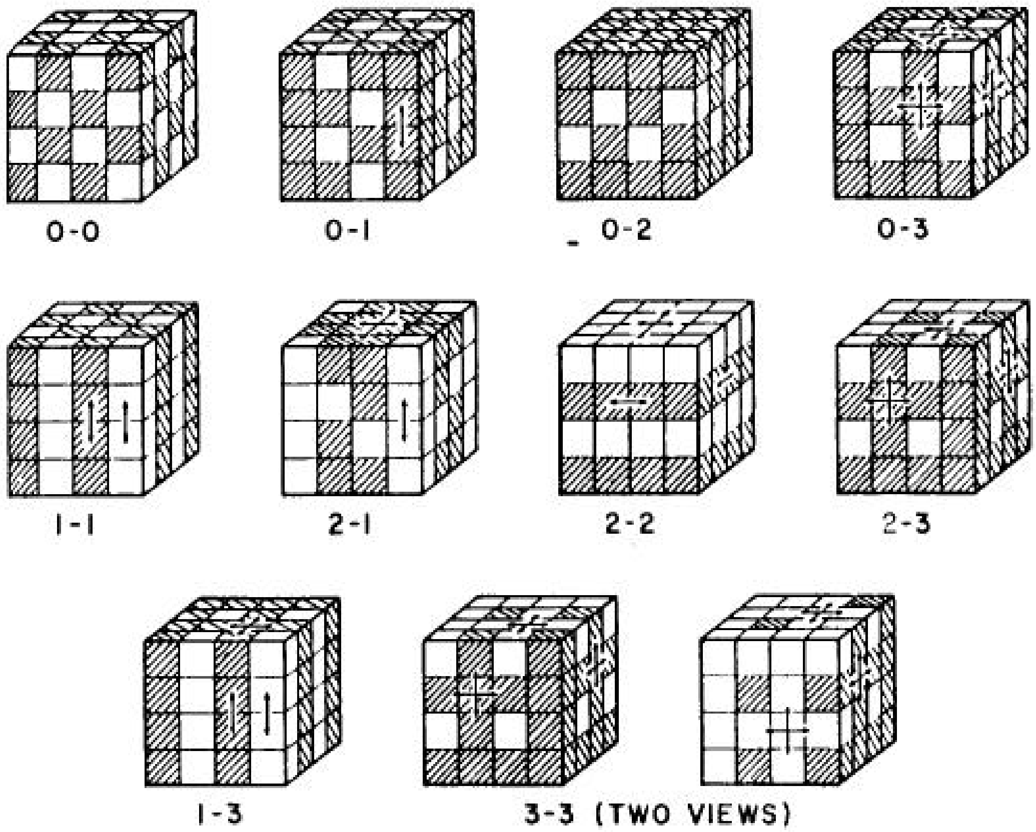

Fig. 2.2. Connectivity patterns for a diphasic solid. Each phase has zero-, one-, two-, or three-dimensional connectivity to itself. In the 3-1 composite, for instance, the shaded phase is three-dimensional connected. Arrows are used to indicate the connected directions.(ref. 1)

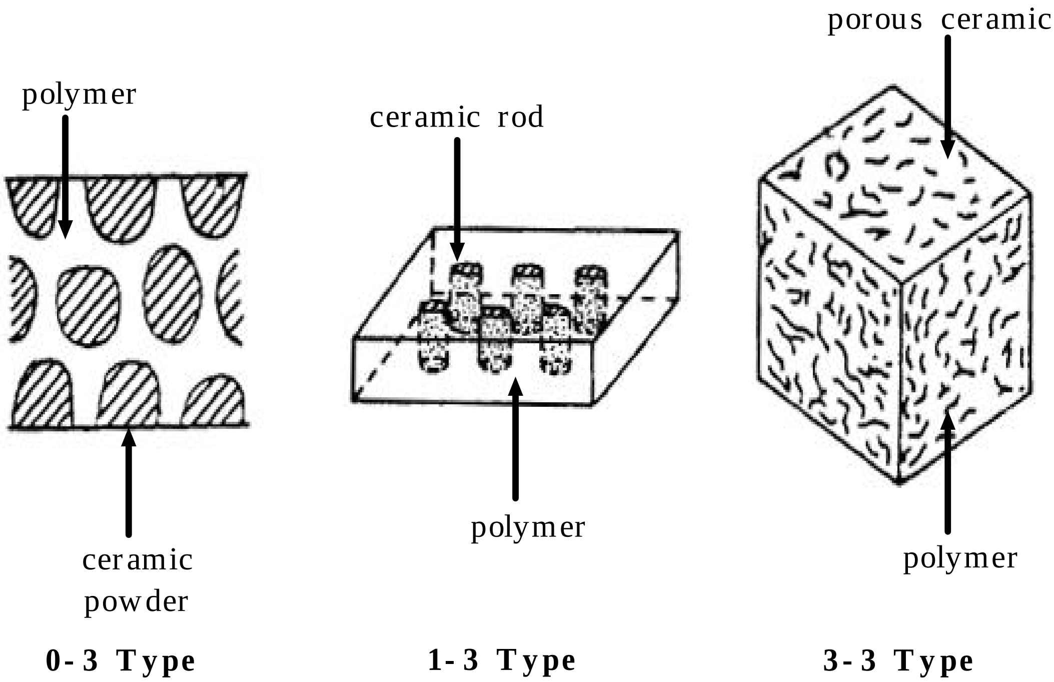

Fig. 2.3. Schematic representation of piezoelectric composites with 0-3, 1-3, and 3-3 connectivity.

제조상의 난점이 있어 많은 연구가 없는 실정이다. Fig. 2.3.에 일반적으로 연구가 활발하게 진행되고 있는 0-3, 1-3, 3-3형 복합소재의 구조를 나타내었다.

2.3 복합소재의 유전 특성에 대한 이론

0-3형 복합소재, 즉 matrix내에 다른 성분의 고운 입자가 균일하게 분산되어 있는 상태인, 2성분계 복합체에서 유전상수에 대한 많은 이론적인 연구가 발표되었다. 이들 대부분의 연구는 matrix와 dispersoid의 특성이 큰 차이가 없고, dispersoid의 부피분율이 작다는 가정하에 이루어졌는데, 고분자(matrix)의 전기적 특성은 세라믹분말(dispersoid)의 특성과 크게 다르다. 따라서 세라믹-고분자 2성분계에 비슷한 특성의 2성분계라는 가정하에 유도된 이러한 이론들은 본 연구에 적용하기란 곤란하다. T.Yamada등은 이론적으로 0-3형 압전고분자 복합소재의 유전 및 압전특성에 대하여 다음과 같이 제시하였다.[9),10),11)]

Fig. 2.4.와 같이 타원형의 압전 세라믹 입자들이 고분자 matrix내에 분산되어 있는 경우에 복합체의 유전상수는, Maxwell 방정식으로부터 다음식으로 유도된다.

$$K = K_1 \left\{ 1 + \frac{nq(K_2 - K_1)}{nK_1 + (K_2 - K_1)(1 - q)} \right\}$$

여기서, K_1은 고분자 matrix의 유전상수, K_2는 세라믹 dispersoid의 유전상수, q는 dispersoid의 부피비, 그리고, n은 dispersoid의 모양에 따른 변수(구형일 경우는 3의 값을 가짐)이다.

분산된 압전세라믹 입자의 모양을 구형으로 가정하고, 또 분산된 세라믹 입자의 유전상수(K_2)가 고분자 matrix의 유전상수(K_1) 보다 큰 값을 가진다는 사실을 이용하면, 세라믹 입자의 부피의 변화에 따라서 복합체의 유전상수가 상기식과 같이 개략적으로 변화 될 것임을 알 수 있다.

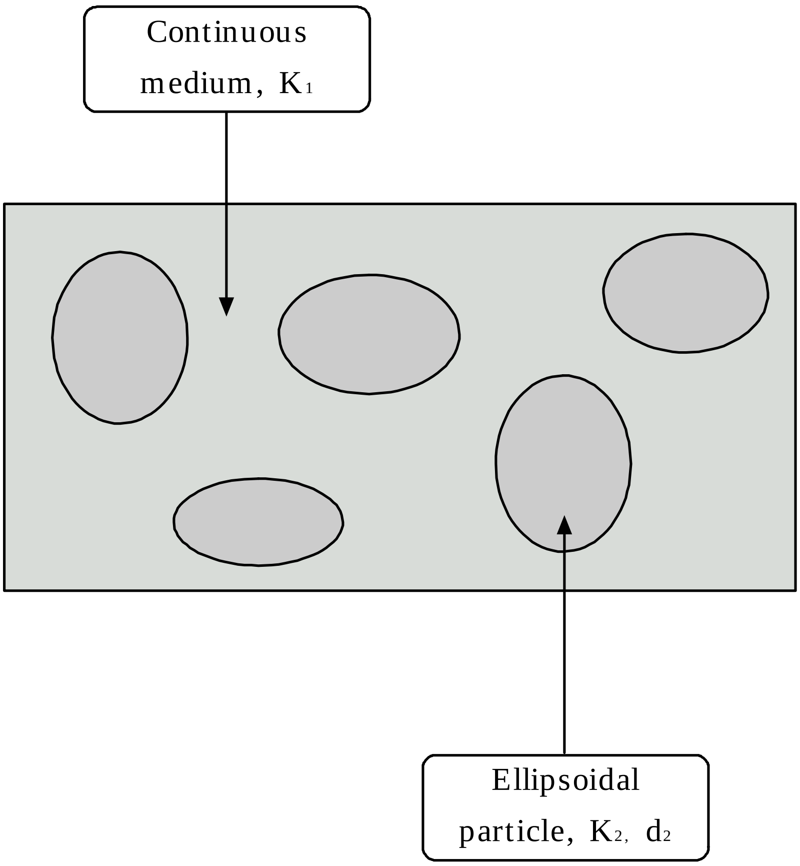

Fig. 2.4 The composites consisted of dielectric continuous medium and piezoelectric ellipsoidal particles.

3. 실험방법

3.1 $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ powder 합성

세라믹 분말을 합성하는 방법에는 공침법, 염분해법, MOD법 등의 습식분말 합성법과 각 구성원소의 산화물을 혼합한 후 열처리에 의해 단일상을 형성시키는 고상분말합성법이 있다. 본 실험에서는 다소 순도가 떨어지고 균질한 합성이 어려운 단점이 있으나, 합성 공정이 간단하고 각 원소별 함량비의 조절이 용이하여 대량생산에 널리 이용되고 있는 고상분말합성법으로 $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ 분말을 합성하였다.

이러한 $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ 분말의 특징으로는 일부 Bi-계 압전세라믹스에서 볼 수 있는 Pb의 휘발이 무시할 수 있을 정도로 적어 소결시 분위기의 제어가 필요하지 않다는 점과 Bi를 첨가원소로 하고 있기 때문에 Bi의 낮은 융점으로 인하여 액상소결의 유도가 용이해 소결온도가 낮은 장점이 있다. 또한 높은 tetragonality로 인한 높은 압전·전왜 특성이 기대되고 있다.[10),12),13),14),15)]

먼저 PbO, Bi_2O_3, TiO_2 와 Fe_2O_3를 출발원료로 하여 x와 y를 각각 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.8로 변화시켜 각각의 조성별로 측량한 후 마노유발에서 충분히 혼합·분쇄하였다. 본 실험에서 합성한 분말의 조성을 Table 3.1에 나타내었다.

혼합된 분말은 불순물의 제거, 가열분해에 의하여 생성하는 기체 제거, 소성 후 수축률 조정, 원료의 직접적인 영향 완화, 원료분체 혼합물의 국부적인 조성 불균일 해소 등의 목적으로 하소를 행하였으며, 이는 700℃에서 2시간 동안 이루어졌다. 하소된 분말을 균질한 혼합 및 균일상을 유도하기 위하여 다시 분쇄 및 혼합과정을 거친 후 지름이 15mm인 금속틀에 넣고 1.13ton/cm^2의 압력을 가하여 disc 형태로 성형한 후 소결을 행하였다. 이러한 분말합성의 공정도를 Fig. 3.1.에 나타내었다.

일반적인 Pb-계 압전세라믹스의 소결 방법은 Pb의 휘발에서 오는 조성의 변화를 방지하기 위하여 분위기 소결법을 사용한다. 본 실험에서도 이와 같은 분위기 소결법을 이용하였으며, 이러한 분위기 소결법의 모식도를

Table. 3.1. Composition of each $(Pb_{1-x}Bi_x)(Ti_{1-y}Fe_y)O_3$ powder.

x	y	중 량 비			
		PbO	Bi_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3
0.2	0.2	4.64	1.17	1.6	0.4
	0.5	4.64	1.17	1	1
	0.8	4.64	1.17	0.4	1.6
0.3	0.3	2.906	1.294	1	0.444
0.4	0.4	2.933	1.944	1	0.666
0.5	0.2	2.96	2.92	1.6	0.4
	0.5	2.96	2.92	1	1
	0.8	2.96	2.92	0.4	1.6
0.8	0.2	1.29	4.67	1.6	0.4
	0.5	1.29	4.67	1	1
	0.8	1.29	4.67	0.4	1.6

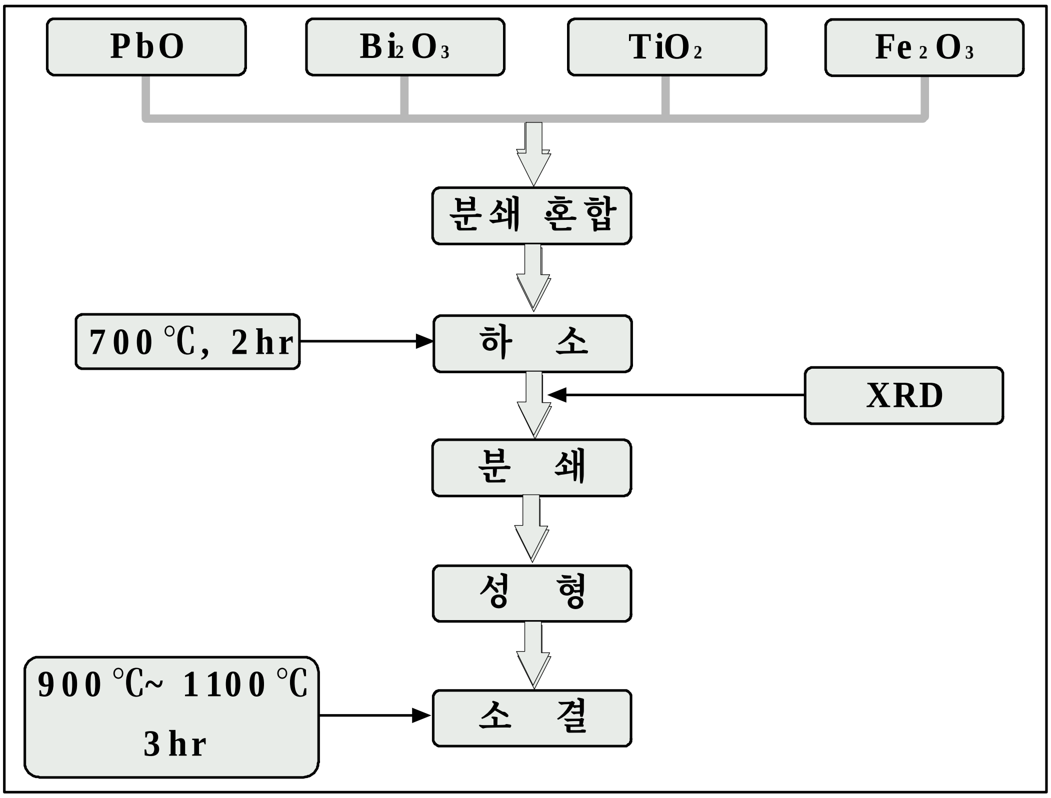

Fig. 3.1. Flow diagram for piezoelectric ceramic preparation.

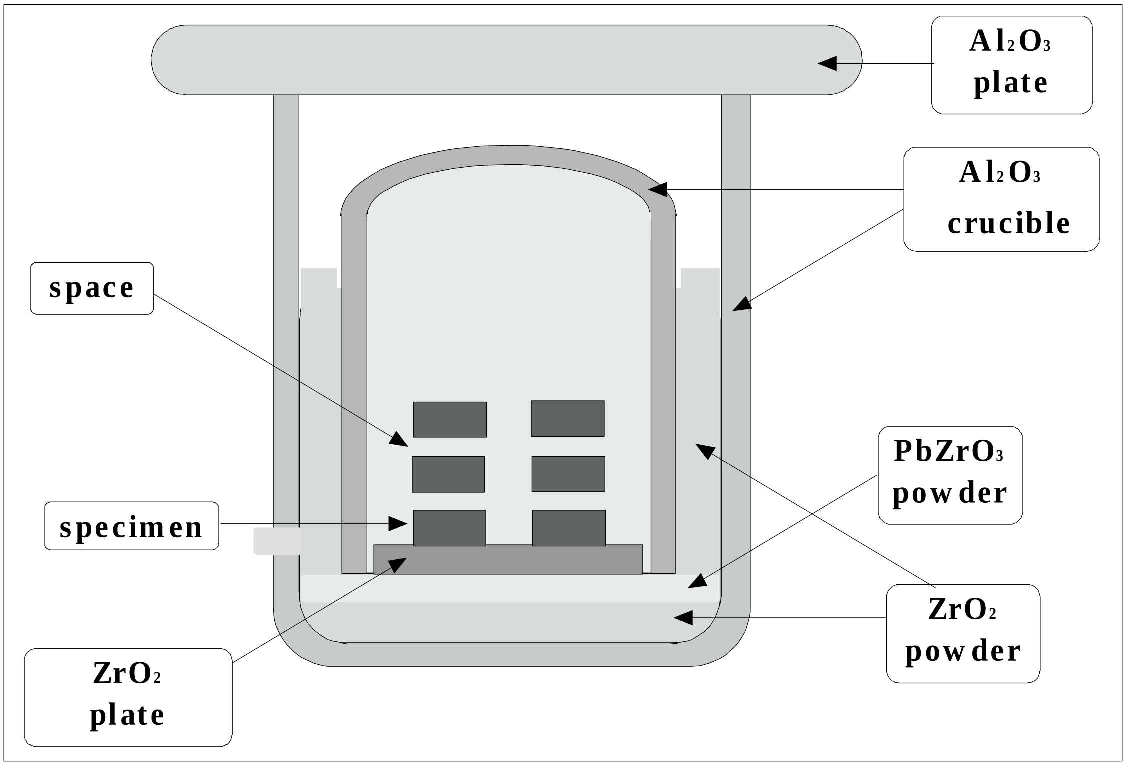

Fig. 3.2. Sintering condition of piezoelectric ceramics.

Fig. 3.2.에 나타내었다. 먼저 반응성이 적은 ZrO_2 Plate 위에 시편을 높고 그 아래에 $PbZrO_3$ 분말로 Pb의 분압을 조절하였다. 바깥쪽 알루미나 도가니의 맨 아랫부분과 안쪽 알루미나 도가니의 주위를 다시 반응성이 적은 ZrO_2 분말로 채워 외부와의 반응을 차단하고 내부의 Pb 휘발분이 빠져나가지 못하도록 하였다. 이렇게 소결된 시편은 XRD를 통해 그 결정성을 관찰하였다.

그러나, 이러한 분위기 소결법이 필요 없이 일반적인 공기분위기에서의 소결로도 조성적·결정학적 차이가 없는 $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ 분말을 합성할 수 있었다.

3.2 $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$/polymer 복합체의 제조

$(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ 분말의 경우 높은 tetragonality에 따른 높은 기계적·전기적 특성이 기대되나, 이에 따른 큰 내부응력으로 인하여 소결이 불가능하였다. 이의 해결방안으로 본 실험에서는 $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ 분말과 polymer를 연계하여 0-3형 복합체를 제조함으로써 $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ 분말의 높은 압전·전왜 특성과 polymer의 성형성 및 유연성을 이용하는 실험을 행하였다.

0-3형 복합체는 폴리머 기지 내에 압전 세라믹분말이 분산되어 있는 형태이다. 이러한 복합체는 다른 연결성을 갖는 복합체에 비해 성능지수가 다소 떨어지지만 제조가 간단하며 형태를 마음대로 조절할 수 있어 대량 생산이 가능하며, 유연성이 우수하고, 제조상의 변수가 다양해 본 실험에서 채택하였다.

0-3형 복합체의 제조에 사용된 $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ 분말은 Fig. 3.2.에서 보인 일반적인 Pb-계 압전세라믹스의 소결법인 분위기 소결법을 따르지 않고 산화분위기에서 소결을 행하였다. XRD 회절 분석 결과, 분위기 소결법에 의해 소결한 시편과 산화분위기에서 소결한 시편은 서로 조성적·결정학적 차이를 보이지 않았으며 이는 일부 Bi-계 압전세라믹스에서 나타나는 특징으로 본 실험의 조성인 $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ 분말도 이를 따르고 있었다. 이에 따라 $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ 분말은 소결 시 분위기 제어가 필요

Table. 3.2. Polymers used in the present study.

Polyester resin		Hardening condition	Density (g/㎠)	Composite density (%)
Solid	Black Bakelite Powder	130~180℃ 20~30kN 10~20min	1.4	95~98%
	Transoptic Powder		1.42	
Liquid	UP RF1001	R.T, 8hr	1.38	70~80%
	KBR1729	120℃, 2hr	1.2	

없으므로 공정이 간편해지는 이점을 가지게 된다.

일반적으로 세라믹과 폴리머를 복합화 하는 방법으로는 용액법과 press법이 있다. 용액법은 세라믹분말을 액상폴리머 속에 분산시켜 film등의 형태로 casting 하거나 가열경화 시키는 방법이며, press법은 세라믹분말과 고분자를 분말상태로 혼합한 후, 소요의 mold에 넣어 압력을 인가하면서 승온을 시켜 그때 고분자가 녹게되면 압력을 제거한 후, 고화시켜 복합화 시키는 방법이다.

본 실험에서는 두 가지 방법을 병행하여 적절한 연결성과 우수한 특성을 나타내는 폴리머를 유도하였으며 이에 사용된 폴리머와 그 특성을 Table. 3.2에 나타내었다. 먼저 용액법으로는 UP RF1001과 KBR1729를 사용하였으며 UP RF1001은 상온에서 8시간 경과 후 경화가 완료되었고, KBR1729는 120℃에서 2시간 경과 후 경화가 완료되었다. Press법으로는 black bakelite powder와 transoptic powder를 사용하였으며 이들은 모두 130 180℃에서 20 50kN의 압력으로 10 20분간 처리하여 경화시킬 수 있었다. 본 실험에서는 내부 기공률을 최소화하기 위하여 180℃에서 50kN의 압력을 가하여 경화시켰다.

이러한 제조 방법들 중 액상법은 기포를 제거하기 위하여 진공을 뽑아주거나 진공 Decigator에서 장시간 유지시켜야 하며 본 실험에서는 진공펌프를 이용하여 기포를 제거하였다. 그러나, 이러한 액상법은 진공에 의한 기포의 제거 이외에 계면상의 기포를 제거하기 위한 압력을 가하는 일련의 작업이 불가능하기 때문에 press법에 비해 밀도가 크게 떨어지며, 또한 세라믹과 폴리머의 큰 밀도차 때문에 경화가 진행되는 동안 세라믹분말이 중력방향으로 집중되는 경향이 발생하여 시편의 위치에 따라 물성의 차이가 크고, 초기의 계산된 부피비와 실측된 부피비 사이에 오차가 커져 믿을 수 있는 특성치를 산정하기가 어려웠다.

이에 반해 press법은 고체상태의 두 분말이 물리적으로 혼합된 후 경화하는 동안에 중력 등의 외부영향에 의해 세라믹분말이 일정방향으로 편중되는 현상이 없고, 인가하는 압력에 따라 세라믹과 폴리머의 계면에 존재하는 기공까지 제어할 수 있어 $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ 분말의 특성을 평가하기에 적절하리라 판단된다.

3.3 전극부착 및 Hysteresis loop 측정

시험편의 각종 물성측정을 위하여 제조된 시편의 양면에 Ni를 무전해도금법으로 증착하였다.[19] 무전해도금을 위한 시편의 전처리로써 아세톤으로 탈지하고 초음파세척기로써 5 10분간 세척하여 오염물을 제거하였다. 세척한 시편은 $SnCl_2$와 염산을 혼합한 수용액에 상온에서 5분간 민감화처리를 하고 염산이 첨가된 $PdCl_2$ 수용액에 80℃에서 15분간 활성화 처리를 행하였다. 각 공정의 중간에는 수세를 1 2분간 행하여 Sn 또는 Pd의 수산화물을 제거하고 최종적으로 치아인산나트륨을 환원제로 하는 Ni-도금욕에서 80℃의 온도에서 20 50분간 도금을 행하여 0.05mm내외의 Ni-P 도금피막을 얻을 수 있었다. 도금이 완료된 시험편의 표면을 4-probe meter로 표면저항을 측정한 결과 표면저항이 극히 미세하여 전극으로 사용하기에 충분하였다. 이의 공정도를 Fig. 3.3에 나타내었다.

압전재료를 실용하기 위해서는 쌍극자를 특정 방향으로 정렬시키는 분극과정을 거쳐야 하며, 이러한 분극처리에는 온도와 전계(electric field)의 변화에 따라 압전성질이 달라지는 현상을 보이는데, 대개의 0-3형 복합체의 경우 분극온도를 증가시킴에 따라 전기기계결합계수는 계속 증가하다가 100℃내외에서 포화된 값을 갖는다. 또한 전계는 3kV/mm내외에서 포화값을 가진다.

그러나 본 실험에서는 이러한 일반적인 0-3형 압전복합체의 전계특성을 따르지 않고 이 보다 훨씬 높은 전계에서 잔류분극의 포화값을 나타내었다. 또한 액상법으로 제조된 시편의 경우 압력을 인가할 수 없는 단점 때문에 계면과 폴리머상 등에 넓게 존재하는 기공에 의해 인가된 전계가 압전세라믹분말에 직접 영향을 주지 못하여 잔류분극이 거의 나타나지 않았다.

이러한 잔류분극값의 변화를 알아보기 위하여 RT66A를 사용하여 상온에서 절연파괴(dielectric breakdown) 현상이 일어나는 것을 방지하기 위하여 silicon oil속에서 측정하였다.

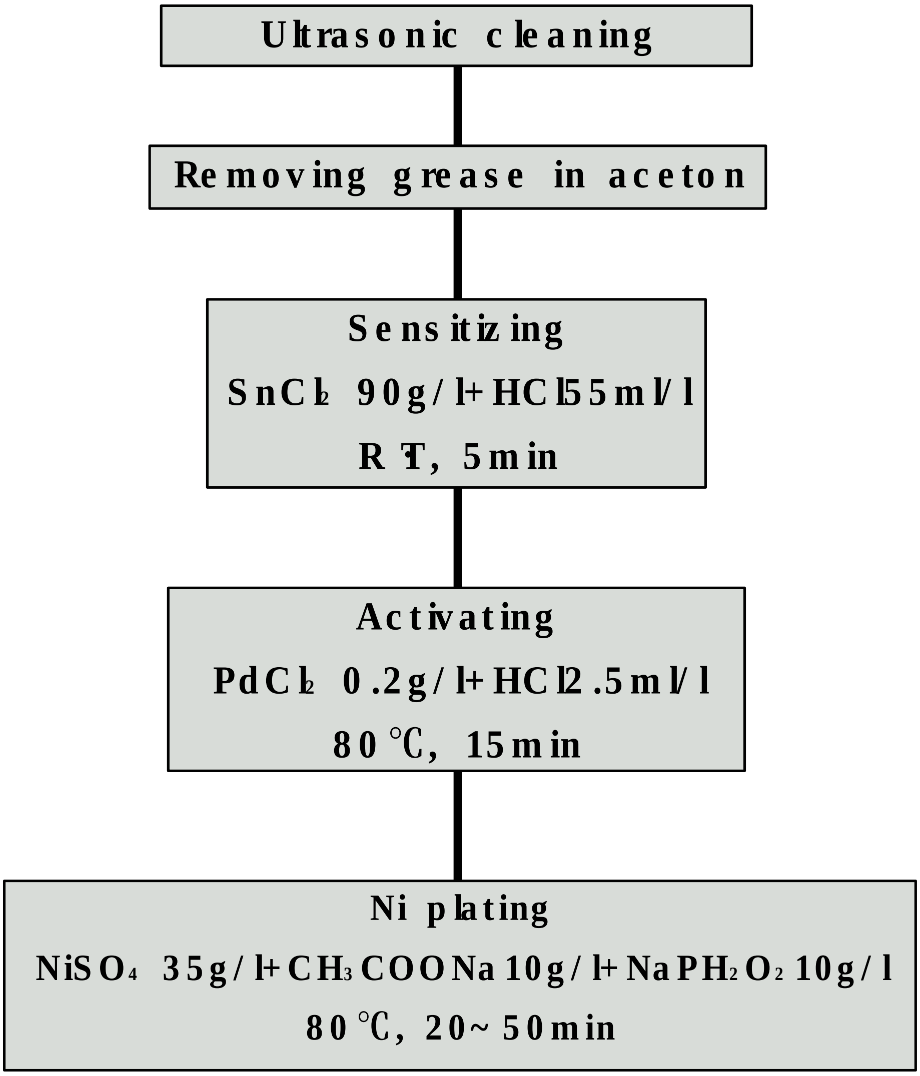

Fig. 3.3. Ni plating process.

4. 결론 및 고찰

4.1 $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ powder 특성

Fig. 4.1. 에 x와 y가 각각 0.5인 조성, 즉 $(Pb_{0.5}, Bi_{0.5})(Ti_{0.5}, Fe_{0.5})O_3$ 분말에 대한 열처리온도별 X-선 회절결과를 나타내었다. 700℃에서 하소한 시편의 경우 뚜렷한 tetragonal의 형태를 보이지 않으며, 출발원료 이외의 불순물에 의한 peak은 관찰되지 않았으며 일부는 합성이 진행되고 있음을 보여주고 있다. 이로써 하소의 목적인 불순물 제거, 가열분해에 의하여 생성하는 기체 제거, 소성 후 수축률 조정, 원료의 직접적인 영향 완화, 원료분체 혼합물의 국부적인 조성 불균일 해소 등이 이 온도에서 충분히 이루어 졌다고 보여지며 소결거동이 나타나지 않아 700℃가 적절한 하소온도라 사료된다.

900℃이상에서 소결된 시편의 경우 c/a=1.135 이상의 높은 tetragonality를 가지는 전형적인 Perovskite형의 pattern을 보여주고 있다. 이같이 높은 tetragonality를 갖는 물질은 주로 높은 압전·전왜 특성을 보이지만 이와 같이 과도하게 높은 tetragonality는 재료내부에 큰 응력을 가지게 되어 소결 후 쉽게 파괴되거나 소결이 되지 않는 요인으로 작용한다.

따라서 x와 y를 변화시켜 조성의 변화에 따른 tetragonality의 감소를 유도하여 보았다. Fig. 4.2에 x와 y가 같은 값을 가지는 조성의 시편으로부터 얻은 x-선 회절결과를 도시하였다. x와 y가 각각 0.4로 동일한 시편의 경우 c/a=1.104±0.005로 여전히 높은 수치를 나타내었으며, x와 y가 각각 0.3으로 동일한 시편의 경우도 역시 c/a=1.090±0.005로 다소 낮아졌으나 소결체를 얻을 수 있을 만큼 tetragonality가 낮아지지는 않았다. x와 y값의 변화에 따른 tetragonality의 변화를 Table. 4.1.에 나타내었다. x와 y가 0.2이하 또는 0.8이상인 시편의 경우 급격히 tetragonality가 낮아지는 경향을 보였으며 이들의 경우 기존의 압전세라믹스에 비해 더 낮은 tetragonality를 가지므로 이들로부터 큰 압전·전왜 정수를 기대하기는 어렵다.

Fig. 4.3.에 x와 y가 서로 다른 값을 가지는 시편들로부터 얻은 X-선 회절

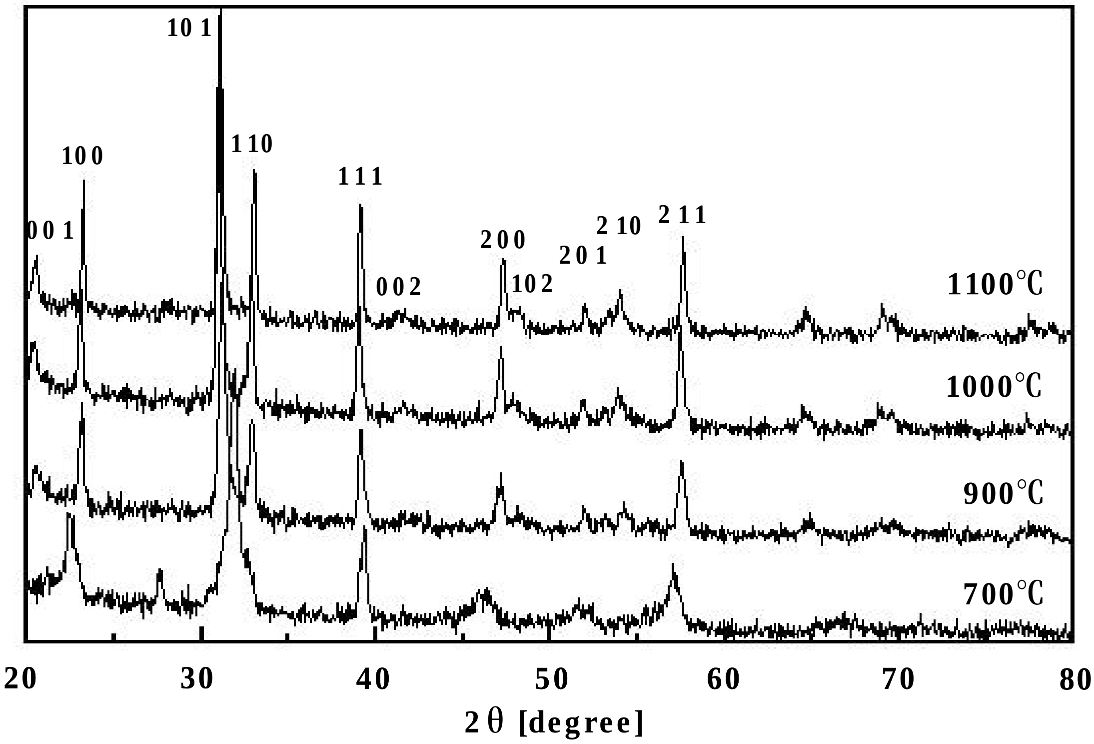

Fig. 4.1. XRD patterns of the powders treated at various temperatures.

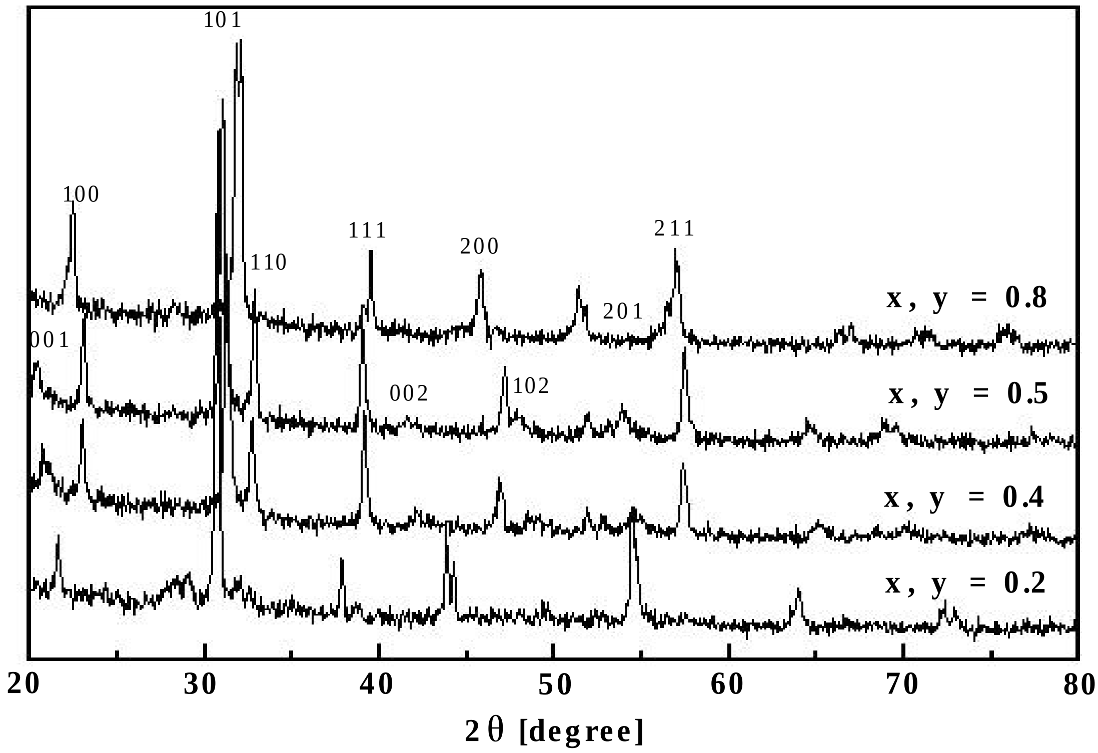

Fig. 4.2. XRD patterns of $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ powder (x=y).

Table. 4.1. Tetragonality of each specimen.

Chemical formula	Tetragonality (c/a)
$(Pb_{0.7}Bi_{0.3})(Ti_{0.7}Fe_{0.3})O_3$	1.090 ± 0.005
$(Pb_{0.6}Bi_{0.4})(Ti_{0.6}Fe_{0.4})O_3$	1.104 ± 0.005
$(Pb_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{0.5}Fe_{0.5})O_3$	1.135 ± 0.005

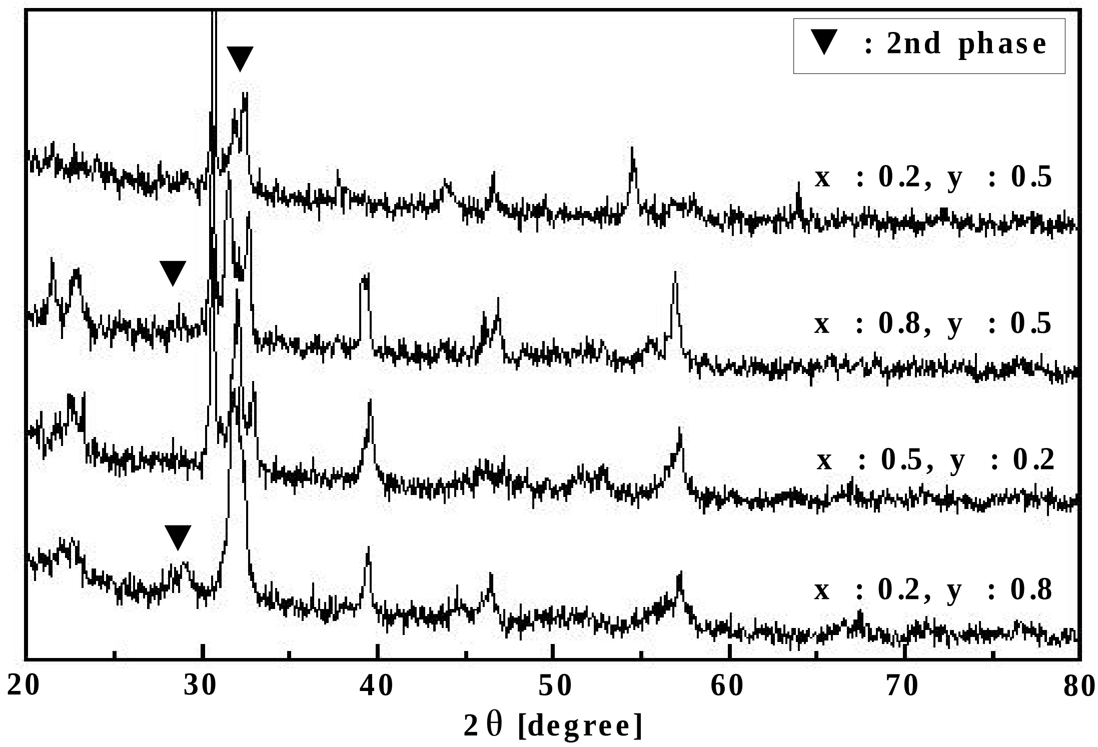

Fig. 4.3. XRD patterns of $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ powder ($x \neq y$).

결과를 도시하였다. 이들 시편은 전체적으로 intensity가 약한, 즉 결정성이 떨어지는 양상을 보였고, 2θ=25。 35。의 범위에서 제2상이 존재함을 확인할 수 있었다. 이러한 제2상의 존재는 이들이 불순물로 작용하여 압전 및 전왜 특성을 저해하는 요인으로 작용하리라 추정된다.

이상의 XRD 분석결과로부터 $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ 세라믹은 $PbTiO_3$와 $BiFeO_3$의 고용체 형태로 볼 수 있으며, x와 y가 서로 다른 값을 가질 때 여분의 성분이 불순물 형태로 제2상을 형성하여 유전 및 압전특성을 저해하리라 사료된다. 또한 높은 tetragonality를 가지는 Perovskite상은 x와 y가 0.5의 값을 가지는 조성 부근에서 x와 y가 동일한 값을 가질 때 나타나며 이는 특정 범위에 한정되어 나타나는 것으로 사료된다. 또한 $BiFeO_3$의 고용도가 감소함에 따라 tetragonality는 다소 감소하지만 일정 고용한도 이상 또는 이하에서 급격한 tetragonality의 감소를 가져오는 것을 확인할 수 있었다.

4.2 $(Pb_{0.5}, Bi_{0.5})(Ti_{0.5}, Fe_{0.5})O_3$/polymer 복합체의 특성

$(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$/polymer 복합체의 제조를 위해 $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ 분말을 900℃와 1000℃에서 각각 소결하였다. 이때 분위기 소결법을 사용하지 않고 일반 산화분위기에서 소결을 행하였다. Fig. 4.4에 두 가지 소결 방법에 따른 X-선 회절결과를 나타내었다. (a)와 (c)가 분위기 소결법에 의해 열처리한 시편이고 (b)와 (d)는 산화분위기에서 열처리한 시편이다. 분위기에 따른 각 시편의 조성적·결정학적 차이는 보이지 않고 있다.

따라서 $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ 분말의 경우 일부 Bi-계 압전세라믹스에서 나타나는, Pb의 휘발이 거의 없어 분위기 제어가 필요 없는 장점을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이로써 압전세라믹스의 소결시에 발생하는 분위기제어의 어려움이 없어져 공정이 간편해지는 장점을 가지게 된다.

제조된 $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ 분말들 중 가장 높은 tetragonality를 가져 이에 따른 높은 압전·전왜 특성이 기대되는 $(Pb_{0.5}, Bi_{0.5})(Ti_{0.5}, Fe_{0.5})O_3$ 분말과 polymer를 이용하여 0-3형 복합체로 제조한 시편의 구조와 분말의 미세구조를 Fig. 4.5.에 나타내었다. $(Pb_{0.5}, Bi_{0.5})(Ti_{0.5}, Fe_{0.5})O_3$ 분말은 (a)와

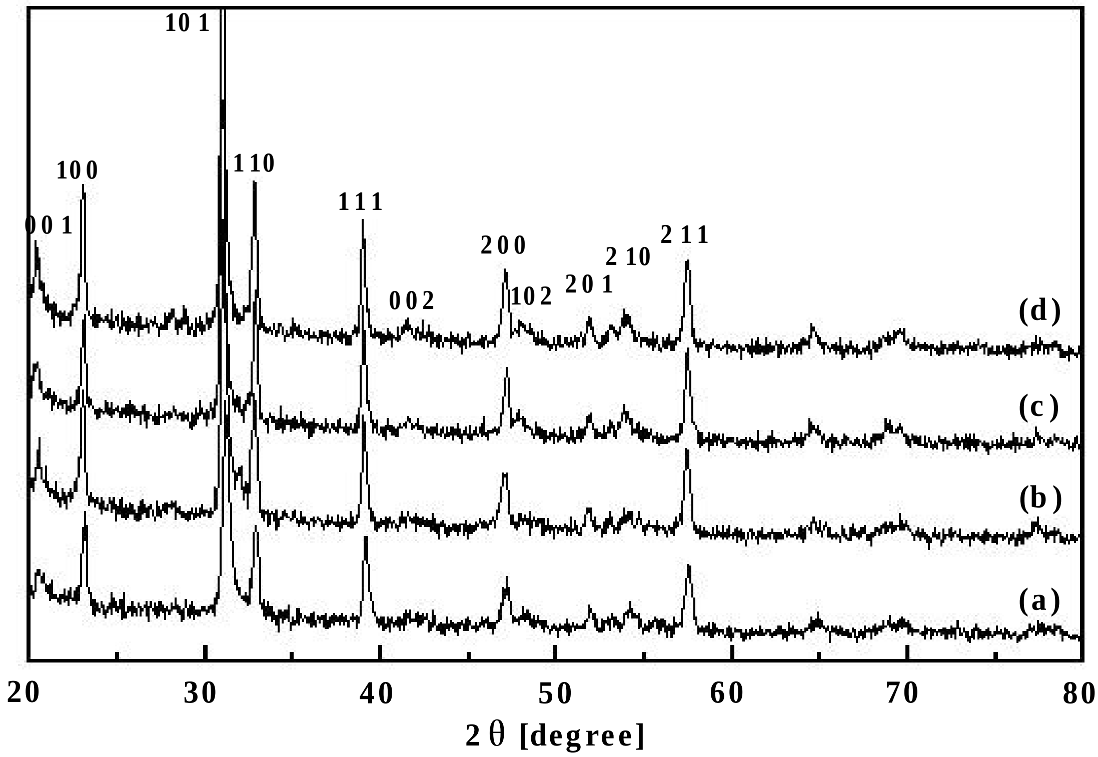

Fig. 4.4. XRD patterns of each heat-treatment conditions.

(a) 900℃, Pb-atmosphere (b) 900℃, air-atmosphere

(c) 1000℃, Pb-atmosphere (d) 1000℃, air-atmosphere

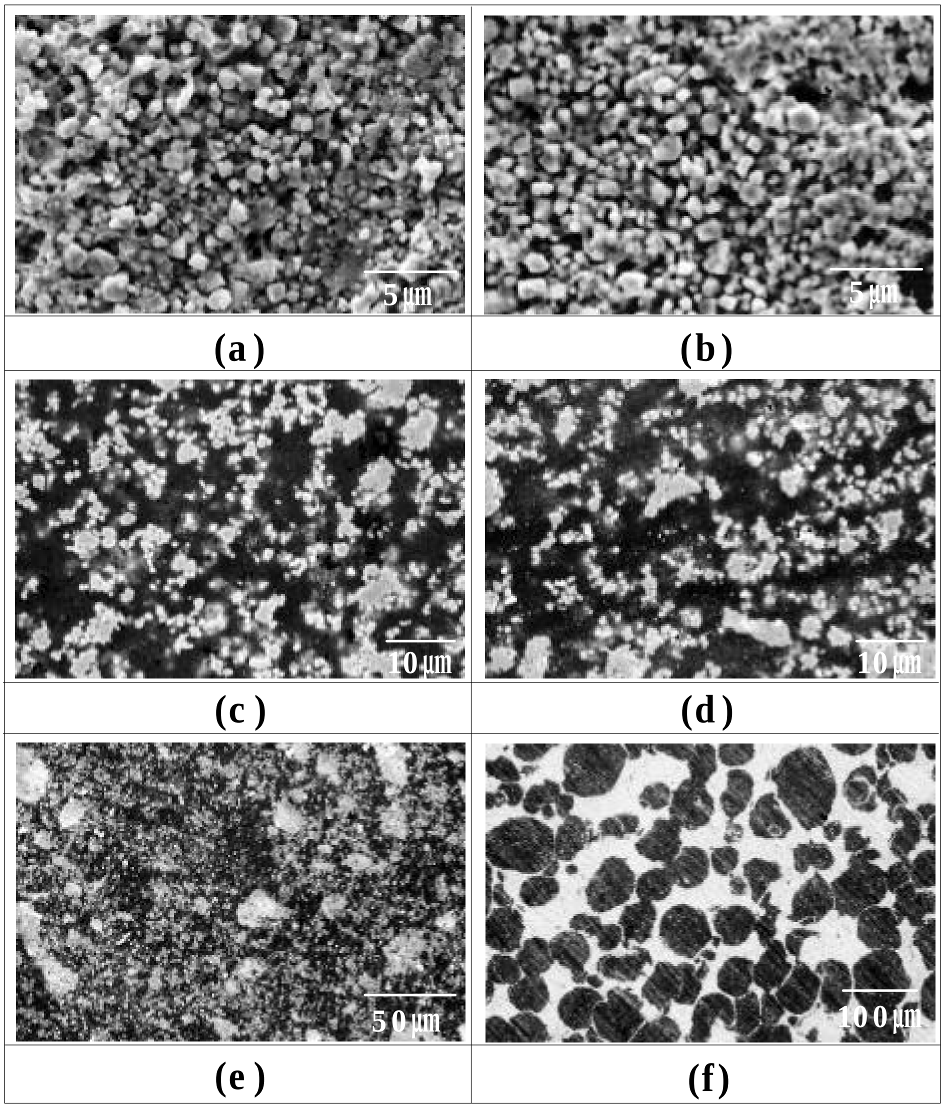

Fig. 4.5. SEM micrographs of (a) ceramic powder sintered at 900℃ and (b) 1000℃, and composite with (c) UP RF1001, (d) KBR1729, (e) Bakelite powder, and (f) Transoptic powder.

(b)에서 보는 바와 같이 열처리온도에 크게 차이를 보이지 않았으며 900℃와 1000℃에서 거의 동일하게 1㎛내외의 일정한 입도를 나타내고있다. 일반적으로 압전세라믹의 입도가 0.7 1㎛범위에서 유전율의 급격한 증가를 보이므로 본 실험에서 합성된 $(Pb_{0.5}, Bi_{0.5})(Ti_{0.5}, Fe_{0.5})O_3$ 분말은 입도에 따른 특성만을 고려하였을 때 입도에 의한 특성치의 저하는 무시할 수 있으리라 사료된다. (c)와 (d)는 액상법에 의하여 제조된 시편의 미세구조로써 세라믹 분말이 미세하게 분산되어 0-3형의 연결성은 좋으나 가압성형할 수 없는 단점 때문에 불규칙한 거대기공이 존재함을 확인할 수 있다. (f)는 Transoptic powder를 이용하여 제조된 시편의 미세구조로써 Transoptic powder 원료분말의 경도가 높아 분쇄가 잘 되지 않아 폴리머와 세라믹간의 균질한 혼합형태를 보이지 못하며 세라믹분말이 응집되어 3-0형의 복합체를 띄고 있다. 이러한 연결상태에서는 세라믹분말이 물리적으로 응집되어있어서 압전복합재료가 가지는 유연성을 기대할 수 없고 외부의 충격 또는 응력에 의해 쉽게 파괴되리라 예상된다. 따라서 Transoptic powder는 본 연구에 부적합하다고 판단되어 이후의 실험에서 제외하였다.

이에 반해 Bakelite powder는 (e)에서 보는 바와 같이 일부 응집된 세라믹 분말이 존재하지만 전체적으로 0-3형의 연결성을 보이고 있고 가압성형에 의해 내부 기공이 없는 형태를 보이고 있다. 따라서 본 실험에 사용된 여러 폴리머 기지재료 중 Bakelite powder가 가장 적절하다고 판단되며 이를 이용하여 세라믹분말을 30 50vol% 첨가하여 LCR Meter로 유전율을 측정하였다.

Fig. 4.6.은 액상법으로 제조한 시편 중 UP RF1001을 이용하여 제조된 복합체와 Transoptic Powder를 이용하여 제조된 압전복합체의 유전율을 비교하여 나타낸 그림이다. UP RF1001을 이용한 시험편의 경우 세라믹의 함량이 증가함에 따라 폴리머의 점도가 증가하여 내부의 거대기공을 진공장치만으로 제거하기가 어려워 40vol% 이상으로 세라믹의 함량을 높이는 것은 불가능하였다. 따라서 UP RF1001를 이용한 시험편은 세라믹의 함량을 20 40vol%로 한정하였으며 Bakelite Powder를 이용한 시험편은 세라믹분말을 30 50vol% 첨가하여 유전율을 측정하였다. 세라믹을 30vol% 함유한 시험편과 40vol% 함유한 시험편을 폴리머에 따라 비교하여 보면 Bakelite powder를 이용한 시험편이 UP RF1001을 이용한 시험편에 비해 80%이상 높은

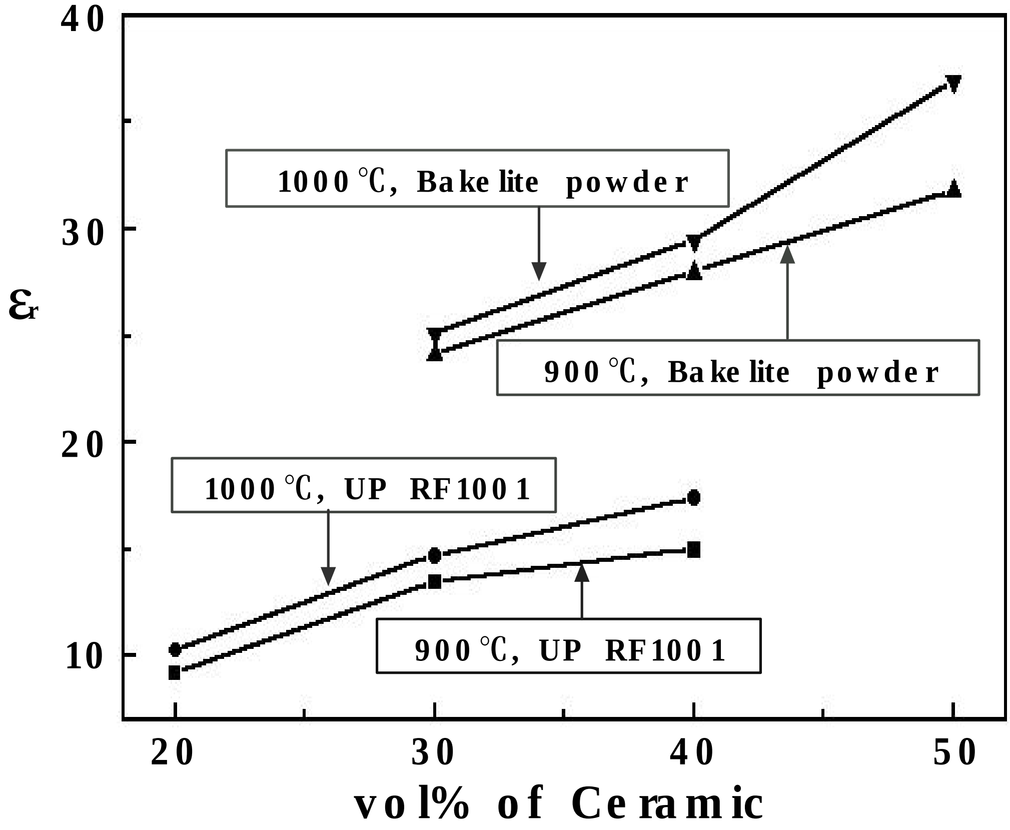

Fig. 4.6. Dielectric properties of each specimens. (1kHz)

값을 가지는 것을 확인할 수 있으며, 이는 앞서 언급한 바와 같이 복합체 내부의 기공과 밀도의 차이에 의한 결과라 사료된다.

또한 폴리머의 종류에 관계없이 유전율은 세라믹의 함량이 증가함에 따라 증가하였으며, 900℃에서 열처리한 분말을 이용한 시험편에 비해 1000℃에서 열처리한 분말을 이용한 시험편의 유전율이 약 5 15% 가량 높게 나타났다. 이러한 소결온도에 따른 유전율의 차이는 일반적인 압전재료에서도 동일하게 나타나며 이는 소결성의 증감에 따른 porosity의 변화, grain size 및 shape의 변화, distribution의 차이 등에 의한 현상이라고 보고된 바 있다. Bakelite Powder를 이용한 복합체의 경우 세라믹분말을 50vol%까지 첨가한 시편의 유전율이 ε_r=36.91로 가장 높게 나타났다.

Bakelite powder를 이용하여 제조된 시험편을 RT66A를 이용하여 hysteresis loop을 구한 것을 Fig. 4.7.에 나타내었다. (a)는 900℃에서 열처리한 분말을 이용하여 제조한 시험편으로부터 얻은 것이고, (b)는 1000℃에서 열처리한 분말을 이용하여 제조한 시험편으로부터 얻은 이력곡선이다. 두 시험편 모두 일반적인 hysteresis loop의 형태를 따르고 있으며 이로써 본 실험에서 합성한 $(Pb_{0.5}, Bi_{0.5})(Ti_{0.5}, Fe_{0.5})O_3$ 분말은 잔류분극값을 가지며 압전특성을 지니고 있음을 알 수 있다. 예상된 바와 같이 900℃에서 열처리한 분말에 비해 1000℃에서 열처리한 분말의 잔류분극값이 다소 크게 나타나고 있다.

Fig. 4.8.은 900℃에서 열처리한 $(Pb_{0.5}, Bi_{0.5})(Ti_{0.5}, Fe_{0.5})O_3$ 분말을 50vol% 첨가한 시험편의 인가전계에 따른 잔류분극값의 변화를 나타낸 Graph이다. 인가된 전계가 약 6kV/mm에서 잔류분극값이 포화되는 것을 볼 수 있으며 이는 일반적인 압전복합체에 비하여 훨씬 높은 전계값이다. 이는 본 실험에서 합성하여 복합체 제조에 사용한 $(Pb_{0.5}, Bi_{0.5})(Ti_{0.5}, Fe_{0.5})O_3$ 분말이 기존의 압전세라믹재료에 비하여 매우 높은 tetragonality를 가지므로 각각의 domain이 전계방향으로 정렬하기 위해서는 더 큰 내부의 변위를 필요로 하며 이에 따라 더 높은 전계가 필요하기 때문인 것으로 추정된다. 또한 $(Pb_{0.5}, Bi_{0.5})(Ti_{0.5}, Fe_{0.5})O_3$ 분말을 이용한 압전복합재료의 poling은 온도의 상승에 따라 다소 감소할 수 있으나 상온에서 6kV/mm이상에서 행하여 져야 함을 알 수 있다.

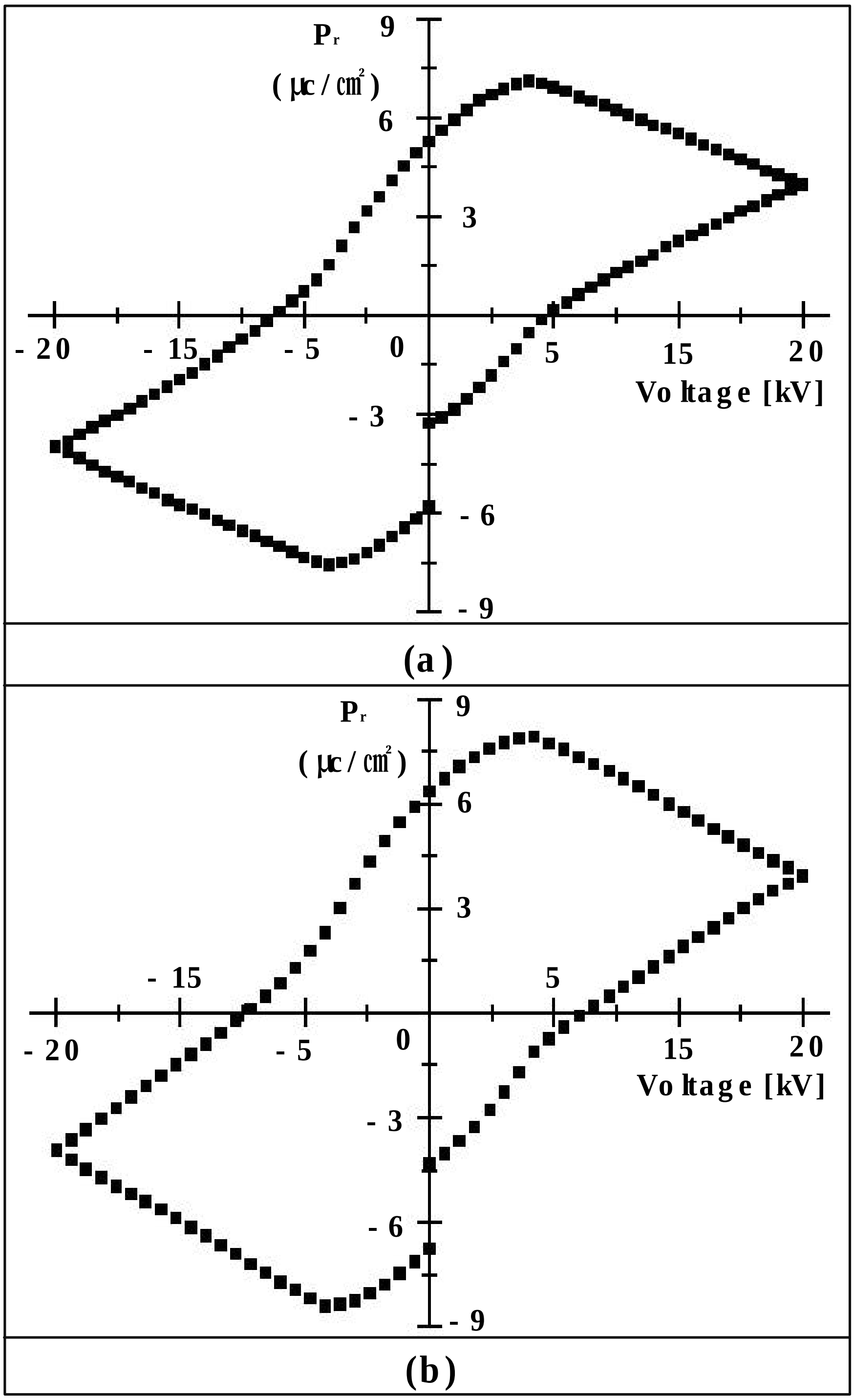

Fig. 4.7. Hysteresis loop of specimens: composite with Bakelight powder and $(Pb_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{0.5}Fe_{0.5})O_3$ calcined at (a) 900℃, and (b) 1000℃.

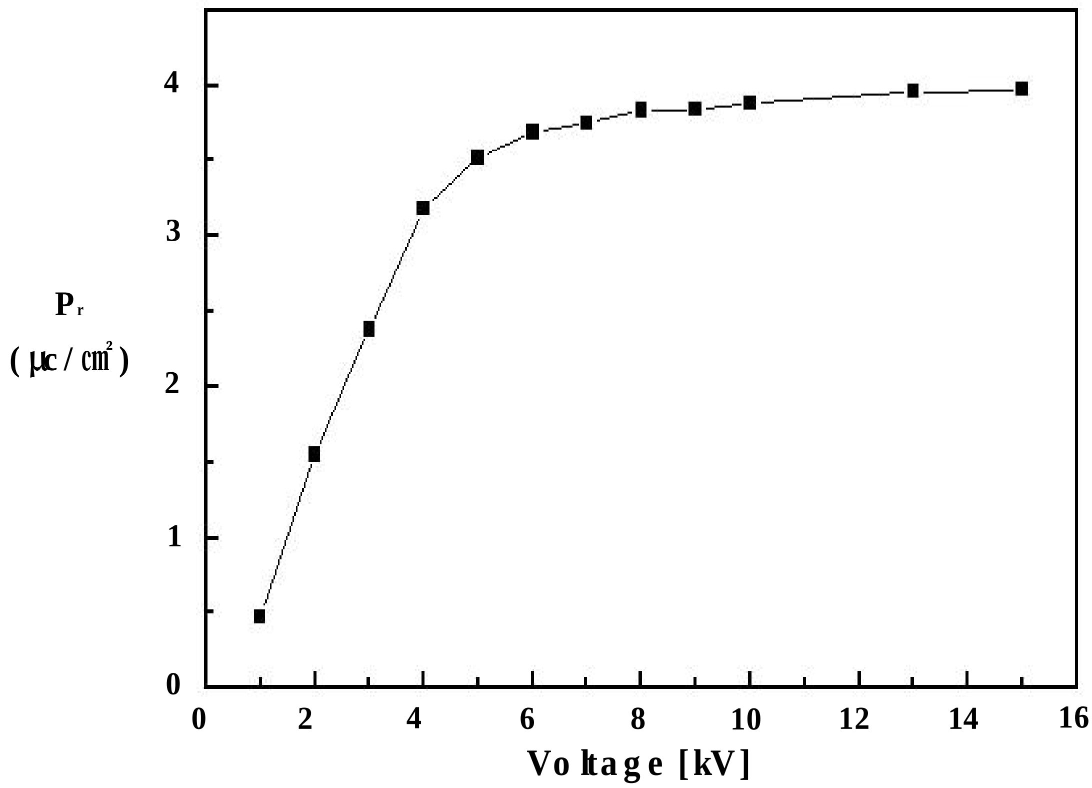

Fig. 4.8. Remanent polarizations of the 50vol% of $(Pb_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{0.5}Fe_{0.5})O_3$ calcined at 900℃ composite with each voltage.

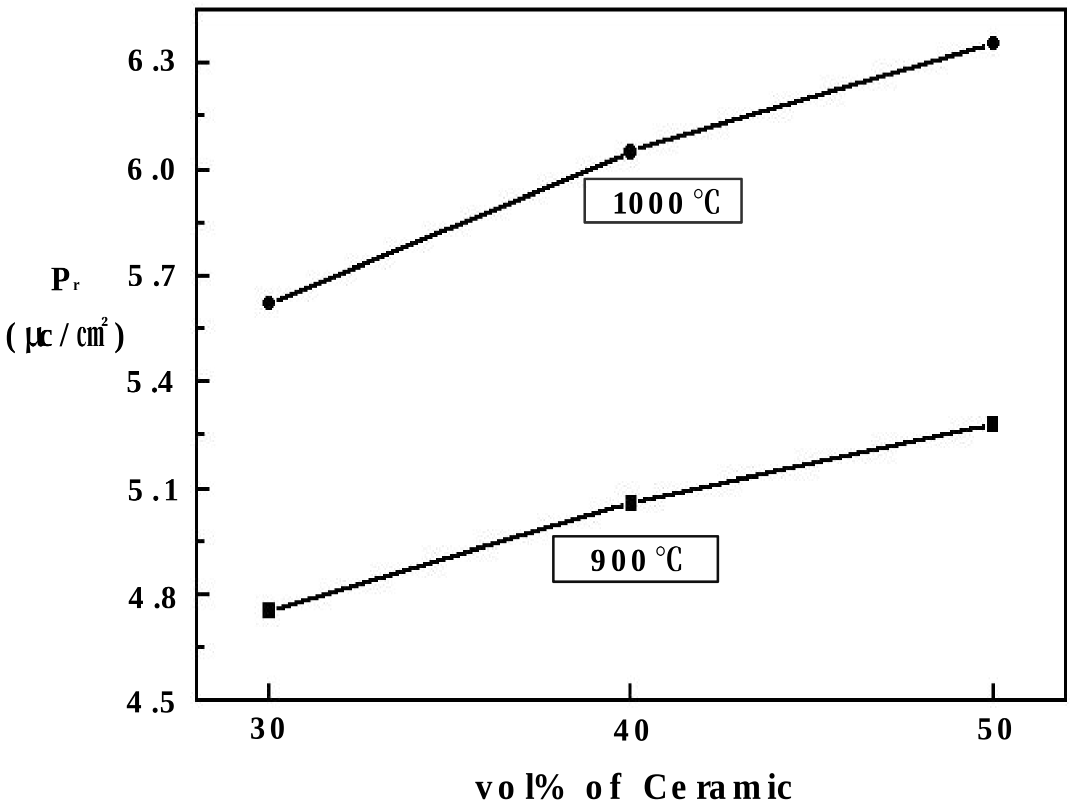

Fig. 4.9. Remanent polarizations of the composites with Bakelight powder with each vol% of $(Pb_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{0.5}Fe_{0.5})O_3$.

Fig. 4.9.는 Bakelite powder를 이용하여 제조된 시험편의 열처리 온도와 세라믹의 함량비에 따른 잔류분극의 변화를 plot한 graph이다. 예상한 바와 같이 함량비에 따라 잔류분극의 양은 증가하였으며, 열처리 온도에 따라서는 1000℃에서 열처리한 분말을 이용한 복합체가 900℃에서 열처리한 분말을 이용한 복합체에 비해 약 18 20%가량 높게 나타났다. 열처리 온도에 따른 유전율이 5 15%의 차이를 보이는데 비해 잔류분극의 차이가 더 큰 것은 유전율이 세라믹의 소결성에 따른 세라믹 내부의 porosity 의존성에 비해 잔류분극의 세라믹 내부의 porosity 의존성이 더 크기 때문으로 사료된다. 즉, 복합체 제조에 따른 폴리머와 세라믹의 계면에 존재하는 기공이 동일하다고 볼 때 유전율은 세라믹내부의 porosity에 대하여 작지만 +α의 값을 가지는데 반하여 잔류분극에 있어서는 세라믹 내부의 porosity가 전혀 기여하지 못하기 때문이라 추정된다.

5. 결론

PbO, Bi_2O_3, TiO_2, Fe_2O_3를 출발원료로 하여 고상분말 합성법으로 $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ 분말을 합성하고, 합성된 분말과 polymer를 이용하여 0-3형 복합체를 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PbO, Bi_2O_3, TiO_2, Fe_2O_3를 출발원료로 하여 고상분말합성법으로 $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ 분말을 제조할 수 있었다.

2. 시편의 조성을 변화시킨 결과, $(Pb_{1-x}, Bi_x)(Ti_{1-y}, Fe_y)O_3$ 분말은 $PbTiO_3$와 $BiFeO_3$의 고용체 형태임을 추정할 수 있었다.

3. $x=y$가 아닌 경우에는 여분의 과량성분이 제2상을 형성하므로 압전체의 특성을 저하시키는 요인으로 작용하리라 추정된다.

4. x, y = 0.5인 경우에 가장 높은 tetragonality(c/a=1.135±0.005)를 나타내었으며 $BiFeO_3$의 고용비가 줄어듦에 따라 tetragonality는 다소 낮아졌으나 소결체를 얻을 수 있을 만큼 tetragonality가 낮아지지는 않았다.

5. 높은 tetragonality로 인한 높은 압전·유전 특성이 기대되는 $(Pb_{0.5}, Bi_{0.5})(Ti_{0.5}, Fe_{0.5})O_3$ 분말을 이용하여 0-3형 복합체를 제조할 수 있었다.

6. 제조된 복합체의 유전율은 세라믹분말의 함량의 증가에 따라 증가하였으며, 1000℃에서 소결한 분말을 50vol% 첨가한 시편에서 ε_r = 36.91로 가장 높게 나타났다.

7. 소결온도에 따른 유전율의 변화는 1000℃에서 열처리한 분말을 이용한 복합체가 900℃에서 열처리한 분말을 이용한 복합체에 비해 약 5 15% 가량 큰 값을 가졌다.

8. RT66A를 이용하여 hysteresis loop을 얻은 결과, 6kV/mm 이상에서 잔류 분극값은 포화된 값을 가졌으며, 1000℃에서 소결된 분말을 50vol% 첨가한 시편에서 Pr=6.355μC/㎠로 가장 높게 나타났다.

9. 열처리온도에 따른 잔류분극값의 변화는 1000℃에서 열처리한 분말을 이용한 복합체가 900℃에서 열처리한 분말을 이용한 복합체에 비해 약 18 20% 가량 큰 값을 가졌으며 잔류분극값이 유전율에 비하여 열처리온도에 따른 값의 차이가 큰 것은 소결성에 따른 세라믹 내부의 porosity의 영향으로 사료된다.

참고 문헌

1) **김 호기**, **신 병철**, **'압전 · 전왜세라믹스-원리와 응용 실례-'**, **반도출판사**, (1991).

2) G. Busch, 'Early History of Ferroelectric', Ferroelectric, **74**, 267, (1987).

3) W. Kanzig, 'History of Ferroelectricity 1938-1955', Ferroelectric, V74, 285, (1987).

4) T. Kitayama, 'Flexible Piezoelectric Materials', Ceramics, **14**(3), 209, (1979).

5) Koss LL, Simon GP, Law HH, 'Mechanisms in Damping of Mechanical Vibration by Piezoelectric Ceramic Polymer Composite-Materials', Journal of Materials Science, **30**(10), 2648 2655, (1995).

6) Yang TCK, Viswanath DS, In Situ, 'Measurement of Emissivities of Ceramic-Polymer Composite-Materials', Journal of the American Ceramic Society, **80**(1), 157 164, (1997).

7) Janas-VF, Mcnulty-TF, Walker-FR, Schaeffer-RP, Safari-A, 'Processing of 1-3 Piezoelectric Ceramic/Polymer Composites', Journal of the American Ceramic Society, **78**(9), 2425 2430, (1995).

8) Mcnulty TF, Janas VF, Safari A, Loh RL, Cass RB, 'Novel Processing of 1-3-Piezoelectric Ceramic/Polymer Composites for Transducer Applications', Journal of the American Ceramic Society, **78**(11), 2913 2916, (1995).

9) Tan-LS, Mchugh-AJ, 'The Role of Particle-Size and Polymer Molecular-Weight in the Formation and Properties of an Organo-Ceramic Composite', Journal of Materials Science, **31**(14), 3701 3706 (1996).

10) Takenaka T, Yamada M, Okuda T, 'Development of new piezoelectric ceramics with bismuth perovskites', ISAF `94. Processing of the Ninth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (Cat. No.94CH3416-5). (1994).

11) Han K H, Riman R E, Safari A, 'Lead Bismuth titanium iron oxide [$(Pb_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{0.5}Fe_{0.5})O_3$] powder prepared by chemically precipitated method for 0_3 ceramic/polymer composites'. Ceram. Trans. **8**(Ceram. Dielectr.: Compos., Process. Prop.), 227-232, (1993).
12) Takenaka Tadashi, Yamada Masatoshi, 'Ferroelectric properties of bismuth lead nickel titanate ($(Bi_{1/2}Pb_{1/2})(Ni_{1/4}Ti_{1/4})O3$) for new piezoelectric ceramics', Jpn. J. Appl. Phys. 2, Lett. **32**(7A), L928-L931, (1993).
13) Ozeki Hirofumi, Hishida Kunihiro, Ohya Kanji, Banno Hisao, 'Manganese dioxide-added lead bismuth neodymium titanate [(Pb, Bi, Nd)TiO_3] ceramics and their application to cylinder pressure sensors', Sens. Mater. **2**(1), 27-38, (1990).
14) Han KH, Riman RE, Safari A, 'Preparation of lead bismuth titanium iron oxide [$(Pb_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{0.5}Fe_{0.5})O_3$] ceramic powder from metal organic precursors for 0_3 ceramic/polymer composites', Ultrastruct. Process. Adv. Mater., [Proc. Int. Conf. Ultrastruct. Process. Ceram., Glasses Compos.], 4th. 377-384, (1993).
15) Yoneda Atsuhiko, Takenaka Tadashi, Sakata Koichiro, 'Temperature dependence of piezoelectric constants of lithium bismuth ($Li_{0.5}Bi_{0.5}$)-modified PZT(lead zirconate-lead titanate) ceramics in the vicinity of the morphotropic phase boundary', Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi **98**(8), 890-894. Japan, (1990).
16) Reaney, Ian M, Damjanovic, Dragan, 'Crystal structure and domain-wall contributions to the piezoelectric properties of strontium bismuth titanate ceramics', J. Appl. Phys. **80**(7), 4223-4225, (1996).
17) Li Z, Forster CM, Dai XH, Xu Xz, Chan SK, Lam DJ, 'Piezoelectrically-induced switching of 90(+δ) domains in tetragonal bismuth titanate and lead titanate investigated by micro-Raman spectroscopy', J. Appl. Phys. **71**(9), 4481-4486, (1992).

18) Janas-VF, Safari-A, Overview of Fine-Scale 'Piezoelectric Ceramic/Polymer Composite Processing', Journal of the American Ceramic Society, **78**(11), 2945 2955, (1995).
19) Chu SZ, Sakairi M, Takahashi H, Simamura K, Abe K, 'Laser-assisted electroless Ni-P deposition at selected areas on Al (-Mg, Si, Cu) alloys', Journal of the Electrochemical Society, **147**(6), (2000)