

공침법에 의한 압전 세라믹 PZT의 합성 및 소결거동

이 수 호^o, 박 정 학, 사 공 건

동아대학교 전기공학과

Synthesis and Sintering Characteristics of Piezoelectric Ceramics PZT by Coprecipitation Method

S.H. Lee^o, J.H. Park, G. Sa-Gong

Dept. of Electrical Engr., Dong-A Univ.

Abstract

In this study, PZT powder was synthesized by coprecipitation method using $Pb(NO_3)_2$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ and $TiCl_4$ as starting raw materials. Homogeneous and fine-grained PZT powder was obtained by the coprecipitation method. PZT powder was characterized by DTA, SEM and XRD analysis. The XRD peaks were observed at 600(°C) and over.

1. 서론

압전 세라믹스는 전기 및 기계적 에너지를 상호 변환시키는 소자로서의 기능을 가지며 압전 특성이 개선됨에 따라 응용 분야가 더욱 넓어지고 있다. 현재 압전 세라믹스 중 가장 널리 사용되고 있는 PZT 압전 세라믹은 초음파 진동자, 결합 탐상용 초음파 탐촉자, 점화장치, 가속도 및 진동 측정 장치, 압력센서등 각종 센서류에 널리 응용되고 있다. 그러나 압전 세라믹 PZT를 일반적으로 사용되고 있는 제조 방법인 고상 반응법으로 제작할 경우 소결체의 PbO의 휘발로 인하여 소결체의 압전특성이 저하하게 되어, 시편내의 PbO의 휘발을 억제하며, 소결체의 특성을 향상시키기 위해 소결방법에 대한 연구가 진행되어 오고 있으나 이에 의한 특성 개선으로는 한계가 있어 원료분말의 제조시부터 균질하고 치밀한 입자를 얻는 제조 방법인 수열합성법, 공침법, Sol-gel법 등이 연구되어 오고 있다.¹⁻³⁾

본 연구에서는 공침법에 의해 Submicron size의 분체를 제조하고 분말의 화학적 조성 및 미세조직을 XRD, DTA 및 SEM등으로 관찰하고, 하소 및 소결온도의 변화와 이로부터 인하여 생기게 되는 소결체의 재반 특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

본 연구의 소원료로서는 $Pb(NO_3)_2$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 및

$TiCl_4$ 수용액을 사용, pH 조절용으로는 NH_4OH 용액을 사용하였으며⁴⁻⁶⁾ 분말 합성을 위한 제조공정을 그림 1에 나타내었다. 먼저 격자형이 변하는 영역 정방정계 $Pb(Zr_{0.45}, Ti_{0.55})O_3$, 능면체정과 정방정에 가까운 영역 $Pb(Zr_{0.50}, Ti_{0.50})O_3$, 능면체정 ⇌ 정방정 상경계 $Pb(Zr_{0.52}, Ti_{0.48})O_3$ 및 능면체정 $Pb(Zr_{0.55}, Ti_{0.45})O_3$ 에 속하는 소원료 조성비로 혼합한 수용액에 NH_4OH 수용액을 적하하여 침전 시켰다. 이때 pH를 2-13으로 변화시키면서 침전 pH를 확인 하였다. 침전물을 $AgNO_3$ 로 Cl^- 이온이 검출되지 않을때 까지 세척한 후 진공 건조기 중에서 건조 하였다. 또한 제조된 분말의 열적 특성 및 화합물의 생성온도를 조사하기 위하여 시차 열분석기로 열분석을 행하였고, SEM 및 XRD를 사용하여 입자의 형상과 크기, 화합물의 생성 peak 및 미세구조 관찰하였다.

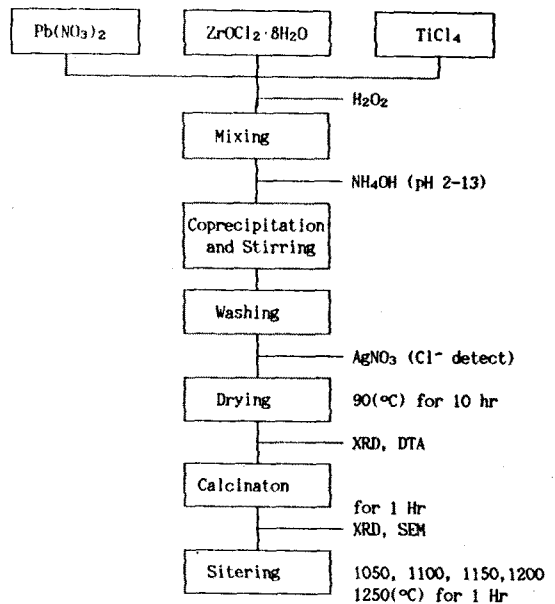


그림 1. 제조 공정

3. 실험결과 및 고찰

공침법은 역상법에 의한 분말 제조 방법중 매우 간편한 방법에 속하는 것으로 고상 반응법에 의해 얻을 수 없는 초미립 분말을 제조할 수 있는 방법이다.

그림 2는 적정 pH의 NH₄OH 용액속에 소원료가 pH에 따라 침전되는 정도를 나타낸 것으로 pH 5 이하에서 침전이 일어나는 것은 Zr상 또는 Ti상의 침전물이라 사료되며 pH 7 이상에서 Pb의 상이 침전하여 pH 8 이상에서 모든 원료가 침전함을 알 수 있었다.

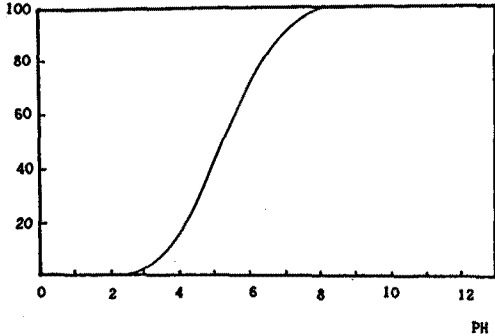


그림 2. NH₄OH 용액의 pH에 따른 침전량

그림 3은 본 실험에서 제조된 원료 분말에 대한 DTA 결과로서 120(°C) 부근에서의 흡열 peak는 수분의 증발에 의한 것이라 사료되며, 530(°C) 부근의 피크는 결정화로 인한 발열 peak라 보여진다. 그러나 고상 반응법으로 제조된 분말의 결정화 온도로 보이는 peak는 680(°C)부근에서 나타나고 있기 때문에 공침법에 의해 제조된 PZT 분말의 결정화 온도는 고상 반응법에 의한 온도에 비해 약 120-150(°C)정도 낮은 온도에서 고상 반응이 일어나고 있음을 알 수 있었다.

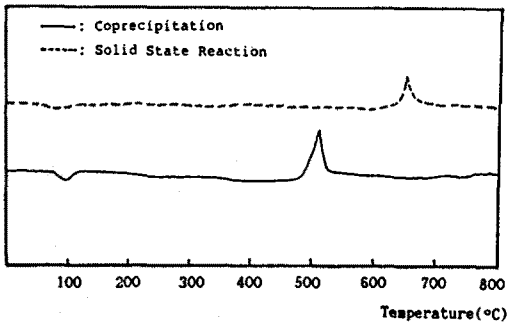


그림 3. 공침 분말의 DTA

그림 4는 제조된 PZT 분말의 화학적 조성을 확인하기 위한 X-ray 회절 결과를 나타낸 것으로 500(°C)에서는 다소 불안정한 PbTi₂O₆, PbZrO₃상 등이 나타나지만 600(°C)에서는 완전한 PZT상이 형성 되었음을 알 수 있으나 실험도중에 유입된 불순물로 사료되는 미확인 peak를 볼 수 있었다. 또한 이는 그림 3의 DTA 결과에서 얻은 결정화 온도인 약 530(°C)와 비교하여 보면 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다.

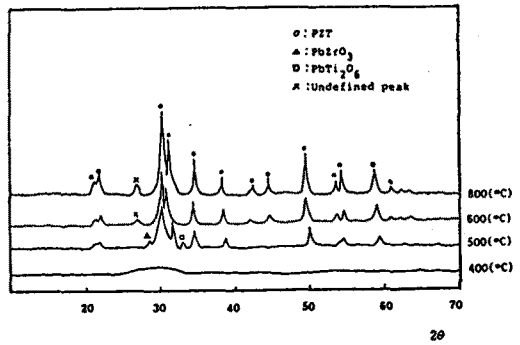


그림 4. 공침 분말의 하소온도에 따른 XRD

그림 5와 6은 소결 온도별 및 조성비에 따른 밀도를 나타낸 것으로 그림 5에서 공침법에 의해 얻어진 PZT는 고상 반응법에 의해 제조된 것에 비해 약 100(°C) 정도의 낮은 온도에서 가장 높은 밀도를 얻을 수 있었으며, 이는 소결 온도가 고상 반응법에 비해 약 100(°C)정도 낮았음을 알 수 있었으며 이는 치밀화에 이르는 구동력과 확산에 의한 반응성이 커지기 때문이라 사료된다. 그리고 그림 6에서는 Zr/Ti의 비가 증가 할수록 다소 감소함을 알 수 있었다.

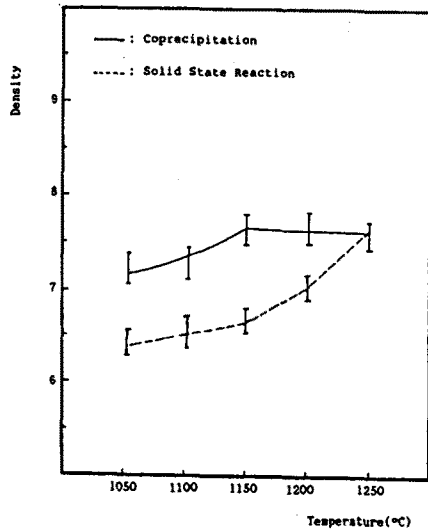


그림 5. 밀도의 소결온도 의존성

그림 7은 공침법에 의해 제조된 PZT 분말과 600(°C)에서 하소한 분말과 1,100 및 1,200(°C)로 소결된 영향 시료에 대한 SEM 사진이다. 입자의 형상은 구형이며 정확한 입자의 크기는 관찰할 수 없어 XRD line brodening에 의해 Scherrer의 식에 의해 구한 입자의 크기는 약 500, 1000(Å)정도 이었다. 또 소결된 시편에 대하여 10%의 Hydrofluosillicic Acid(H₂SiF₆)으로 화학적 Etching을 행하여 SEM으로 관찰하였다. 이때 1,100 및 1,200(°C)에서 소결한 시편의 결정립의 크기는 각각 3, 4(μm)정도였다.

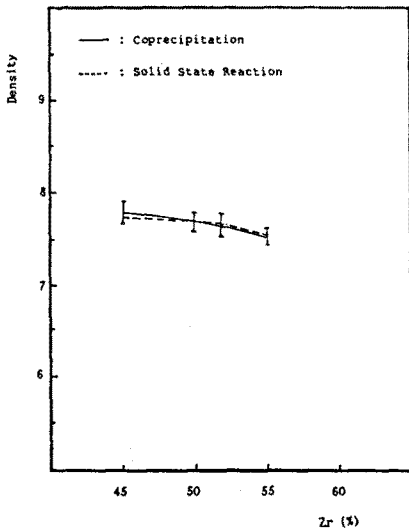
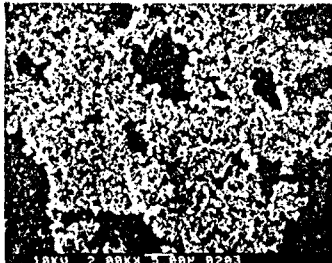
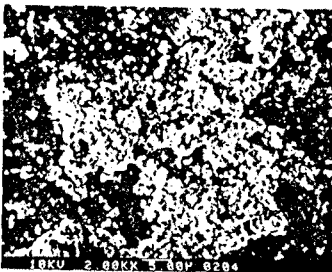


그림 6. 밀도의 Zr/Ti 조성비의 의존성

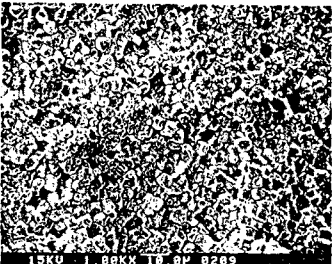
그림 8은 Zr/Ti 조성비에 따른 비유전율의 온도 의존성을 나타낸 것으로 Tc (Curie Temperature)는 Zr/Ti의 조성비에 따라 차이가 있었으며, 조성비가 52/48 일때 최대 비유전율을 나타내었다. 전기 전도도 (σ)는 $\sigma = \omega k \tan \delta$ 로 주어지므로 비유전율의 급격한 증가는 비교적 높은 온도에서 세라믹 유전체의 온도 상승에 따른 전기 전도도의 증가 때문이라 사료 된다.



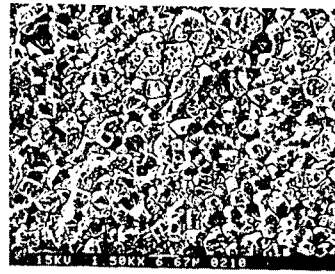
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 7. 하소 온도 및 소결온도에 따른 SEM

- (a) 합성 분말 (b) 600°C
(c) 1,100°C (d) 1,200°C

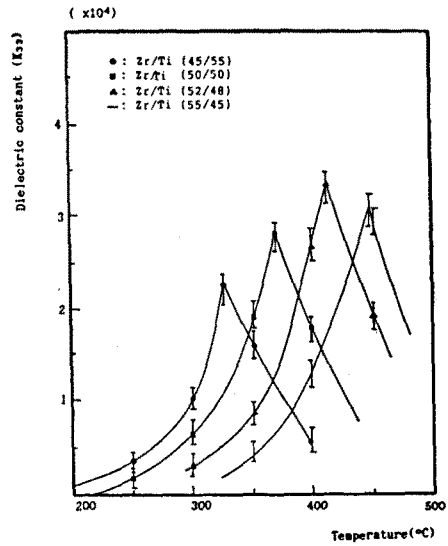


그림 8. 비유전율의 온도 의존성

4. 결론

공침법을 이용하여 PZT 압전 세라믹을 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) pH 8 부근에서 대부분의 침전물을 얻을 수 있었다.
- 2) 공침법에 의해 균질, 미립분말을 얻을 수 있어 결정화 온도를 120-150(°C), 소결온도를 100(°C) 정도 낮출 수 있었다.
- 3) Tc(Curie Temperature)는 Zr/Ti의 조성비에 따라 차이가 있었으며, 조성비 52/48 일때 최대 비유전율을 나타내었다.

참고문헌

1. M.A.Aegerter, M. Jafelicci Jr., D.F.Souza and E.D.Zarotto, "Sol-Gel Science and Technology", Utopia Press, Singapore, 1989.

2. C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press, INC. 1990.
3. 瀧山一善, L.Gordon, Japan Analysis 10,300(1961).
4. 伊藤征司, "微粒子 設計工學 II", 粉體と工業社, pp. 11-18, 1986.
5. N.J.Bradley, B.S.Cooper and D.J.Hobbs, "Modern Oxide Materials", Academic Press, New York, p. 132, 1972.
6. W.D. Kingery, "Introduction to Ceramics", Jhon Willey, New York, 1976.