

동결건조법에 의한 PLZT 세라믹  
제조 및 결정립 성장에 관한 연구.

이성갑\*, 류기원, 이영희  
광운대학 전자재료공학과

A Study on the Grain Growth and PLZT Ceramics  
Fabrication by Freeze Drying Method.

Sung-Gap Lee,\* Ki-Won Ryu, Young-Hie Lee.  
Kwang-Woon University, Department of Electronic Materials Engineering.

Abstract

In this study, PLZT ceramics were fabricated by freeze-drying and normal sintering method. The compositional rate of specimen was selected 9/65/35 (La/Zr/Ti) which have good optical and dielectric properties, sintering time was varied 1, 10, 30, 40, 50, 55, 60 and 65 hr at 1250 °C. After sintering, the optical and dielectric properties were investigated with the grain size. As the result of the experiment, freeze-dried powder appeared particle size less than 1 um. The relative dielectric constant was increased linearly with the sintering time, specimen which sintered for 65 hr had the highest value, 5780. Grain was grown with increasing time, in the case of specimen sintered for 60 hr, the grain size was 8.4 um. Transmittance was increased with the grain size. In the case of 8.4 um grain size, the transmittance was 56 %. Curie temperature was decreased linearly by the surface-layer effect of space-charge, in the case of grain size which were 1.8 um and 8.4 um, appeared at 100 °C and 80 °C, respectively.

1. 서론

1969년 G.H. Haertling 과 C.E. Land<sup>1)</sup>가 La이 광의 산란을 감소시킨다는 이론을 바탕으로 PZT에 La을 첨가하여 낮은 광흡수와 산란, 그리고 조성비에 따라 유전적, 광학적 특성을 변화시킬 수 있는 PLZT 세라믹을 개발한 이후로 강유전 세라믹의 광학적 특성은 급속한 발전이 이루어졌다.

일반적으로 투명성 강유전 세라믹의 제반특성들은 결정립 크기의 변화에 따라 커다란 영향을 받게 된다.

1971년 G.H. Haertling은 PLZT 세라믹의 복굴절 및 1차 전기 광학효과가 결정립 크기에 따라 변화함을 발표하였고, 1975년 K. Miyauchi<sup>2)</sup>는 조성변태 상경계 영역에 존재하는 PLZT 9/65/35 세라믹이 광학적 응용분야에 이용되기 위해서는 결정립 크기의 제어 가 수반되어야 한다고 제시하였다.

이후 PLZT 세라믹의 전반적인 특성에 관한 연구가 폭넓게 진행되어 왔으며 특히 핫-프레스법과 2단

소성법등 소결과정의 개선과 함께 개량된 분체제조 기술을 통해 우수한 광학적 특성을 갖는 PLZT 세라믹의 제작이 가능하게 되었다.

1985년 H. Yamamura등은<sup>3)</sup> 옥살산이 첨가된 에탄올 용액에 PLZT 수용액을 적정시켜 1 um 이하의 입자 크기를 갖는 고순도 PLZT 분체를 제조하였고, 1986년 R.W. Schwartz와 L.M. Sheppard<sup>4)</sup>는 공침법에 의해 침전되는 분체를 동결건조시켜 동결성을 최대한 유지할 수 있으며, 균일한 입경 분포와 저온소결이 가능한 PLZT 미분체를 제조하였다.

따라서 본 연구에서는 광학적, 유전적 특성이 우수한 9/65/35 (La/Zr/Ti) 조성을 선택하여 동결건조법으로 PLZT 분체를 제조한 후, Pb의 휘발을 최대한 억제시킬 수 있는 4중 알루미나 도가니 구조와 일반 소성법으로 PLZT 세라믹을 제작하여 유전적, 광학적 특성을 조사하였으며 결정립 성장과 결정립 크기에 따른 소결체의 특성 변화에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에서는 동결건조법과 산화물혼합법으로 PLZT 분체를 준비한 후, 동일조건의 소결과정을 통해 제조된 시편들의 특성을 비교 관찰하였다. 실험에서 사용된 산화물 혼합법은 1982년 광주대학교에서 발표한 방법<sup>5)</sup>을 기본으로 하였으며 동결건조법에 의한 PLZT 분체 제조 공정은 그림 1과 같다.

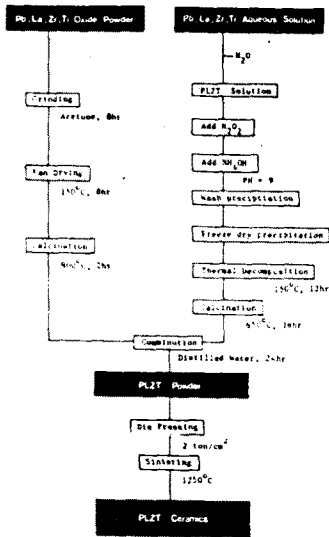


그림 1. 세라믹의 제조과정.

표 1에 나타나 있는 각각의 CP 시료들을  $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$  의 조성식에 따라 (La/Zr/Ti) 의 조성함량이 9/65/35가 되도록 전자천평을 사용하여  $10^{-4}$  g 까지 정확히 평량하였다. 평량된 시료를 증류수에 희석하여 포화용액을 만든 뒤 저온에서 압성되는  $PbCl_2$  와  $PbO_xCl_y(OH)_z$  의 형성물 방지하도록  $Pb(NO_3)_2$ ,  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ,  $TiCl_4$  염용액들을  $50^\circ C$  로 가열하면서 차례로 고반시켰다. 반응기속에서 연속적으로 고반되는 PLZT 수용액에 1.1 mole 의 과산화수소를 첨가하여  $Pb(OH)_2$ ,  $La(OH)_2$ ,  $Zr(OH)_2$ ,  $Ti(OH)_2$  형태를 이루도록 한 다음 암모니아수를 첨가시켜 pH 가 9인 침전액의 최적조건을 명성하였다.<sup>6)</sup> 이후 침전된 PLZT 분체에 존재하는 부유물을 제거하기 위하여 증류수로 4-5차례 세척하였으며 침전물의 동결성을 최대한 유지하고 균일한 입경을 갖는 미분체를 얻고자 수압분무기를 사용하여 액체질소속에서 PLZT 침전물을 동결건조시켰다. 동결건조된 PLZT 분체는 진공오븐에서  $150^\circ C$  로 12 hr 동안 열분해시킨 후 응집체를 분산시키기 위해 에탄올을 첨가하여 초음파 세척시켰고  $650^\circ C$  에서 16 hr 동안 열처리하여 결정수 및 휘발성 분산물을

제거하였다. 열처리된 분체는 증류수를 분산매로 하여 알루미나 ball 과 폴리에틸렌 mill 속에서 24 hr 동안 분쇄시킨 후 진공오븐에서 완전 건조시켰다. 건조된 분체를 직경이 1.2 cm 인 원통형 모울더에 2 g 씩 평량하여 유압프레스를 통해  $2 \text{ ton/cm}^2$  의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 소결시 4중 알루미나 도가니 구조를 사용하여 PbO 분압을 최대한 유지하였고,  $PbZrO_3$  에 10 wt% 의  $PbO_2$  를 첨가한 분위기분압을 사용함으로써 시편으로 부터 Pb 의 증발을 억제시키며 조밀화 이후 결정입계 내에 존재하는 액상층을 선택적으로 제거하게 하였다. 소결과정에서 온도는  $1250^\circ C$  로 일정하게 하였으며 시간은 1, 10, 30, 40, 50, 60, 65 hr 으로 변화시켰다. 이때 전기로의 온도상승율은  $150^\circ C/hr$  였으며 소결후 자연냉각시켰다.

표 1. 시료의 순도 및 제조회사.

	Purity(%)	Supplier
PbO	99.9	Mallinckrodt Industries, Ltd.
$La_2O_3$	99.9	Sigma Chemical Co., Ltd.
$ZrO_2$	99.9	Fluka AG, Chemische Fabrik.
$TiO_2$	99.0	Junsei Chemical Co., Ltd.
$Pb(NO_3)_2$	99.0	Junsei Chemical Co., Ltd.
$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99.9	Junsei Chemical Co., Ltd.
$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	99.0	Wako Pure Chemical Co., Ltd.
$TiCl_4$	99.0	Wako Pure Chemical Co., Ltd.

그림 2는 본 실험에서 사용된 분체제조장치를 나타낸 것이다.

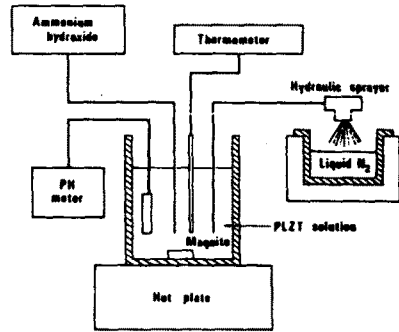


그림 2. PLZT 분체 제조 장치.

3. 측정

(1) 밀도측정

시간에 따른 소결상태를 관찰하기 위하여 소결시간 별로 시편을 3개씩 선택하여 다음과 같은 방법으로 밀도를 측정하였다.<sup>8)</sup>

$$\rho = \frac{M}{M - M'} \left( \frac{g}{cm^3} \right)$$

이때,  $\rho$  : 시편의 밀도,  $M$  : 완전 건조된 시편의 공기중에서 무게,  $M'$  : 물속에서 시편의 무게.

(2) 비유전상수

분극된 시편은 LCR meter (HP 4332A) 를 사용하여 상온에서의 정전용량  $C$  를 측정만 다음 아래와 같은 식으로부터 비유전상수  $\epsilon^T/\epsilon_0$  를 계산하였다.

$$\epsilon^T/\epsilon_0 = C \cdot T/S$$

여기서  $\epsilon^T$  : 외부변형력이 0일때 유전율,  $\epsilon_0$  : 진공 중의 유전율,  $T$  : 시편의 두께,  $S$  : 전극의 면적.

사용된 주파수는 1 (KHz)로 LCR meter 의 내부신호를 이용하였으며 온도 에 따른 비유전상수의 변화는 20°C 에서 120°C까지 10°C 간격으로 측정하여 관찰하였다. 또한 주파수에 따른 비유전상수의 변화는 Function Generator (Dynascan Co., Ltd. 3010) 와 LCR bridge (Leader, LCR-740)를 사용하여 측정하였다.

(3) 미세구조

소결시간에 따른 결정립 성장과 결정립 크기에 따른 소결체의 유전적, 광학적 특성 변화를 관찰하기 위하여 각 소결시간별로 선택된 시편들을  $Al_2O_3$  연마제로 폴라싱하여 표면에 녹을 제거한 뒤 열적예칭하였다. 열적예칭시 PbO 의 휘발과 분해를 방지 하도록 같은 조성의 PLZT 를 분리기 분말로 사용하였으며 1200°C 에서 30 min 간 유지시켰다. 열적예칭한 시편들은 금속현미경 (Metallurgical Microscope, Nikon, Japan)을 통해 결정립의 크기와 포면을 관찰하였다.

(4) 투과도 측정

결정립 크기와 투과도의 관계를 알아보기 위해 자외선 분광광도계 (UV-240, Shimadzu, Japan) 를 사용하여 200-800 nm 의 파장범위에서 파장에 따른 투과도를 측정하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

사진 1은 동결건조된 PLZT 9/65/35 분체의 SEM (Hitachi, S-450) 사진으로 1  $\mu$ m 이하의 비교적 균일한 크기와 형태를 나타내고 있다.



사진 1. 동결건조된 PLZT 9/65/35 분체의 사진 (x 3000)

일반적으로 소결은 구성입자들 간의 결합, 조밀화, 상형체의 재결정화 및 결정립 성장이 이루어지는 과정으로 시간, 온도, 분위기 등의 공정조건에 커다란 영향을 받게 된다.<sup>9)</sup> 사진 2는 소결시간에 따른 잔류 기공들의 변화를 나타내는 시편의 표면사진으로 1 hr 소결한 경우 잔류 기공들은 시편의 전포면에 걸쳐 존재하고 있다. 시간이 지남에 따라 미세기공들은 제거되지만 기공들의 유동모과에 기인하여 거대기공이 형성되어 50 hr 이상 소결한 시편에서는 크기 뿐만 아니라 대부분의 기공들이 제거되어 있음을 관찰할 수 있다.

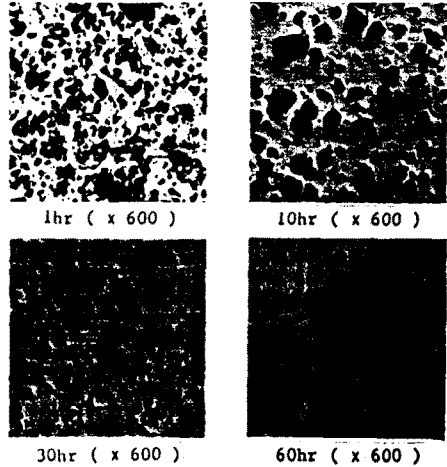


사진 2. 소결시간에 따른 잔류 기공의 변화.

사진 3은 1250°C 에서 소결된 시편의 시간에 따른 결정립 성장을 보여주고 있다. 선형회차법으로 측정 한 결과, 소결시간이 증가함에 따라 결정립의 크기는 지수함수적으로 증가하여 그림 3에 나타나 있는 것처럼 1 hr, 10 hr, 30 hr, 60 hr 소결한 경우 각각 1.8  $\mu$ m, 4.3  $\mu$ m, 5.5  $\mu$ m, 8.4  $\mu$ m 의 평균 크기를 갖는다.

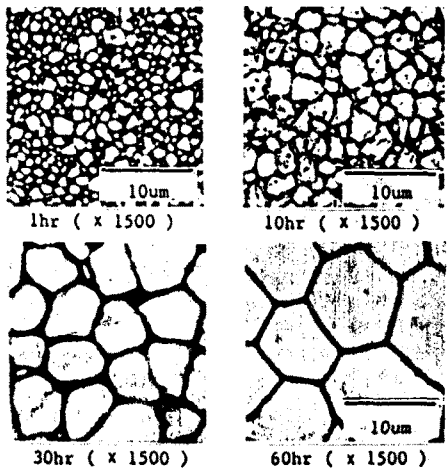


사진 3. 소결시간에 따른 결정립의 변화.

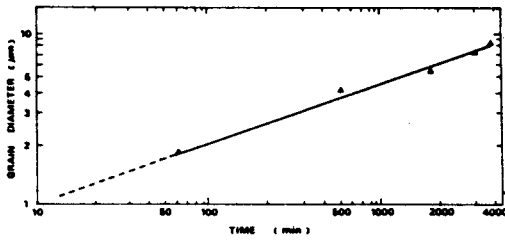


그림 3. log-log 그래프로 나타낸 소결시간에 따른 결정립 크기의 변화.

전술한 막과같이 결정립 크기는 소결체의 전기적, 광학적 특성에 커다란 영향을 미치게 된다.<sup>10)</sup> 그림 4는 결정립 크기에 따른 비유전상수의 변화를 나타낸 것으로 고유전상으로 구성된 결정립의 크기가 증가함에 따라 비유전상수의 값이 증가한다. 또한, 소결 전계를 형성하는 공간전하영역이 감소되므로 결정립의 크기와 비유전상수 간에는 거의 선형적인 비례관계가 갖게 된다.

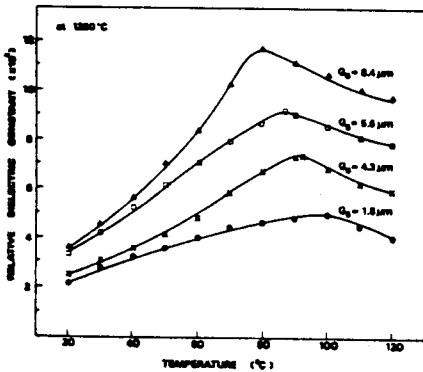


그림 4. 결정립 크기에 따른 비유전상수의 변화.

그림 5는 결정립 크기에 따른 큐리온도의 변화를 관찰한 것으로 결정립의 크기가 증가할수록 큐리온도는 선형적으로 감소하였다. 이것은 공간전하장의 표면 증오 효과에 기인하는 것으로 생각되어지며 공간전하장은 결정립 크기가 감소할수록 증가하게 된다.

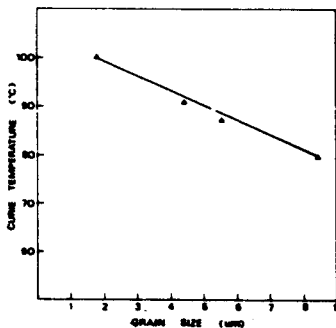


그림 5. 결정립 크기에 따른 큐리온도의 변화.

그림 6은 결정립 크기에 따른 광투과도를 측정함으로써 결정립 크기가 4.3 μm, 5.5 μm, 8.4 μm에 대해 각각 26%, 42%, 56%로 광투과도가 증가함을 관찰할 수 있다. 이것은 사진 2와 3에서 나타나 있는 막과 같이 소결시간이 증가함에 따라 광산란을 일으키는 잔류 기공이 급격히 제거되며 결정립의 성장과 함께 결정입계층이 감소되므로 인하여 광투과도가 증가되는 것으로 생각되어진다.

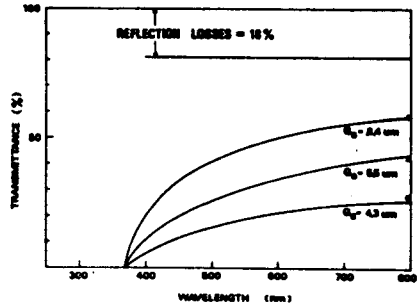


그림 6. 결정립 크기에 따른 광투과도의 변화.

### 5. 참고 문헌

1. G.H.Haertling and C.E.Land, J.Am.Ceram.Soc., Vol. 51, 1971.
2. K.Miyauchi and G.Toda, J.Am.Ceram.Soc., Vol. 58, 361, 1975.
3. H.Yamamura, Ceramics International, Vol.11, 23, 1985.
4. L.M.Sheppard, Advanced Materials & Processes, 11/86, 1986.
5. 이영희, 최원택, 전기학박논문집, Vol. 41, 77, 1982.
6. M.Murata, et. al, Mat.Res,Bull., Vol. 11, 323, 1976.
7. 권재운, 석사학위논문집, 광운 대학, 1986.
8. N.A.Dratter, J.Matter.Sci., Vol.16, 1737, 1981.
9. D. Bard, J.Am.Ceram.Soc., Vol.68, 533, 1985.
10. K.Okazaki and K.Nagata, J.Am.Ceram.Soc., Vol. 53, 82, 1973.