

습식 직접 합성법에 의한 압전 세라믹(PZT) 분말의 합성

이 수호\*, 김 한근, 최 현일, 설 수덕, 사공 건(동아대)

Synthesis of Piezoceramic(PZT) Powder by Wet-direct Process

S.M. Lee\*, H.G. Kim, H.I. Choi, S.D. Seul, G. Sa-gong(Dong-A Univ.)

Abstract

In this study, PZT powder prepared by the wet direct process was synthesized. As starting materials,  $TiCl_4$ ,  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  and  $PbO$  were used. Uniformly shape and fine-grained PZT powder was obtained by the wet-direct process and PZT powder was characterized by XRD, DTA analysis. The X-ray diffraction peaks from the PZT powder were observed at 700(°C) or over.

1. 서 론

최초의 압전 세라믹은  $BaTiO_3$ 로 1940년대 부터 사용되기 시작하였는데, 그 후  $PbTiO_3$ 와  $PbZrO_3$ 의 고용체인 PZT 壓電 세라믹이 1950년대 Jaffe<sup>1)</sup> 등에 의해 발견된 이후로 각종 Transducer 재료로 널리 사용되고 있다. 이 중에서도 tetragonal과 rhombohedral의 兩異形相境界(Morphotropic Phase Boundary;MPB)에서 가장 높은 壓電特性을 나타내는 데, 이는 일반적으로 두개의 상이 공존하는 영역에서는 Domain 境界의 움직임이 쉬워지고 본극의 제비앙이 더 쉬워지는 것과 관련지어 설명하고 있다.<sup>2-6)</sup> 현재 PZT는 초음파 진동자, 절압 탐상용 초음파 탐촉자, 점화 장치, 가속도 및 진동 측정 장치, 압력 센서, 각종 센서류 등에 널리 응용되고 있다. 그러나 PZT 燒結體의 제조시  $PbO$ 의 휘발로 인해  $PbO$ 의 공극(vacancy)이 나타나 單一相이 유지되는데  $PbO$ 의 휘발이 더욱 심하면 대부분의 조성 영역에서 2차상으로  $ZrO_2$ 상이 생기나 서로 고용체를 형성하게 되어 燒結體의 壓電特性이 저하하게 된다. 따라서  $PbO$ 의 증발을 억제시키며 燒結體의 특성을 향

상시키기 위해 소결 방법의 개선에 관한 연구가 행해지고 있다. 그러나 소결 방법의 개선으로 소결체의 특성의 향상에는 한계가 있으므로 근본적으로 원료 분말의 제조시부터 보다 균질하고 치밀한 미세 입자를 얻기 위한 방법으로 수열 합성법, 공침법, 습식 직접 합성법, Alkoxide법, Sol-gel법 등이 연구되고 있다.<sup>7-8)</sup>

따라서 본 연구에서는 燒結體의 특성 향상을 위해 원료 분말 제조 상태에서 습식 직접 합성법을 이용하여 하소 온도, 소결 온도를 내림으로서  $PbO$ 의 휘발을 억제하고자 하였고, 또한 본 연구에서 제조된 분말의 燒結體에 대한 제반 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

1) 분말의 합성

壓電 세라믹 合成에 사용된 素原料는  $TiCl_4$ (日本 純正化學),  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (日本 純正化學),  $PbO$ (日本 林純藥工業)였으며, 제조를 위한 Flow Chart를 Fig. 1에 나타내었다.

먼저  $TiCl_4$ 와  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 적자형이 변하는 영역 즉 正方晶系  $Pb(Zr_{0.45},Ti_{0.55})O_3$ , 菱面體晶과 正方晶에 가까운 영역  $Pb(Zr_{0.50},Ti_{0.50})O_3$  및 菱面體晶⇌正方晶相境界  $Pb(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O_3$ 에 속하는 소원로 조성 비로 중류수에 용해시킨 후 沈澱物을 얻기 위해 암모니아 가스를 주입하면서 PH를 조절 하였다. 또한 생성된 침전을 수에 녹아있는  $Cl^-$  이온을 중류수로 충분히 세척한 후 電氣爐에서 건조한 이물 slurry와  $PbO$ 분말을 습식으로 혼합하여 제조한 분말의 열적 특성 및 화합물의 생성 온도를 조사하기 위하여 DTA로 熱分析을 행하였다.

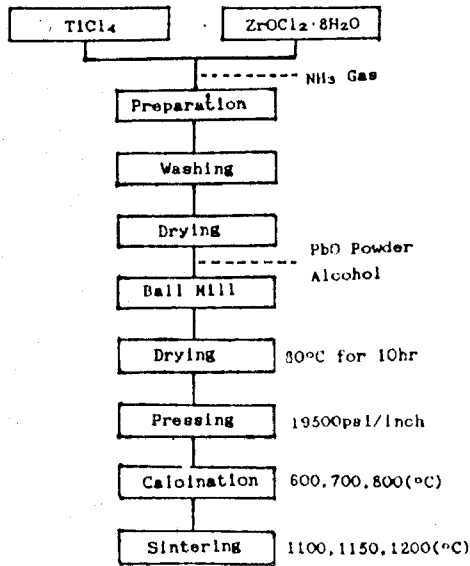


Fig. 1 Flow Chart of Experimental Procedure

또한 600, 700, 800(°C)에서 1시간 하소한 분말에 대해 X-ray 회절 분석을 행하였다. 이들 분말을 19,500(psi)압력으로 1(cm) 원형 Pellet로 成形하고 각각 1100, 1150, 1200(°C)에서 燒結후 air-dry silver paste를 부착하여 100(°C)의 Silicon oil중에서 40(KV/cm)의 分極 電界에서 10분간 分極 처리하였다. 또 24시간 Aging한 후 各 特性을 측정 하였다.

2) 소결체의 특성 조사

(1) 소결 밀도(density)

소결체의 밀도는 다음식을 이용하여 구했다.

$$\rho = \frac{W_d}{W_d - W_s} \quad (1)$$

여기서  $W_d$ 는 소결체의 건조시 무게이고,  $W_s$ 는 현수 무게(Suspend Weight)로 소결체를 물속에서 3시간 이상 끓인 후 가는 철사줄로 물속에서 매단 상태의 무게이다.

(2) 비誘電率의 측정

소결체의 비誘電率( $K_{33}$ )은 1(KHz)에서 LCR Meter(Phillips, PM6303)을 사용하여 구한 C (정전용량)의 값을 다음 식에 대입하여 구하였다.

$$K_{33} = \frac{d \cdot C}{\epsilon_0 \cdot A} \quad (2)$$

여기서 d와 A는 소결체의 두께, 전극의 면적이다.

(3) 電氣機械 結合係數( $K_p$ )

$$\frac{1}{K_p^2} = \frac{f_r \cdot a}{f_a - f_r} + b \quad (3)$$

電氣機械 結合係數는 (3)의 식을 이용하여 구하였다. 여기서  $f_r, f_a$ 는 共振 周波數와 反共振 周波數이다. a, b는 시편의 형상에 의해 결정되는 상수로서 IRE규정에 의해  $a=0.395, b=0.574$ 이다.<sup>9)</sup>

(4) 機械的 品質係數( $Q_m$ )

$$Q_m = \frac{1}{2\pi \cdot f_r \cdot R_0 \cdot C \cdot (1 - f_r/f_a)} \quad (4)$$

機械的 品質係數는 (4)의 식으로 구하였다. 여기서  $R_0$ 는 共振시 抵抗이고, C는 1(KHz)에서의 靜電容量이다.

3. 실험결과 및 고찰

압전 세라믹 素原料를 소정의 Mole 比로 합성, 제조한 분말의 熱的 特性 및 化合物의 生成 溫度를 조사하기 위하여 DTA로 熱分析한 결과를 Fig. 2, 3, 4에 나타내었다. Fig. 2는  $PbTiO_3$ 의 熱的 特性을 조사하기 위해 PbO와  $TiO_2$ 를 Mole比 1:1로 配合하여 가열할 때 熱分析한 것이며, 여기에서 反應熱 曲線이 100(°C)이하에서 吸熱 曲線을 보였는데, 이는 수반 蒸發時 吸熱 曲線으로 보이며, 240(°C)까지는 급격한 發熱이 진행되다가 240(°C)이상에서는 吸熱쪽으로 反應이 진행되고 있으며, 또한 800(°C)부근에서 부터 反應熱 曲線이 대단히 불안정한 형태를 이루다가 860(°C)부근에서 흡열을 이룬 후 다시 900(°C)에서 980(°C)부근까지 불안정한 反應熱 曲線을 이루고 있다. 860(°C)부근의 吸熱 Peak는 800(°C)부근에서 부터 PbO와  $TiO_2$ 가 反應하여 나타난 化合物의 變態 曲線이라 생각된다. Fig. 3은 PbO와  $ZrO_2$ 를 Mole比 1:1로 配合하여,  $PbZrO_3$  化合物의 열분석을 한 결과로서 880(°C)에서 작은 吸熱 Peak

를 보이고 있으며, 이는 PbO 분해로 인한 吸熱 Peak라 생각된다. 한편 습식 직접 합성법에 의해 PZT 분말을 제작하였을 때, PH가 5에서 沈澱物이 생성되기 시작하여 PH가 8일때 침전이 완료 되었으며, 이들에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내고 있다. 220(°C)와 260(°C)에서 Peak를 이룬 후 점차로 吸熱 曲線을 이루고 있으며, 650(°C) 이상에서는 吸熱 Peak가 보이지 않았다. 따라서 PbO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>중 PbO와 TiO<sub>2</sub>가 혼합된 경우는 800(°C) 부근에서 化合物이 형성된다고 볼 수 있으나, PbO+ZrO<sub>2</sub> 및 습식 직접 합성법에 의해 제작된 PZT의 경우는 어떤 온도에서 化合物을 형성하는지 명확하지 않았다.

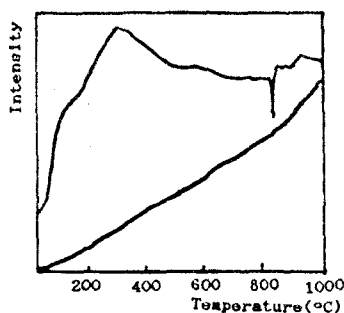


Fig. 2 The Thermal Analysis of PbO+TiO<sub>2</sub>

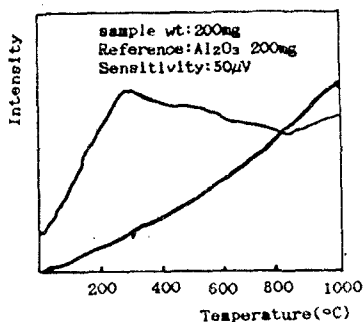


Fig. 3 The Thermal Analysis of PbO+ZrO<sub>2</sub>

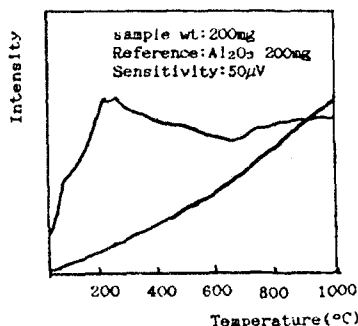


Fig. 4 The Thermal Analysis of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>

Fig. 5은 제조된 분말의 화학적 조성을 확인하기 위한 X-ray 회절 결과를 나타낸 것으로서 600(°C)에서는 다소 불안정한 반응을 나타내고 있으나, 700(°C)와 800(°C)에서는 완전한 PZT Peak를 볼 수 있었다.

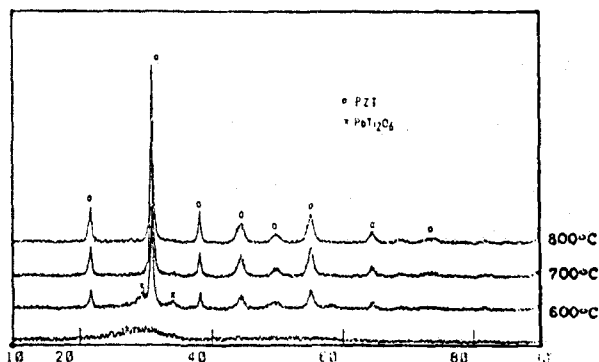


Fig. 5 X-ray Diffraction Patterns of Powder

Fig. 6은 Zr/Ti 조성비에 따른 比誘電率의 溫度 依存성을 나타낸 것으로 比誘電率은 周波數 1(KHz)에서 측정하였고 anomaly가 나타나는 To(Curie Temperature)는 Zr/Ti 조성비에 따라 차이가 있으며 조성비 52/48일때 최대 比誘電率을 볼 수 있었다. 그리고 電氣 傳導度 ( $\sigma$ )는  $\sigma = \omega K \tan \delta$ 로 주어지며 여기서  $\omega$ 는 角周波數, K는 比誘電率,  $\tan \delta$ 는 유전손을 이다. 따라서 비유전율의 급격한 증가는 비교적 높은 온도에서 세라믹 유전체의 온도 상승에 따른 電氣 傳導도의 증가 때문이라고 해석할 수 있다.

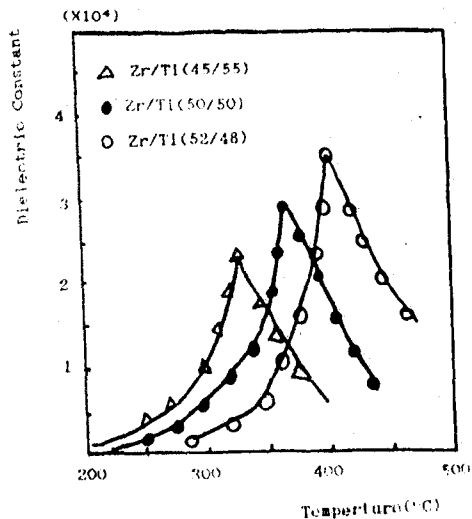


Fig. 6 Temperature Dependence of Dielectric Constant for PZT Samples

Table 1에 습식 직접 합성법에 의해 제조된 시편에 대한 압전 및誘電 특성을 요약해 나타내고 있는데, 밀도는 Zr/Ti의 비가 증가 할수록 다소 감소함을 알 수 있었다. 또한 比誘電率, 電氣機械 結合係數, 機械 的 品質係數 등은 52/48에서 최대를 나타내었는데 이는 MPB근처에서 誘電的, 壓電的 特性의 구대가 일어난다는 이론과 일치하였다.

Table 1. Piezoelectric, Dielectric Properties of The Prepared Specimens

	Zr:Ti 45:55	Zr:Ti 50:50	Zr:Ti 52:48
$\rho$	7.75	7.68	7.64
$K_{33}$	574	633	927
$K_p$	0.32	0.47	0.49
$Q_m$	372	369	342

#### 4. 결 론

습식 직접 합성법을 이용하여 제작한 PZT 세라믹에 대해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PH가 5에서 沈澱物이 생성되기 시작하여 PH가 6 일때 沈澱이 완료 되었다.
2. Zr/Ti의 조성비가 MPB부근인 52/48 일때가 誘電的, 壓電的 特性이 가장 좋았다.
3. 균일하고, 치밀한 Powder를 얻을 수가 있었으며, 하소 온도 및 소결 온도를 100-200(°C) 정도 내릴 수가 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. B.Jaffe, W.R.Cook, Jr. and H.Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, London, 1971.
2. 田中哲郎, 岡崎清, 櫻井, 壓電ヒラミック材料, 學獻社

pp.40-180, 1973.

3. 岡崎清, 壓電ヒラミック關する最近の問題, ヒラミック Vol., 11, No. 7, pp. 622-629, 1976.
4. P.R. Ohowbhury and S.B. Deshpande, "Piezoelectric Properties of Ferroelectric Pb(Zr,Ti,Sn)O<sub>3</sub> Ceramic Modified with 3-4-5-Valent Matetials", J.Appl.Phys. Vol. 15, pp. 395-399, 1977.
5. V.V.Klimov, O.S.Didkovskaya and V.V.Prisedsky, Ferroelectrics, 41, pp. 99-109, 1982.
6. V.A.Isupov, "Propertis of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Piezoelectric Ceramics and Nature of Soviet Physics Solid State, 10(4), pp. 989-991, 1968.
7. R.C.Buchanan, J.Boy, " Effect of Powder Characteristics on Microstructure and properties in Alkoxide Prepared PZT Ceramics", J.Electrochem. Soc., 132(7), pp. 1671-1677, 1985.
8. David W. Johason, JR, "Nonconventional Powder Preparation Techniques ", J. Am. Ceram. Bull., 60(2), pp.221-224, 1981.
9. 岡崎清, "ヒラミック誘電體工學", 學獻社 pp.323-326, 1963.