

마이크로파 에너지를 이용한 PZT 압전세라믹스의 급속소결

홍성원, 채병준, 홍정석, 안주삼, 최승철
아주대학교 재료공학과, 수원, 441-749

Rapid sintering of PZT piezoelectric ceramics by using microwave hybrid energy

S.W. Hong, B.J. Chae, J.S. Hong, Z.S. Ahn and S.C. Choi

Dept. of Materials Science and Engineering, Ajou University, Suwon 441-749, Korea

요 약 마이크로파 (2.45 GHz) 에너지를 이용한 PZT계 세라믹스의 소결특성과 전기적 특성을 조사하였다. 소결은 1050 ~ 1130°C 범위에서 5분간 행하였다. 소결온도가 높아질수록 소결밀도가 높은 치밀한 소결체를 얻을 수 있었으며, 전기적 특성이 증가하는 경향을 보였다. 그러나 소결온도가 1090°C 이상으로 증가하게 되면 PbO의 휘발로 인하여 소결밀도가 감소하였으며, 이에따라 유전율과 전기기계결합계수 값도 감소하였다. PbO 분위기 조절없이 마이크로파로 1090°C에서 소결한 시편의 전기적 특성은 유전율, 기계적품질계수, 전기기계결합계수 등의 값이 각각 1900, 80, 0.53으로 일반적인 전기로에 의한 소결과 비교하여, 비슷한 특성을 나타내었다. 마이크로파 에너지를 이용하여 소결공정을 20분 안에 끝마칠 수 있는 급속소결법으로 공정시간과 에너지를 크게 절감할 수 있었다.

Abstract The sintering behavior and the electrical properties of sintered PZT ceramics using 2.45 GHz microwave energy were investigated. The ceramics were sintered between 1050 ~ 1130°C for 5 min. Sintered body with high density and good electrical properties were achieved as the sintering temperature increases. Above 1090°C, however, the bulk density was decreased due to the volatilization of PbO component, and also electrical properties were decreased. The relative dielectric constant, mechanical quality factor, electro-mechanical coupling factor of microwave sintered body at 1090°C without PbO atmosphere were 1900, 80, 0.53 respectively, which were comparable to conventional sintering values. The sintering process completed within 20 min using microwave hybrid energy. The processing time and the amount of energy con-

sumption could be reduced by microwave hybrid energy assisted rapid sintering.

1. 서 론

강유전성 PZT 세라믹스는 전기기계결합계수가 높은 우수한 압전재료이다[1]. 그러나 그 제조에 있어서 휘발하기 쉬운 Pb 성분 때문에 일반적인 소결법의 적용이 어렵다. 이 문제를 해결하기 위해서 소결시 분위기 소결법을 적용하기도 한다[2]. 그러나 소결 분위기를 조절하여도 초기 PbO 양에 비하여 일반적으로 약 2~3%의 PbO 휘발이 있게 되며[3], 이때의 PbO 손실은 소결체 조성의 변동을 가져오게 되며 전기적 특성에 영향을 미치는 가장 큰 원인이 된다. 많은 경우 시료에 소량의 PbO 분말을 과잉으로 첨가한 후 소결함으로써, 소결시 발생하는 PbO의 휘발을 보상하기도 한다. 그러나 이때에는 소결체의 미세조직에 PbO의 휘발에 따른 기공이 존재하게 되고, 이에 따라 전기적 특성이 저하될 수도 있다. 이외에 PbO 휘발을 억제하기 위한 Pb 페로브스카이트계 세라믹스의 소결연구로는, 소결조제의 첨가에 의한 액상의 생성, 또는 sol-gel법 등의 화학적인 분말 합성 방법으로 미세한 분말을 제조함으로써 소결온도를 낮추는 방법 등이 연구되고 있다[4-6].

본 연구에서는 PZT 세라믹스를 마이크로파 에너지를 이용하여 급속가열을 함으로서, 소결공정 시간을 단축하였으며, 짧은 소결공정시간으로 PbO의 휘발을 최대한 억제시키는 방법에 대해 연구하였다. 일반적으로 상온에서는 세라믹스가 마이크로파를 충분히 흡수하지 못하므로 상온에서 마이크로파 흡수능력($\tan \delta$)이 큰 SiC나 Zirconia를 사용하여, 세라믹스의 자체 발열이 가능한 온도

인 임계전이온도(critical transition temperature)까지 가열시키고, 이 온도 이상에서는 세라믹스가 자체 부피 발열에 의해 소결온도까지 도달시키는 방법(Microwave Hybrid Heating)을 쓰고 있다[7]. 마이크로파 소결의 장점은 초급속가열로 인한 공정시간의 단축과, 낮은 활성화 에너지로 치밀화가 빠르게 진행되는 점 등이 보고되어 있다[8,9]. 이러한 장점을 Pb계 세라믹스의 소결에 이용할 경우 소결공정시간의 단축으로 PbO의 휘발을 최대한 억제시킬 수 있을 것으로 사료된다.

본 연구에서는 PZT 원료를 원판형 시편으로 제조하여 PbO 분위기의 조절없이, Microwave Hybrid Heating 법을 사용하여, 200°C/min의 급속가열을 행하여, 이로 인한 소결공정시간을 단축하여서, PbO의 휘발을 최대한 억제하였다. 이때의 소결온도에 따른 소결특성의 변화를 관찰하였으며, 이의 전기적 특성과의 상관관계를 규명하는 것을 본 연구의 목적으로 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 PZT 분말은 $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + 0.08 \text{ wt}\% \text{ Nb}_2\text{O}_5$ 의 조성으로, Sr 치환을 통해 유전율과 전기기계결합계수를 높이고, donor 첨가제인 Nb_2O_5 첨가로 전기저항이 높고 poling 하기 쉬운 soft PZT 재료로 압전발음체등에 응용할 수 있다. 원료 분말을 1 ton/cm² 압력으로 직경 12 mm의 금형에 넣어 성형체를 제작하였으며, 이때 성형체의 밀도는 60% 정도이었다.

소결은 마이크로웨이브 오븐(MR-400M, Goldstar)을 사용하여 행하였으며, 용량은 1 kW로 2.45 GHz의 마이크로파가 발생된다. 시편은 cavity 중앙에 위치시켰다. 소결실험시에는 Fig. 1에서와 같이 내화벽돌위에, 고온용의 단열재를 올려놓고 그위에 다시 SiC 기판을 놓았다. 이위에 예열용의 ZrO₂ 재료(ZYZ-3, Zircar Product Inc.)로 반응실을 만들고, 이 ZrO₂와 SiC 기판을 고온 단열재로 다시 외부와 단열시켰다. 시편의 온도 측정은 마이크로웨이브 오븐 내의 정면에 위치한 내화물에 가공한 조그만 구멍을 통하여 광학온도측정계(IR-630A, Minolta Camera, Ltd.)로 행하였으며, 이 구멍의 크기는 흑체 복사열 측정 조건을 만족시킬 만큼 작았다. 본 연구에서는 광학온도측정계로 측정한 온도를 보정해야하나, 실제 로에서는 시편이 장시간 대기중에 노출되어 제2상이 생기는 관계로 온도를 보정할 수 없었으므로 본 실험에서는 참고온도(Reference temperature)로 표시하였다.

소결체의 밀도는 알키메데스법(ASTM :

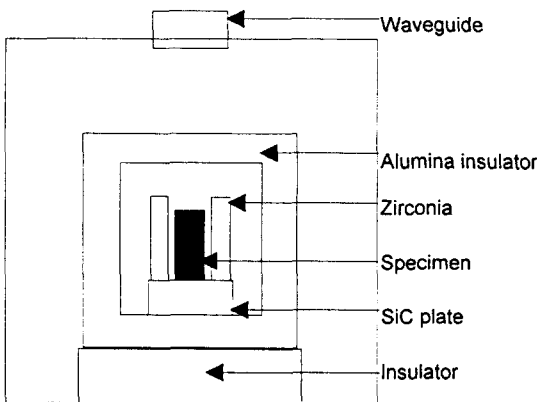


Fig. 1. Schematic drawing of the microwave sintering apparatus with 1 kW, 2.45 GHz magnetron.

C373-88)에 의하여 측정하였다. 결정상 분석을 위하여, X-선 회절분석(MXP3, MAC Science)을 행하였으며, 미세구조의 분석은 주사전자현미경(S-2700, Hitachi)을 사용하여 조사하였다. 전기적 특성을 측정하기 위하여, 소결체의 양면에 스크린인쇄법으로, 은 paste를 바른 후 800℃에서 10분간 소결하여 전극을 제작하였다. 분극처리는 2.5 kV/mm의 정전압을 30분간 인가하여 행하였다. 정전용량과 유전손실은 LCZ meter(YHP 4276A)로 측정하였으며, 공진저항과 공진주파수는 Network Analyzer(HP 3577A)를 이용하여 1 kHz에서 측정하였다. 측정된 결과로부터, 비유전율, 기계적품질계수(Qm), 전기기계결합계수(kp) 등을 얻었다[10].

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 본 실험에서 마이크로파 소결을 행한 PZT 세라믹스의 온도상승 곡선을 나타내었다. 전체 가열공정은 20분 이내였으며, 소결후에는 약 14 ~ 16 %의 직경수축이 일어났다. Fig. 3에는 시편을 각각의 소결온도에서 5분간 소결하였을때의 소결밀도의 변화와 소결전후의 질량 변화를 나타낸 것이다. 소결온도가 1050, 1075, 1090℃로 증가할수록 소결밀도는 각각 7.24, 7.59, 7.71 g/cm³으로 상승하였고, 1090℃에서 가장 높은 소결밀도값을 얻었다. 이때의 소결밀도는 일반적인 PZT 소결방법에 따른 소결밀도와 거의 유사한 값이었다. 1100℃ 이상의 소결 온도에서는 시편의 밀도가 소결온도의 증가에 따라 약간씩 감소하는 경향을 나타내고 있다. Fig. 4에는 각각의 온도에 따른 소결체 표면에서의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 1075℃에서 소결한 시편의 경우에는

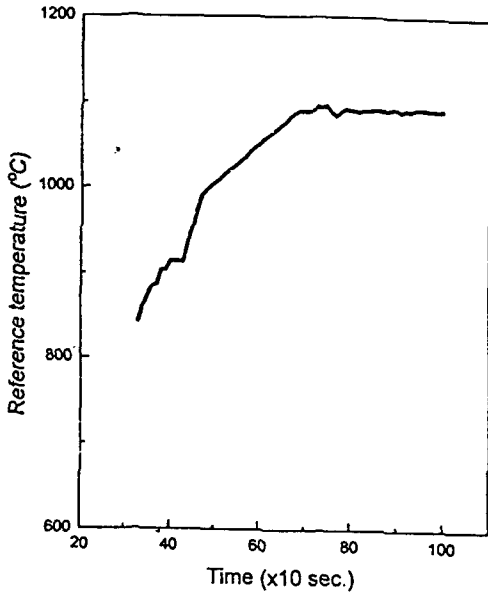


Fig. 2. Heating curve of microwave sintered PZT.

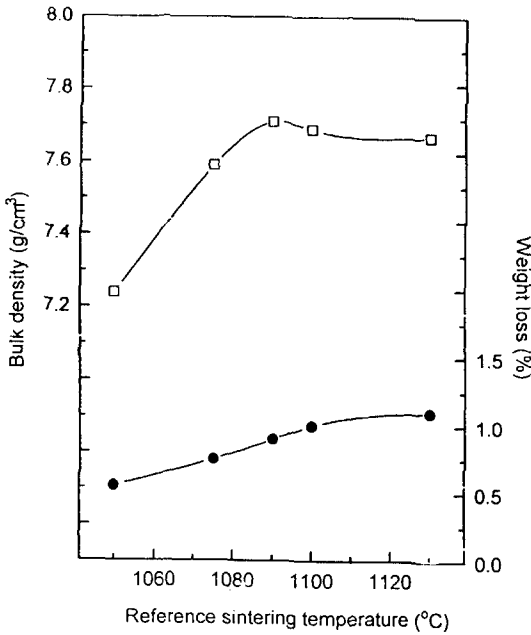


Fig. 3. Bulk density and weight loss of the microwave sintered specimens for 5 min vs reference sintering temperature.

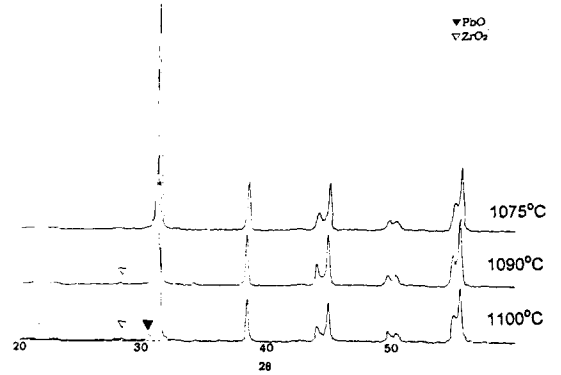


Fig. 4. XRD patterns of the microwave sintered specimens as a function of reference sintering temperature.

페로브스카이트 결정구조만이 생성되었고, 1090°C에서는 아주 약한 ZrO₂ 상의 peak가 관찰되었다. 1100°C 이상의 온도에서 소결한 경우에는 PbO가 부분적으로 용융하여, 표면에 석출되었고, ZrO₂ 상이 약간 더 생성되었음을 X-선 회절분석으로 확인할 수 있었다. 이상의 결과로 보아 1100°C 이상의 온도에서 소결하였을 경우 소결밀도가 점차 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이는 PZT 상보다 밀도가 낮은 ZrO₂ 상이 PbO 휘발에 따라 생성됨에 따른 밀도 감소라고 사료된다. 이는 Fig. 3에 나타난 것과같이 소결에 따른 시편의 질량 감소는 소결온도가 높아짐에 따라 PbO의 휘발량이 증가하기 때문이다. 그러나 본 연구 결과에서와 같이 마이크로파를 이용한 소결시 질량의 감소는 1090°C에서는 0.9 wt%, 그리고 1130°C에서 소결한 경우에도 최대 1.1 wt% 밖에 감소하지 않았다. 이런 소량의 PbO 손실은 마이크로파 에너지를 이용한 급속가열로 짧은시간에 소결이 완료된 것에 기인한다. Fig. 5에는 소결온도에 따른 소결체 파단면의 미세구조 사진을 나타내었다. 1050°C에서 소결한 경우는 입성장이

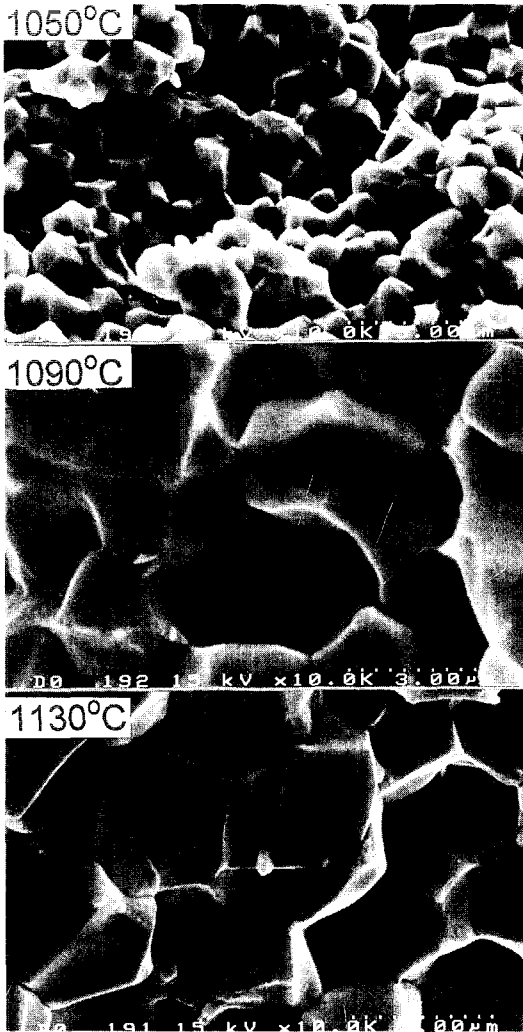


Fig. 5. SEM fracture photograph of the microwave sintered specimens for 5 min.

크게 이루어지지 않았으며, 기공이 여러 군데에서 존재함을 볼 수 있었다. 그러나 1090°C에서 소결한 결과에서와 같이 소결온도가 증가할수록 입성장이 진행되어, 치밀하게 되었음을 관찰할 수 있었다. 또한 1130°C에서 소결을 행하였을 경우는 온도가 상승하여도 더 이상의 입성장이 일어나지 않고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 마이크로파에 의한

소결로 입성장이 억제된 결과라고 사료된다.

Fig. 6에는 본 실험에서 행한 소결체의 전기적 특성을 나타내었다. 유전율은 1090°C에서 소결한 경우에 최대값을 얻을 수 있었으며 그 이외의 온도에서는 유전율의 저하가 관찰되었다. 1050°C에서 유전율이 낮은 값을 가진 이유는 치밀화가 완전히 이루어지지 못한 결과로 입자사이에 기공이 존재하기 때문으로 사료되며 이는 앞선 미세구조 관찰결과와 일치함을 보이고 있다. 그러나 1100°C 이상의 온도에서 유전율이 감소하는 이유는 PbO의 휘발에 의한 제2상의 생성에 따른 유전율의 감소로 사료된다. 전기기계결합계수 k_p 값은 1050°C에서는 낮은 밀도 때문에 k_p 값이 0.47이었고, 가장 높은 밀도를 가진 1090°C에서는 최대치인 0.53을 나타냈다. 그러나 1130°C에서 소결한 경우에는 제2상이 형성되어 밀도가 약간 감소하여 더 낮은 k_p 값을 가졌다. 따라서 높은 유전율과 높은 전기기계결합계수를 갖는 압전체를 얻기 위하여는 강유전성 페로브스카이트 단일상이 존재하여야 하며, 기공이 없는 치밀한 소결체를 얻어야 한다는 것을 알 수 있었다. 기계적품질계수 Q_m 값은 소결온도의 상승에 따라 증가하는 결과를 보이고 있다. 1050°C 시편에서는 기공이 존재하며 치밀화가 완전히 이루어지지 않아서 밀도가 상대적으로 낮은 이유로 기계적품질계수가 45 정도의 낮은 값을 가지고 있다. 소결온도가 1090°C로 증가함에 따라 밀도가 증가하게 되어서, 기계적품질계수 값이 상승하였음을 볼 수 있었다. 그러나 1100°C 이상의 온도에서는 밀도가 약간 떨어지고, 제2상이 형성되었음에도 불구하고 Q_m 값이 증가하였다. 이런 결과로 미루어볼때 마이크로파로 급속소결한 PZT 세라믹스가 통상적인 방법으로 로에서 소결한 PZT 세라믹스와 비슷한 밀도와 전기적특

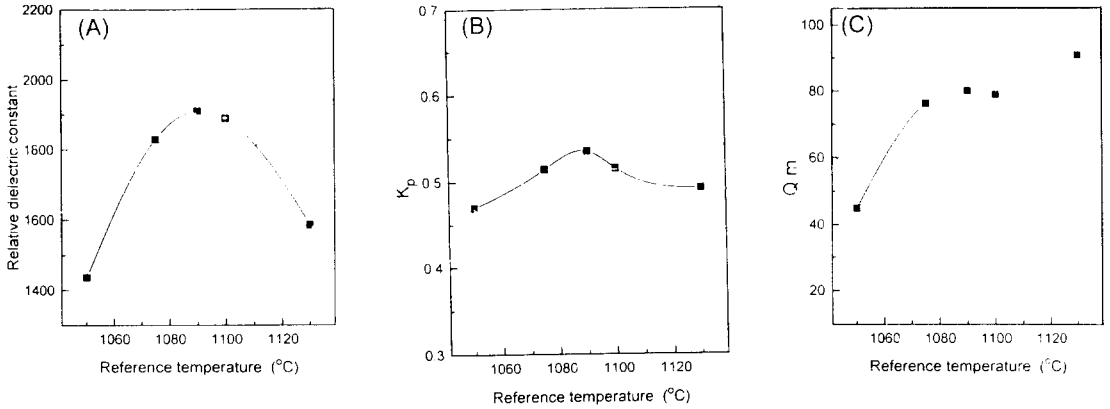


Fig. 6. Electrical properties of the microwave sintered specimens for 5 min vs reference sintering temperature (a) Relative dielectric constant, (b) Electro-mechanical coupling factor, and (c) Mechanical quality factor.

성을 가진다는 것은 매우 주목할 일이라 여겨진다.

4. 결 론

본 연구에서는 $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + 0.08 \text{ wt}\% \text{ Nb}_2\text{O}_5$ 조성의 soft PZT의 압전세라믹스 분말을 마이크로파 소결을 통한 소결특성과 전기적 특성의 변화를 조사하여, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 전체 가열공정은 20분 이내에 완료되었으며, 소결공정 시간의 단축으로 PbO 분위기 조절없이 이론밀도의 96% 이상의 소결체를 얻을 수 있었으며, 이때 시편의 질량 감소는 1 wt% 미만이었다.

2) 마이크로파를 이용한 PZT 세라믹스의 소결로 얻어진 시편의 전기적 특성은 유전율, 기계적품질계수, 전기기계결합계수 등의 값이 각각 1900, 80, 0.53으로 일반적인 전기기로에 의한 소결과 비교하여, 유사한 특성을 얻을 수 있었다.

3) 마이크로파를 이용한 PZT 세라믹스의 소결은, 기존의 일반적인 소결법과 비교하여 전체 소결공정 시간이 상당히 단축되어 에너지 소비 측면에서도 유효한 소결공정으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 한국과학재단 특정기초연구지원(92-25-00-02)에 의하여 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] B. Jaffe, W.R. Cook, Jr. and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, P.J. Roberts and P. Popper, Ed., Vol. 3 (Academic Press, London, 1971) p. 135.
- [2] A.I. Kingon and J.B. Clark, J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983) 253.

- [3] A.J. Moulson and J.M. Herbert, *Electroceramics* (Chapman and Hall, London, 1990) p. 265.
- [4] D. Dong, K. Murakami, N. Okada and S. Kaneko, *Grain Boundaries and Interfacial Phenomena in Electronic Ceramics in Ceramic Transactions, Vol. 41* (Am. Ceram. Soc., Westerville, 1993) p. 161.
- [5] A. Tanaka, S.C. Choi, M. Miyayama, A.S. Bhalla and H. Yanagida, *Integrated Ferroelectrics* 3 (1993) 52.
- [6] K. Fukai, N. Ueda, K. Hidaka and M. Aoki, *Ceramic Powder Science III in Ceramic Transactions, Vol. 12* (Am. Ceram. Soc., Westerville, 1990) p. 741.
- [7] J.H. Park and Z.S. Ahn, *J. Mater. Sci. Lett.* 13 (1994) 650.
- [8] W.H. Sutton, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 68 (1989) 376.
- [9] J. Samuels and J.R. Brandon, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 3259.
- [10] R.C. Buchanan, *Ceramic Materials for Electronics* (Marcel Dekker Inc., New York) p. 129.