

나노 입자를 이용한 PZT 압전 세라믹스의 소결 및 미세구조

박용갑^{1*}

Sintering and Microstructure of PZT Ceramics Prepared from Nanoparticles by Sol-Gel Process

Yong-Kap Park^{1*}

요 약 금속 알콕사이드의 가수분해법인 졸겔 공정을 이용하여 일차로 TiO₂와 ZrO₂ 나노 입자를 합성하고 난 후 TiO₂ 나노입자와 PbO를 혼합하여 PbTiO₃의 나노 입자를 얻었다. 2차 공정으로 나노입자 크기의 ZrO₂와 혼합하여 최종적으로 PbZrTiO₃(PZT) 분말을 합성하였다. 소결된 압전체의 결정상을 분석하기 위하여 X-선 회절분석을 시행하였으며, 소결전 합성분말의 모양과 크기를 투과전자현미경을 이용하여 관찰하였으며 900℃의 저온에서 소결한 PbZrTiO₃ 시편의 미세조직을 관찰하기 위하여 주사전자현미경을 이용하였다. 합성된 입자들의 크기는 각각 TiO₂는 약 20 ~ 30nm, ZrO₂는 15 ~ 30nm이었으며, 900℃ 저온에서 소결한 PZT 시편의 SEM 관찰결과 평균 입경은 2~4 μm의 페로브스카이트 결정으로 치밀한 조직을 나타내었으며, 우수한 압전 특성도 나타내었다.

Abstract Nano-sized titanium oxide and zirconium oxide powders were synthesized by hydrolysis of titanium isopropoxide [Ti(OC₃H₇)₄] and zirconium tetrachloride (ZrCl₄) via a sol-gel technique. Lead titanate powders were prepared by mixing TiO₂ precursors with PbO slurry made with dilute NH₄OH. Lead zirconate titanate powders were, then, synthesized by mixing PbTiO₃ with ZrO₂ powders. The goal of this research was to obtain the PbZrTiO₃(PZT) powders and sintering these powders at low temperature. The PbTiO₃ and PZT powders after firing were analyzed by X-ray diffraction(XRD) and transmission electron microscopy(TEM) was utilized to observe the shape and size of the synthesized nano-particles. In the XRD pattern, the well-crystallized PZT phase could be obtained in consequence of firing at 900℃. SEM micrographs also showed that grains of PZT were relatively well grown with the size of the range of 2~4 μm. The densified perovskite structure of PbZrTiO₃ could be obtained by sintering at temperature as low as 900℃. Characterization of the samples showed improved piezoelectric properties.

Key Words : titanium isopropoxide, PbTiO₃, PZT, perovskite structure, piezoelectric

1. 서론

강유전성 재료로서 Pb를 기본으로 한 TiO₃ 조성물은 초소형 전자공업에서는 아주 중요한 재료이다. Pb(Zr,Ti_{1-x})O₃ 계의 벌크 세라믹스는 트랜스듀서, 서미스터, 광전자, 압전 세라믹스분야 등 광범위하게 이용되고 있다.^[1-6] PbZrTiO₃ (PZT)의 2,3 성분계는 BaTiO₃ 압전체의 문제점인 공진 주파수에 대한 온도의존성과 경시변화가 매우 적고 전기 결합계수가 커 대진 폭에서도 손실이 적은 재료이다. 압전 세라믹스 중 압전 진동자는 초음파

용착기(ultrasonic welder), 초음파 세척기, 초음파 가공기, 어군탐지기, 의료기기 등 많은 분야에 이용되고 있다.^[4,6] 초음파 용착기용 압전 진동자 제조공정을 보면 기존의 진동자 소자는 원료분말을 기계적으로 혼합하여 제조하기 때문에 불균일한 혼합과 입도분포로 인해 성형밀도의 저하와 기공의 생성으로 낮은 소결밀도를 가져온다. 따라서 결과적으로 물리적, 전기적 특성저하를 가져온다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 본 연구에서는 출발원료부터 입도분포가 균일한 초미립자를 합성하여 사용하고 dopant도 균일하게 분산시켰다. 초미립자에 의한 저온소성이 가능케 함은 물론 저온소성 후에도 perovskite 결정상으로 전이가 가능케 하여 압전 특성도 향상시키는데 그 목적이 있다. 출발원료로는 알콕사이드를 가수분해하

¹선문대학교 재료시스템 공학과

*교신저자 : 박용갑(ykpark@sunmoon.ac.kr)

여 나노입자를 얻는 졸-겔 법을 이용하였다. 기존의 PZT 세라믹 압전체는 1200~1300℃의 고온소결이 요구되었으나 나노입자를 합성하여 성형체를 900℃로 소결하여도 98% TD의 소결밀도를 갖는 소결체를 제조하는 것이다. 합성된 나노 분말은 투과전자현미경으로 관찰하였으며, 시편의 결정상은 X-선 회절분석으로, 시편의 미세구조는 주사전자 현미경으로 관찰하였다. 압전 특성은 정전용량 (Cp), 임피던스(Ω), 품질계수(Qm) 등을 측정하여 분석하였다.

2. 실험방법

2.1 TiO₂, ZrO₂ 분말합성

TiO₂와 ZrO₂ 나노 입자의 합성에 관한 많은 문헌이 보고되고 있으나, 그중 잘 알려진 것은 금속 알콕사이드의 가수분해법인 졸-겔 법이다.^[4-10] 본 연구에서도 titaniumisopropoxide [Ti(OC₃H₇)₄] Merck \geq 97%와 zirconium tetrachloride(ZrCl₄) (Kanto Chemical Co. Japan) 을 사용하였다. ZrCl₄에 isopropanol과 암모니아를 가한 후 여기에 C₆H₆을 가하여 반응시키면 Zr(OC₃H₇)₄의 zirconium alkoxide가 생성된다. Ti와 Zr alkoxide의 가수분해 시 증류수와 TiO₂, ZrO₂ 첨가량 비를 [H₂O] / [TiO₂ or ZrO₂] = 200mol.로 고정하였다. 물 첨가 후 85℃로 가열한 후 이 온도를 유지 시키면서 1시간동안 강력하게 자석 stirrer로 교반하였다.^[15-8] 가수분해 후 용액을 해교(peptization) 시키기 위하여 0.05 mol. nitric acid (HNO₃)을 가한 후 역시 85℃로 24 시간 유지시켰다. Yoldas^[9]는 알콕사이드를 가수분해 후 해교실험을 통하여 해교제(peptizing agent) 로서는 HCl, HNO₃, 산 농도는 0.05 mol. 온도는 80℃ 이상, 유지시간은 24 시간이 최적의 조건이라고 보고하였다. 본 연구에서도 이 조건을 가수분해 및 해교조건으로 정하여 합성 실험을 하였다.

2.2 PbTiO₃와 PbZrTiO₃ 합성

산화납, PbO (Sigma-Aldrich Chemical Co., U.S.A 99.9%), 14.73g을 200ml의 증류수에 분산시키고, 5분간 교반 후 1000ml의 증류수에 희석시켰다. 그 후 NH₄OH를 이용, pH 9.5로 조정하여 PbO 슬러리를 제조하였다. 2.1에서 제조한 TiO₂ precursor를 화학 양론적으로 PbO 슬러리에 혼합하여 강력히 교반한 후 이 슬러리를 filter paper로 filtering 한 후 증류수로 여러번 세정하고 110℃에서 24시간 건조하였다. 건조한 분말은 전기로에서 5℃/min.의 승온 속도로 700℃에서 하소하여 PbTiO₃ 분말을 합성하였다. 이 PbTiO₃ 분말과 2.1에서 합성한 초 미립의

ZrO₂ 분말을 methanol로 습식 ball milling하여 혼합한 후 여기에 첨가제로서 MnO₂, Sb₂O₃, SrO를 첨가하고 2차로 밀링 하였다. 이렇게 혼합한 슬러리를 110℃에서 건조한 후 900℃에서 2시간 소결하여 PbZrTiO₃(PZT) 시편을 제조하였다.^[12,13]

2.3 시편제조 및 특성평가

PZT 분말의 성형성과 소결성을 높이기 위하여 분무 건조(spray drying) 공정을 거쳐 입자를 구상화(granulation)시켰다. 분무건조 조건은 Inlet Temp; 170℃, Outlet Temp; 80℃, 분무기 노즐의 rpm; 12,000으로 하였다. 구상화 된 분말은 200N/mm²의 압력으로 냉간 등방압 성형(cold isostatic pressing)하여 외경 40mm, 두께 5mm 디스크 형태의 시편을 성형하고 900℃에서 1 시간 소성하였다. 이 소성체를 평면 가공을 거쳐 전극 인쇄한 후 특성을 평가 하였다. 특성평가로는 하소한 합성분말을 X-선회절분석기(X-ray diffractometer, Rigaku, 25kV, Japan)로 결정상을 조사하였으며, 결정의 모양과 크기를 투과전자현미경(transmission electron microscope, Model type JEM 2000, Jeol, Japan)으로, 소성시편의 미세구조를 주사전자현미경(scanning electron microscope, Model S-3100, Hitach, Japan)으로 관찰하였으며, LCD meter, Impedance Analyser, D-33 meter 및 Power meter를 이용하여 전기적 특성(정전용량: Cp, 임피던스: Ω , 품질계수: Qm)을 측정 하였다. 그림 1에 PZT 트랜스듀서의 제조공정도를 나타내었다.

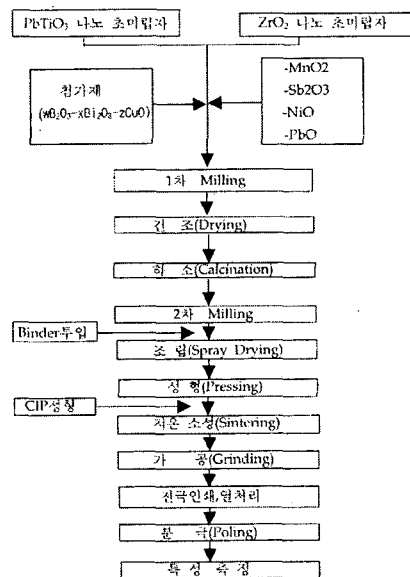
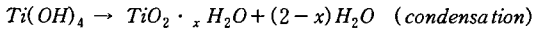
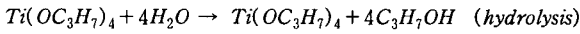


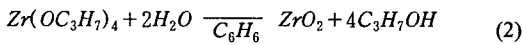
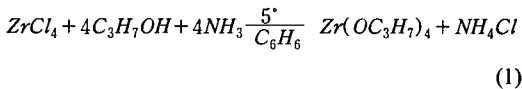
그림 1. 압전 트랜스듀서의 제조공정

3. 결과 및 고찰

나노크기의 PbZrTiO₃ 분말을 제조한 후 이 분말로 등방압 성형한 시편을 저온에서 소성한 압전세라믹스의 전기적 특성을 조사하였다. 나노사이즈의 TiO₂ 분말합성은;



반응식으로, ZrO₂ 분말은 다음과 같은 (1)의 합성식과 (2)의 가수분해 반응식에 의해 합성되었다.⁽¹³⁻¹⁵⁾



합성된 두 분말의 모양과 크기가 그림 2의 TEM 사진에 나타나 있다. 그림에서 보면 TiO₂는 약 20~30nm 크기의 구상(spherical shape)을 나타내며 zirconia도 약 15~20 nm 크기의 구상을 나타내고 있다. 두 합성분말은 비교적 균일한 입자크기와 전형적인 구상 모양을 나타내고 있다.

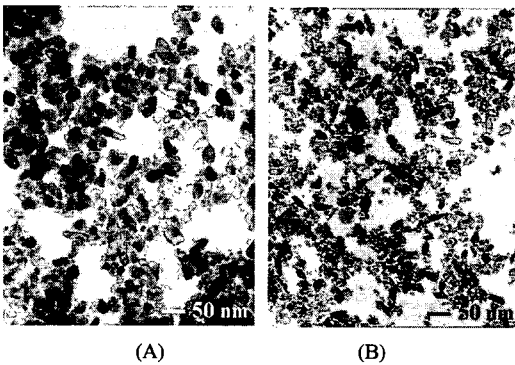


그림 2. TiO₂(A)와 ZrO₂(B) 나노분말의 전자현미경 사진

그림.3은 PbTiO₃를 700℃에서 하소한 분말의 TEM 사진이다. PbTiO₃ perovskite 결정상이 잘 발달된 구상의 뚜렷한 모양을 나타내고 있으며 대부분 50~100 nm 정도의 입자와 일부 200 nm 이상의 입자 클러스터도 나타나고 있다. 본 실험의 최종 목표인 PbZrTiO₃ 분말의 경우 spray dryer로 조립화한 구상의 입자는 평균 50 μm로 비교적 균일한 입도를 나타내었으며, 성형밀도를 높이기 위하여 2 N/mm²으로 등방압 성형하였다. 기존의 PZT 세라

믹스는 1200~1300℃ 소결하였으나 저온 소성이 목표이므로 900℃로 소성한 결과 시편의 상대 밀도가 98%로 치밀화가 잘 되었다. 이것은 나노입자로서 비표면적이 매우 크고 따라서 소결 구동력을 일으키는 표면 에너지가 크기 때문으로 여겨진다.

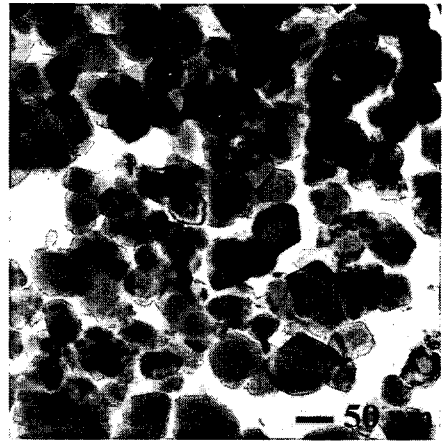


그림 3. 700℃에서 하소한 PbTiO₃ 분말의 TEM 사진

그림 4는 소결체의 X-선 회절분석도로서, 모두 perovskite 결정상으로 전이한 것을 알 수 있다. 그림 5는 파단면의 미세구조를 보여주고 있는 SEM 사진이다. Perovskite 결정립이 평균 2 μm 정도로서 균일하고 치밀한 조직을 보이고 있다. 소결 밀도는 7.85g/cm³ 로 상대밀도 98% 이상을 나타내고 있다. 따라서 900℃에서의 저온에서도 치밀한 소결체를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 전기적 특성은 외경: 40mm, 내경: 15mm 두께: 5.2mm의 압전 진동자 시편을 제조하여 측정한 결과, 정전용량Cp(pF at 1KHz): 1700, 공진주파수(frequency,KH): 180, Kp(%): 53.1로 우수한 특성을 나타내었다.

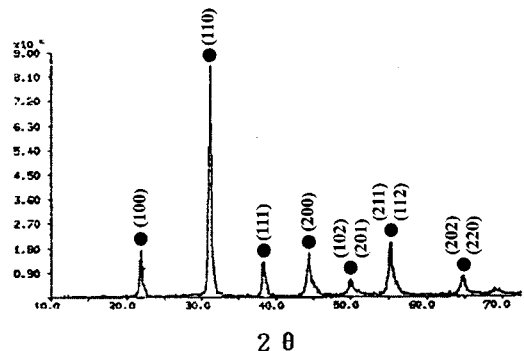


그림 4. 900℃에서 소결된 PZT sample의 X-선 회절도. (● : perovskite phase)

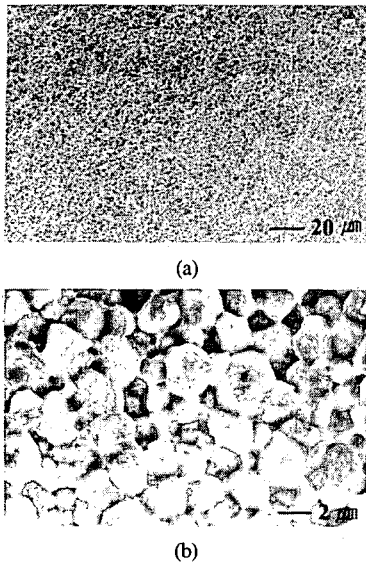


그림 5. PbZrTiO₃ 시편 파단면의 SEM 사진

4. 결론

저온 소결 압전 세라믹스를 제조하기 위하여 졸-겔 법으로 출발원료의 알콕사이드를 가수분해하여 평균 20~30nm의 구상 TiO₂와 15~20 nm 크기의 ZrO₂ 나노입자를 합성하였다. 이 원료에 PbO를 혼합하여 나노크기의 PbZrTiO₃ 분말을 합성하였고, 이 분말을 50 μm 크기의 입자로 구상화한 후 2 N/mm²의 압력으로 등방압 성형한 후 성형체를 목표인 900℃의 저온에서 소결한 결과, 소결 밀도 7.85 g/cm³, 평균 입경이 2~6μm인 페로브스카이트 결정립이 잘 발달된 균일하고 치밀한 소결체를 얻었다. 결론적으로 나노 사이즈의 입자를 이용하여 저온 소결로 압전 세라믹스를 제조할 수 있었으며, 전기적 특성도 우수한 결과를 얻었다.

참고문헌

1. K.Sasazawa, K.Oshima, and N.Yamaoka, "Lead Titanate Based Pyroelectric Ceramics Modified 1. with Stannate Compounds," *J. Appl. Phys. Part I*, 26 [26-2] 65-67 (1987)
2. L.E.Cross, "Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Components," *Am. Ceram Soc. Bull.*, 63, 586-90 (1984).
3. D.Damjanovic, T.R.Gururaja, and L.E.Cross, "Anisotropy in Piezoelectric Properties of Modified Lead Titanate Ceramics," *Am Ceram. Soc. Bull.*, 66, 699-703 (1987)
4. T.R.ShROUT and A.Halliyal, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors," *Am. Ceram. Soc.*

Bull., 66, 704-11 (1987)

5. B.E. Yoldas, "Hydrolysis of Titanium Alkoxide and Effects of Hydrolytic Polycondensation Parameters," *J. Mater.Sci.*, 21, 1087-92 (1986)
6. J. Yang, S. Mei, and J.M.F.Ferreira, "Hydrothermal Synthesis of Nanosized Titania Powders: Influence of Peptizing Agents on the Crystalline Phases and Phase Transitions," *J. Am. Ceram.Soc.*, 83 [6] 1361-68(2001)
7. Danijela Vorkapic and Themis Matsoukas. "Effect of Temperature and Alcohols in the Preparation of Titania Nanoparticles from Alkoxides," *J. Am.Ceram.Soc.*, 81[11]2815-20(1998)
8. X. Z.Ding, Z.Z. Qi and Y.Z.He, "Effect of Hydrolysis Water on the Preparation of Nanocrystalline Titania Powder via a Sol-Gel Process," *J. Mater. Sci. Lett.*, 14, 21-22 (1995)
9. T.Matsumoto, Y.Murakami, and Y.Takasu, "Photochromism of Titanium Oxide Gels Prepared by the Salt-Catalytic Sol-Gel Process," *Chemical Letter* 2000, 348-49(2000)
10. C.C. Wang and J. Y. Ying, "Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals," *Chem. Mater.*, 11 [11] 3113-20(1999).
11. C. Wang, Z.X. Deng, and Y.D.Li, "The Synthesis of Nanocrystalline Anatase and Rutile Titania in Mixed Organic Media," *Inorg. Chem.*, 40, 5219-14 (2001).
12. J.Ma, H.Cheng, Z.Zhao, and D.Qunag, "Preparation of Lead Titanate(PbTiO₃) Powders by Hydrolysis of Alkoxides," *Chem. Mater.*, 3 [6] 1006-1009
13. K.D. Budd, S.K Dey and D.A.Payne, "Sol-Gel Processing of PbTiO₃, PbZrO₃, PZT, and PLZT Thin Film," *Brit.Ceram.Proc.*, 107-21 (1985)

박 용 갑 (Yong-Kap Park)

[정회원]



- 1974년 2월 : 한양대학교 요업공학과 (공학석사)
- 1984년 10월 : (독) 아헨공대 재료공학과 (공학박사)
- 1992년 3월 ~ 현재 : 선문대학교 재료시스템공학과 교수

<관심분야>

고온구조재료, 세라믹공정, 세라믹 나노분말.