

저온 소결성이 우수한 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 계 압전 분말 제조

이 용 희 · 백 인 찬 · 석 상 일*

한국화학연구원 화학소재연구단, 화학연-로잔공대 글로벌연구소

(2008년 3월 31일 접수, 2008년 5월 5일 채택)

The preparation of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ powders for low temperature densification

Yonghui Lee, In Chan Baek and Sang Il Seok*

KRICT-EPFL Global Research Laboratory, Advanced Materials Division,
Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

(Received 31 March 2008, accepted 5 May 2008)

Abstract

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (PZT) was synthesized by a multiple wet dry process. Precipitates prepared from reaction between $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and TiOCl_2 and NH_4OH in an aqueous solution was dried at 100°C , and calcined at 500°C and 700°C . The mixture mixed with PbO and as-dried or calcined $\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_4$ (ZT) powders was calcined again at 700 and 800°C . Well crystallized ZT and PZT were formed at even 700°C . PZT piezoelectric ceramics of more than 98.5% in a relative density was obtained by sintering at as low as 900°C .

Key words : Double wet process, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$, PZT, Piezoelectric, Low temperature densification

1. 서 론

전기 에너지와 기계 에너지가 상호 변환되는 압전 효과는 Roberts *et al.* (1947)에 의해 BaTiO_3 에서 발견되고, Jaffe *et al.* (1971)에 의해 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT)에서 매우 우수한 압전 특성을 가짐에 따라 이를 이용한 초음파 세정기, 압전 인젝터, 초음파 모터, 에너지 수집장치 등으로 광범위하게 응용되고 있다. 최근

다양한 산업기기에서 자동화, 초미세화 및 고기능화 등이 요구됨에 따라 정밀한 위치제어용 소자, 초음파 센서 등을 위한 압전세라믹스의 필요성이 급격히 증가하고 있다. 그러나 이러한 PZT계 중심의 압전재료는 전계변화에 따른 발생변위의 이력 및 시간에 따른 특성의 열화로 인해 높은 정밀도를 갖는 위치변환 조절장치나 고온의 작동환경에 사용되는 장치에 응용하기에는 어려움이 많다(Okada *et al.*, 1991; Kudo *et al.*, 1992; Thomgrueng *et al.*, 1998; Lente *et al.*, 2000).

일반적으로 높은 밀도와 입자 크기의 제어가 PZT

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)42-860-7314, E-mail : seoksi@kRICT.re.kr

세라믹스의 특성에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있지만, 고상합성법으로 PZT를 합성할 경우 고온에서의 소결로 인해 입자크기의 제어에 한계가 있다. 따라서 높은 소결 밀도와 균질성을 갖는 세라믹스를 제조하기 위해서는 저온소결이 가능하여 미세한 입자크기를 갖는 PZT 분말의 제조법이 필요할 것으로 생각된다 (Tahar *et al.*, 2007; Sangsubun *et al.*, 2008). PZT 분말을 제조하는 방법에는 여러 가지가 있으며 대표적인 예로, 각 구성성분의 산화물을 혼합하여 하소 및 소결하는 고상반응법 (solid state reaction), 수열법 (hydrothermal), 스퍼터법 (sputtering), 분무건조법 (spray drying), 솔-젤법 (sol-gel) 등 (Hammer *et al.*, 1998; Naksata *et al.*, 2001; Chen *et al.*, 2002; Seifert *et al.*, 2004)이 있으며, 이 중에서 솔-젤법은 초미립 분말의 제조가 가능하기 때문에 많은 관심을 받아 왔으며, 솔-젤법으로 제조할 경우 600°C에서도 미세한 입자 크기를 가지면서 조성 및 구조적으로 균질성이 우수한 PZT 제조가 가능하다는 연구도 발표된 바 있다 (Xu *et al.*, 2004). 솔-젤법의 대표적인 방법은 전구체로써 금속 유기 화합물인 알콕사이드를 사용하여 가수분해 (hydrolysis), 중축합 (condensation) 반응의 과정을 거쳐 합성하는 것으로, 상기 언급한 많은 이점에도 불구하고 대량생산이 비교적 어렵고, 제조단가가 높은 단점으로 인해 주로 박막제조 기술분야에 적용되어 왔다.

따라서 본 연구에서는 전구체로 금속 알콕사이드 대신 비교적 저 가격화가 가능한 염화물인 $TiCl_4$ 와 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 사용하여 나노 입자의 ZT 분말을 합성하고, 산화물 상태의 PbO 분말을 혼합하는 방법으로 저온에서의 소결성이 우수하면서, 저가격화 대응이 가능한 다단습식법을 이용하여 PZT 분말을 제조하고 그 특성에 대하여 보고하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 화학적 습식법에 의한 ZT 분말 제조

얼음 용탕된 증류수에 $TiCl_4$ 를 첨가하여 0.47 mol의 $TiCl_4$ 를 500 mL 제조하였다. 여기에 0.53 mol로 제조된 500 mL의 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 첨가하여 용해시킨 후, 상기 혼합 수용액 1,000 mL와 진한 암모니아수를 100 mL의 증류수에 교반하면서 첨가하되 두

용액의 첨가 속도를 조절하여 침전 반응 용액의 pH를 일정하게 유지시키면서 교반시켰다. 두 용액의 첨가가 완료되면 암모니아수로 침전반응 용액의 pH를 알칼리 영역으로 조절하고 온도를 90°C로 올린 후 3시간 교반하여 침전물을 숙성하였다. 침전된 슬러리 용액을 여과 및 수세하여 침전물을 얻고, 이를 다시 200 mL의 증류수에 분산시킨 후 암모니아수로 용액의 농도를 알칼리 영역으로 조절하여 1시간 동안 교반시키고 여과 및 수세하는 과정을 수 차례 반복함으로써 침전물에 함유되어 있는 염소 이온 (Cl^-)성분을 완전히 제거하였다.

2.2 PZT 합성

침전물을 110°C의 온도에서 4시간 건조시켜 얻어진 분말과 500°C, 700°C에서 각각 1시간 열처리한 분말을 X-선 회절분석으로 얻어진 결정상의 형성을 관찰하였다. 상기의 분말에 순도 99.9%의 시약급 PbO 분말 (고순도 사)을 혼합하여 분말: 불: 에탄올 = 1: 2: 2의 질량비로 125 mL의 플라스틱병에 넣고 24시간 동안 불밀을 한 후, 80°C에서 24시간 건조된 분말을 각각 700°C, 800°C에서 하소하였다. 건조를 마친 분말을 다시 1차 때와 같은 조건으로 불밀한 후 80°C에서 24시간 건조하였다. 건조를 마친 각각의 분말에 10% PVA를 5 wt% 비율로 첨가한 후 유발과 유봉을 사용하여 혼합하고 1.0 g의 분말을 직경 12 mm의 성형 틀에 넣은 후 Carver hand presser를 이용하여 2 ton/cm²의 압력을 가해 pellet형태로 성형하였다. 성형을 마친 시편을 PZT 분위기의 밀폐형 crucible에 넣고 분당 5°C의 속도로 온도를 상승시켰으며, 결합제를 휘발시키기 위해 550°C에서 2시간 유지 후 900°C, 1,000°C, 1,100°C에서 각각 1시간 동안 소결하였다.

시료의 상 형성과 관련된 결정성은 X-ray Diffraction (XRD) 회절 실험으로 해석하였고, 표면 낱알 (grain)은 전자현미경 (FE-SEM: Field Effect Scanning Electron Microscopy)장치를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 온도에 따른 ZT 분말의 X선 회절패턴을 나타내었다. $TiCl_4$ 와 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 수용액의 암모니

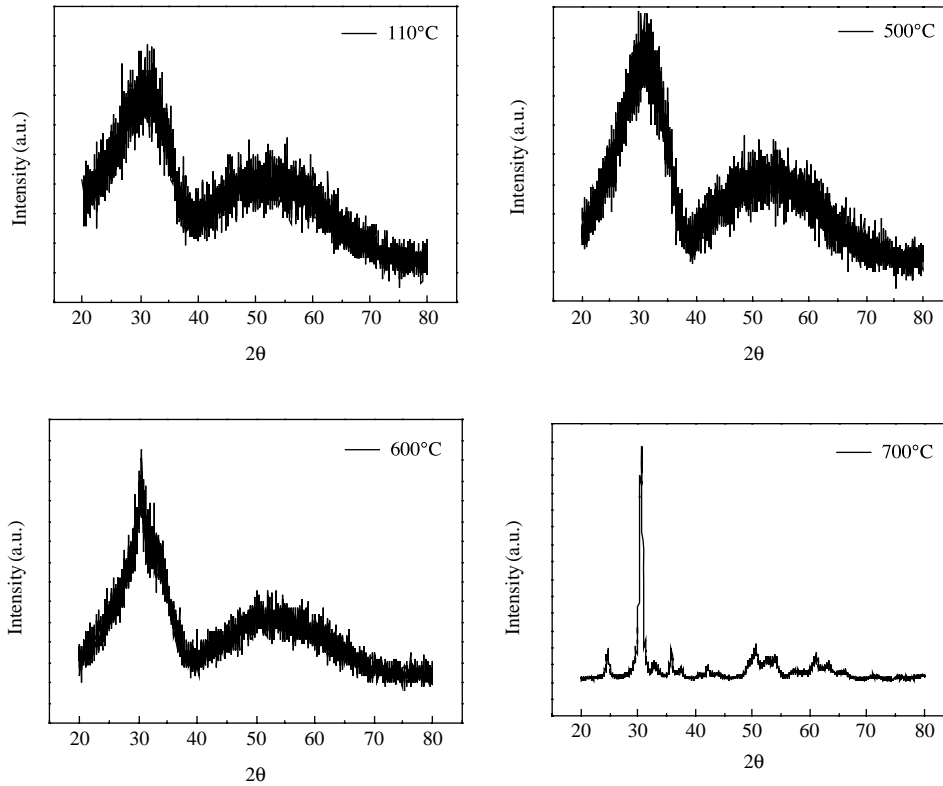


Figure 1. XRD patterns of ZT powders dried and calcined at different temperature.

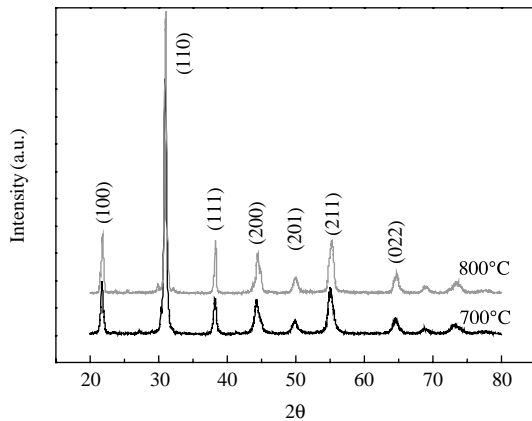


Figure 2. XRD patterns of PZT powders calcined at 700°C, 800°C.

이수 반응으로 생성된 침전물을 110°C에서 건조한 분말 혹은 500°C에서 하소한 분말의 경우 비정질

(amorphous)의 상태로 존재하고 있는 것을 볼 수 있다. 다만 500°C에서의 열처리 는 수산화물 형태로 존재하는 침전물이 산화물 형태로 전이된 것으로 판단되며, 열중력 분석(Thermogravimetry Analysis, TGA)으로 확인이 가능하였다. 이와는 다르게 분말의 열처리 온도를 600~700°C로 올리는 경우 $(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_4$ 의 결정성을 나타내는 것을 알 수 있으며, 이것은 일반적인 고상합성법에서 Columbite법으로 제조한 ZT 분말의 1차하소 온도인 800°C에 비해 100°C 정도 낮은 온도인 600~700°C에서도 결정상이 형성됨을 보여주는 결과이다.

그림 2에 110°C에서 건조한 ZT분말에 산화물 PbO 파우더를 혼합하여 열처리한 후의 X선 회절패턴을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 700°C 이상의 하소 온도에서는 모두 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가지는 PZT의 단일상 피이크와 일치하는 회절 패턴을 잘 보여 주고 있음을 알 수 있다. 이

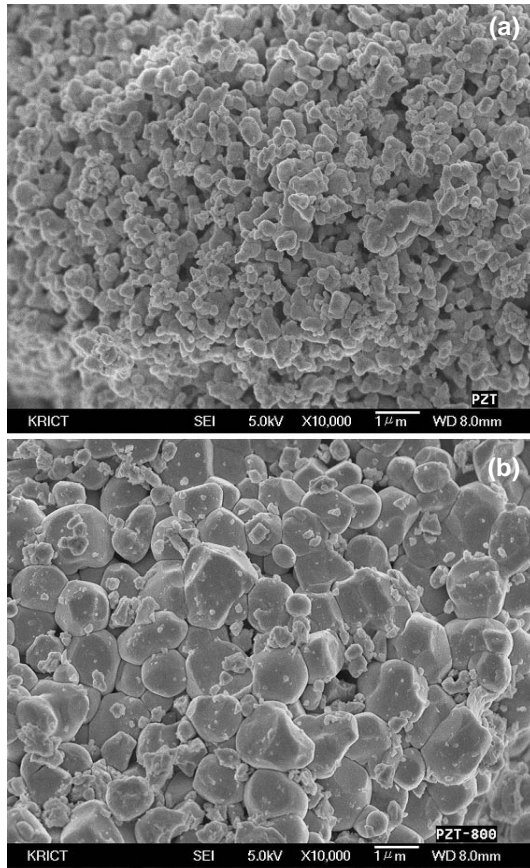


Figure 3. SEM micrographs of PZT powders calcined at (a) 700°C, (b) 800°C.

로부터 본 다단 습식법으로 제조한 분말을 사용한 경우 700°C 부근에서도 충분한 결정상을 가진 PZT 세라믹스의 합성이 가능함을 알 수 있다. 결론적으로, 앞서 그림 1에서 살펴본 ZT 및 그림 2의 PZT 분말의 X선 회절시험 결과로부터 입자의 미세화가 가능한 매우 낮은 온도에서도 결정성 분말의 제조가 가능함을 알 수 있다.

그림 3은 110°C에서 건조한 ZT 분말에 시약급 PbO 분말을 혼합하여 700°C, 800°C에서 각각 열처리하여 합성한 PZT 분말의 미세구조를 전자현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다. 그림 3의 (a)와 같이 700°C에서 하소된 PZT 분말의 경우, 소결 전 단계로서 적당한 크기로 입자가 성장한 것을 알 수 있으며, 이는 하소 과정에서 충분한 에너지가 공급되었

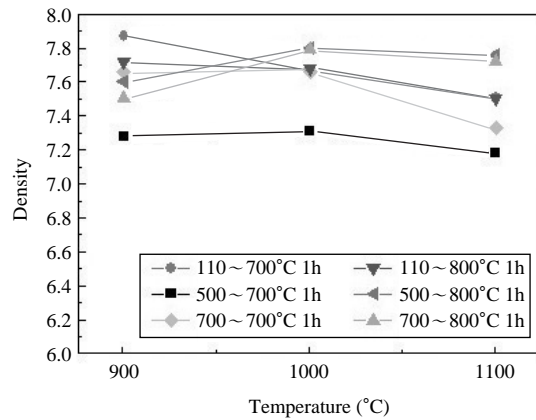


Figure 4. Density of PZT as a function of sintering temperature.

음을 나타낸 것이라고 판단할 수 있다. 이와는 대조적으로 800°C에서 하소된 PZT 분말의 사진인 그림 3의 (b)에서는 과도한 열에너지 공급에 의해 하소 단계를 넘어서 급격한 입자의 성장이 진행되었음을 알 수 있다. 이러한 입자의 지나친 조대화는 소결 후에 소결체의 기계적 특성을 저하시키는 요인으로 작용하기 때문에 바람직한 결과라고 보여지지 않는다.

그림 4에 소결 온도에 따른 PZT 소결체의 결보기 밀도를 나타내었다. 900°C, 1,000°C, 1,100°C에서 소결된 각각의 PZT 시편은 모두 7.0 이상의 비교적 높은 소결 밀도를 나타내었다. 1,100°C에서 소결한 시편의 경우 1,000°C에서의 소결에 비해 조금씩 낮은 밀도를 보이는데, 이는 PbO의 휘발이 진행됨에 의해 나타난 결과로 판단된다. 110°C에서 건조 후 700°C에서 한 번의 하소를 마친 PZT의 경우 900°C에서 소결 후에도 98.5%의 매우 높은 상대밀도를 나타내었다. 이러한 수치는 통상의 고상합성법으로 제조시 1,100°C 이상에서 소결한 시편에서 얻을 수 있는 밀도 값과 대등한 수준이며, 본 연구에서 사용한 다단 습식법이 PZT세라믹스의 저온 소결에 매우 적합한 방법임을 나타내는 것이라 볼 수 있다.

4. 결 론

다단습식법으로 합성한 $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ (PZT) 세

라믹스의 소결 특성을 연구하였다. XRD 분석결과 ZT 분말은 700°C 부근에서 결정성을 나타내었으며, PbO 와 혼합 후 700°C에서 2차 하소한 PZT 분말의 경우에도 충분한 하소가 진행되었음을 알 수 있었고, 800°C에서 2차 하소한 PZT 분말의 경우 높은 열 에너지에 의해 입자치밀화 및 입자성장이 진행되었음을 알 수 있었다. 900°C, 1,000°C, 1,100°C에서 실시한 PZT 소결 시험에서 통상의 알려진 방법보다 매우 낮은 900°C에서 결보기 밀도가 7.85 이상으로, PbO 의 휘발에 따른 문제점이 없는 900°C에서도 충분한 소결이 가능함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 울산광역시-화학연구원 기술협력사업의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Chen, Y.Z., Ma, L.B., Kong, J., and Zhang, R.F. (2002). Seeding in sol-gel process for $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ powder fabrication, *Materials Chemistry and Physics*, 75, 225-228.
- Hammer, M., and Hoffmann, M.J. (1998). Sintering model for mixed-oxide-derived lead zirconate titanate ceramics, *Journal of American Ceramic Society*, 81, 3277-3284.
- Jaffe, B., Cook, W.R., and Jaffe. H. (1971). *Piezoelectric Ceramics*, New York, Academic Press, pp. 140-148.
- Kudo, N.Y., and Ono, T. (1992). Temperature-dependence of a bimorph-type actuator using lead zinc niobate-based ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics*, I 31, 3081-3084.
- Lente, M.H., and Eiras, L.A.L. (2000). Interrelationship between self-heating and ferroelectric properties in PZT ceramics during polarization reorientation, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12, 5939-5950.
- Naksata, M., and Milne, S.J. (2001). Phase development and ferroelectric properties of lead zirconate titanate thin films prepared from a triol sol-gel route, *International Journal of Inorganic Materials*, 3, 169-173.
- Okada, N., Ishikawa, K., Nomura, T., Murakami, K., Fukukoka, S., Nishino, N., and Kihara, U. (1991). Low-hysteresis actuator of alkoxide prepared $\text{Pb}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})\text{O}_3$, *Japanese Journal of Applied Physics*, I 30, 2267-2270.
- Roberts, S. (1947). Dielectric and piezoelectric properties of Barium Titanate, *Physical Review*, 71, 890-895.
- Sangsubun, C., Watcharaporn, A., and Jiansirisomboon, S. (2008). Densification and microstructure of lead zirconate titanate ceramics fabricated from a triol sol-gel powder, *Current Applied Physics*, 8, 61-65.
- Seifert, S., Sporn, D., Hauke, T., Muller, G., and Beige, H. (2004). Dielectric and electromechanical properties of sol-gel prepared PZT thin films on metallic substrates, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2553-2566.
- Tahar, R.B.H., Tahar, N.B.H., and Salah A.B. (2007). Preparation and characterization of PZT solid solutions via sol-gel process, *Journal of Crystal Growth*, 307, 40-43.
- Thomgrueng, J., Tsuchiya, T., and Nagata, K. (1998). Lifetime and degradation mechanism of multilayer ceramic actuator, *Japanese Journal of Applied Physics*, 37, 5306-5310.
- Xu, Z.J., Chu, R.Q., Li, G.R., Shao, X., and Yin, Q.R. (2004). Preparation of PZT powders and ceramics via a hybrid method of sol-gel and ultrasonic atomization, *Materials Science and Engineering*, B 117, 113-118.