

동결건조법에 의한 PLZT세라믹제조 및 결정립 성장에 관한 연구

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

이성갑* · 류기원** · 배선기*** · 이영희****
(Sung-Gap Lee · Gi-Won Ryu · Seon-Gi Bae · and Young-Hie Lee)

ABSTRACT

In this study, PLZT ceramics were fabricated by the freeze-drying and normal sintering method.

The composition rate of the specimen was selected 9/65/35 (La/Zr/Ti) which had good optical and dielectric properties, sintering time was varied 1, 10, 30, 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, the particle size of the powder prepared by freeze-drying method was less than 1 (um).

The relative dielectric constant was increased linearly with the sintering time and specimen 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, 1.8 (um), 8.4 (um), curie temperatures were appeared at 100(°C) and 80(°C), respectively.

1. 서 론

1969년 G.H.Haertling 과 C.E.Land¹⁾ 가 La 이 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 투광성 강유전 세라믹의 제반특성들은 결정립 크기의 변화에 따라 커다란 영향을 받게 된다.¹⁾

* 광운대학교 전자재료공학과 박사과정

** 광운대학교 산업대학원

*** 인천대학 전기공학과 부교수

**** 광운대학교 전자재료공학과 부교수

1971년 G.H.Haertling²⁾은 PLZT세라믹의 복굴절 (birefringence) 및 1차 (pockels) 전기 광학 효과가 결정립 크기에 따라 변화함을 발표하였고, 1975년 K.Miyauchi³⁾는 조성 변태 상경계 (morphotropic phase boundary) 영역에 존재하는 PLZT 9/65/35 세라믹이 광학적 응용분야에 이용되기 위해서는 결정립 크기의 제어가 수반되어야 한다고 제시하였다. 또한 1974년 P.D.Thacher⁴⁾는 결정립 크기가 2[μm] 이상인 PLZT 세라믹에서 잔류분극의 크기와 분극축의 방향에 따라 산란광의 강도가 변화됨을 관찰하였다.

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 가능케 되었다.

1985년 H.Yamamura 등은⁵⁾ 옥살산이 첨가된 에탄올 용액에 PLZT 수용액을 적정시켜 1[μm] 이하의 입자 크기를 갖는 고순도 PLZT 분체를 제조하였고, 1986년 R.W.Schwartz⁶⁾와 L.M.Sheppard⁷⁾는 공침법에 의해 침전되는 분체를 동결건조시켜 동질성을 최대한 유지할 수 있으며, 균일한 입경 분포와 저온 소결이 가능한 PLZT 미분체를 제조하였다.

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

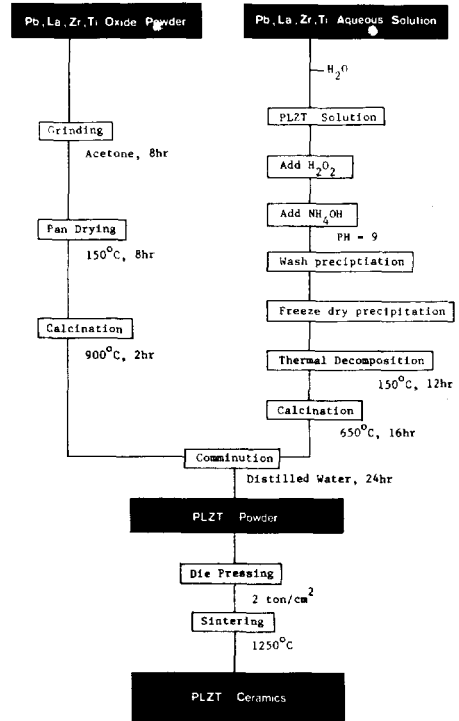


그림 1. PLZT 세라믹의 제조 공정.

Fig. 1. Processing Diagram for the Preparation of the PLZT Ceramics.

2. 실험

2.1 시편의 제작

본 실험에서는 동결건조법과 산화물 혼합법으로 PLZT 분체를 준비한 후, 동일조건에서의 소결과정을 통해 제조된 시편들의 특성을 비교 고찰하였다. 실험에서 사용한 산화물 혼합법은 1982년 광운대학에서 발표한 방법을⁸⁾ 기본으로 하였으며 동결 건조법에 의한 PLZT 분체 제조 공정은 그림 1과 같다.

각각의 CP(Co-precipitation) 시료들은 $\text{Pb}_{1-x} \text{La}_x (\text{Zr}_y, \text{Ti}_{1-y})_{1-\frac{x}{4}} \text{O}_3$ 의 조성식에 따라 La/Zr/Ti의 조성 함량이 9/65/35가 되도록 전자천평 (Analytical Electronic Balance,

ALSEP MEV 198 -A)을 사용하여 10^{-4} [g] 까지 정확히 평량하였다. 평량된 시료를 증류수에 희석하여 포화용액을 만든 뒤 저온에서 합성되는 $PbCl_2$ 와 $PbO_xCl_y(OH)_z$ 의 형성을 방지하도록 $Pb(NO_3)_2$, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $TiCl_4$ 염용액들을 50 [°C] 로 가열하면서 차례로 교반시켰다. 반응기 속에서 연속적으로 교반되는 PLZT 수용액에 1.1 mol 의 과산화수소를 첨가하여 $Pb(OH)_2$, $La(OH)_2$, $Zr(OH)_2$, $Ti(OH)_2$ 형태를 이루도록 한 다음 암모니아수를 첨가시켜 PH가 9인 침전의 최적조건을 형성하였다.⁹⁾ 이후 공침된 PLZT분체외에 존재하는 부유물을 제거하기 위하여 증류수로 4~5차례 세척하였으며 침전물의 동질성을 최대한 유지하고 균일한 입경을 갖는 미분체를 얻고자 수압분무기를 사용하여 액체질소속에서 PLZT 침전물을 동결건조시켰다. 동결건조된 PLZT 분체는 진공오븐에서 150 [°C]로 12 [hr]동안 열분해(thermal decomposition) 시킨 후 응집체를 분산시키기 위해 에탄올을 첨가하여 초음파 세척시켰고 650 [°C]에서 16 [hr] 동안 열처리하여 결정수 및 휘발성 불순물을 제거하였다. 열처리된 분체는 증류수를 분산매로 하여 알루미늄 ball 과 폴리에틸렌 용기 속에서 24 [hr] 동안 분쇄시킨 후 진공오븐에서 완전 건조시켰다. 건조된 분체를 직경이 1.2[cm]인 원통형 모울더에 2 [gr]씩 평량하여 유압프레스를 통해 2 [ton/cm²]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 소결시 4중 알루미늄 도가니 구조를 사용하여 PbO 분압을 최대한 유지하였고, $PbZrO_3$ 에 10 [wt %]의 PbO_2 를 첨가한 분위기 분말을 사용함으로써 시편으로 부터 Pb의 증발을 억제시키며 조밀화 이후 결정입계내에 존재하는 액상층을 선택적으로 제거하게 하였다.¹⁰⁾ 소결과정에서 온도는 1250 [°C] 로 일정하게 하였으며 시간은 1, 10, 30, 40, 50, 60, 65 [hr] 으로 변화시켰다. 이때 전기로의 온도 상승율은 150 [°C/hr] 였으며 소결후 자연냉각시켰다.

소결된 시편은 # 1200 샌드페이퍼를 사용하여 연삭(lapping)한 다음 입경이 0.05 [μ m]인 알

루미나 분말로 표면을 연마(polishing)하였다. 이 후 시편의 양면에 은전극(SR-2150 Hoku-riku Tokyo Co., Ltd)를 균일하게 도포하여 열처리함으로써 오음성(ohmic)접촉이 되게 하였다. 이와 같은 방법으로 제작된 시편들에 리드선을 부착한뒤 실리콘유 내에서 분극시킨 다음 제반특성들을 조사하였다.

그림 2는 본 실험에서 사용한 분체 제조 장치를 나타낸 것이다.

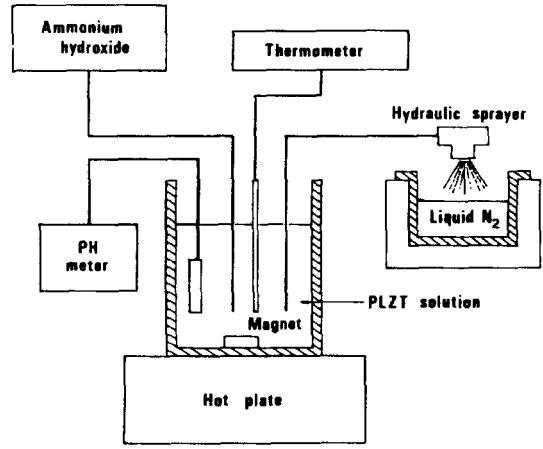


그림 2. PLZT 분체 제조 장치.
Fig.2. Processing Apparatus for PLZT Powder.

2.2 밀도 및 미세구조

시간에 따른 소결상태를 관찰하기 위하여 소결 시간별로 시편을 3개씩 선택하여 다음과 같은 방법으로 밀도를 측정하였다.

$$\rho = \frac{M}{M - M'} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (2-1)$$

- ρ : 시편의 밀도
- M : 완전 건조된 시편의 공기중에서 무게
- M' : 물속에서 시편의 무게

시편의 미세구조를 관찰하기 위하여 시편을 Al_2O_3 연마제로 연마하여 표면 왜곡을 제거한 뒤 열부식 (thermal etching) 시켰다. 열부식시 PbO 의 휘발과 분해를 방지하도록 같은 조성의 PLZT를 분위기 분말로 사용하였으며 $1200 [^{\circ}C]$ 에서 $30 [min]$ 간 유지시켰다. 열부식한 시편들은 금속현미경을 통해 결정립의 크기와 표면을 관찰하였다.

2.3 비유전 상수

분극된 시편은 LCR meter (HP 4332A)를 사용하여 상온에서의 정전용량 C 를 측정 한 다음 식 (2-2)로 부터 비유전상수 ϵ^T/ϵ_0 를 계산하였다.

$$\epsilon^T/\epsilon_0 = C \cdot T/S \quad (2-2)$$

ϵ^T : 외부변형력이 0일때 유전율

ϵ_0 : 진공중의 유전율 ($=8.854 \times 10^{-12} F/m$)

T : 시편의 두께 (m)

S : 전극의 면적 (m^2)

사용된 주파수는 $1 [KHz]$ 로 LCR meter의 내부 신호를 이용하였으며 온도에 따른 비유전상수의 변화는 $20 [^{\circ}C]$ 에서 $120 [^{\circ}C]$ 까지 $10 [^{\circ}C]$ 간격으로 측정하여 관찰하였다.

2.4 투과도 측정

결정립 크기와 투과도의 관계를 알아 보기 위해 자외선 분광광도계 (UV-240, Shimadzu, Japan)를 사용하여 $200 \sim 800 [nm]$ 의 파장범위에서 파장에 따른 투과도를 측정하였다.

2.5 X-선 회절 실험

동결건조시킨 PLZT 9/65/35 분체와 고상 소결시킨 시편에 대한 성분원소들의 고용체 형성 과정을 관찰하기 위하여 X-선 회절 실험을 행하였다. 본 실험에서 사용한 X-선 회절기 (Geigerflux 3 A, Rigaku, Japan)는 Cu 표적과 monochrometer를 필터로 사용하였으며 2θ 값

을 $20 \sim 70$ 까지 주사하여 분석실험하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 소결밀도

동결건조된 PLZT 9/65/35 분체를 SEM (Hitachi S-450)으로 조사해본 결과 $1 [\mu m]$ 이하의 비교적 균일한 크기와 형태를 나타내었다.

일반적으로 소결은 구성입자들 간의 결합 (bonding), 치밀화 (densification), 성형체의 재결정화 및 결정립 성장이 이루어 지는 과정으로 시간, 온도, 분위기등의 공정조건에 커다란 영향을 받게 된다.¹¹⁾

그림 3은 $1250 [^{\circ}C]$ 의 일정한 소결온도에서 시간에 따른 밀도의 변화를 보여주고 있다.

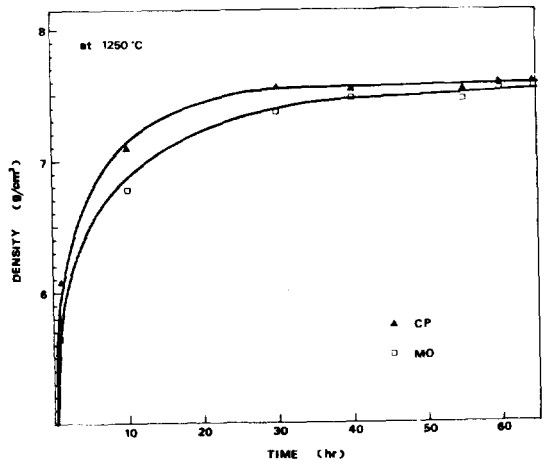


그림 3. 소결시간에 따른 밀도의 변화

Fig. 3. Variations of Density with Sintering Time.

동결건조된 CP 시편과 MO 시편의 소결밀도는 시간에 따라 증가하여 $1250 [^{\circ}C]$ 에서 $65 [hr]$ 소결시킨 경우 각각 $7.60 [g/cm^3]$, $7.58 [g/cm^3]$ 의 최대값을 가지며 소결초기 MO 시편에 비해 CP 시편이 높은 밀도를 갖는 것은 미세분체가 지니는 높은 표면 에너지에 기인하여 빠른 시간내에 치밀화가 형성되는 것으로 생각되어 진다.

3.2 비유전 상수

그림 4는 소결시간에 따른 비유전상수의 변화를 보여주는 것으로 소결시간이 증가함에 따라 비유전상수는 선형적으로 증가하였다. 이것은 시간이 증가함에 따라 결정립 내부의 기공들이 결정 입계층으로 이동함에 따라 고유전상의 균질한 결정립을 형성하기 때문인 것으로¹²⁾, 65 [hr] 소결한 경우 MO시편이 5260 인테 반해 동결건조된 CP 시편은 5780의 최대값을 나타내었다.

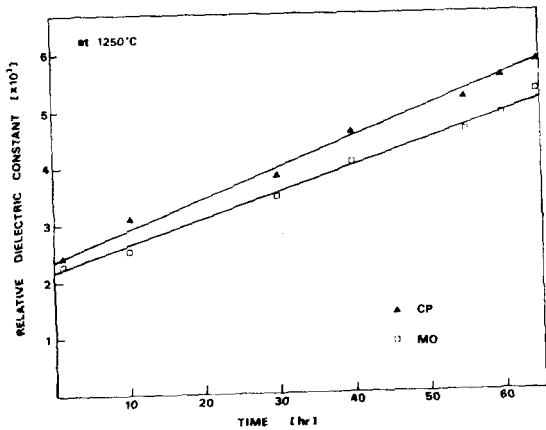


그림 4. 소결시간에 따른 비유 전상수의 변화
Fig. 4. Variation of Relative Dielectric Constant with Sintering Time.

3.3 미세 구조

사진 1은 소결시간에 따른 잔류기공들의 변화를 나타내는 시편의 표면사진으로 1 [hr] 소결한 경우 잔류기공들은 시편의 전표면에 걸쳐 존재하고 있다.

시간이 지남에 따라 미세기공들은 제거되지만 기공들의 이동에 의해 큰기공 (cluster) 이 형성되며 50 [hr] 이상 소결한 시편에서는 크기 뿐만 아니라 대부분의 기공들이 제거되어 있음을 관찰할 수 있다.

사진 2는 1250 [°C] 에서 소결된 시편의 시간에 따른 결정립 성장을 보여주고 있다. 선형 교차법 (linear intercept method)¹²⁾ 으로 측정

한 결과, 소결시간이 증가함에 따라 결정립의 크기는 지수함수적으로 증가하여 그림 5에 나타나 있는 것처럼 1, 10, 30, 60 [hr] 소결한 경우 각각 1.8, 4.3, 5.5, 8.4 [μm]의 평균 크기를 갖는다.

3.4 결정립 크기에 따른 특성변화

일반적으로 결정립 크기는 소결체의 전기적 광학적 특성에 커다란 영향을 미치게 된다. 그림 6은 결정립 크기에 따른 비유전상수의 변화를 나타낸 것으로 고유전상으로 구성된 결정립의 크기가 증가함에 따라 비유전상수의 값이 증가하였다. 그림 5에서와 같이 결정립은 소결시간이 증가함에 따라 성장하게 되며, 소극전계 (depolarizing field)를 형성하는 기공은 감소하게 되어 결정립의 크기와 비유전 상수는 거의 선형적인 비례 관계를 갖게 된다.¹²⁾

그림 7는 결정립 크기에 따른 큐리온도의 변화를 관찰한 것으로 결정립의 크기가 증가할수록 큐리온도는 선형적으로 감소하였다. 이것은 공간전하장 (space charge)의 표면층효과 (surface layer effect)와 장시간 소결에 의한 PbO의 휘발로 큐리온도는 감소하게 된다.

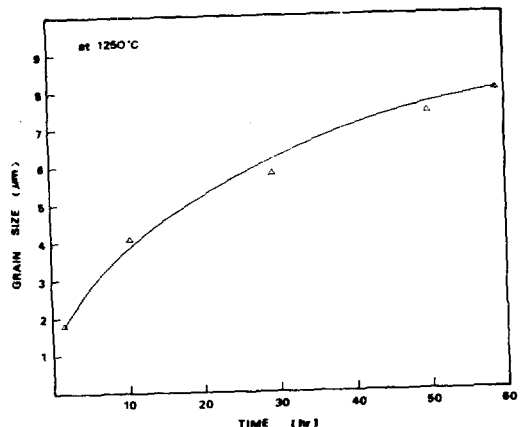
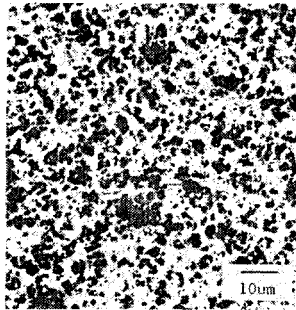
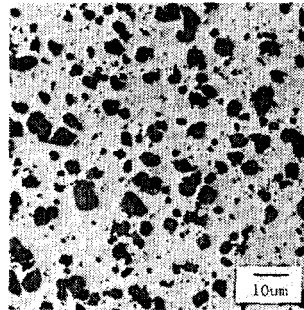


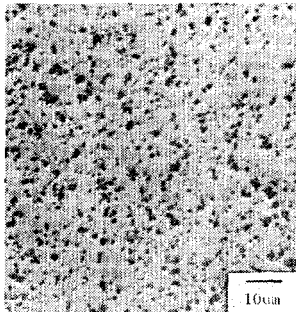
그림 5. 소결시간에 따른 결정립 크기의 변화.
Fig. 5. Variations of Grain Size with Sintering Time.



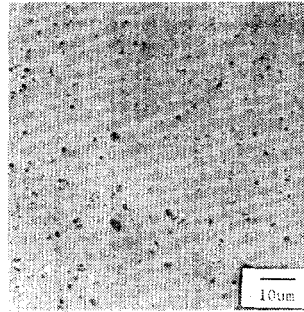
1hr(×600)



10hr(×600)



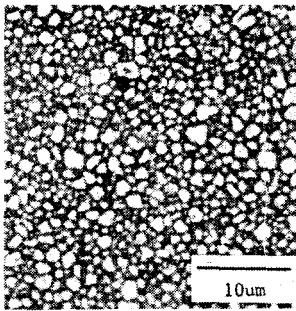
30hr(×600)



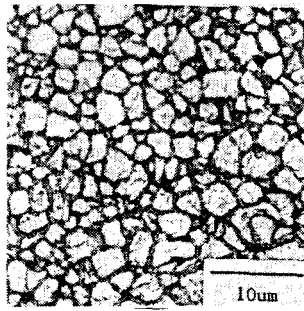
50hr(×600)

사진 1. 소결시간에 따른 잔류기공의 변화.

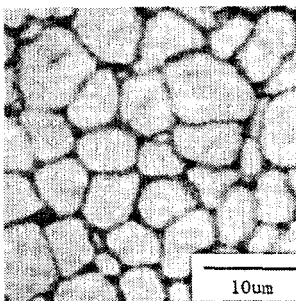
Photo.1. Variations of Residual Porosity with Sintering Time.



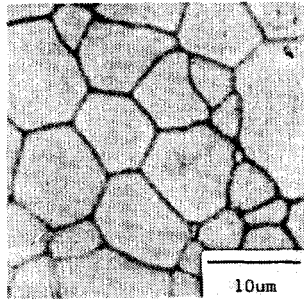
1hr(×1500)



10hr(×1500)



30hr(×1500)



60hr(×1500)

사진 2. 소결시간에 따른 결정립의 변화.

Photo.2. Variations of Grain with Sintering Time.

그림 8은 결정립 크기에 따른 광투과도를 측정
한 것으로 결정립 크기가 4.3, 5.5, 8.4 [μm]
에 대해 각각 26, 42, 56 [%]로 광투과도가 증

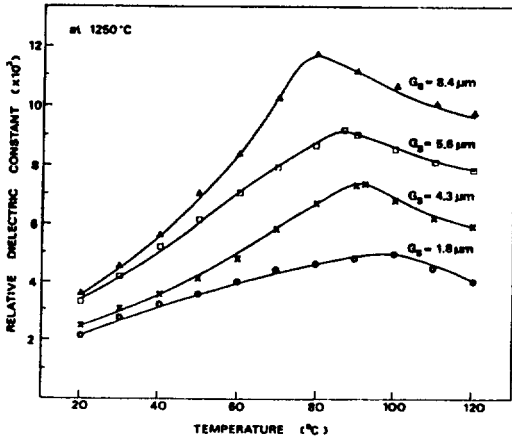


그림 6. 결정립 크기에 따른 비유전상수의 변화.
Fig. 6. Variations of Relative Dielectric Constant
with Grain Size.

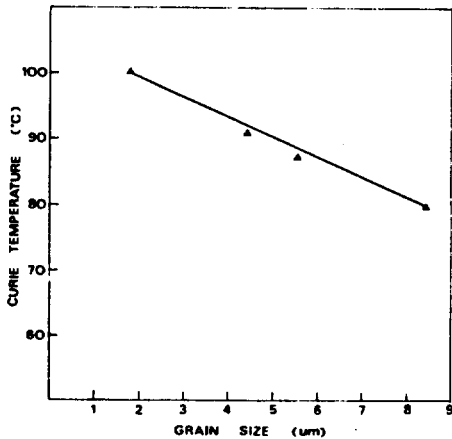


그림 7. 결정립 크기에 따른 큐리온도의 변화.
Fig. 7. Variation of Curie Temperature with
Grain Size.

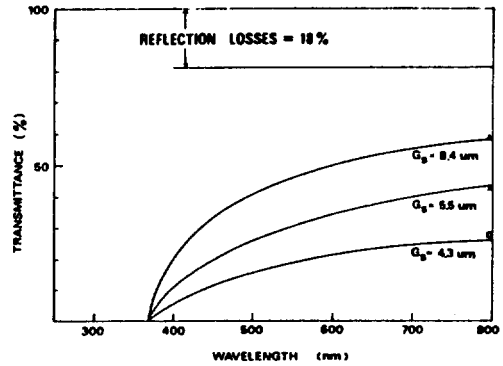
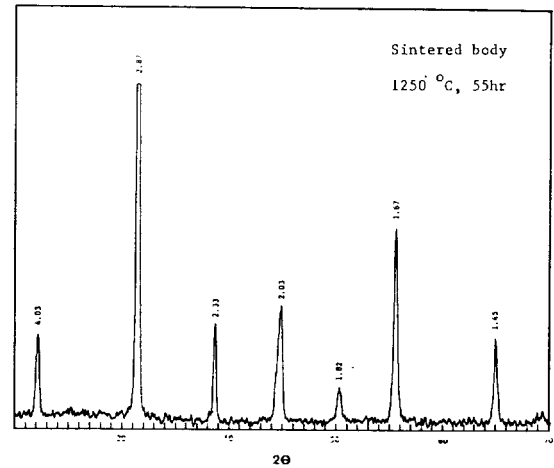
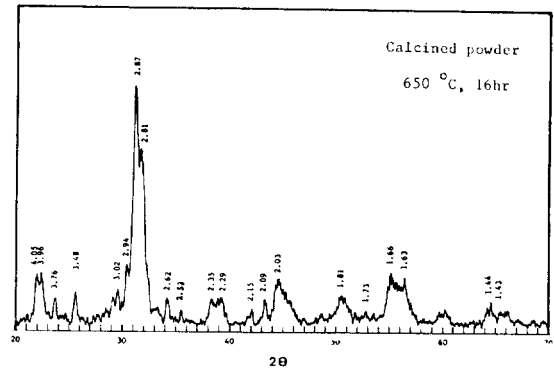


그림 8. 결정립 크기에 따른 광투과도의 변화.
Fig. 8. Variations of Transmittance with Grain
Size.



가함을 관찰할 수 있다. 이것은 사진 1과 2에서 나타나 있는 바와 같이 소결시간이 증가함에 따라 광산란을 일으키는 잔류기공이 급격히 제거되며 결정립의 성장과 함께 결정입계층이 감소되므로 인하여 광투과도가 증가되는 것으로 생각되어진다.

3.5 X-선 회절

그림 9와 10은 산화물 혼합법과 동결건조법에 의해 제조된 PLZT 9/65/35 시편에 대하여 소결전후 각 성분원소들의 변화와 고용체 형성에 대한 X-선 회절 실험의 결과를 나타낸 것이다.

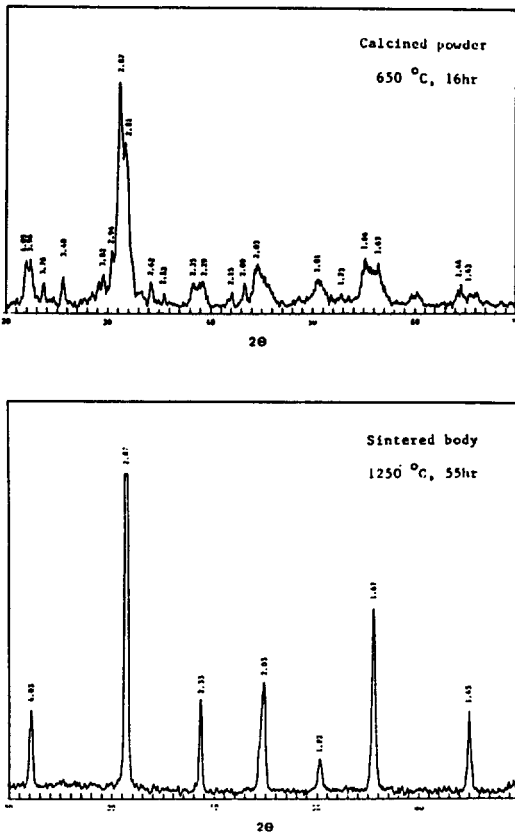


그림 10. X-선 회절 형태 (CP)
Fig. 10. X-ray Diffraction Pattern (CP)

열처리된 분체의 경우, 각 성분원소들에 대한 회절각 (2θ)의 범위가 넓게 분포되어 있으나 소결후에는 특정 피크치에 대한 회절각의 범위가 좁아짐을 관찰할 수 있다. 이는 X-선 회절에 있어서 피크치에 대한 회절각의 폭이 좁을수록 성분원소들의 완전한 고상반응을 통해 고용체가 형성되며, 회절각의 폭이 넓을수록 성분원소들의 미반응 및 조성의 불균일성을 의미하는 것으로 이러한 관점에서 볼때, 동결건조법에 의해 제작된 시편의 경우 산화물 혼합법에 의한 시편과 거의 동일한 회절각에 대한 피크치를 나타내며, 22, 32, 39, 45, 56 [°] 부근에서 주피크 이외에 PbO와 $PbTiO_3$ 의 존재를 나타내는 부피크가 나타나지 않는 것으로 보아 완전한 PLZT 고용체가 형성되어 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 동결건조법으로 PLZT 세라믹을 제조한 후 산화물 혼합법으로 제조한 시편들과 유전적, 광학적 특성을 비교 관찰하였으며, 결정립 크기에 따른 소결체의 특성 변화를 고찰함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 동결건조법을 이용하여 제작된 PLZT 9/65/35 시편의 밀도는 1250 [°C]에서 65 [hr] 소결한 경우 산화물 혼합법에 의해 제조된 시편보다 우수한 7.60 [g/cm^3]의 값을 얻었으며 비유전상수는 5780의 최대값을 나타내었다.
- 2) 1250 [°C]의 일정한 소결온도에서 소결시간이 증가함에 따라 평균 결정립 크기는 자수함수적으로 증가하여 1 [hr] 소결한 경우 1.8 [μm]에서 60 [hr] 소결한 경우 8.4 [μm]로 성장하였다.
- 3) 광투과도는 결정립이 성장할수록 증가하여 8.4 [μm]의 결정립 크기를 갖는 시편에서 56 [%]의 최대 투과도를 나타내었다.
- 4) 결정립 크기가 증가할수록 큐리온도는 선형적으로 감소하여 1.8 [μm]인 경우 100 [°C]에서 나타났으며 8.4 [μm]에서는 80 [°C]로 관

찰되었다. 또한 비유전상수는 상대적으로 증가함이 관찰 되었으며 이는 결정립 성장에 따른 강유전상의 확장에 기인하는 것으로 생각 되어진다.

이상과 같은 결론으로 부터 동결건조법에 의해 제조된 시편의 경우가 산화물 혼합법에 의한 시편보다 우수한 유전적, 광학적 특성을 지니며 빠른 시간내에 소결이 이루어짐을 관찰할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) G.H. Haertling and C.E. Land: "Hot-Pressed (Pb, La) (Zr, Ti)O₃ Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Application", *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 1 (1971).
- 2) G.H. Haertling: "Improved Hot-Pressed Electrooptic Ceramics in the (Pb, La) (Zr, Ti)O₃ System", *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 303 (1971).
- 3) K. Miyauchi and G. Toda: "Effect of Crystal Lattice Distortion on Optical Transmittance of the (Pb, La) (Zr, Ti)O₃ System", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 361 (1975).
- 4) P.D. Thacher, et al.: *Applied Solid State Science*, Academic Press, NY, 1974.
- 5) H. Yamamura: "Preparation of PLZT by Oxalate Method in Ethanol Solution," *Ceramic International*, **11**, 23 (1985).
- 6) R.W. Schwartz: "Precipitation of PZT and PLZT Powders using a continuous Reactor", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **73**, 123 (1976).
- 7) L.M. Sheppard: "Low Temperature Synthesis of Ceramics", *Advanced Materials and Process inc. Metal Progress*, **11/86**, (1976).
- 8) 이영희, 최원택: "PLZT 영상메모리소자의 광투과도 및 전기적 특성에 관한 연구" *전기학회지*, **41**, 77, (1982).
- 9) M. Murata, et al.: "Chemical Preparation of PLZT Powder from Aqueous Solution," *Mat. Res. Bull.*, **11**, 323 (1976).
- 10) A.D. James and P.F. Messer: "The Preparation of Transparent PLZT Ceramics from Oxide Powders by Liquid-Phase Sintering", *J. Br. Ceram. Soc.*, **77**, 152 (1978).
- 11) S.H. Cho and J.V. Biggers: "Characterization and Sintering of Lead Zirconate-Titanate Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 743 (1983).
- 12) K. Okazaki and K. Nagata: "Effects of Grain Size and Porosity on Electrical and Optical Properties of PLZT Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 82 (1973).