

Sol-Gel법에 의한 강유전체 Pb(Zr,Ti)O₃의 제조 및 특성에 관한 연구

논문
7-6-5

Investigation on the Property and Preparation of Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ by Sol-Gel Method

임정한*, 김영식*, 장복기**

(Jung-Han Rim, Young-Sig Kim, Pok-Kie Chang)

Abstract

In recent years Sol-Gel processing provides an interesting alternative method for the fabrication of ferroelectric thin layers and powder. PZT powder was prepared from an alkoxide-based solution by a Sol-Gel method. Gelation of synthesized complex solutions, microstructure, thermal analysis and crystallization behaviors of the calcined powder were studied in accordance with a water content and a catalyst. Especially gelation and crystallization behavior were analysed with the change of pH. The gelation time decreased as the pH of the mixed solution increased. For PZT powder with 650°C heat treatment, 100% perovskite phase was formed by using either acidic or basic catalyst. By using either acidic or basic catalyst, we were able to get very fine powders of uniform shape with an average particle size of 0.8~1μm.

Key Words(중요용어) : Sol-Gel(졸겔), Pb(Zr,Ti)O₃, Gelation time(겔화시간), Perovskite(페로브스카이트), Pyrochlore(파이로클로르).

1. 서 론

지난 수 년간 전자 및 전기광학분야의 응용을 위한 강유전체 세라믹의 연구가 전세계적으로 활발히 진행되어 왔다.¹⁻⁶⁾ 반도체에 사용되는 비휘발성 메모리 소자에의 활용은 빠른 시간내에 실용화되리라 예측되며, 그 시장규모는 대략 10억 달러에 달하리라 추정된다. 현재 이러한 세라믹 박막의 제조 기법에는 PVD(physical vapor deposition), CVD(chemical vapor deposition), MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition), 그리고 Sol-Gel processing을 이용한 방법등이 있다.

전기 전자부품에 사용되는 새로운 세라믹의 전기적 기계적 특성의 향상과 고성능화, 고기능화 등의 엄격한 기준을 만족시키기 위해서 분말 제조와 소결과정의 제어가 중요하다. 분말제조 과정에서

입경, 입도 분포, 활동도, 순도 등은 재료의 물질 특성에 직접적인 영향을 준다. 이에 Sol-Gel법은 여러가지 반응 변수들을 조절함으로써 반응속도의 제어가 이루어지며 함유된 유기물의 다양성으로 인하여 일체형 gel, 박막, 유리, 섬유, 분말 등의 다양한 제조가 가능하다.^{8,9)}

Pb(Zr,Ti)O₃는 유전성, 압전성, 초전기성, 그리고 조성에 따라 1차 또는 2차 전기광학 효과 등의 다양한 특성을 지니고 있는 강유전체 재료로서, 전기광학 효과가 크므로 여러 광학전자 분야에의 응용이 제시되어 왔다.

본 연구에서는 IR detector, Waveguide device, Optical memory 등 여러 전기광학 분야에 응용될 수 있는 Pb(Zr,Ti)O₃ 분말을 알콕사이드를 사용한 Sol-Gel 방법으로 만드는 제조기술에 대해서 연구하였고 그 특성에 대해 평가하였다. Sol-Gel 합성법 및 촉매의 종류와 양에 따라 제조된 각 용액의 겔화, 건조 분말의 열분석 및 결정화 거동 등을 조사하였다.

2. 실험방법

* : 전남대학교 자원공학과

** : 전남대학교 무기재료공학과

접수일자 : 1994년 3월 30일

심사완료 : 1994년 9월 6일

중류수와 2-MOE를 첨가한 경우, 산성촉매인 HNO₃을 이용한 경우, 그리고 염기성촉매인 NH₄OH를 이용한 경우이다. 수화반응은 50°C에서 실시하였으며, 물을 투입하면서 magnetic stirrer로 gel이 형성될 때까지 교반하여 균일한 혼합이 되게 하였다. 이렇게 제조된 각 gel들을 항온 건조기로 100°C/15 hours 건조한 후 대기중에서 400°C/30min 유지하고 650°C/30min 열처리하여 분말을 제조하였다. 이 때의 승온속도는 10°C/min로 하였으며 냉각은 로냉각 하였다.

2-3. 특성 분석

Polymeric gel의 열적특성과 반응온도를 파악하고자 gel분말을 TGA(Thermogravimetric analysis, STA-1500, Stenton Redcraft Ins.)와 DTA(Differential thermal analysis, STA-1500, Stenton Redcraft Ins.)를 이용하여 분석하였다. IR분석은 생성물 및 distillate의 물성과 구조의 관찰을 위해서 각각의 온도에서 열처리한 powder를 KBr pellet으로 만들어 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscope, Polaris/Icon, Mattson Ins.)을 이용하였다. Sol-Gel분말이 처음 목적인 바와 같이 perovskite상을 함유하고 있는지 알아보하고자 XRD(X-ray diffractometer, D/MAX-1200, Rigaku Ins.)로 분석하였다. 분말의 입도분포 및 표면구조는 Particle size analyser(Mastersizer, Malvern Ins.)와 SEM(Scanning electron microscope, JSM 5400, Jeol Ins.)을 이용하여 분석하였다.

Perovskite상의 함유량은 식 (1)과 같이 perovskite상의 회절강도 (110)과 pyrochlore상의 회절강도 (222) 피크로부터 구하였다.

$$\%perovskite = \frac{I(110)_{per}}{I(110)_{per} + I(222)_{pyro}} \times 100 \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 겔화

Bulk gel은 1M PZT(x=0.535), 1M PZT(x=0.575) stock solution에 대해 각각의 농도가 0.5 M 이 되도록 2-MOE hydrolysis solution을 혼합시켜 제조하였다. 0.5 M PZT당 1~2 mole의 물을 혼합시킨 경우 모두 투명한 gel들을 얻을 수 있었다. 그러나 각 조성의 2-MOE 수화용액의 경우, 기존에 비해 2-MOE양을 10 mole이상 투입하였을때 겔화는 진행되지 않고 부피 감량만 일어났다. 즉

stock solution을 0.5 M이하의 농도로 제조하는 경우 농도에 큰 영향을 미치는 2-MOE 양에 비해 상대적으로 물의 첨가 양이 현저히 떨어질 때, 너무 낮은 농도에 기인한 가수분해 반응의 저하로 겔화가 거의 일어나지 않는 것으로 여겨진다.

그림 2의 결과를 살펴보면 산성이나 염기성 촉매를 사용하거나 또는 전혀 촉매를 사용하지 않는 혼합된 용액의 pH를 측정한 결과 pH의 값이 촉매를 사용하지 않는 경우 제일 컸으며 염기성 촉매, 산성 촉매의 순으로 pH값이 낮아졌으며, 겔화시간도 산성 촉매를 사용한 경우 가장 길었고 다음에 염기성 촉매, 무촉매의 순으로 겔화시간이 단축되었다. 그림 2에 나타난 바와 같이 겔화시간과 pH는 서로 반비례하는 것으로 나타났다. 조성별로는 PZT(x=0.575) 보다는 PZT(x=0.535)의 경우가 pH가 약간 더 높은것으로 드러났으며 그에 반해 PZT(x=0.535)와 PZT(x=0.575)의 겔화 시간은 거의 동일하였다. 촉매의 변화 외에도 물의 양을 변화시키면서 겔화시간을 측정하였는데, H₂O/ Alkoxide 비가 높을수록 수화반응의 증진에 의해서 겔화가 가속화 되어졌다.

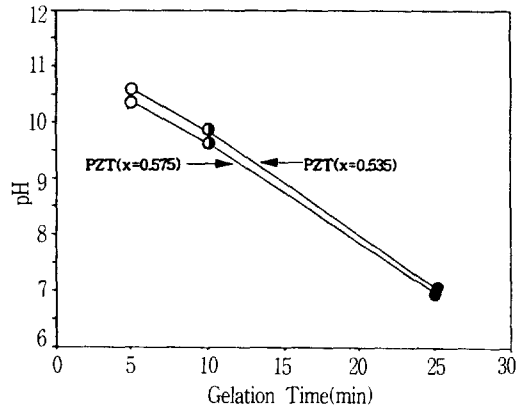
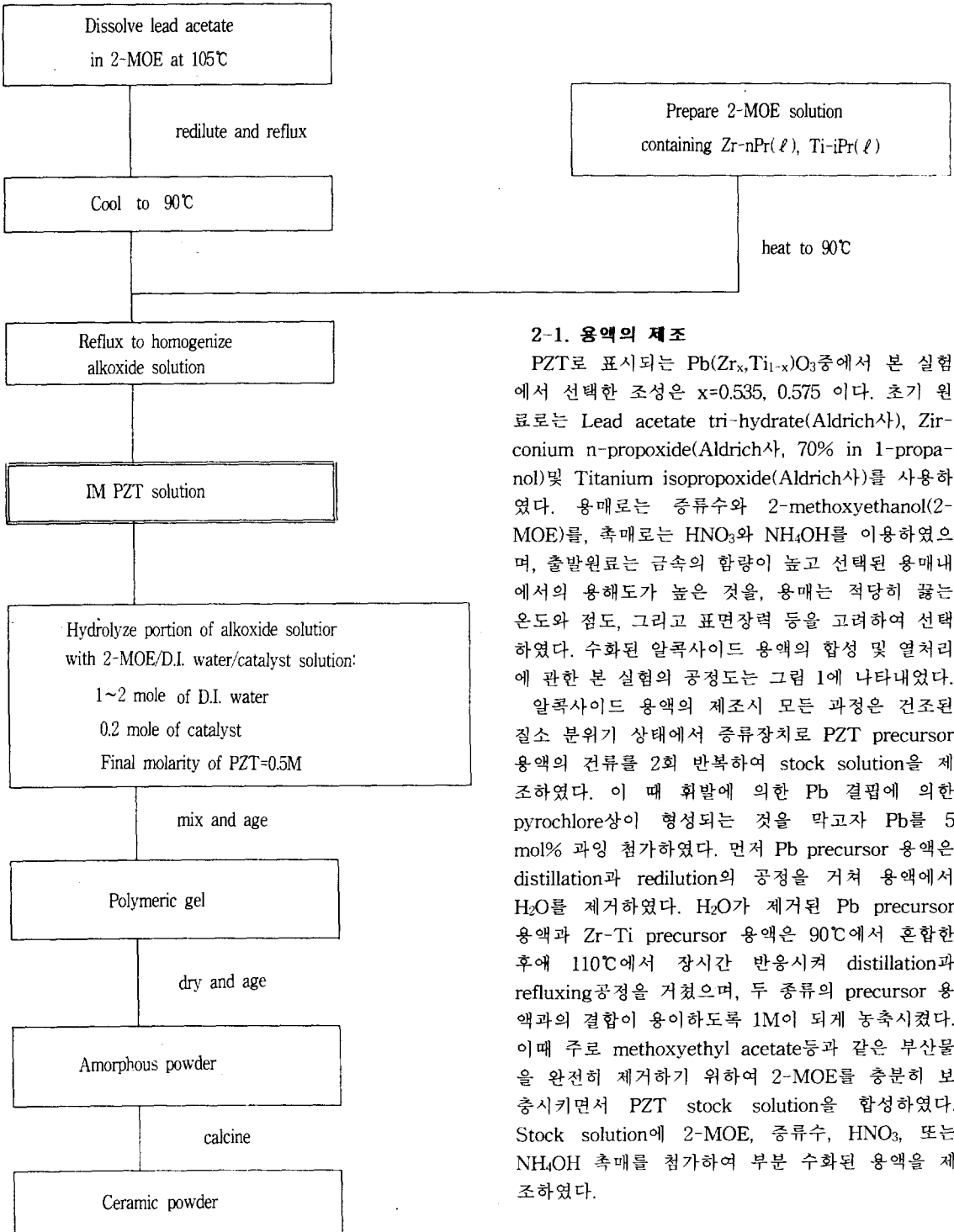


그림 2. 겔화시간에 따른 PZT용액의 pH에 대한 영향(촉매조건:○=무, ●=암모니아수, ●=질산)

Fig. 2. The effect of the pH of PZT solution on the gelation time(catalyst condition: ○=none, ●=NH₄OH, ●=HNO₃)

3-2. 반응온도 고찰

PZT(x=0.535) gel의 온도변화에 따른 반응을 알아보하고자 1 mole H₂O/0.2 mole NH₄OH/2-MOE 용액으로 가수분해시켜, 100°C에서 건조한 분말을 TGA/DTA 분석하여 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 3단계의 무게 감량과 한개의 흡열피크, 그리



2-1. 용액의 제조

PZT로 표시되는 $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ 중에서 본 실험에서 선택한 조성은 $x=0.535, 0.575$ 이다. 초기 원료로는 Lead acetate tri-hydrate(Aldrich사), Zirconium n-propoxide(Aldrich사, 70% in 1-propanol) 및 Titanium isopropoxide(Aldrich사)를 사용하였다. 용매로는 증류수와 2-methoxyethanol(2-MOE)를, 촉매로는 HNO_3 과 NH_4OH 를 이용하였으며, 출발원료는 금속의 함량이 높고 선택된 용매내에서의 용해도가 높은 것을, 용매는 적당히 끓는 온도와 점도, 그리고 표면장력 등을 고려하여 선택하였다. 수화된 알콕사이드 용액의 합성 및 열처리 에 관한 본 실험의 공정도는 그림 1에 나타내었다.

알콕사이드 용액의 제조시 모든 과정은 건조된 질소 분위기 상태에서 증류장치로 PZT precursor 용액의 건류를 2회 반복하여 stock solution을 제조하였다. 이 때 휘발에 의한 Pb 결핍에 의한 pyrochlore상이 형성되는 것을 막고자 Pb를 5 mol% 과잉 첨가하였다. 먼저 Pb precursor 용액은 distillation과 redilution의 공정을 거쳐 용액에서 H_2O 를 제거하였다. H_2O 가 제거된 Pb precursor 용액과 Zr-Ti precursor 용액은 90°C에서 혼합한 후에 110°C에서 장시간 반응시켜 distillation과 refluxing공정을 거쳤으며, 두 종류의 precursor 용액과의 결합이 용이하도록 1M이 되게 농축시켰다. 이때 주로 methoxyethyl acetate등과 같은 부산물을 완전히 제거하기 위하여 2-MOE를 충분히 보충시키면서 PZT stock solution을 합성하였다. Stock solution에 2-MOE, 증류수, HNO_3 , 또는 NH_4OH 촉매를 첨가하여 부분 수화된 용액을 제조하였다.

2-2. 분말의 제조

분말은 크게 세가지 형태로 제조하여 실험하였다. 촉매를 사용하지 않고 단지 stock solution에

그림 1. 졸겔법을 이용한 PZT분말 합성의 공정도.
Fig. 1. Flow chart for the synthesis of PZT powder through Sol-Gel method.

고 세개의 발열피크가 나타났다. 71°C부근의 흡열 피크는 물, 알콜 등에 기인한 흡착된 수분의 탈수로 일어나는 용매 휘발을 보여주고 있다. 7~10%의 무게 감량을 수행하는 326°C부근의 발열피크는 금속 유기 화합물의 분해에 의한 결과이며, 5~7%의 무게감량을 수반하는 482°C의 미세한 발열피크는 완전히 분해되지 않은 유기물들의 분해와 연소에 의한 것으로 생각된다. 특히 512°C부근의 발열 피크는 상전이 지점으로 관찰되었다. 550°C이상에서는 무게감량이 거의 없고, 그림 7, 그림 8의 XRD분석 결과에서도 알 수 있듯이 열처리 온도를 550°C 이상으로 상승시키면 perovskite상이 거의 대부분 나타나는 것으로 보아, 이 온도 부근에서 perovskite상의 결정화 즉 phrochlore상에서 perovskite상으로의 상전이가 일어난 것으로 관찰되어 졌다. 또한 이는 오염제¹⁰⁾의 보고에 의해서도 확인한바 있다. TGA분석 결과 최종 감량은 18%정도 였으며, 500°C~1000°C까지의 가열시 우려되었던 PbO의 휘발에 의한 감량은 일부 나타남을 관찰할 수 있었다.

그림 4는 2 mole H₂O/0.2 mole HNO₃/2-MOE 용액으로 가수분해시켜 얻은 투명한 PZT(x=0.535) gel의 열처리 온도에 따른 FT-IR분석 결과이다. 3400cm⁻¹부근의 broad한 흡수밴드는 H-bonded O-H bond의 신축진동에 의한 것으로 250°C이하에서는 상당량의 결합수와 alcohol이 존재함을 알 수 있었다. 또한 온도의 증가에 따라 알콜과 같은 유기물이 감소하다가 400°C이상에서 유기물이 거의 제거되었음을 흡수밴드 강도의 저하로 알 수 있었다. 1750cm⁻¹ 근처의 흡수밴드는 C=O 신축진동 모드에 의한 것으로 에스테르화 반응을 확인할 수 있었다. 1540cm⁻¹ 흡수밴드는 COO⁻ 신축진동 모드에 의한 것이며, 1384cm⁻¹의 경우 C-H bond type의 -CH₃ 변각진동 모드에 의한 것으로서 이는 acetate에 기인한 것으로 생각된다. 1540cm⁻¹, 1384cm⁻¹의 흡수밴드는 가열됨에 따라 acetate의 제거가 이루어져 250°C이후에는 나타나지 않았다. 1018cm⁻¹의 경우는 C-O bond를 나타내며, 400°C에서 methoxyethyl기의 연소에 의해 완전히 사라졌다. 900cm⁻¹이하에서 나타나는 흡수밴드는 metal-oxygen bond에 의한 것이다.

DTA와 FT-IR분석 결과 400°C이하에서 젤 구조 존재하고 있었던 대부분의 잔류 유기물은 열처리 과정에서 분해되어 사라지고, 650°C이하에서 나머지 유기물도 완전히 분해되어 잔류 유기물은 제거됨을 알 수 있었다.

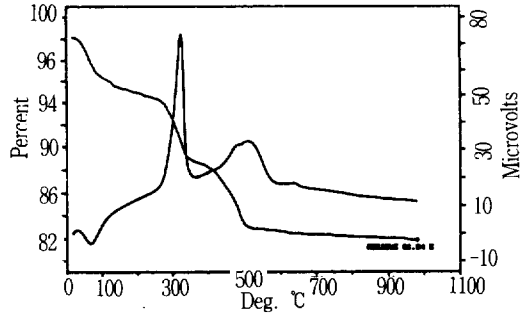


그림 3. 100°C에서 건조된 분말의 DTA/TGA curve of the powder dried at 100°C
Fig. 3. DTA/TGA curve of the powder dried at 100°C.

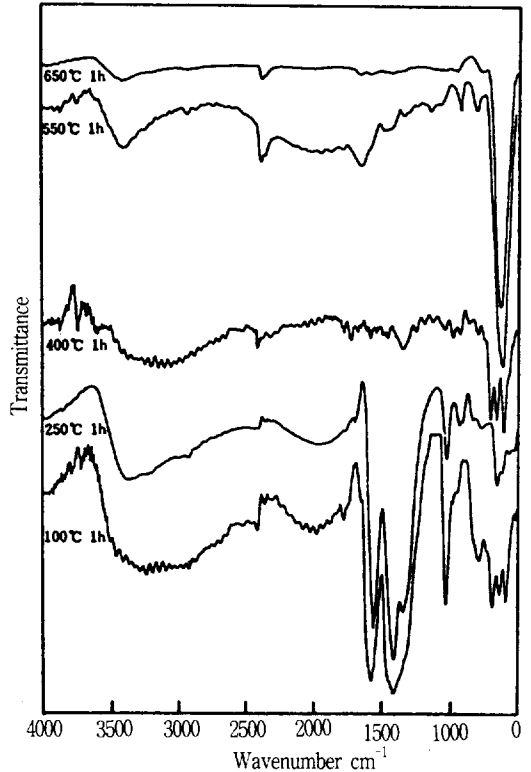


그림 4. 질산을 이용하여 제조된 젤의 적외선 분광 분석
Fig. 4. FT-IR spectra of gel prepared by using HNO₃.

3-3. 분말의 입도분포와 미세구조

각 분말의 입도분포를 알아보고자 Disk mill을 사용하여 1400rpm에서 2시간 분쇄하였을 때의 결과를 그림 5에 나타내었다. 분쇄후 평균 입자 크기

0.79~1.84 μm 의 미세한 분말을 얻을 수 있었으며, 산성촉매를 이용한 분말의 경우 평균 입자 크기가 0.79 μm 로 가장 미세하게 나타났다. 그림 6은 650 $^{\circ}\text{C}$ /30min 열처리하고 Disk mill로 분쇄한 후 관찰한 시편의 미세구조 사진이다. (b)는 촉매를 사용하지 않은 경우로서 대체적으로 입자가 1~2 μm 의 입자와 그보다 미세한 입자가 약간의 응집된 형태로 존재하는 것으로 보인다. (a), (c)의 촉매를 이용한 분말의 경우 대체적으로 규칙적인 형태의 0.8~1 μm 크기의 입자가 존재하였다. 이의 결과를 볼때 촉매를 이용할때 훨씬 균일하면서 미세한 입자가 형성됨을 알 수 있었다.

3-4. 분말의 결정화

겔화의 조건은 결정화 거동에 영향을 미칠 수

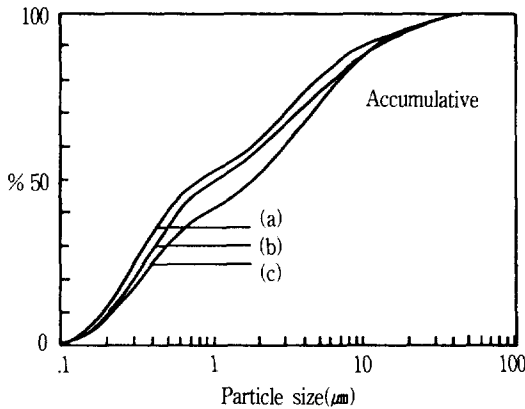


그림 5. PZT(x=0.535) 분말의 입도분포:(a) 질산 촉매, (b) 무촉매

Fig. 5. Particle size distribution of PZT (x=0.535) powder:(a) HNO₃ catalyst, (b) NH₄OH catalyst, (c) no catalyst.

있다. 아주 작은 무게 감량과 더불어 나타난 512 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 발열피크는 그림 7과 그림 8에서 보이는 바와 같이 PZT내 pyrochlore상으로부터 perovskite상으로의 전이에 해당됨을 알 수 있다. 이는 그림 4의 FT-IR결과에서 처럼 metal-oxygen-metal 결합으로 된 PZT 합성분말이 XRD 분석에서도 550 $^{\circ}\text{C}$ 에서 대부분의 perovskite상이 나타났음을 관찰할 수 있다. 400 $^{\circ}\text{C}$ /1 hour 열처리시 HNO₃ 촉매의 경우는 PZT상의 결정화가 거의 이루어지지 않았다. 반면 NH₄OH 촉매의 경우는 PZT perovskite 상이 40%정도였으며, 이때 d=2.867에 해당하는 Pb금속 피크가 관찰되었다. 이는 저온 열처리시 gel구조가 갖는 약한 lead-oxygen간 결합의 느슨

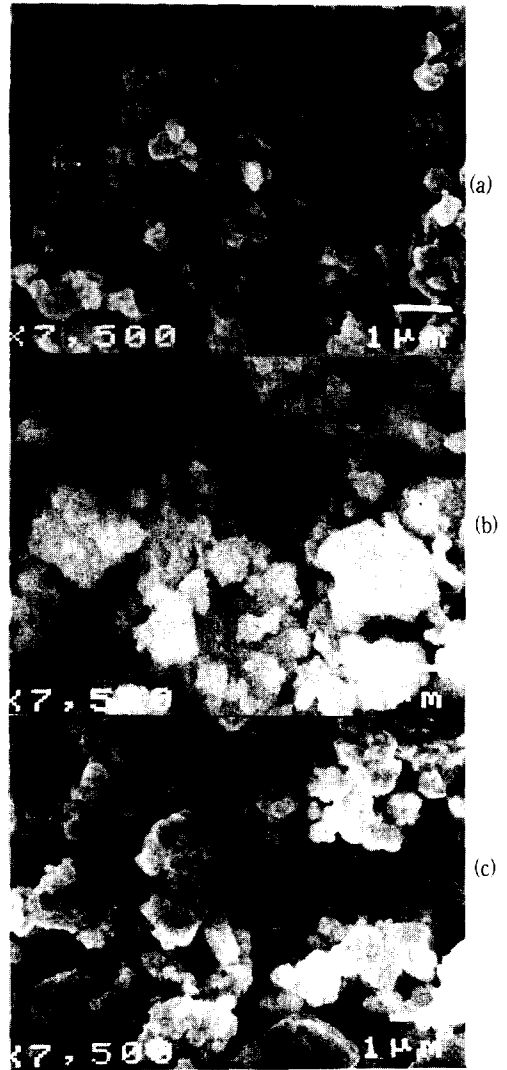


그림 6. 650 $^{\circ}\text{C}$, 30분 열처리한 PZT(x=0.535) 분말의 주사전자현미경 사진:(a) 질산촉매, (b) 무촉매, (c) 암모니아수 촉매

Fig. 6. SEM micrograph of PZT(x=0.535) powder heat treatment at 650 $^{\circ}\text{C}$ for 30min: (a) HNO₃ catalyst, (b) no catalyst, (c) NH₄OH catalyst.

한 망목구조나, 겔화시 가교되지 않은 Pb acetate group의 해리현상으로 추측된다. 촉매종류에 관계없이 나머지 피크의 유형은 대체로 유사하였다.

촉매에 따른 결정화의 거동을 살펴보고자 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조한 분말을 대기 분위기에서 450 $^{\circ}\text{C}$ /30min 유지 후 650 $^{\circ}\text{C}$ /30min 열처리한 시편의 XRD pattern을 그림 9와 그림 10에 나타내었다. 그림 9에서

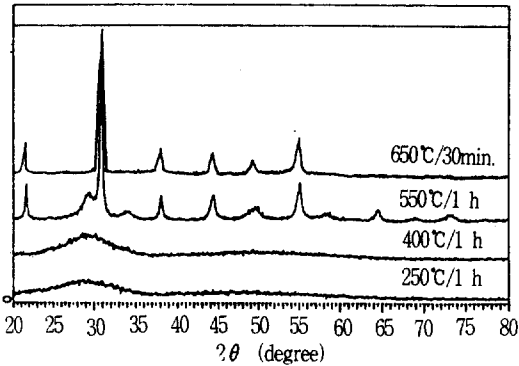


그림 7. 각 온도에서 열처리한 PZT 분말의 XRD 패턴(촉매:질산)

Fig. 7. XRD pattern of the gel-derived PZT powder heated at various temperatures (catalyst: HNO₃)

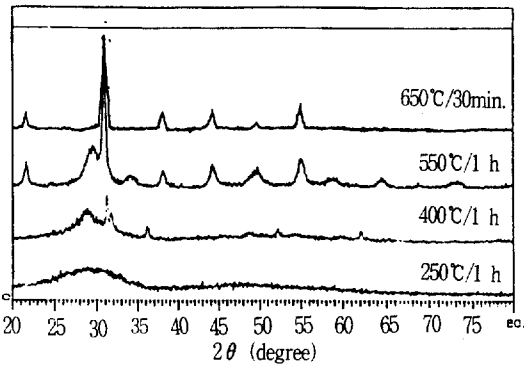


그림 8. 각 온도에서 열처리한 PZT 분말의 XRD 패턴(촉매:암모니아수)

Fig. 8. XRD pattern of the gel-derived PZT powder heated at various temperatures (catalyst: NH₄OH).

알 수 있듯이 각각의 열처리 온도에서 HNO₃와 NH₄OH 촉매를 이용하여 열처리한 분말의 경우에는 650°C에서 100%의 완전한 perovskite상을 얻을 수 있었다. Rhombohedral 구조의 R(200) 피크가 존재하지 않음으로써 Tetragonal 구조의 존재와 tetragonality에 의한 피크의 분리를 관찰할 수 있었다. 그림 9와 그림 10 모두 촉매를 사용하지 않는 경우에는 pyrochlore상이 13~15% 존재하고 perovskite상의 비율은 85~87%정도이었다. 촉매를 사용하지 않은 경우에는 열처리 온도보다는 촉매에 더 많은 영향을 받는 것으로 보인다. 이는 condensation과 polymerization 반응의 활성화가 이루어지지 않아 화학적 균질성을 얻지 못한 것

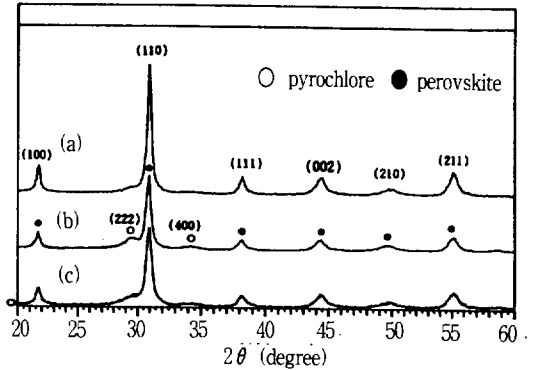


그림 9. 촉매의 첨가에 따른 PZT(x=0.535) 분말의 XRD 패턴:(a) 질산촉매, (b) 무촉매, (c) 암모니아수 촉매

Fig. 9. XRD pattern of the PZT(x=0.535) powder prepared with addition of catalyst:(a) HNO₃ catalyst, (b) no catalyst, (c) NH₄OH catalyst.

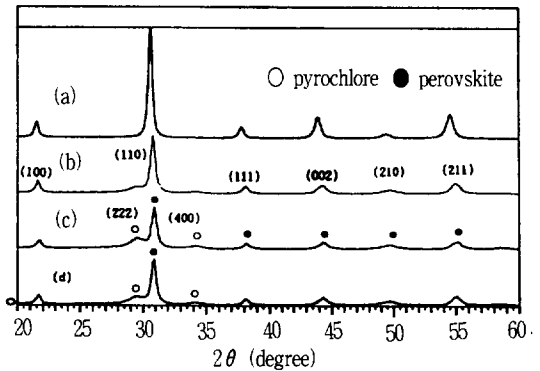


그림 10. 촉매의 첨가에 따른 PZT(x=0.575) 분말의 XRD 패턴: (a) 질산촉매, (b) 4시간 열처리에 따른 암모니아수 촉매 (c) 30분 열처리에 따른 암모니아수 촉매, (d) 무촉매

Fig. 10. XRD pattern of the PZT(x=0.575) powder prepared with addition of catalyst: (a) HNO₃ catalyst, (b) NH₄OH catalyst with 4 hours heat treatment, (c) NH₄OH catalyst with 30min heat treatment, (d) no catalyst.

로 여겨진다. 예외적으로 PZT(x=0.575) NH₄OH 촉매를 이용한 경우 pyrochlore 상은 14%, perovskite상은 86%정도 존재하였는데, 이는 염기성촉

매의 사용시 polymerization이 완전히 이루어지지 않았기 때문에 사료된다. 이 경우에도 650°C에서의 열처리 시간을 30분에서 4시간으로 연장하였을 경우에는 100%의 완전한 perovskite상을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

Lead acetate tri-hydrate, zirconium n-propoxide 및 titanium isopropoxide를 출발원료로 하고 용매로는 증류수와 2-methoxyethanol(2-MOE)를, 촉매로는 HNO₃와 NH₄OH를 이용하여 PZT(x=0.535)와 PZT(x=0.575) 용액을 합성하였다. 이 용액으로부터 제조한 분말의 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PZT(x=0.535), PZT(x=0.575)의 경우 겔화시간은 산성촉매 > 염기성촉매 > 무촉매 순으로 촉매를 사용한 경우가 더 경과하였으며, pH의 경우 무촉매 > 염기성촉매 > 산성촉매 순으로 나타났다. 또한 겔화시간은 용액의 pH가 증가할수록 감소함을 알 수 있었다.
2. PZT 분말의 형성된 상은 촉매를 이용하지 않는 경우 pyrochlore상이 15%정도 존재하나, 촉매를 사용한 경우 pyrochlore상은 존재하지 않고 원하는 완전한 100%의 perovskite상이 존재하였다.
3. 촉매를 사용하여 PZT 분말을 제조하였을 때, PZT 분말의 평균 입자크기는 0.8~1 μ m로 미세하고 균일한 형태로 존재하였다.
4. PZT 분말은 400°C에서 결정성 Pb가 일시적으로 생성되나 온도가 증가하면 없어지고, 550°C에서 대부분의 결정상이 형성된다. 650°C에서 완전한 100%의 perovskite상이 존재한다.

※ 본 연구는 1992년도 "학술진흥재단 연구과제" 연구비 지원으로 수행하였으며 이에 감사사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Otsubo, T. Maeda, T. Minamikawa, Y. Yonezawa, A. Morimoto, and T. Shimizu, "Preparation of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ films by laser ablation", Japan J. Appl. Phys., Vol. 29, p. L133-L136 (1990).
2. K. Okuwada, M. Imai, and K. Kakuno, "Preparation of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ thin film by Sol-Gel method", Japan J. Appl. Phys., Vol. 28, p. L1271-L1273 (1989).
3. S. B. Krupanidhi, N. Maffei, M. Sayer, and K. EI-Assal, "Magnetron sputtering and characterization of ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ films", J. Appl. Phys., Vol. 54, p. 6601-6609 (1983).
4. M. Okada, S. Takai, M. Amemiya, and K. Tominaga, "Preparation of C-axis-oriented PbTiO₃ thin films by MOCVD under reduced pressure", Japan J. Appl. Phys., Vol. 28, p. 1030-1034 (1989).
5. K. Sreenivas, M. Sayer, "Characterization of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films deposited from multi-element metal targets", J. Appl. Phys., Vol. 64, p. 1484-1493 (1988).
6. R. Takayama, and Y. Tomita, "Preparation of epitaxial Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin films and their crystallographic, pyroelectric and ferroelectric properties", J. Appl. Phys., Vol. 65, p. 1666-1670 (1989).
7. T. Nakagawa, J. Yamaguchi, T. Usuki, Y. Matsui, M. Okuyama and Y. Hamakawa, "Ferroelectric properties of RF sputtered PZT thin film", Japan J. Appl. Phys., Vol. 18, p. 897-902 (1979).
8. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press (1990).
9. M. Aegerter et al., "Sol-Gel Science and Technology", World Scientific, (1989).
10. 오영제, 정형진, "졸-겔 법에 의한 PZT 합성과 박막제조", 한국요업학회, Vol. 13, p. 943-952 (1991).