

소결온도가 $Pb_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ 세라믹의 전기적특성에 미치는 영향
Effects of Sintering Temperatures on Electrical Characteristics
of $Pb_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ Ceramics

류 지 구 * 부산개방대학 전자공학과
정 수 태 부산개방대학 전자공학과

1. 서 론

$PbTiO_3$ 계 세라믹은 높은 Curie온도, 큰 자발분극, 적은 유전율, 가공성이 용이한 특징을 가진 강유전체로 알려져 있으며, 고온, 고주파용의 압전재료 및 초전형 적외선 검지소자로 연구 개발되고 있다.^{1, 2)} 순수한 $PbTiO_3$ 세라믹은 소결이 어려우므로 소량의 첨가물을 가하여 수행되어지며, 지금까지 알려진 것으로 La_2O_3 와 MnO_2 를 첨가한 것 이외에도 다수가 연구조사된 바가 있다.^{3, 4)}

본 연구에서는 초전계수가 큰 $Pb_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ 에 반강유전체로 알려진 $Pb(Cd_{1/2}W_{1/2})O_3$ 을 첨가한 $[Pb_{0.7}Ca_{0.3}][Cd_{1/2}W_{1/2}0.05Ti_{0.95}]O_3$ 계 세라믹의 소결온도가 전기적성질에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

1) 시편준비

$[Pb_{0.7}Ca_{0.3}][Cd_{1/2}W_{1/2}0.05Ti_{0.95}]O_3$ 의 조성에 소결시 PbO의 휘발보상 목적으로 PbO를 3wt% 과잉첨가하고, 전기적특성을 향상시키기 위하여 $MnCO_3$ 을 0.2wt% 첨가하였다. 제조공정은 일반적인 분말방법을 행했다.

혼합은 습식으로 알코올을 사용하고 용기는 폴리에틸렌계, 볼은 폴리이미드가 피복된 것을

사용하였다. 하소는 $900^{\circ}C$ 에서 2시간 행했다. 하소한 분말은 혼합, 건조후, 이 분말을 직경 16mm의 성형기에 넣고 $1t/cm^2$ 의 압력을 가했다. 이때 성형시 밀도는 약 $4.9g/cm^3$ 였다.

소결용 용기는 Al_2O_3 도가니에 덮개를 하고 외부에 Al_2O_3 도가니를 덮었다. 시료 소결시 $PbZrO_3+5mol\%PbO$ 의 분위기용 분말과 더불어 시료를 넣고, $1000-1200^{\circ}C$ 의 온도범위에서 $50^{\circ}C$ 간격으로 각각 2시간씩 유지하였다. 이 때 하소 및 소결시 전기로의 온도상승률은 $200^{\circ}C/h$ 로 하였다. 소결후 시편의 색깔은 소결온도가 높아짐에 따라 옅은 암갈색에서 짙은 암갈색으로 나타났다. 그리고 소결시료의 직경은 약 14mm 부근이었다.

2) 측정

소결체의 밀도는 아르키메데스 방법으로 측정하였다. 시편의 표면은 잘 연마하여 열처리로 그 표면을 에칭하고, 전자현미경으로 그 입경을 조사하였다. 소결된 시편을 SiC페이퍼를 사용하여 그 두께를 0.4mm로 연마한 후, 시편의 양면에 직경 10mm로 Ag페이스트를 스크린인쇄하여 약 $620^{\circ}C$ 에서 20분 열처리하여 전극을 형성시켰다.

유전상수 및 유전손실은 LCR(ZM-341) 및 LCZ(HP-4277A) 미터를 사용하였고 저항은 고저항미터(HP-4329A) 사용하였다. 분극도는 Sawyer-

Tower 회로를 구성하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

1) 소결 특성

그림1은 소결온도에 대한 소결체의 밀도, 입경 및 수축률을 나타낸 것이다. 밀도는 소결온도가 증가함에 따라 증가하였고, 1150°C 이상에서는 밀도가 급격히 감소하였다. 소결시료의 무게를 측정해 본 결과 1000~1150°C까지는 시편의 변형이 없고, 무게 감량은 약 2-3wt% 범위였으나, 1200°C의 경우는 시편의 변형이 매우 크고, 시편의 일부분의 색깔이 변색되었으며, 무게 감량도 약 14wt%가 되었다. 본 실험에서 PbO를 3wt% 과잉 첨가한 것을 고려해 볼 때, 1150°C 이하에서는 조성에 거의 영향이 없다. 그러나 1200°C의 경우 과잉첨가한 PbO함량보다도 훨씬 많이 무게감량이 있으므로 PbO가 휘발되었음을 알 수 있다.

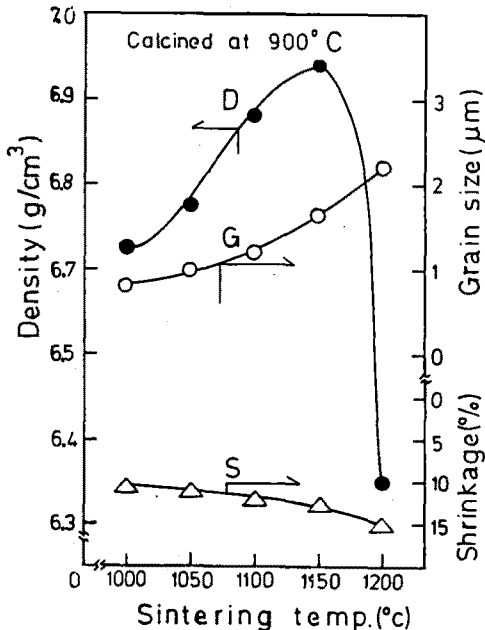


Fig.1 Sintering temperature vs density, grain size and shrinkage.

이 때 분위기용 분말은 아직도 PbO가 소량 존재하였다. 하소분말의 입경을 약 0.6μm였고 그 입자의 형태는 옥면체를 나타내었다.

이 분말을 소결한 소결체의 입자는 소결온도가 증가함에 따라 증가하였고 그 형태는 더욱 뚜렷한 옥면체를 나타내었다. 수축은 1150°C 이하에서는 주 회절강도의 값은 변화가 없었으나, 1200°C에서는 그 값이 감소하였다. 따라서 본 실험에서의 소결온도는 약 1150°C부근이 가장 적합함을 알 수 있다. 그리고 1200°C의 시편은 PbO가 휘발되었으나 실험값을 비교하기 위하여 나타내었음을 밝혀준다.

2) 전기적 특성

그림2는 소결온도에 대한 유전상수, 저항률 및 유전손실을 나타낸 것이다. 이때 유전상수 및 $\tan \delta$ 는 30°C의 온도에서, 저항률은 100°C에서 측정된 값이다. 유전상수 및 저항률은 소결온도가 증가함에 따라 감소하였다.

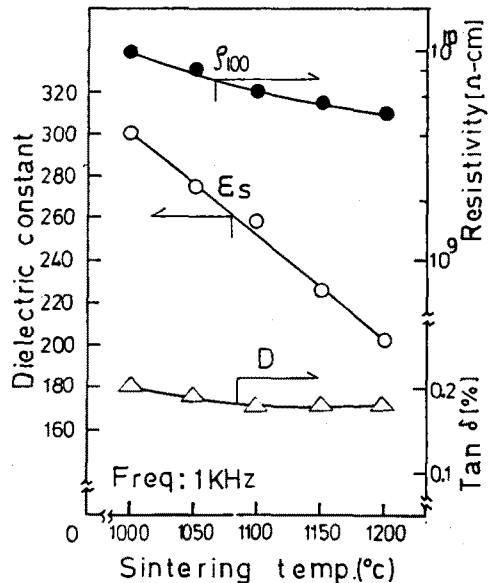


Fig.2 Sintering temperature vs dielectric constant, tan δ and resistivity.

유전상수가 소결온도의 증가에 따라 감소하는 이유는 앞으로 밝힐 과제이다. 그러나 저항률이 감소하는 이유는 소결체의 입경이 증가하였기 때문이다. 한편 유전손실은 소결온도가 1100°C까지는 감소하였으나, 그 이상에서는 소결온도에 영향이 없음을 나타내었다.

그림3은 외부전압을 1200V 인가하였을 때의 소결온도에 대한 자발분극(P_s), 잔류분극(P_r) 및 항전력(E_c)을 나타낸 것이다. P_s, P_r 및 E_c 는 소결온도가 증가함에 따라 크게 증가하였고, 1150°C에서 최대값을 가졌다.

소결온도의 증가에 따라 이러한 값들이 증가함은 Chung등⁵⁾의 결과와 일치하였다. 한편 P_s/P_r 은 소결온도가 증가함에 따라 감소하였다. 이것은 소결온도가 높을수록 비교적 낮은 전계에서 쉽게 포화됨을 알 수 있다.

그림4는 소자온도에 대한 유전상수 및 유전손실을 나타낸 것이다.

이 시편의 경우 Curie온도는 약 325°C부근이었다. 이것은 $Pb_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ 의 Curie 온도 250°C보다 높은 값을 나타내었다.

유전손실은 상온에서 비교적 높은 0.8%였으나 소자온도가 높아짐에 따라 감소하고, 약 150°C 부근에서 가장 낮은 값을 가지고 150°-325°C에서는 서서히 증가하였다.

4. 결 론

1) 소결온도의 증가에 따라 소결체의 입경과 밀도, 잔류분극 및 자발분극이 증가하고 유전상수 및 저항률은 감소하였다.

2) 소결온도가 1150°C일 때 밀도가 가장 높고, 그 값은 $6.95g/cm^3$ 였으며 유전상수는 225였다. 그리고 Curie온도가 약 325°C였다. 또한 P_s/P_r 가 가장 낮으므로, 분극배열이 용이함을 알 수 있다.

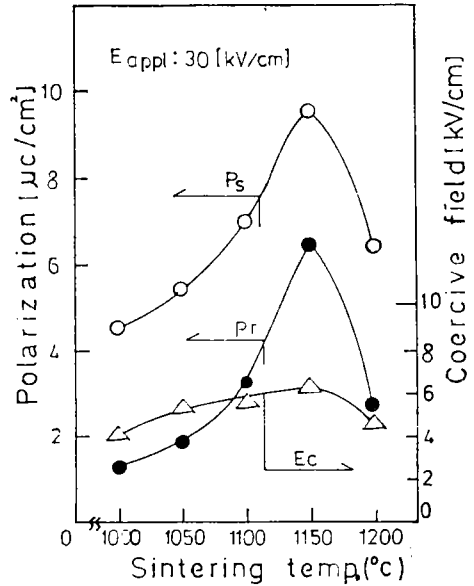


Fig.3 Sintering temperature vs polarization and coercive field.

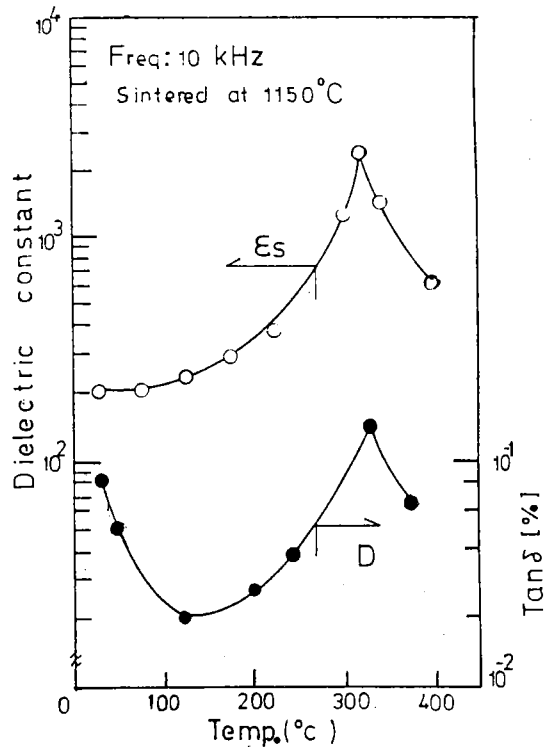


Fig.4 Temperature vs dielectric constant and $\tan \delta$.

참고문헌

- 1)石垣武夫,上田一朗; "PbTiO₃ 磁器を用いた超音波センサ"; ILエレクトロニクス, 12, pp31-38 (1981)
- 2)I.Uedaetal; "Electromechanical Properties and Application of PbTiO₃ Ceramics" .18 .4 pp413-426 (1972)
- 3)N.Ichinose et al; "Pyroelectric Infrared Sensor using Modified Lead Titanate Ceramics", Jap.J. Appl. Phys (24) Supplement 24-2 pp463-465 (1985)
- 4)K.Nakagawa et al; "A Composite Heat Sensor" Jap.J. Appl. Phys, (24) Supplement 24-2 pp479-481 (1985)
- 5)Chung S.T. et al; "Effects of Calcining Temperature on Resonance Characteristics of PZT" Jap.J Appl. Phys, (24) Supplement 24-2 pp436-438 (1985)