

동축형 공진기용 (PbCa)ZrO₃ 분말의 합성

이병하 · 이경희 · 윤성화

명지대학교 공과대학 무기재료공학과

(1993년 6월 2일 접수)

Preparation of Fine-particle (PbCa)ZrO₃ for Resonator

B. H. Lee, K. H. Lee and S. H. Yun

Dept. of Inorganic Material Eng., Myong Ji Univ.

(Received June 2, 1993)

요 약

본 연구는 높은 유전상수를 갖는 재료를 얻기 위해 PbZrO₃의 일부 Pb에 대한 Ca의 치환에 대해 연구하였다. (Pb_{0.68}Ca_{0.32})ZrO₃, (Pb_{0.65}Ca_{0.35})ZrO₃, (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃ 및 (Pb_{0.60}Ca_{0.40})ZrO₃의 4가지 조성의 화합물은 Pb(NO₃)₂, ZrOCl₂ 및 CaCO₃의 수용액에 (NH₄)₂CO₃와 NH₄OH를 침전제와 pH 조절제로 사용하여 공침반응법에 의해 제조하였다. 그 결과 (Pb_{0.65}Ca_{0.35})ZrO₃와 (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃는 높은 유전상수를 가질 뿐만 아니라 높은 Q값, 낮은 정전용량의 온도계수를 갖는다.

ABSTRACT

To obtain a higher dielectric constant material, we investigated Ca substitution for Pb in PbZrO₃. In this study, the four mixtures of (Pb_{0.68}Ca_{0.32})ZrO₃, (Pb_{0.65}Ca_{0.35})ZrO₃, (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃, and (Pb_{0.60}Ca_{0.40})ZrO₃ were prepared by coprecipitation reaction of Pb(NO₃)₂, ZrOCl₂, and CaCl₂ with (NH₄)₂CO₃ and NH₄OH in aqueous solution. The (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃ with different x mole fractions (x=0.35, 0.37) showed not only high dielectric constant, but also high Q values and low temperature coefficient of the capacitance.

1. 서 론

최근 SHF 위성 방송이나 위성 통신, 자동차 전화용 micro파대 통신 system의 발달이 활발해지면서 이들에 사용되는 기기의 소형화와 저 cost화가 강하게 요구되고 있다.^{1,2)}

이에 따라 micro파용 유전재료의 개발이 활발히 진행되고 있는데 이들 재료의 대부분은 유전체 공진기에 사용할 목적으로 개발되고 있다.^{3,4)}

1991년 Kato Junichi는⁵⁾ 반강유전체 재료인 PbZrO₃의 Pb 일부를 Ca로 치환하여 합성한 (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃ 재료 중 (Pb_{0.65}Ca_{0.35})ZrO₃와 (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃ 분말을 사용하여 만든 공진기는 종래의 BaO-Nd₂O₃-TiO₂계 유전체 공진기와 비교하여 손색이 없는 유전체 공진기를 제조할 수 있다고 발표하였다.⁶⁾

이와같은 재료의 고성능화를 위해서는 입자의 형상이

나 크기는 물론 화학조성이 균일한 고순도의 물질로서 소결특성이 우수한 원료분말이 요구되고 있는 것이 현재의 실정이다.

따라서 본 연구에서는 반응체 중 확산성분의 이동거리를 단축시킴으로서 결정생성이 빠르게 일어나게 하며, 반응체의 입도분포가 적고 반응체 분말의 상호분산성이 양호하여 중간 생성물의 생성없이 반응이 용이하게 일어날 수 있는 공침법을 사용하여 4가지 조성의 (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃ 화합물의 최적합성 조건과 그 분말의 최적 소결조건을 구하고자 한다.

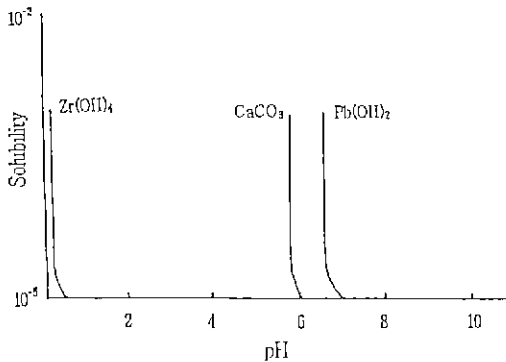
2. 실험방법

2.1. 공침 반응체의 합성

본 연구에서 사용한 출발원료의 종류와 Grade는 Table 1과 같다.

Table 1. Starting Materials and Grade

| Starting Materials | Chem. Formula | Manufacture Co. | Grade |
|--------------------------------------|---|------------------------------|-------|
| Lead Nitrate | Pb(NO ₃) ₂ | Junsei Chem. Co., Ltd. | S.G. |
| Calcium Chloride Dihydrate | CaCl ₂ ·2H ₂ O | Hayashi Pure Chem., Co. Ltd. | S.G. |
| Zirconium Chloride Oxide Octahydrate | ZrOCl ₂ ·8H ₂ O | Junsei Chem. Co., Ltd. | C.P. |
| Ammonium Carbonate | (NH ₄) ₂ CO ₃ | Junsei Chem. Co., Ltd. | E.P. |
| Ammonia Water | NH ₄ OH | Junsei Chem. Co., Ltd. | E.P. |

**Fig. 1.** Solubility of Zr(OH)₄, CaCO₃, and Pb(OH)₂ depending on pH⁽⁸⁾.

공침 반응 출발물질로는 일정농도의 Pb(NO₃)₂ 수용액, CaCl₂ 수용액 및 ZrOCl₂ 수용액을 사용하였으며, 침전제와 pH 조절제로 (NH₄)₂CO₃와 NH₄OH를 사용하였다.

Fig. 1에 Zr(OH)₄-gel, CaCO₃ 및 Pb(OH)₂-gel의 용해도와 pH와의 관계를 나타내었다. Zr(OH)₄-gel은 pH 1 이상으로부터 침전하지만 Pb(OH)₂-gel은 pH 7 이상에서 침전하므로⁷⁾ 두 물질간에는 큰 pH의 차이가 있어 동시에 침전시키는 것은 어렵다. 따라서, 이후의 모든 공침반응에서는 항상 pH가 10이 되도록 유지하여 주었다.

공침 반응체의 혼합비는 Pb(NO₃)₂, CaCl₂ 및 ZrOCl₂ 수용액의 mole비에 의하여 아래 Table 2와 같이 4가지로 하였다.

우선 4가지 조성(Y1, Y2, Y3, Y4)의 각각을 mole비에 따라 강력 Mixer에 넣어 교반시킨 뒤 (NH₄)₂CO₃와 NH₄OH 혼합액의 적정량을 넣어 강력하게 교반시켜서 공침물을 만들었다.

이렇게하여 얻어진 공침물을 Cl⁻이 검출되지 않을 때까지 수세 여과한 후 진공 건조하였다. 이때 Cl⁻의 잔존 여부는 AgNO₃를 사용하여 검출하였다. 건조된 분말은 DT-TG, XRD 및 SEM 분석을 행하였다.

2.2. 시편의 제조

Table 2. The Symbol of Each Composition

| Symbol | Composition |
|--------|--|
| Y1 | (Pb _{0.65} Ca _{0.32})ZrO ₃ |
| Y2 | (Pb _{0.65} Ca _{0.35})ZrO ₃ |
| Y3 | (Pb _{0.65} Ca _{0.37})ZrO ₃ |
| Y4 | (Pb _{0.65} Ca _{0.40})ZrO ₃ |

건조된 공침물을 백금 도가니에 넣어 PbO 분위기하에서 850°C 로 2시간동안 하소하여 XRD 및 SEM 분석을 행하였다. 하소된 분말은 특수강으로 제작된 원통형 금형 (D=10 mm)에 넣어 약 1t/cm²의 압력으로 직경 10 mm, 두께 3 mm의 Disk형 시편으로 1차 성형하였다. 1차 성형한 시편의 성형성 및 소결성을 좋게하기 위하여 Cold Isostatic Press를 사용하여 3t/cm²의 압력으로 성형하였다.

위와 같이 성형된 시편을 1200°C ~1350°C 까지 50°C 간격으로 하여 각각의 온도에서 2시간 동안 소성하였다. 이 경우 소성시 PbO의 휘발을 방지하기 위하여 Fig. 2에서와 같이 시편을 알루미늄 도가니에 넣어 주위를 동일 조성의 하소 분말로 덮은 후, 알루미늄 도가니와 시편 사이는 PbO 분말로 채워주었다. 그 주위를 다시 PbO 분말 : MgO 분말의 중량비가 1 : 2로 되게 혼합한 분말로 덮어준 후 소성하였다. 이 경우에 승온속도는 5°C/min으로 하였으며 냉각은 로냉하였다.

2.3. 물성측정

Ca의 첨가량 및 소성온도 변화에 따르는 (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃ 시편의 소결성을 알아보기 위하여 KSL 3114에 의하여 측정된 부피비중을 이룬 밀도에 대한 백분율로 구하여 상대밀도를 나타내었다. 또한 소결된 시편의 표면을 잘 연마한 후 35% HCl로서 30초 동안 etching시킨 다음 주사현미경을 사용하여 미세구조를 관찰 하였다. 유전 특성을 조사하기 위하여 양면을 잘 polishing한 Disk형 시료의 양면에 대주정밀사 제품의 silver paste를 입힌 후 전극을 부착하여 Hewlett Packard사의 LCR

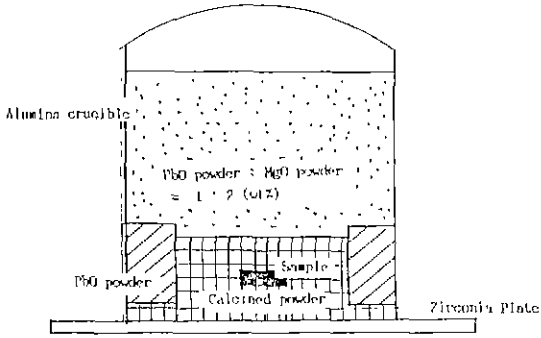


Fig. 2. Sintering configuration for atmosphere control.

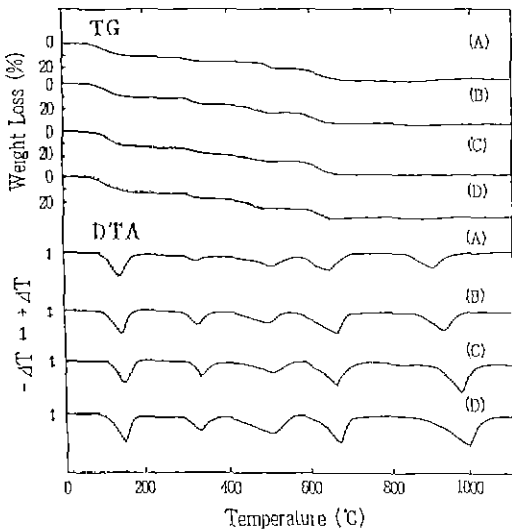


Fig. 3. DT-TG curves for the thermal reaction of coprecipitation powder.
(A) (Pb_{0.65}Ca_{0.32})ZrO₃, (B) (Pb_{0.65}Ca_{0.35})ZrO₃, (C) (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃, (D) (Pb_{0.60}Ca_{0.40})ZrO₃

meter로서 -25°C ~ 75°C의 범위에서 1 MHz에서의 용량을 측정할 후, 시료의 무게, 직경 및 용탕으로부터 유전율을 구하였다. 용량의 온도계수 τ_c 는 LCR meter를 사용하여 -25°C 부터 75°C 까지 용량을 측정하여 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. DT-TG 및 XRD 분석

건조한 Y1, Y2, Y3, Y4 시료를 10°C/min으로 승온시키면서 측정된 시차열 분석(DTA) 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 조성에 관계없이 같은 분석 결과를 얻을 수 있

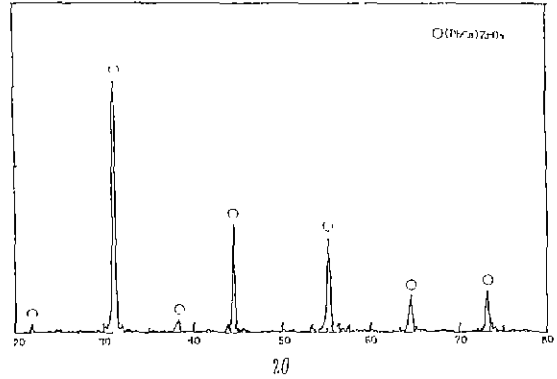


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of sintered sample at 1350°C.

었다. 먼저 100°C 전후의 넓은 온도 범위에서 나타나는 흡열 peak는 흡착수 탈수에 의한 peak이며, 330°C 부근의 흡열 peak는 Pb(OH)₂nH₂O-gel에서 Pb(OH)₂ 결정의 생성에 따라 나타난 peak이고, TG에서도 그에 따른 중량감소를 보이고 있다. 500°C 부근의 큰 폭의 흡열 peak는 Pb(OH)₂가 Pb₃O₄ 및 PbO로 분해하면서 나타나는 peak이며³⁾ 그에 따른 중량감소도 볼 수 있다. 650°C 부근의 흡열 peak는 PbZrO₃와 CaZrO₃의 생성에 기인한 흡열 peak이며, 950°C와 1000°C 부근에서 나타나는 흡열 peak는 앞에서 생성된 PbZrO₃와 CaZrO₃가 반응하여 (PbCa)ZrO₃를 생성하므로서 나타난 흡열 peak이다. 이 경우 CaZrO₃의 생성량이 많으면 많을수록 (PbCa)ZrO₃ 결정의 생성온도는 높아짐을 알 수 있다.

그 결과 공침물은 PbZrO₃와 CaZrO₃의 중간생성물을 거쳐서 (PbCa)ZrO₃가 생성됨을 알 수 있으며, 하소 온도는 650°C 이상이 적당함을 알 수 있다.

Fig. 4는 1350°C에서 소성한 (Pb_{0.65}Ca_{0.35})ZrO₃의 XRD 회절분석 결과이다. 그 결과 조성에 관계없이 rhombohedral형인 단일상의 (PbCa)ZrO₃ 결정만이 존재함을 알 수 있었으며 결정성도 좋게 나타났다. 다른 조성의 XRD 회절분석 결과도 Fig. 4와 거의 비슷하였으며, 단지 CaO의 첨가량의 증가에 따라 고각도로 약간 shift되는 경향만 보여주었다.

3.2. SEM 관찰

Fig. 5는 (Pb_{0.65}Ca_{0.35})ZrO₃와 (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃의 공침물을 진공 건조한 후 SEM 관찰 결과이다. 그 결과 공침물은 입경이나 입형을 알 수 없는 nm order의 gel형의 미세한 입자들이 응집되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 850°C에서 2시간 동안 하소한 하소 분말의

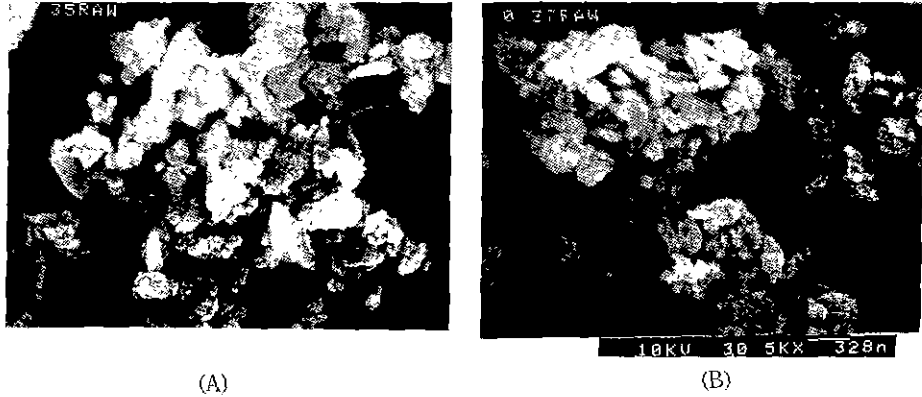


Fig. 5. SEM microphotograph of coprecipitate materials.
 (A) $(\text{Pb}_{0.65}\text{Ca}_{0.35})\text{ZrO}_3$, (B) $(\text{Pb}_{0.63}\text{Ca}_{0.37})\text{ZrO}_3$

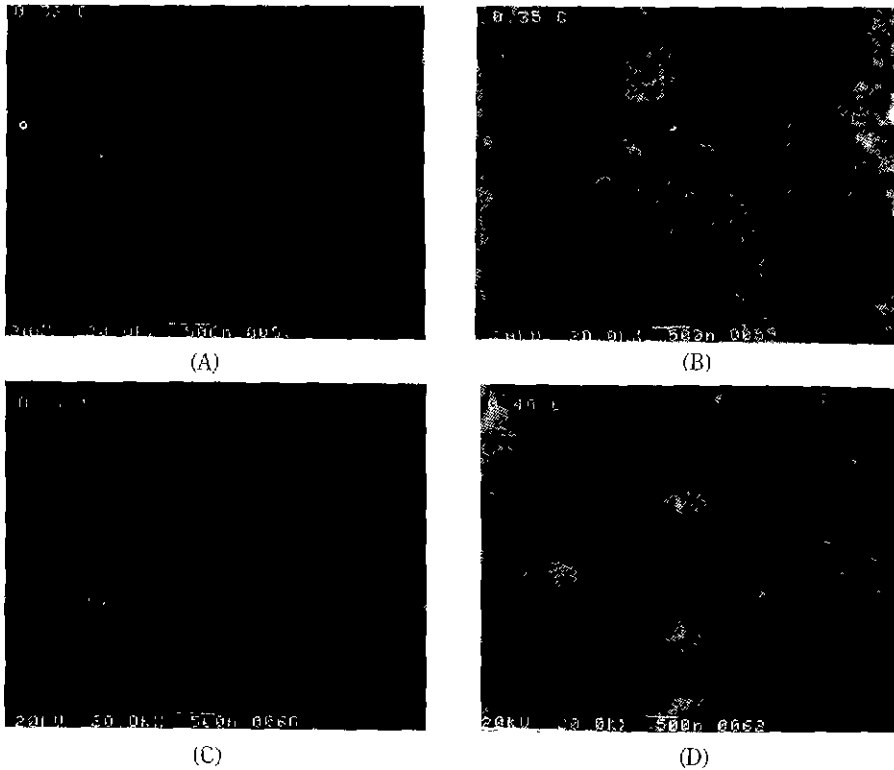


Fig. 6. SEM microphotograph of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{ZrO}_3$ powders calcined at 850°C for 2 hrs.
 (A) $(\text{Pb}_{0.68}\text{Ca}_{0.32})\text{ZrO}_3$, (B) $(\text{Pb}_{0.66}\text{Ca}_{0.34})\text{ZrO}_3$, (C) $(\text{Pb}_{0.63}\text{Ca}_{0.37})\text{ZrO}_3$, (D) $(\text{Pb}_{0.60}\text{Ca}_{0.40})\text{ZrO}_3$

각 조성별 SEM 사진이다. 하소한 분말의 경우 예리한 각이 보이지 않는 것으로 보아 하소는 잘 이루어졌음을 알 수 있다. $(\text{Pb}_{0.65}\text{Ca}_{0.35})\text{ZrO}_3$ 와 $(\text{Pb}_{0.63}\text{Ca}_{0.37})\text{ZrO}_3$ 조성의 하소분말은 100 nm 전후의 구형입자들의 많이 존재하는데 반하여, $(\text{Pb}_{0.68}\text{Ca}_{0.32})\text{ZrO}_3$ 와 $(\text{Pb}_{0.60}\text{Ca}_{0.40})\text{ZrO}_3$ 조성의

경우는 뚜렷한 입경이나 입형을 알 수 없는 응집체들로 이루어져 있음을 알 수 있다.

Fig. 7은 $(\text{Pb}_{0.65}\text{Ca}_{0.35})\text{ZrO}_3$ 조성의 시편을 1200°C , 1250°C , 1300°C 및 1350°C 에서 소성한 시편에 대한 SEM 관찰 결과이다. 그 결과 소성온도가 증가함에 따라 gran

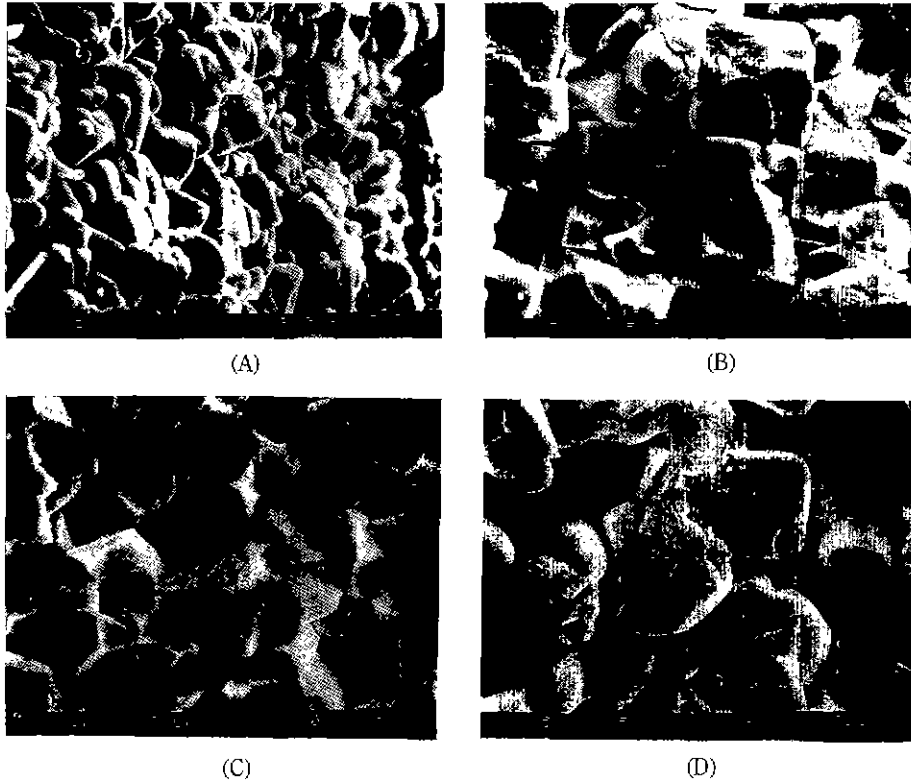


Fig. 7. SEM microphotographs of (Pb_{0.65}Ca_{0.35})ZrO₃ specimens sintered at (A) 1200°C, (B) 1250°C, (C) 1300°C, and (D) 1350°C for 2 hrs.

size는 커지는 경향을 보이고 있으며, 1200°C 에서 소성된 시편은 불균일한 크기의 grain들로 되어 있음을 알 수 있다. 1250°C 부터 전형적인 (Pb_{0.65}Ca_{0.35})ZrO₃의 결정상인 Rhombohedral상의 grain들이 생성되기 시작하여 1300°C 에서는 잘 발달된 Rhombohedral상의 grain들로 이루어져 있음을 알 수 있으며, 기공이 거의 없는 것으로 보아 치밀화도 잘 되어져 있음을 알 수 있다.

Fig. 8은 1300°C 에서 2시간 동안 소성한 시편에 대한 각 조성별 SEM 관찰 결과이다. 그 결과 Ca의 치환량에 따른 입형이나 입경의 변화는 관찰할 수 없으며, 모든 시편의 입경이 5 μm 전후인 Rhombohedral상의 grain들로 이루어져 있으며 소결성도 아주 양호함을 알 수 있다.

3.3. 물성 측정

Fig. 9에 각 조성에 대한 소성온도에 따른 상대밀도의 관계를 나타내었다. 그 결과 1250°C 이상에서 모두 94% 이상의 좋은 상대 밀도값을 나타내었다. 특히 850°C 에

서 하소한 분말 내에 구형의 입자들이 많이 존재하였던 (Pb_{0.65}Ca_{0.35})ZrO₃와 (Pb_{0.65}Ca_{0.37})ZrO₃ 조성 시편의 경우 1250°C 까지는 큰 수축을 보이다가 1300°C 부터는 이론 밀도의 98%에 달하는 좋은 소결성을 보이고 있다. 그러므로 앞의 SEM 사진 결과와 상대밀도의 결과로부터 공침물로부터 합성한 (PbCa)ZrO₃의 최적 소성온도는 1300°C임을 알 수 있다. 따라서 본 공침물로 합성한 (PbCa)ZrO₃ 분말은 Kato Junichu가 고상법으로 합성하여 발표한 소성온도인 1450°C 보다 150°C 정도 낮은 온도에서 소성할 수 있음을 알 수 있다.

3.3.1. 1 MHz에서의 유전 특성

각 조성별 시편에 대한 1 MHz에서 소성온도 변화에 따른 (PbCa)ZrO₃의 유전율을 Fig. 10에 나타냈다. 모든 조성이 1300°C 이상에서는 가장 높은 값을 나타내었고, 특히 (Pb_{0.65}Ca_{0.35})ZrO₃ 조성이 159로서 가장 높은 유전율을 나타냈다. 이는 Kato Junichu가 동일 조성의 분말을 고상법으로 합성하여 1 MHz에서 측정한 유전율 120보다 30 정도가 더 좋은 값임을 알 수 있었다

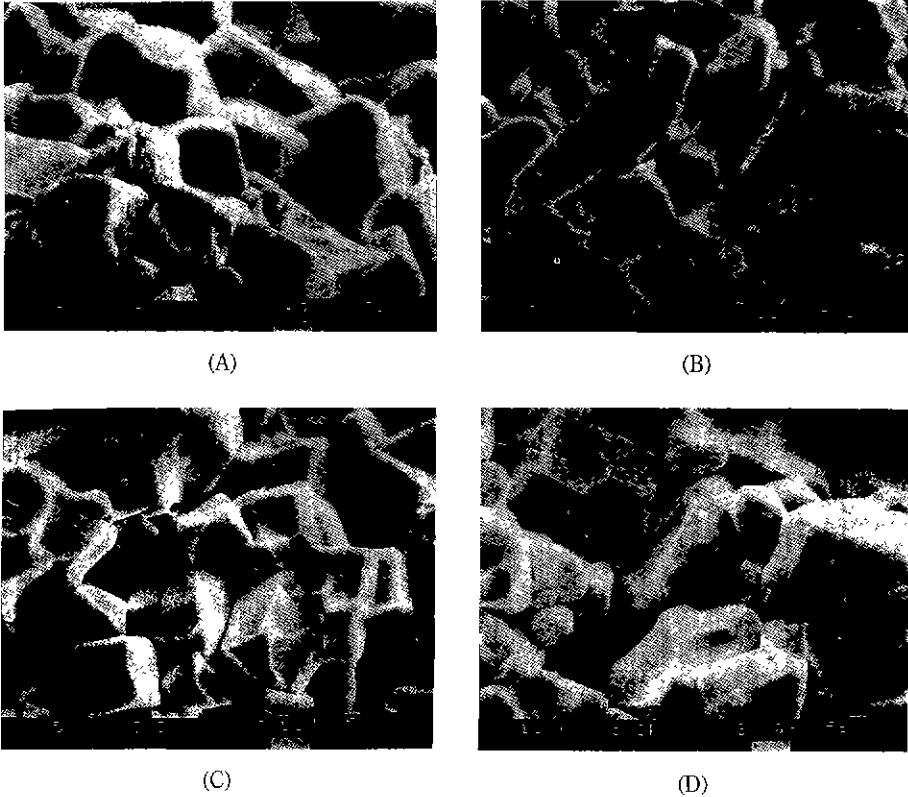


Fig. 8. SEM microphotograph of each specimen sintered at 1300°C for 2 hrs.
 (A) $(Pb_{0.68}Ca_{0.32})ZrO_3$, (B) $(Pb_{0.65}Ca_{0.35})ZrO_3$, (C) $(Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO_3$, (D) $(Pb_{0.60}Ca_{0.40})ZrO_3$

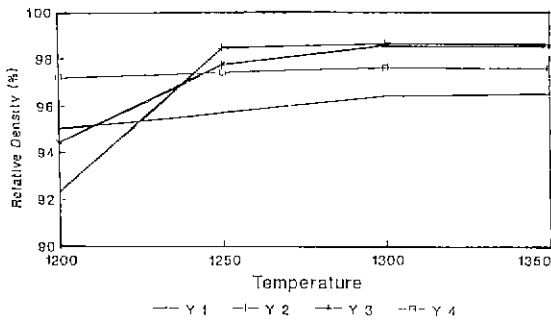


Fig. 9. Relative density change as a function of sintering temperature.

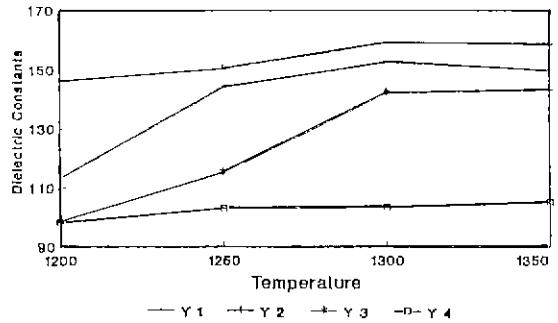


Fig. 10. Dielectric constants of $(Pb_{1-x}Ca_x)ZrO_3$ with sintering temperature at 1 MHz.

또한 1 MHz에서 각 소성온도에 따른 $(PbCa)ZrO_3$ 의 Q값을 Fig. 11에 나타내었다. 소성온도가 높아짐으로써 Q값이 증가하며 대체적으로 1300°C에서 가장 좋은 값을 나타낼 수 있었으며 이 값들은 앞의 상대밀도 값의 변화와 비슷한 경향을 나타내었다.

Fig. 12에 상대밀도 변화에 따른 유전율과 Q값의 변

화를 나타내었다. 그 결과 Q값은 상대밀도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 따라서 Q값은 조성의 변화에 대한 영향보다는 소결성에 더 영향을 받을 수 있다. $(Pb_{0.65}Ca_{0.35})ZrO_3$ 의 조성부터는 CaO 함량이 증가함에 따라 유전율과 Q값은 감소하는 경향을 보였다. 이는 높은 유전율을 가지는 $PbZrO_3$ 에 낮은 유전율을

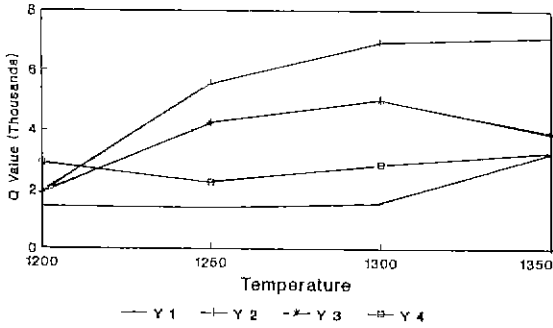


Fig. 11. Q value of (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃ with sintering temperature at 1 MHz.

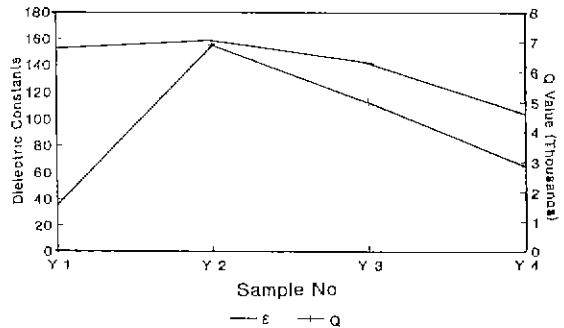


Fig. 14. Dielectric constants and Q value as a function of composition.

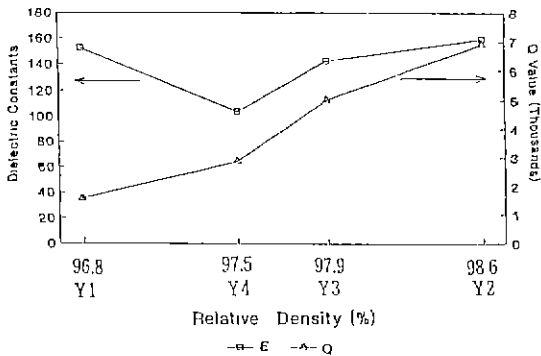


Fig. 12. ε_r and Q as a function of relative density.

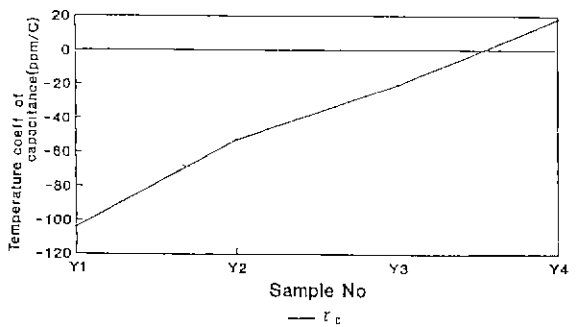


Fig. 15. Temperature coefficient of capacitance as a function of composition.

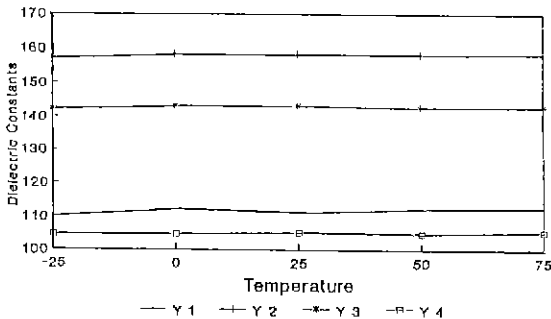


Fig. 13. Temperature dependence of dielectric constants at 1 MHz of Y1, Y2, Y3, Y4 (sintered at 1300°C, 2 hrs).

가지는 CaZrO₃가 고용되면서 물질 상수인 유전율은 감소하고 있음을 알 수 있다.

그리고, 본 재료에 대한 유전율의 온도 의존성을 알아보기 위해 1300°C에서 2시간 동안 소성한 각 조성의 시편을 이용하여 -25°C부터 20°C 간격으로 75°C까지 1 MHz에서 측정된 유전율의 값을 Fig. 13에 나타내었다.

Table 3. ε_r and τ_c of (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃

| Composition | Kato (1450°C) | | This Work (1300°C) | |
|--|----------------|----------------|--------------------|----------------|
| | ε _r | τ _c | ε _r | τ _c |
| (Pb _{0.65} Ca _{0.35})ZrO ₃ | 120 | -76 | 159 | -53 |
| (Pb _{0.63} Ca _{0.37})ZrO ₃ | 112 | -33 | 142 | -21 |
| (Pb _{0.60} Ca _{0.40})ZrO ₃ | 96 | +38 | 103.48 | +18 |

-25°C에서 75°C까지 측정된 결과 모든 조성이 안정된 유전상수값을 가진 것을 알 수 있었다.

Fig. 14는 1300°C에서 2시간 동안 소성한 시편의 유전상수와 Q값을 조성 변화에 따라 나타내었다. 그 결과 (Pb_{0.65}Ca_{0.35})ZrO₃ 조성에서 유전율 159, Q값 7080의 가장 좋은 특성 값을 나타낸 것을 알 수 있었다.

각 조성에 대한 정전용량의 온도계수를 측정된 결과를 Fig. 15에 나타내었다. CaO의 함량이 증가함에 따라 -100 ppm/°C에서 20 ppm/°C까지 안정된 정전용량의 온도계수를 가짐을 알 수 있었고, (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃와 (Pb_{0.60}Ca_{0.40})ZrO₃ 사이에서 정전용량의 온도계수의 값이 0을 가진다는 것을 유추할 수 있었다. 즉, (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃과

$(\text{Pb}_{0.60}\text{Ca}_{0.40})\text{ZrO}_3$ 의 CaO 함량값과 정전용량의 온도계수로서 유출한 정전용량의 온도계수값이 0이 되는 조성은 $(\text{Pb}_{0.62}\text{Ca}_{0.38})\text{ZrO}_3$ 임을 추정할 수 있다. 이는 또한 Harrop⁹⁾이 발표한 유전율에 대한 정전용량의 온도계수와의 관계에서 크게 벗어남을 알 수 있다. 즉, 유전율이 80~95 범위에 있는 BaO-Ln₂O₃-TiO₂계에서 정전용량의 온도계수가 0으로 되는 조성이 존재한다는 Harrop의 결과보다도 더 좋은 유전율 값 즉, 130 이상을 가지는 고유전율 재료에서도 정전용량의 온도계수가 0이 되는 조성이 존재함을 알 수 있다.

Table 3은 1991년 Kato Junichi⁶⁾가 PbO, CaCO₃ 및 ZrO₂를 사용하여 고상법으로 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{ZrO}_3$ 를 합성한 후 1450°C에서 2시간 동안 소성한 시편과 본 연구에서 얻어진 결과를 비교하여 나타낸 표이다. 그 결과 본 공침법을 사용하여 합성한 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{ZrO}_3$ 는 일자가 미세하고 균일하여 고상법 보다도 150°C 낮은 온도에서 소결할 수 있으며 그때의 유전율이나 정전용량의 온도계수값도 더 좋음을 알 수 있다. 따라서 본 연구의 공침 반응법을 사용하여 합성한 $(\text{Pb}_{0.63}\text{Ca}_{0.37})\text{ZrO}_3$ 는 유전율이 142로서 고상반응의 $(\text{Pb}_{0.63}\text{Ca}_{0.37})\text{ZrO}_3$ 보다 30 정도 높으면서도 유전손실 값이 아주 작으며(Q=50000) 정전용량의 온도계수도 안정된 유전체임을 알 수 있다.

3. 결 론

본 연구는 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{ZrO}_3$ 계 중에서 가장 특성값이 좋다고 알려진 x가 0.32, 0.35, 0.37, 0.40 조성의 화합물을 Pb(NO₃)₂, ZrOCl₂ 및 CaCl₂를 출발원료로 하여 공침반응법을 사용하여 합성하였고 그들의 유전특성을 연구하였다.

그 결과,

1) 본 공침 반응물을 사용하여 합성한 분말을 소결하면, 고상반응법보다 150°C 정도 낮은 온도인 1300°C에서 소결할 수 있으며 그 물성값도 우수하였다.

2) Ca의 몰분율을 0.32에서 0.40까지 변화시켜 1 MHz에서 측정해본 결과 Ca가 0.35와 0.37 조성에서

가장 좋은 ε_r값, Q값, τ_d값을 얻을 수 있었다.

3) 1300°C에서 소결된 시편은 한번의 길이가 3~5 μm 정도의 전형적인 Rhombohedral형 결정으로 이루어져 있음을 알 수 있었다.

4) 유전율이 130 이상이나 되는 고유전율재료에서도 정전용량의 온도계수가 0이 되는 조성($(\text{Pb}_{0.62}\text{Ca}_{0.38})\text{ZrO}_3$)이 존재함을 유추할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1992년도 교육부 학술연구 조성비(신소재 분야)에 의하여 수행된 것 입니다. 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Susumn Nishigaki et al., "Microwave Dielectric Properties of (BaSr)O-Sm₂O₃-TiO₂ Ceramics," *J Am Ceram. Bull.*, **66**(9), 1405-1410 (1987).
2. Koichi Tatsuki et al., "Dielectric Properties of PbO-ZrO₂-REO_x Ceramics at Microwave Frequencies," *J. Appl. Phys.*, **26**(2), 80-82 (1987).
3. Drago Kolar et al., "Ceramic and Dielectric Properties of Selected Compositions in the BaO-TiO₂-Nd₂O₃ System," *Ber. Deutsh Keram. Ges.*, **55**, 346-348 (1987).
4. K. Wakino et al., "Microwave Characteristics of (Zn, Sn)TiO₄ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ Dielectric Resonators," *J. Am. Ceram Soc.*, **67**(4), 278-281 (1984).
5. Junichi Kato et al., "Dielectric Properties of Lead Alkali-Earth Zirconate at Microwave Frequencies," *J. Appl. Phys.*, **30**(913), 2343-2346 (1991).
6. Junichi Kato, "Material Produced Small Resonators with High Dielectric Constant," *JEE, Sept.*, pp. 114-118 (1991).
7. 日本化學會編, "新實驗化學講座," 第1, 2, 3卷, 丸善 (1978).
8. 이종근, 이경희, 이병하, 고영래, "화합물 침전법에 의한 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 분말 제조에 관한 연구," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **22**(6), 37-41 (1985).
9. P.J. Harrop, "Temperature Coefficients of Capacitance of Solid," *J Mac. Sic.*, **4**, 370-374 (1969).