

하소온도가 BaTiO₃ 세라믹의 Kp와 공진특성에 미치는 영향

정수태 · 조상희*
부산개방대학 전자공학과
*경북대학교 재료공학과
(1986년 10월 6일 접수)

Effects of Calcining Temperature on Planar Coupling Factor and Resonance Characteristics of BaTiO₃

Su-Tae Chung and Sang-Hee Cho*

Dept. of Electronic Eng., National Pusan Open Univ.

*Dept. of Materials Science Eng., Kyung-pook National Univ.

(Received October 6, 1986)

ABSTRACT

The calcining temperatures ranging from 900°C to 1,300°C affected on the planar coupling factor and resonance characteristics of BaTiO₃ ceramics doped with 0.2 wt% MnO₂ have been investigated. Dielectric constant, planar coupling factor and anti-resonance frequency of the sample increased with the calcining temperature up to 1,200°C and decreased above that temperature, but the resonance frequency decreased slightly with the increasing calcining temperature. The planar coupling factor and anti-resonance frequency increased with the sintered density and dielectric constant, while the resonance frequency was almost constant. The resonance and anti-resonance frequency increased with the sample temperature.

I. 서 론

BaTiO₃ 세라믹은 Robert¹⁾에 의해서 강한 壓電效果를 나타냄이 발견되었고, 또한 최초로 실용화된 單一成分系 압전세라믹이다. BaTiO₃ 세라믹은 燒結性, 誘電性 및 壓電性이 조성, 첨가물, 하소 및 소결조건 등에 따라 변화됨은 잘 알려져 있다.^{2~5)} 한편 Okazaki⁶⁾는 시료온도의 증가에 따라 전기기계결합계수는 감소하고, 共振周波數는 증가함을 밝혔다. 그러나 하소온도에 따른 전기기계결합계수와 공진특성에 대한 보고는 적었다. 본 저자는 2 성분계인 PZT에 대하여 하소온도가 그 소결성 및 공진특성에 미치는 영향

을 보고한 바 있는데, PZT계에서는 하소온도에 따라 共振周波數는 일정한 반면에 反共振周波數가 변화됨을 밝혔다.^{7, 8)}

공진특성은 세라믹 필터 및 진동자등의 설계에 매우 중요하다. 따라서 압전소자의 공진특성을 체계적으로 파악하기 위하여 單一成分系인 BaTiO₃ 세라믹에 대한 공진특성을 조사하였다.

본 실험에서는 BaTiO₃ + 0.2 wt % MnO₂ 계의 900°C ~ 1300°C 하소온도의 범위에서, 하소온도가 微細構造, 소결밀도, 전기기계결합계수, 공진 및 반공진주파수에 미치는 영향을 조사하였고, 또한 二成分系 PZT와 비교 검토하였다. 그 결과 하소온도가

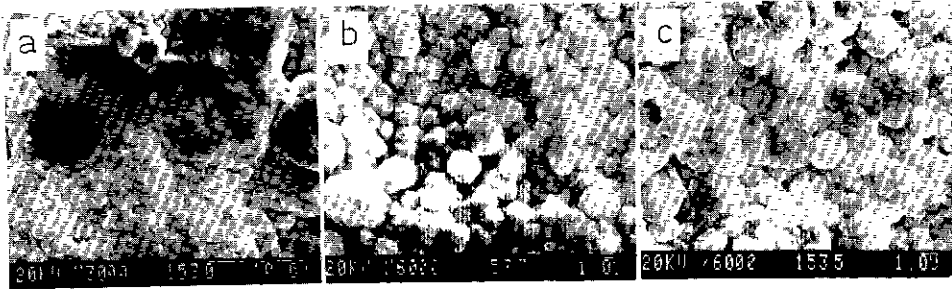


Fig. 1. SEMmicrographs of the samples sintered at 1350°C for 2 hours.
a) calcined at 900°C, b) calcined at 1200°C, c) calcined at 1300°C

1200°C 이상에서 공진 및 반공진주파수가 모두 감소하였다.

II. 실험

1. 시료준비 및 소결

BaCO₃ 와 TiO₂ 을 몰비로 0.495 : 0.505 로 혼합하고, 첨가물로서 MnO₂ 을 0.2 wt% 첨가하였다. 여기서 소량의 MnO₂ 는 BaTiO₃ 조성에서 BaTiO₃ 입자의 주위에 편석되어 저항률을 높이는 작용을 하므로 BaTiO₃ 세라믹의 전기적성질을 향상시키기 위한 것이다.⁹⁾ 출발원료는 순도 98%인 BaCO₃ (입경 0.5~1.3μm) 99%인 TiO₂ (입경 0.3~1.0μm) 및 99%인 MnO₂ 을 사용하였다.

前述한 조성의 분말과 알코올 및 玉髓*을 중량비로 1:1:1로 하여 폴리에테렌 용기에 넣고 10시간 혼합하였다. 이 혼합분말을 건조한 후, 900~1300°C의 온도 범위에서 각각 100°C 간격으로 1시간씩 하소하였다. 이 하소분말을 前述한 혼합과정과 동일한 방법으로 각각 5시간동안 혼합 분쇄하고 건조시켰다.

분말을 1t/cm²의 압력을 가하여 지름 15mm, 두께 약 1.5mm의 원판상 시편을 만들었다. 성형된 시편을 1350°C에서 2시간 동안 공기 분위기 속에서 유지시켰다. 이때 하소 및 소결시의 전기로 온도상승률은 200°C/h로 하였다.

2. 분극처리 및 측정

소결시편의 미세구조는 SEM으로, 밀도는 아르키메데스 법으로 조사하였다. 한편 전기적성질을 조사하기 위하여 시편을 직경 12mm, 두께 1mm로 동일하게 연마후 양면에 직경 10mm의 銀電極을 형성하였다. 유전상수는 1KHz의 주파수로 측정하였다. 그리고 전

극을 일한 시료를 85°C의 실리콘 기름속에서 25KV/cm과 25KV/cm의 경우가 가장 높은 전기기계결합계수 κ_p을 나타내었다. 이 시편을 24시간 이상 방치한 뒤에 LCZ 미터(HP 4277 A)를 사용하여 共振 및 反共振周波數를 측정하였고 尾上¹⁰⁾의 다음과 같은 실험식을 이용하여 전기기계결합계수 κ_p을 계산하였다.

$$\frac{1}{\kappa_p^2} = \frac{0.395 \times fr}{fa - fr} + 0.574 \dots\dots\dots (1)$$

여기서 fr은 공진주파수이고, fa는 반공진주파수이다.

III. 결과 및 고찰

하소분말을 분말 작업후 粒徑을 조사한 결과 하소온도가 높을수록 증가하였고, 특히 1300°C에서는 불균일하였다. 한편 하소분말의 X선 회절분석 결과는 900~1000°C의 경우는 미반응 물질이 존재하였으나, 1100°C 이상에서는 BaTiO₃ 이외의 다른 물질은 관찰되지 않았다. 그러나 1350°C에서 소결한 시료의 X선 회절 분석은 하소온도에 관계없이 모두 BaTiO₃가 됨을 나타내었다.

Fig. 1은 하소온도에 대한 소결체의 미세구조를 나타낸 것이다. Fig. 1-a)는 하소온도가 900°C로써 하소분말의 粒子가 미세하여 粒子 상호간의 응집현상과 X선회절분석에 의한 미반응 물질의 존재로 인하여 소결체 중의 일부부에 과도한 粒子成長이 보였고, 氣空이 많이 관찰되었다. Fig. 1-b)는 1200°C로써 粒子의 크기가 크고 氣空이 매우 적었다. Fig. 1-c)는 1300°C로써 粒子의 크기가 불균일하고 매우 큰 粒子를 가지며, 粒子 상호간에 氣空이 많이 존재하였다. 이러한 미세구조는 소결체의 밀도 및 전기적 성질에 관계할 것을 예상할 수 있다.

Fig. 2는 하소온도에 대한 소결밀도와 유전상수를

* 玉髓(Chalcedom); 천연광물로서 주성분 SiO₂

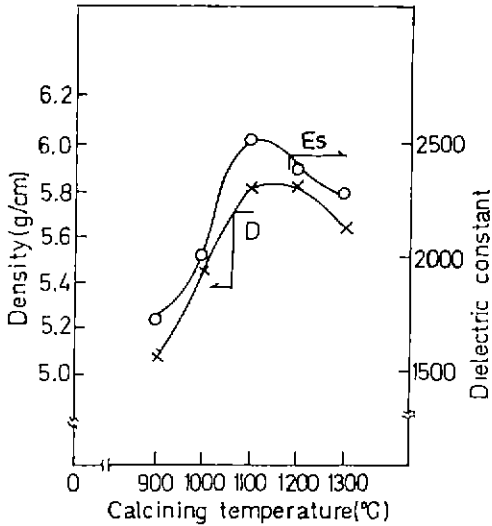


Fig. 2. Density, dielectric constant vs calcining temperature.

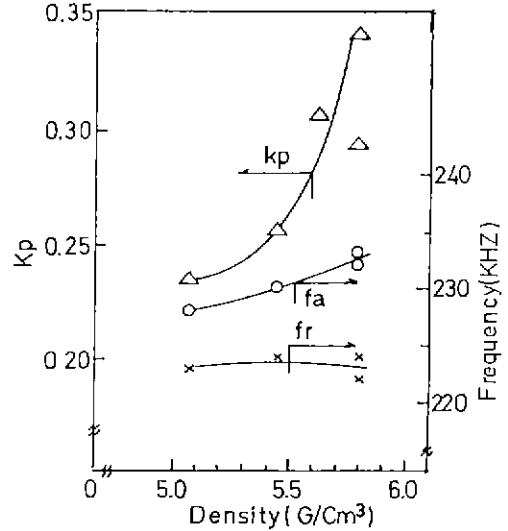


Fig. 4. K_p , resonance and anti-resonance frequency vs density.

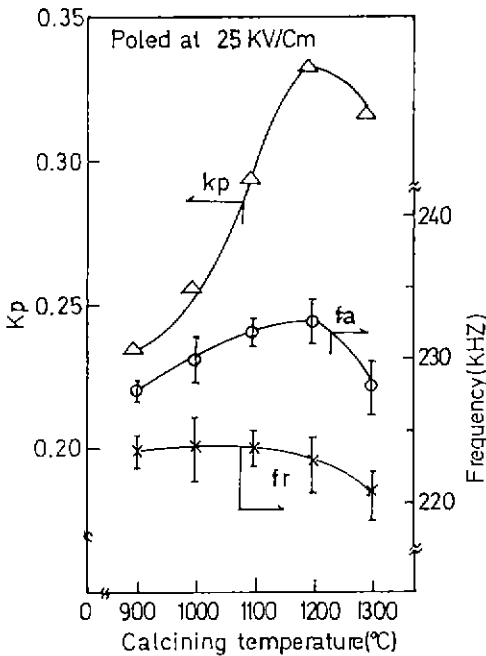


Fig. 3. K_p , resonance and anti-resonance frequency vs calcining temperature.

나타낸 것이다. 하소온도가 1100°C~1200°C 에서 가장 높은 소결밀도와 유전상수를 가지며, 그 이상의 온도에서는 오히려 감소하였다. 여기서 Fig.1-b)와 같이 소결체의 粒徑이 크고 치밀한 것이 가장 높은 밀

도를 나타내었다. 그리고 하소온도가 1100°C 이하에서 소결밀도가 낮은 이유는 Fig. 1-a)와 같이 비반응 물질로 인한 국부적인 粒子成長 때문에 소결성이 저하되었다고 사료된다. 1200°C 이상에서 밀도가 낮은 이유는 다음과 같다. BaTiO₃의 하소온도와 소결밀도의 관계에 있어서 하소온도가 1150°C 이상에서는 밀도가 감소함을 池田이 보고하였다.¹⁾ 또한 久高克也¹¹⁾는 BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O의 분해온도에 대한 BaTiO₃의 소결밀도에 있어서도 분해온도를 700~1100°C로 하였을 때 900°C에서 소결밀도가 가장 높고 그 이상에서는 오히려 밀도가 저하함을 나타내었다. 이것은 하소온도에 따라서 하소분말의 입경이 다르므로 성형시에 분말의 壓粉性과 소결시에 입자 상호간의 표면에너지에 대한 2가지 요인에 기인한다고 생각한다. 한편 하소온도가 1200°C 이상의 분말에서는 SEM 조사결과 분말의 입자가 불균일하였고, 이로 인해 소결체의 입자도 고르지 못하고 氣空이 많이 나타남은 Fig. 1-c)에서 관찰되었다. 그리고 유전상수가 1100°C~1200°C에서 최대를 나타내는 이유는 소결밀도가 높기 때문이며, 이는 PZT의 결과와 잘 일치하였다.⁷⁾

Fig. 3은 하소온도에 대한 전기기계결합계수, k_p 와 共振周波數, f_r 및 反共振周波數, f_a 를 나타낸 것이다. k_p 및 f_r 는 하소온도가 1200°C까지 증가함에 따라 증가하였고, 1200°C 이상에서는 감소함을 보였다. 반면에 f_a 는 1200°C까지는 거의 하소온도에 영향이 적으나, 그 이상에서는 감소하였다. 여기서 f_a 의 변

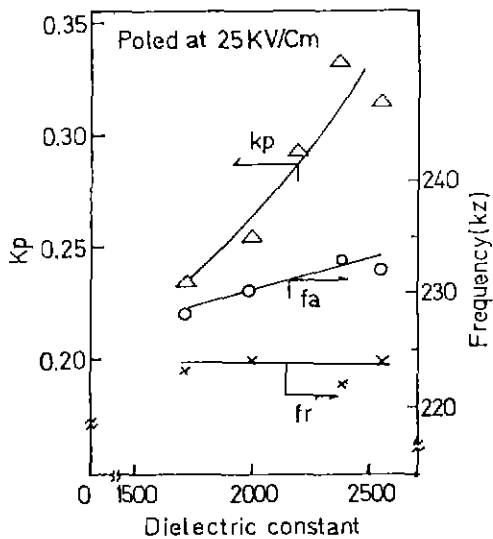


Fig. 5. K_p, resonance and anti-resonance frequency vs dielectric constant .

화는 PZT의 결과와 비슷하나, f_r 이 하소온도 1200 °C 에서 감소하는 것은 하소온도에 영향이 없는 PZT와는 다른 결과를 나타내었다. 하소온도에 따라 κ_p 의 값이 변하는 이유는 前述한 微細構造 (Fig.1)와 소결 밀도로써 설명된다. 즉 1200 °C의 하소온도에서 κ_p 의 값이 가장 높은 이유는 소결체의 粒徑이 균일하고, 氣空이 적으며 소결밀도가 높기 때문이다. 그리고 하소온도가 900 °C ~ 1100 °C 와 1300 °C 경우에 κ_p 의 값이 낮은 이유는 소결체의 粒徑이 불균일하고 氣空이 많기 때문이다. 壓電소자의 전기기계결합계수, κ_p 는 소결체의 미세구조와 밀도에 관련된음을 알 수 있다.

Fig. 4는 소결밀도에 대한 κ_p , f_r 및 f_a 의 관계를 나타낸 것이다. 소결밀도가 증가함에 따라 κ_p 및 f_a 가 증가한 반면에, f_r 은 거의 일정하였다. 밀도가 증가함에 따라 κ_p 및 f_a 가 증가하고, f_r 이 일정한 경향은 PZT제와 비슷하였다.¹⁾

Fig. 5는 유전상수에 대한 κ_p , f_r 및 f_a 의 관계를 나타낸 것이다. 유전상수가 증가함에 따라 κ_p , 및 f_a 가 증가한 반면에, f_r 은 거의 영향이 없음을 나타내었다. 유전상수의 증가에 따라 κ_p 가 증가하는 것은 Rosenthal 등¹²⁾의 결과와 일치하였다.

따라서 Fig. 4와 Fig. 5에서 볼 때 소결밀도와 유전상수의 증가는 PZT제와 마찬가지로 κ_p 및 f_a 가 증가한 반면에 f_r 은 거의 의존성이 없음을 알 수 있다. 그리고, PZT와 BaTiO₃의 결과로부터 높은 소결성과 전기적 성질을 가지는 소자를 제조하기 위해

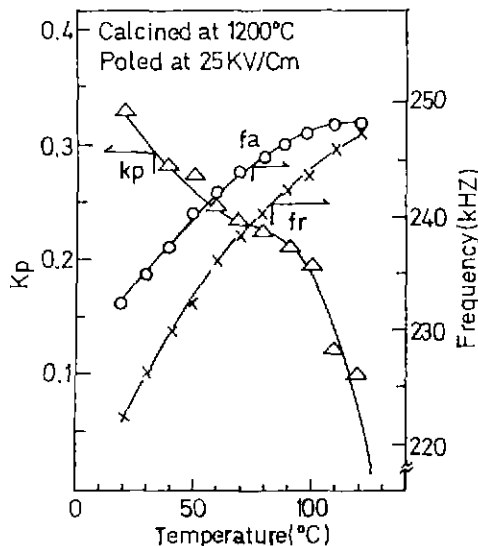


Fig. 6. K_p, resonance and anti-resonance frequency vs temperature.

서는 하소분말의 하소온도는 고상반응이 거의 완료되는 온도에서 하소함이 좋다고 사료된다.

Fig.6은 素子溫度에 대한 κ_p , f_r 및 f_a 의 관계를 나타낸 것이다. 素子溫度가 증가함에 따라 f_r 및 f_a 는 증가하고 κ_p 는 감소하였으며, Curie 온도에서 f_r 및 f_a 는 일치하고, κ_p 는 0이었다. f_r 과 κ_p 의 소자온도에 대하여 변화하는 경향은 岡崎¹³⁾이 보고한 결과와 거의 일치하였고, 이러한 현상은 온도 상승에 의하여 쌍극자모멘트의 규칙적인 배열이 무질서한 원래의 상태로 되돌아가기 때문이다. 한편 素子溫度의 증가에 따라 二成分系 PZT에서는 f_a 가 감소하였는데, 본 실험의 BaTiO₃제에서는 f_a 가 증가하였다. 이는 壓電素자가 원료의 선택에 따라서 그 경향이 다를 수 있다.

V. 결 론

900 °C ~ 1300 °C 범위의 하소온도가 1350 °C에서 2 시간 소결한 BaTiO₃ + 0.2 wt % MnO₂ 계의 共振性質에 미치는 영향을 검토하였다.

1. 하소온도가 1200 °C 까지 증가함에 따라 소결 밀도, 유전상수, 電氣機械結合係數, κ_p 및 反共振周波數 f_a 가 증가하였고, 그 이상의 온도에서는 감소하였다. 한편 共振周波數 f_r 은 하소온도가 1200 °C 이하에서는 변화가 적었으나, 그 이상에서는 감소하였다.

2. 하소온도가 1200 °C 일 때 소결체의 粒徑이 고르고, 氣空이 적으며 밀도, 유전상수 및 κ_p 가 가장 높

았다.

3. κ_p 와 f_a 는 밀도 및 유전상수의 증가에 따라 증가하나 f_r 은 거의 영향이 없었다.

4. 素子溫도의 증가에 따라 f_r 및 f_a 는 모두 증가하였다.

REFERENCES

1. Shepard Roberts, "Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium Titanate", *Phys. Rev.*, **71**(12), pp. 890-895, 1947.
2. B. Jaffe, W. R. Cook Jr. and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, London and Newyork, pp. 91-99, 1971.
3. 高橋幸治 等, "燒結した 強誘電體磁器中への 不純物 擴散 = BaTiO₃ 磁器への 擴散 = (第一報)", *チタン酸バリウム實用化 研究會 年報 第18報*, pp. 44-51, 1971.
4. 田中哲郎, 岡崎 清, 一ノ瀬 昇, "壓電セラミック材料", 學獻社, 東京, pp. 75-77, 1978.
5. 조 상희, "BaTiO₃ 磁器原料로서의 TiO₂ 粉體의

Characterization에 관한 연구", 문교부 연구보고서, 1980, 8.

6. 岡崎 清, *セラミック誘電體工學*, 學獻社, 東京, pp. 331-333, 1978.
7. 정 수태, 이 우일, 조 상희, "하소온도가 PZT의 소결특성에 미치는 영향", *요업학회지* **22**(1), pp. 40-46, 1985.
8. 정 수태, 이 우일, 조 상희, "하소온도가 PZT의 Kp와 共振特性에 미치는 영향", *요업학회지* **22**(1), pp. 47-52.
9. 岡崎 清, *セラミック誘電體工學*, 學獻社, 東京, p. 207, 1978.
10. 尾上, 十文子, *高結合セラミック 振動子 測定法*, *信學誌*, **50**, pp. 908-913, 1967.
11. 久高克也, "高純度チタン酸バリウムの 合成原料", *エレクトロニス・セラミックス*, 夏號 (13), pp. 57-62, 1982.
12. J.J. Rosental and S.D. Stoddard, "A Study of Process Variables in Barium Titanate Ceramics", *Ceram. Bull.* **37**(8), pp. 370-375, 1958.