

PZT세라믹스에 있어서 길이진동모드의 온도안정성

이 개 명* · 현 덕 수**

Temperature Stability of Length-Extensional Vibration Modes in PZT Ceramics

Gae-Myoung Lee* and Deok-Soo Hyun**

ABSTRACT

Temperature stabilities of dielectric constants and resonant frequencies of the substrates are very important in piezoelectric ceramics oscillators and filters. In this study, it was investigated temperature stability of the length-extensional vibration mode of $Pb(Zr_xTi_{1-y})O_3 + x[\text{wt}\%]Cr_2O_3$ ceramics. The mode can be utilized in fabricating ultra-small 455kHz IF devices.

Addition of Cr_2O_3 in morphotropic phase PZT decreased the variations of dielectric constant, electro-mechanical coupling factor k_{31} and resonant frequency by thermal shock. As additive weight of Cr_2O_3 increased, the temperature coefficient of resonant frequency changed from positive number to negative one. And the composition with zero temperature coefficient of resonant frequency was shifted to the one with increased Cr_2O_3 additive weight by thermal aging.

Key Words : Temperature stability, dielectric constant, resonant frequency, length extensional vibration mode, PZT

1. 서 론

PZT계 세라믹스는 수정과 더불어 대표적인 압전재료로서 압전 착화소자, 압전 변압기, 초음파 변환자,

압전 스피커, 초음파 모터, 공진자, 필터 등의 분야로 응용되고 있다. 특히 개인 휴대통신과 컴퓨터와 같은 사무기기의 발전과 보급에 따라 전기신호의 발생과 변조의 기능을 하는 압전 세라믹 발진자와 필터의 수요가 급격히 증가하였으며, 소형화, 경량화, SMD (surface mounting device)화, 특성의 안정화가 요구되고 있다.^{1),2)}

길이진동모드를 이용하는 소자는 유평진동모드를 이용하는 소자보다 크기를 1/3정도로 줄일 수 있어 과거의 제조공정의 곤란함이라는 단점이 오늘에는 소

* 제주대학교 전기공학과, 산업기술연구소, 정보통신연구소
Dept. of Electrical Engineering, Cheju Nat'l Univ., Res. Inst. Ind. Tech., Res. Inst. of Information & Telecommunication.

** 제주대학교 대학원
Graduate School, Cheju Nat'l Univ.

형화, 경량화라는 장점으로 부각되고 있다. 이러한 추세에 의해 최근에 길이진동모드를 이용하는 455kHz IF소자가 적층형태로 실용화되었다^{3),4)} 하지만 이 분야 연구는 측정규정이 마련된 정도로 아직 미흡하다.^{5),6)} 한편, 부품의 SMD화가 진행됨에 따라 회로기판에 장착시에 열충격을 받게 되므로 압전세라믹 소자도 열충격에 대한 안정성이 요구되고 있다.⁷⁾

발전자와 필터에 있어서 동작주파수의 안정성은 매우 엄격하게 요구되고 있다. 왜냐하면 온도의 변화와 시간 경과에 따른 그 소자들의 동작주파수의 변화는 그 소자들이 채택된 전체 시스템의 동작에 큰 장애를 초래할 수도 있다. 따라서 그 소자들의 기판으로 사용되고 있는 PZT($\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 의 기호)계 세라믹스에 있어서 특성의 안정성, 특히 공진 주파수의 안정성이 매우 중요하다.

B. Jaffe 등에 의해서 기본 2성분계 PZT의 상경계(M.P.B)조성에서 압전성질이 매우 우수함이 발견⁸⁾된 이래로 3성분계 PZT의 개발^{9),10)}과 첨가물에 의한 특성 개선이 계속 이루어져 왔다.^{7),10)}

PZT계 세라믹스의 온도안정성과 관련하여 Cr_2O_3 의 첨가가 공진주파수 안정성을 개선한다는 보고¹²⁾가 있는 후 Cr_2O_3 첨가에 따른 결정구조의 변화와 원판상 윤탁진동모드의 공진주파수 온도안정성 변화가 조사되었으며,¹³⁾ 2성분계 PZT에서 Zr/Ti 비와 열에이징에 따른 원판상 윤탁진동모드의 온도안정성의 변화가 조사되었다.¹⁴⁾

본 연구에서는 대표적인 압전세라믹 재료인 $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3 + x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ 세라믹스에서 상경계 부근의 y 값과 Cr_2O_3 첨가량인 x 값의 조정에 따른 사각기판의 길이진동모드에 대한 온도안정성의 변화 특성을 조사하고자 한다. 특히 분극(poling)후 열에이징 처리 전과 후의 압전특성을 측정하고 비교하여 열 충격에 대한 안정성 여부와 열에이징 처리가 특성의 안정성에 기여하는 지를 살펴보고자 한다.

II. 실험

산화물 혼합법으로 제조된 PZT분말을 사각판으로 성형하여 Fig. 1과 같이 보통소성법으로 시편을 제작

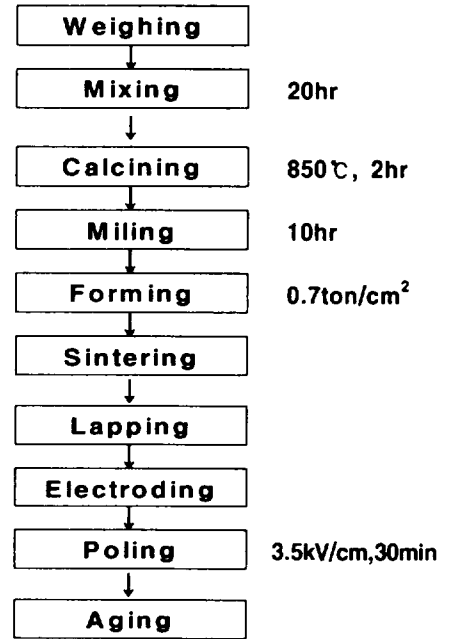


Fig. 1. Fabrication process of piezoelectric ceramics.

하였다. 본 실험에서는 상경계부분에서 Cr_2O_3 가 첨가된 $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3 + x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ 조성에서 y 값을 0.58, 0.56, 0.53, 0.50, 0.48로, x 값을 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9로 변화시켰다.

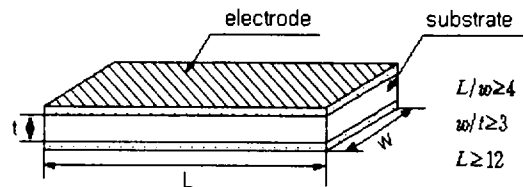


Fig. 2. The aspect of the standard piezo-electric ceramic specimen for the length extensional vibration.

1차 열처리(calcining)는 850[°C]에서 2시간 유지하였으며, 1차 열처리가 끝난 시료를 분쇄, 건조 후 바인더 5%PVA액을 5wt% 첨가하여 조립한 다음 사각물드에 넣어 0.7ton중/cm²의 압력으로 성형하여, 조성에 맞는 온도에서 2차 열처리(sintering)를 행하였다. 2차 열처리까지 완료된 시편은 Fig. 2과 같은 압전세라믹스의 길이진동모드에 대한 일본의 EMAS-6004규

정⁵⁾에 맞도록 연마하여 은전극을 부착하였고, 시편은 80°C 실리콘유 중에서 35kV/cm의 직류전계로 고온 분극하였다. 분극후 24시간 경과후 측정을 하거나 시편의 윗면과 아래면을 단락시킨 상태에서 200°C에서 1시간 동안 열에이징 처리를 하였다. 열처리한 시편은 열에이징 처리후 24시간이 경과된 뒤 측정을 하였다.

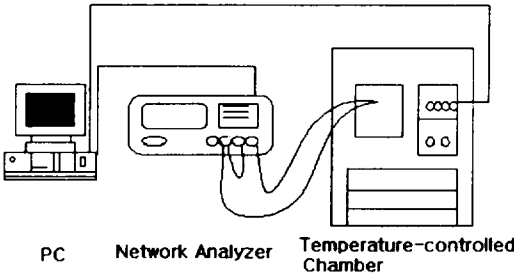


Fig. 3. Measuring system of resonant characteristics according to temperature change.

LCR미터로 시편의 정전용량을 측정하여 비유전율을 계산하였고, 항온 항습조와 Network-Analyzer를 사용하여 Fig. 3와 같은 시스템을 구성하고 온도를 변화시키면서 길이진동모드에 대한 전기기계결합계수 k_{31} , 공진, 반공진 주파수를 측정하였다. 이때 측정은 항온조의 온도를 -20°C에서 +80°C까지 2~3°C/min의 속도로 상승시키면서 10°C간격으로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1 열에이징에 의한 유전율, 길이진동모드에 대한 전기기계결합계수와 공진주파수의 변화

정방정계와 능면체정계의 상경계 결정구조를 갖는 $Pb(Zr_{0.33}Ti_{0.67})O_3$ 조성에서 분극 후 열에이징 처리의 유무와 Cr_2O_3 첨가량에 따른 유전율의 변화를 Fig. 4에, 길이진동모드에 대한 전기기계결합계수 k_{31} 과 공진주파수의 변화를 각각 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 4의 결과를 살펴보면, Cr_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 유전율이 감소함을 보여주고 있다. 이는

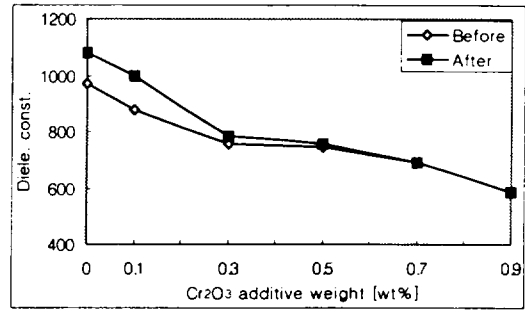


Fig. 4. Changes of relative dielectric constants of the specimens according to Cr_2O_3 addition before and after thermal aging.

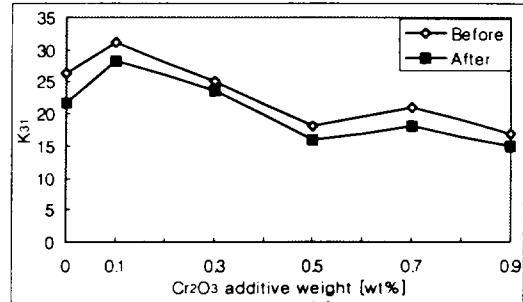


Fig. 5. Changes of electro-mechanical coupling factor k_{31} of the specimens according to Cr_2O_3 addition before and after thermal aging.

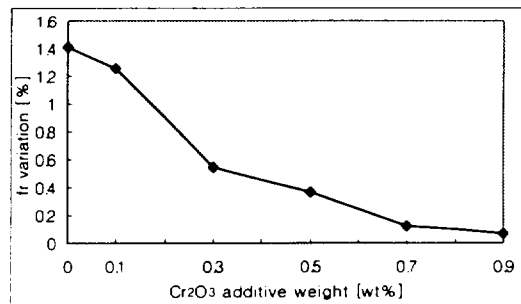


Fig. 6. Variation of % resonant frequencies of before and after thermal aging according to Cr_2O_3 addition.

N.uchida 등의 실험결과¹³⁾와 일치한다. 또 Cr_2O_3 이 첨가되지 않은 상경계 조성에서 분극후 열처리에 의해 유전율이 증가한다는 H. Banno의 연구결과¹⁴⁾와도

일치하고 있다. Cr_2O_3 의 첨가량 0.3wt%인 조성에서는 열에징 처리에 따른 유전율의 증가폭이 크게 줄어 들었으며, 이후 Cr_2O_3 의 첨가량이 더 증가한 경우에는 열에이징 처리를 하여도 유전율의 증가는 나타나지 않는다. 실제 응용에 있어서 유전율은 압전세라믹 필터의 임피던스를 좌우하게 되고, 만일 열충격에 의해서 임피던스가 변하게 되면 필터의 임피던스 매칭이 깨어질 수 있다. 이러한 점을 고려하면 기판 유전율의 열충격에 대한 안정성이 중요하다. 본 실험에서는 Cr_2O_3 가 0.3wt%이상 첨가된 조성에서만 유전율이 열충격에 대해 안정성을 가짐을 보여준다.

Fig. 5로부터 길이진동모드에 대한 전기기계결합계수 k_{31} 이 Cr_2O_3 의 첨가량이 0.1wt%일 때 최대가 되고 첨가량이 더 증가할수록 감소함을 알 수 있다. 또 열에이징 처리에 의해서 소극이 일어남에 따라 모든 조성에서 k_{31} 이 감소하였다. 0.5wt%까지 Cr_2O_3 가 첨가된 조성에서 열에이징 처리에 의한 k_{31} 의 감소 폭이 줄어들었다.

-20°C에서 +80°C까지 매 10°C간격으로 열에이징 처리 전과 후 두 상태에서의 공진주파수를 각각 11회 측정하고 이 두 공진주파수의 차의 절대값을 모두 합하여 11로 나누고 열에이징 처리전 30°C에서의 공진주파수로 나누어 %평균값을 구했다. 이 결과를 Fig. 6에 Cr_2O_3 의 첨가량에 따라 나타내었다. Fig. 6을 살펴보면 열에이징 처리 전후에 있어서 공진주파수의 변화폭이 Cr_2O_3 의 첨가량이 증감함에 따라 감소함을 알 수 있다. 따라서 열충격에 대한 길이진동모드의 공진주파수의 안정성은 Cr_2O_3 의 첨가량이 증가할수록 증가한다.

3.2 $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 조성에서 y값에 따른 길이진동모드의 공진주파수의 온도안정성

$\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 에서 $y=0.58, 0.56, 0.53, 0.50, 0.48$ 인 사각기판의 길이진동모드의 공진주파수에 대한 온도계수를 열에이징 처리 전과 후에 구하여 Fig. 7에 나타내었다. 열에이징 처리 전에는 온도계수가 $y=0.50, 0.48$ 인 정상영역에서는 양의 값이며 $y=0.53$ 인 상경계 영역에서 작은 양의 값을 갖고 $y=0.58, 0.56$ 인 능면체 영역에서는 음의 값을 갖는다. 온도계수가

영이 되는 위치가 $0.56 < y < 0.53$ 사이에 존재하고 있으며, 열에이징 처리를 하게 되면 온도계수가 영이 되는 위치가 y가 큰 쪽으로 약간 이동한다. 이렇게 공진주파수의 온도계수가 영이 되는 조성의 위치가 분극후 열처리에 의해 y값이 큰 쪽으로 이동하는 현상은 H. Banno의 윤곽진동모드 실험에서의 결과¹⁴⁾와 일치한다.

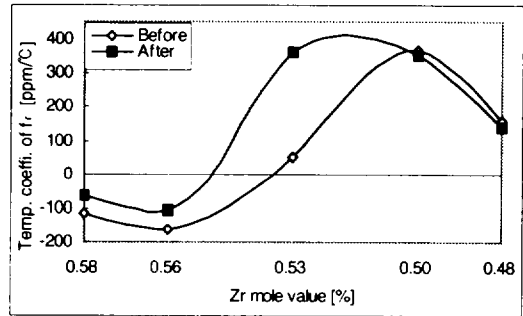


Fig. 7. Changes of temperature coefficients for resonant frequency f_r of the specimens with the respective composition before and after thermal aging.

3.3 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ 조성에서 x값에 따른 길이진동모드의 공진주파수의 온도안정성

상경계 조성에 Cr_2O_3 의 첨가량을 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 wt%로 증가시키면서 제작된 사각기판의 길이진동모드의 공진주파수에 대한 온도계수를 열에이징 처리 전과 후에 구하여 Fig. 8에 나타내었다. 이 결과로부터 온도계수가 Cr_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 양에서 음으로 바뀌고, 온도계수가 영이 되는 Cr_2O_3 의 첨가량이 열에이징 처리에 의해 증가함을 알 수 있다.

온도계수가 영이 되는 조성이 앞절의 실험결과에서는 열에이징 처리에 의해 y값이 커지는 쪽으로, 즉 Zr의 양이 증가하는 쪽으로 이동되었다. 일반적으로 Cr_2O_3 의 첨가가 결정구조를 Zr이 증가시 얻어지는 결정구조로 변화시키게 된다.^{13),15)} 따라서 본 실험에서는 열에이징 처리가 온도계수가 영이 되는 위치를 Zr

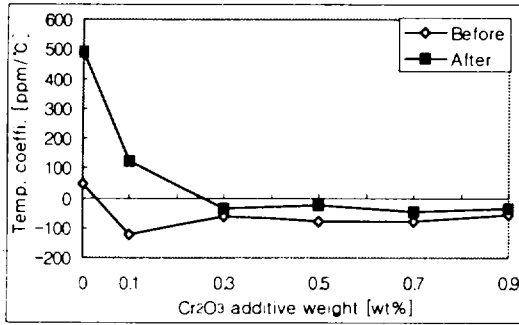


Fig. 8. Changes of temperature coefficients for resonant frequency of the specimens according to Cr₂O₃ addition before and after thermal aging.

이 증가시 얻어지는 결정구조, 즉 여기서는 Cr₂O₃의 양이 증가된 조성으로 이동시켰다고 볼 수 있다. 여기서 흥미로운 점은 Cr₂O₃의 첨가량을 계속 증가시킨다고 공진주파수의 온도안정성이 더 개선되어지지 않는다는 것이다.

IV. 결 론

Pb(Zr_yTi_{1-y})O₃ + x[wt%]Cr₂O₃ 세라믹스에서 y와 x값에 따른 사각기판의 길이진동모드에 대한 온도안정성을 조사하였다. 상계계 조성에서 x가 증가할수록 열에이징 처리에 의해 유전율과 공진주파수의 변화가 작아졌으며, x가 0.3~0.5인 범위에서 열에이징 처리에 의해 k₃₁의 감소폭이 줄어들었다. x가 증가할수록 공진주파수의 온도계수가 양에서 음으로 바뀌었고, 공진주파수의 온도계수가 영이 되는 조성이 열에이징 처리에 의해 x가 큰 쪽 즉, Cr₂O₃의 첨가량이 증가된 쪽으로 이동하였다.

참고 문헌

1) 塩崎忠 外. 1987. 新-壓電材料の製造と應用. CMC. pp.150-163.
 2) 이개명. 1997. 2. 압전세라믹스 주파수 소자의 소

개와 개발 동향. 전기전자재료학회, 10권 2호. pp. 172-178.
 3) J.Inoue and T. Unami. May 1999. Multilayer Ceramic Resonators using the Piezoelectrically Stiffened Length Mode Vibration. Jpn. J. Appl. Phys., Vol.38. part 1. No.5B. pp.3237-3238.
 4) T.Uami et al. 1999. United State Patent. 5. 900. 790.
 5) 日本電子材料工業會標準規格. 1982. 壓電セラミックス振動子の試験方法. EMAS-6004.
 6) 이개명, 한성훈, 김병효. 2000. 11. 사각기판의 길이진동을 이용하는 초소형 공진자에 있어서 사각기판의 세변의 길이비가 공진특성에 미치는 영향. 전기전자재료학회논문지, 13권 11호. pp.932-937.
 7) K. Takahashi, M. Nishida and H. Hase. Sep. 1999. Effect of Y and Mn Doping in Pb (Ti,Zr)O₃ Piezoelectric Ceramics on the Resonant Frequency and Capacitance Changes and Aging by Thermal Shock Tests. Jpn. J. Appl. Phys., Vol.37. part 1. No.9B. pp.5285-5287.
 8) B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe. 1971. Piezoelectric Ceramics. Academic Press. pp.140-148.
 9) H. Ouchi. Mar. 1969. Piezoelectric Properties and Phase Relations of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ Ceramics with Barium or Strontium Substitutions. J. Am. Ceram. Soc., Vol.51. No.3. pp.169-176.
 10) 田中哲郎 外. 1973. 壓電セラミックス材料. 學獻社. pp.110-132.
 11) F. Kulsar. 1959. J. Am. Ceram. Soc., Vol.42. pp.343-349.
 12) F. kulsar. 1961. United States Patent. 3.006.857.
 13) N. Uchida and T. Ikeda. 1967. Studies on Pb(Zr-Ti)O₃ Ceramics with Addition of Cr₂O₃. Jpn. J. Appl. Phys., Vol.6. No.11. pp.1293-1298.
 14) H. Banno and T. Tsunooka. Aug. 1967. Piezoelectric Properties and Temperature Dependances of Resonant Frequency of WO₃-MuO₂-Modified Ceramics of Pb(Zr-Ti)O₃. Jpn. J. Appl.

Phys., Vol.6, No.8, pp.954-962.

15) 이개명, 백동수, 윤석진, 홍재일, 박창엽, 1992, 고
주파 소자의 기관용 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 + \text{PZT}$ 세라

믹스의 압전특성에 Cr_2O_3 의 첨가가 미치는 영향,
전기전재료학회지, 5권 1호, pp.14-27.