

碩士學位論文

# PZT세라믹스에 있어서 길이진동모드의 온도안정성

濟州大學校 大學院



玄 德 壽

2001年 12月

# PZT세라믹스에 있어서 길이진동모드의 온도안정성

指導教授 李 開 明

玄 德 壽

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2001年 12月



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

玄德壽의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 \_\_\_\_\_ 印

委 員 \_\_\_\_\_ 印

委 員 \_\_\_\_\_ 印

濟州大學校 大學院

2001年 12月

# Temperature Stability of Length-Extensional Vibration Modes in PZT Ceramics

Deok-Soo Hyun

(Supervised by professor Gae-Myoung Lee)



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF ENGINEERING

DEPARTMENT OF ELECTRONIC AND ELECTRICAL  
ENGINEERING  
GRADUATE SCHOOL  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

2001. 12.

## 목 차

LIST OF FIGURES .....	iii
LIST OF TABLES .....	v
SUMMARY .....	vi
I. 서 론 .....	1
II. 압전세라믹스의 이론적 고찰 .....	3
1. PZT계 고용체 자기의 상도와 압전특성 .....	3
2. 압전세라믹스의 공진주파수 온도변화 특성 .....	4
3. 세라믹 공진자 .....	6
1) 세라믹 공진자의 기본특성 .....	6
2) 주파수 영역과 진동모드 .....	9
III. 실 험 .....	10
1. 시편의 제작 .....	10
2. 측정 .....	12
1) 유전율 측정 .....	12

2) 전기기계결합계수 .....	13
3) 온도안정성 측정 .....	13
<b>IV. 결과 및 고찰 .....</b>	<b>15</b>
1. 열에이징에 의한 유전율, 길이진동모드에 대한 전기기계결합 계수와 공진주파수의 변화 .....	15
2. $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 조성에서 $y$ 값에 따른 길이진동모드의 공진주 파수의 온도안정성 .....	18
3. $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ 조성에서 $x$ 값에 따른 길이 진동모드의 공진주파수의 온도안정성 .....	19
<b>V. 결 론 .....</b>	<b>21</b>
참고문헌 .....	22



## LIST OF FIGURES

Fig. 1 PbZrO <sub>3</sub> -PbTiO <sub>3</sub> sub-solidus phase diagram .....	3
Fig. 2 Temperature coefficient of resonance frequency in Pb(Zr <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> )O <sub>3</sub> -based ceramics .....	5
Fig. 3 Symbol and electrical equivalent circuit of a piezoelectric ceramic resonator .....	7
Fig. 4 Impedance and phase characteristics of a piezoelectric ceramic resonator .....	8
Fig. 5 Equivalent circuit of a piezoelectric ceramic resonator in the frequency band $f_r \leq f \leq f_a$ .....	8
Fig. 6 Fabrication process of piezoelectric ceramics .....	10
Fig. 7 The aspect of the standard piezoelectric ceramic specimen for the length extensional vibration .....	12
Fig. 8 Measuring system of temperature characteristics .....	14
Fig. 9 Changes of relative dielectric constants of the specimens according to Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> addition before and after thermal aging .....	16
Fig. 10 Changes of electro-mechanical coupling factor $k_{31}$ of the specimens according to Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> addition before and after thermal aging .....	16
Fig. 11 Change of the difference of % resonance frequencies of before and after thermal aging according to Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> addition .....	17

Fig. 12 Changes of temperature coefficients for resonance frequency  $f_r$  of the specimens with the respective composition before and after thermal aging ..... 18

Fig. 13 Changes of temperature coefficients for resonance frequency of the specimens according to  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  addition before and after thermal aging ..... 19



## LIST OF TABLES

Table 1	Vibration modes and shapes of the ceramic resonators used in each frequency range .....	9
Table 2	Grade and the manufacturers of starting materials .....	11





## SUMMARY

Temperature stabilities of dielectric constants and resonance frequencies of the substrates are very important in piezoelectric ceramics oscillators and filters. In this paper, it was investigated temperature stability of the length-extensional vibration mode of  $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3 + x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$  ceramics. The mode can be utilized in fabricating ultra-small 455kHz IF devices.

Addition of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in morphotropic phase PZT decreased the variations of dielectric constant, electro-mechanical coupling factor  $k_{31}$  and resonance frequency by thermal shock. As additive weight of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  increased in morphotropic phase composition  $y=0.53$ , the temperature coefficient of resonance 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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  additive weight by thermal aging.

## I. 서론

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 압전세라믹 발진자와 필터의 수요가 급격히 증가하였으며, 소형화, 경량화, SMD화, 특성의 안정화가 요구되고 있다(塩崎忠, 1987), (이개명, 1997).

길이진동모드를 이용하는 소자는 윤곽진동모드를 이용하는 소자보다 크기를 1/3정도로 줄일 수 있어 과거의 제조공정의 곤란함이라는 단점이 오늘날은 소형화, 경량화라는 장점으로 부각되고 있다. 이러한 추세에 의해 최근에 길이진동모드를 이용하는 455kHz IF소자가 적층형태로 실용화되었다(J. Inoue and T. Unami, 1999), (T. Unami et al, 1999). 하지만 이 분야 연구는 측정규정이 마련된 정도로 아직 미흡하다(日本電子材料工業會標準規格, 1982), (이개명, 한성훈, 김병호, 2000). 한편, 부품의 SMD화가 진행됨에 따라 회로기판에 장착시에 열충격을 받게 되므로 압전세라믹 소자도 열충격에 대한 안정성이 요구되고 있다(K. Takahashi, M. Nishida and H. Hase, 1999).

발진자와 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 기관으로 사용되고 있는 PZT계 세라믹스에 있어서 특성의 안정성, 특히 공진 주파수의 안정성이 매우 중요하다.

기본 2성분계 PZT의 상경계(M.P.B)조성에서 압전성질이 매우 우수함이 발견(B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, 1971)된 이래로 3성분계 PZT의 개

발(H. Ouchi, 1969), (田中哲郎 外, 1973)과 첨가물에 의한 특성 개선이 계속 이루어져 왔다(K. Takahashi, M. Nishida and H. Hase, 1999), (F. Kulcsar, 1959).

PZT계 세라믹스의 온도안정성과 관련하여  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가가 공진주파수 안정성을 개선한다는 보고(F. Kulcsar, 1961)가 있는 후  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  첨가에 따른 결정구조의 변화와 원판상 윤표진동모드의 공진주파수 온도안정성 변화가 조사되었으며(N. Uchida and T. Ikeda, 1967), 2성분계 PZT에서 Zr/Ti 비와 열에이징에 따른 원판상 윤표진동모드의 온도안정성의 변화가 조사되었다(H. Banno and T. Tsunooka, 1967).

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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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. 압전세라믹스의 이론적 고찰

### 1. PZT계 고용체 자기의 상도와 압전특성

Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>계 자기는 PbZrO<sub>3</sub>와 PbTiO<sub>3</sub>의 완전고용체이며 이원 상태도는 Fig. 1와 같다. PZT세라믹스는 Zr/Ti비가 약 0.525/0.475인 조성에서 강유전 정방정상(ferroelectric tetragonal phase)와 강유전 능면체정상(ferroelectric rhombohedral phase)의 경계(morphotropic phase boundary, MPB)가 존재하며, 상경계조성에서 유전, 압전특성은 최대값을, 탄성계수와 주파수정수는 최소값을 갖는다(B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, 1971). 이러한 종류의 상전이는 온도에 거의 의존하지 않기 때문에 고유전율, 고결합계수가 넓은 온

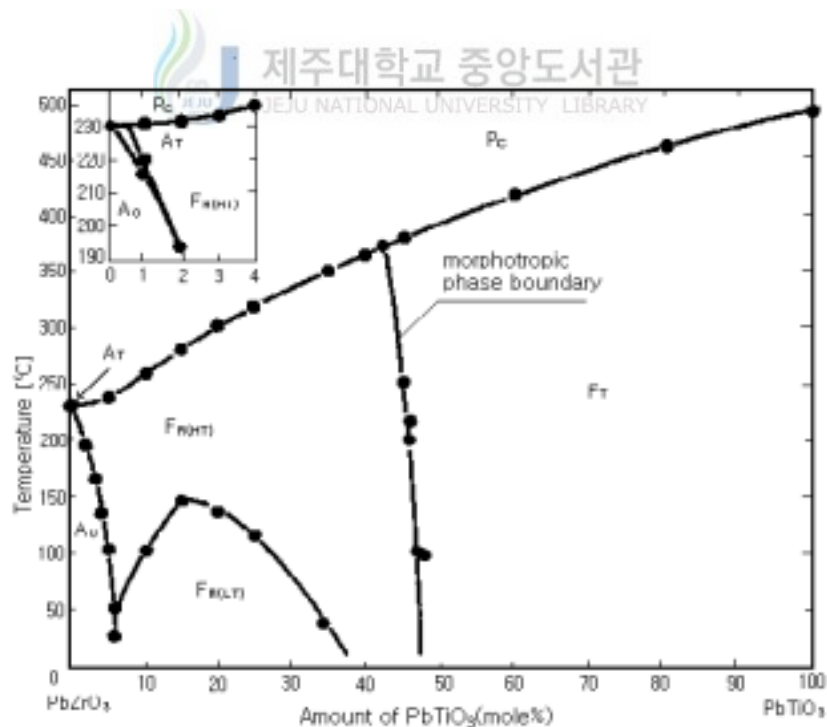
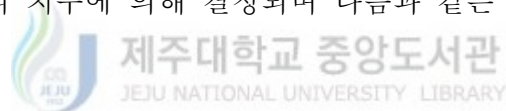


Fig. 1 PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> sub-solidus phase diagram

도영역에 걸쳐 지속되므로 압전세라믹 재료로 응용하기에 적합하다. 또한 PZT 세라믹스는 제 3성분을 첨가하는 등의 약간의 조성변화에 의해서 특성이 크게 변하는 특징이 있어 여러 용도에 적합한 세라믹스가 제작되어 진다. 예를 들면, 온도의존성과 경시변화가 매우 작은 재료, 전기기계결합계수가 매우 큰 재료, 기계적 손실이 매우 작은 재료 등을 얻을 수 있어 PZT 세라믹스의 출현으로 압전세라믹스의 응용분야가 크게 확대되었다.

## 2. 압전세라믹스의 공진주파수 온도변화 특성

PZT 세라믹스가 세라믹 필터로 이용되기 위해서 요구되는 특성중 가장 중요한 것 중의 하나가 온도에 따른 공진주파수의 변화가 작아야 한다는 것이다. 길이진동을 이용하는 공진자의 공진주파수  $f_r$ 은 재료 특성인 주파수 정수  $N_r$ 과 시편의 치수에 의해 결정되며 다음과 같은 관계가 있다.



$$N_r = f_r \cdot l = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad (1)$$

여기서,  $l$ 은 시편의 길이,  $\rho$ 는 밀도,  $c$ 는 탄성계수이다. 위 식으로부터 온도에 따른 공진주파수의 변화는 재료의 탄성특성과 열팽창에 의하여 영향을 받음을 알 수 있으며, 재료의 이방성, 분역의 재배열등에 의해서도 영향을 받는다. 그리고 공진주파수의 온도계수  $TCf_r$ (temperature coefficient of resonance frequency)에 가장 큰 영향을 주는 인자는 탄성계수의 온도에 따른 변화이다.

Fig. 2는 Zr/Ti에 따른 온도가  $-20^{\circ}\text{C}$ 에서  $+60^{\circ}\text{C}$  범위내 공진주파수의 온도계수를 나타내었다. PZT계 세라믹스의 공진주파수의 온도계수를 결정하는 가장 중요한 요인은 Zr/Ti비이며, Fig. 2에서 볼수 있는것과 같이 Zr/Ti비가

증가함에 따라 공진주파수의 온도계수는 음에서 양으로 다시 음으로 변화하며, 정방정상(tetragonal phase)영역과 MPB영역에서 '0'이 되는 조성점이 존재한다. MPB영역의 '0'이 되는 조성점 근처에서는 Zr/Ti비에 따른 온도계수의 변화가 매우 급격하기 때문에 정방정상영역에서 공진주파수의 온도계수가 '0'이 되는 조성이 실제 많이 응용된다(H. Banno and T. Tsunooka, 1967).

한편, J. H. Liao 등은 소결온도와 분극온도 즉, 제조공정조건에 따라 생기는 상변화(phase transition)에 의한 MPB조성의 이동으로 공진주파수의 온도계수 값이 변한다고 보고하였고(H. Banno and T. Tsunooka, 1967), (J. H. Liao, S. Y. Cheng and C. M. Wang, 1990), (C. K. Liang, L. Wu and T. S. Wu, 1991), F. Kulcsar가 PZT 세라믹스에 있어서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가에 따른 경시변화의 감소와 온도안정성의 향상에 대한 보고(F. Kulcsar, 1961) 이후에, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MnO 등의 안정화 첨가제(stabilizer)에 의하여 MPB조성영역이 확대되어 상경계에서 탄성계수의 변화가 완만하게 되어 공진주파수의 온도안정성을 개선한다고 보고되고 있다(N. Uchida and T. Ikeda, 1967), (H. Thomann, 1972). R. R. Zeyfang은 온도에 따른 음속을 측정하여 탄성특성의

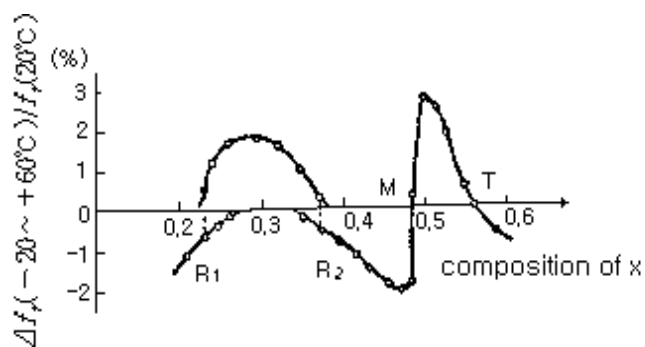


Fig. 2 Temperature coefficient of resonance frequency in Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>-based ceramics

조성에 따른 온도변화 현상을 보고하였으며(R. R. Zeyfang, 1976), M. Boudys는 여러조성의 PZT를 열처리한 후 유전율 및 탄성계수의 변화를 시간에 따라 측정하고 정방정상이 온도 변화에 보다 안정하다는 결과를 보고하였으며, W. Wersing은 온도에 따른 유전상수의 변화를 계산하여 Zr/Ti비와 첨가제의 효과를 설명하였으며(W. Wersing, 1981), A. Yoneda등에 의하여 Zr/Ti비에 따른 주파수정수의 온도계수의 변화에 대한 근본적 원인에 대해 보고되고 있으며(A. Yoneda, T. Takenaka and K. Sakata, 1990), 여러 연구자들에 의해서 온도계수가 '0'인 값을 가지는 조성개발 연구가 진행되고 있다.

### 3. 세라믹 공진자

#### 1) 세라믹 공진자의 기본특성

압전 세라믹스는 형태와 재질에 따라 고유 진동주파수를 갖고 있으며, 세라믹 기판의 기계진동의 공진현상을 이용한 것으로 기본적으로 2단자형 압전 진동자이므로 전기적 등가회로는 Fig. 3과 같다. 여기서 직렬단의  $R_1$ ,  $L_1$ ,  $C_1$ 은 세라믹 기판의 기계적인 진동을 전기회로로 등가화 한 부분이고,  $C_0$ 은 기판의 전기적인 정전용량을 나타낸다. 이때 공진주파수( $f_r$ ), 반공진주파수( $f_a$ )와 기계적 품질계수( $Q_m$ )는 식(2), (3), (4)로 나타낼 수 있다.

$$f_r = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1 C_1}} \quad (2)$$

$$f_a = f_r \sqrt{1 + \frac{C_1}{C_0}} \quad (3)$$

$$Q_m = \frac{1}{2\pi f_r \cdot R_1 \cdot (C_1 + C_0) \cdot \left\{1 - \left(\frac{f_r}{f_a}\right)^2\right\}} \quad (4)$$

Fig. 4에 주파수의 변화에 따른 세라믹 공진자의 임피던스 및 위상특성을 나타내었다. 임피던스가 최소, 최대가 되는 점에서의 주파수를 각각 공진주파수 반공진주파수라고 하고 그 사이의 위상은 90°로 전기적으로 인덕턴스의 특성을 갖게 되고 그 밖의 주파수대에서는 위상이 -90°로 커패시턴스 특성을 갖는다.

한편 세라믹 공진자를 이용한 발진회로는 주로 Fig. 4의 공진주파수와 반공진주파수 사이의 임피던스( $Z$ )가 유도성을 나타내는 영역을 이용하며, 이때 등가회로는 Fig. 5와 같다. 즉 세라믹 공진자는 공진주파수와 반공진주파수 사이의 주파수 영역에서 손실이  $R_e$ 와 직렬로 연결된 리액턴스(reactance,  $X_e$ )로 간략화 할 수 있다.

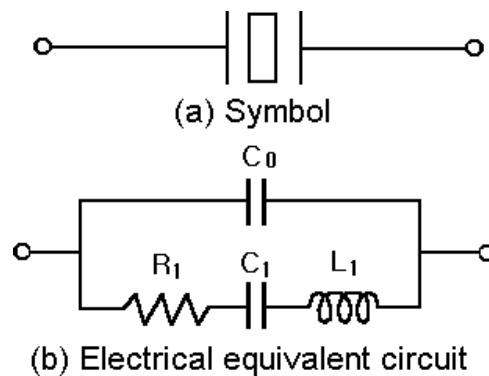


Fig. 3 Symbol and electrical equivalent circuit of a piezoelectric ceramic resonator



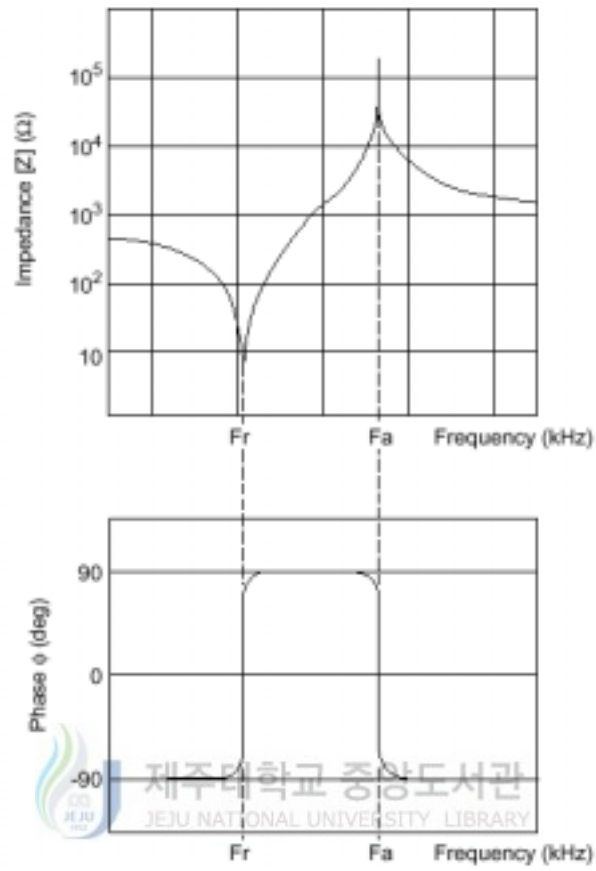


Fig. 4 Impedance and phase characteristics of a piezoelectric ceramic resonator







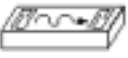


Fig. 5 Equivalent circuit of a piezoelectric ceramic resonator in the frequency band  $f_r \leq f \leq f_a$

## 2) 주파수 영역과 진동모드

세라믹 공진자의 고유 진동주파수는 재료의 압전상수와 치수등에 의해 결정되며, 응용되는 주파수 범위가 100kHz ~ 100MHz로 넓고 각 주파수 영역에 따라 이용되는 진동모드(vibration mode)가 다르다. 각 주파수 영역에서 이용 가능한 진동모드를 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Vibration modes and shapes of the ceramic resonators used in each frequency range

Frequency(Hz)		1k	10k	100k	1M	10M	100M	1G
1 Flexure Vibration		■						
2 Length- wise Vibration				■				
3 Area Vibration				■				
4 Radius Vibration				■				
5 Thickness Vibration					■			
6 Trapped Vibration					■			
7 Surface Acoustic Wave						■		

[Note] : ←→ show the direction of vibration

### III. 실험

#### 1. 시편의 제작

본 논문에 사용된 압전세라믹 기판을 보통소성법으로 제작하였고, 제작과정은 Fig. 6과 같다.

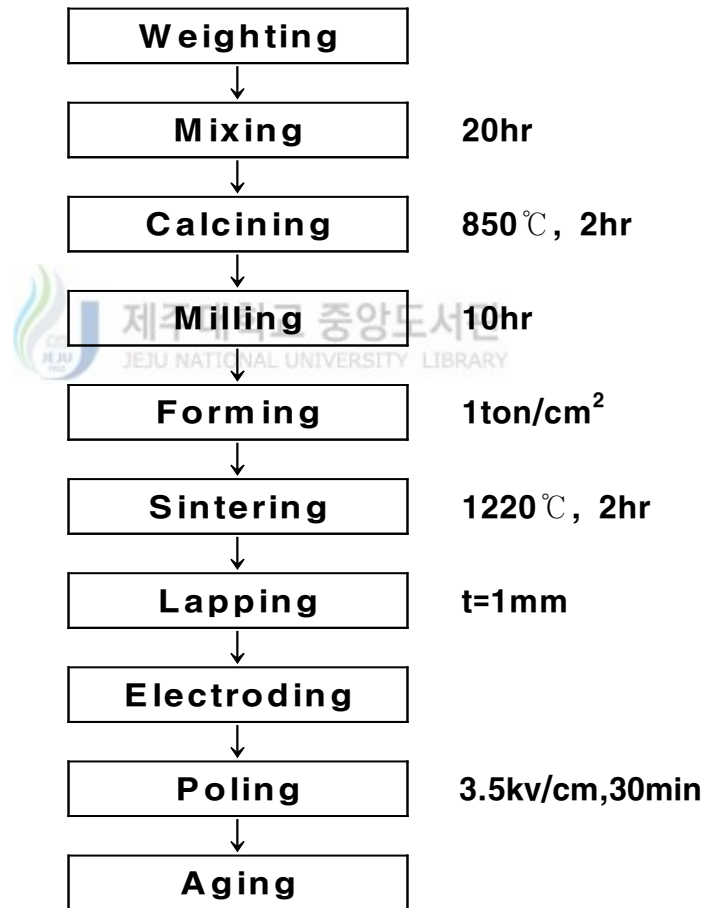


Fig. 6 Fabrication process of piezoelectric ceramics

Table 2 Grade and the manufacturers of starting materials

Raw material	Purity [%]	Manufacturer
PbO	98.0	Hayashi Pure Chemical Industries. LTD.
TiO <sub>2</sub>	97.0	Hayashi Pure Chemical Industries. LTD.
ZrO <sub>2</sub>	99.9	Sigma Chemical Co.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97.5	Osaka Hayashi Pure Chemical Industries LTD.

본 실험에서는 상경계부분에서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 Pb(Zr<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>)O<sub>3</sub> + x[wt%]Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>조성에서 y값을 0.58, 0.56, 0.53, 0.50, 0.48로, x값을 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9로 변화시킨 조성을 갖는 세라믹스를 산화물 혼합법으로 제작하였다. 사용된 원료 분말의 순도와 제작회사를 Table 2에 나타내었고, 이 원료분말을 각각의 조성에 맞게 전자천평를 사용하여 10<sup>-3</sup>[g]까지 평량 하였으며, 혼합은 소원료, 볼(옥석)과 아세톤을 중량비로 1:1:1이 되도록 배합하여 nalgene병에 넣고 볼밀로 150[rpm]의 속도로 20시간 혼합하였다. 이 혼합된 원료는 150[°C] 온도에서 10시간 건조하였으며 건조된 분말을 850[°C]에서 2시간 하소하였다. 하소된 분말은 건식혼합법으로 10시간 분쇄하였다.

분쇄된 시료에 5%의 PVA액을 5[wt%] 첨가하여 사각 몰드에 넣고 0.8[ton/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 성형하였으며, 성형체를 650[°C]에서 2시간동안 유지하여 바인더를 제거하였고, 200[°C/h]의 승온속도로 1200[°C]에서 2시간 유지한 후 400[°C]까지 200[°C/h]로 강온하고, 그 이후로는 전기로안에서 자연 냉각시켜 2차 열처리를 하였다.

열처리가 모두 완료된 시편은 Fig. 7과 같은 EMAS-6004(日本電子材料工業會, 1982) 규정[L/w≥4, w/t≥3, L≥12]에 맞도록 1[mm]두께로 연마하여 은 전극을 도포하였고, 시편은 80°C 실리콘유 중에서 3.5[kV/cm]의 직류전계로 고온 분극하였다. 분극후 24시간 경과후 측정을 하거나 시편의 윗면과 아래면을 단락시킨 상태에서 200°C에서 1시간 동안 열에이징 처리를 한 후 24시

간이 경과된 뒤 측정을 하였다.

## 2. 측정

### 1) 유전율 측정

LCR미터로 시편의 정전용량을 측정한 후 다음 식을 사용하여 비유전율  $\epsilon_r$ 을 계산하였다.

$$\epsilon_r = \frac{C_0 \cdot t}{S \cdot \epsilon_0} \quad (5)$$

여기에서 각각

$C_0$  : 시편의 커패시턴스 [uF]

$S$  : 시편의 면적 [ $\text{mm}^2$ ]

$t$  : 시편의 두께 [mm]

$\epsilon_0$  : 공기중의 유전율 ( $8.854 \times 10^{-12}$ [F/m])

이다.

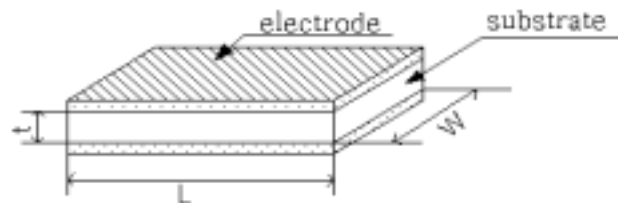


Fig. 7 The aspect of the standard piezoelectric ceramic specimen for the length extensional vibration

## 2) 전기기계결합계수

전기기계결합계수  $k_{31}$ 은 압전소자가 전기적인 에너지를 기계적인 에너지로 변환시키는 효율을 나타내는 것으로 사각판의 길이진동모드인 경우  $k_{31}$ 은 다음과 같다(尾上, 1964).

$$\frac{1}{k_{31}^2} = 0.405 \frac{f_r}{f_a - f_r} + 0.595 \quad (6)$$

여기서,  $f_r$ 은 공진주파수[kHz],  $f_a$ 는 반공진주파수[kHz]이다. 따라서 공진·반공진주파수를 측정함으로써 전기기계결합계수를 구할 수 있다.

## 3) 온도 안정성 측정



온도안정성을 살펴보기 위해 항온항습조와 Network-Analyzer를 사용하여 Fig. 8과 같은 시스템을 구성하고 온도를 변화시키면서 길이 진동 모드에 대한 공진주파수 변화를 측정하고 식(7)을 이용하여 온도계수를 계산하였다.

공진주파수의 측정은 항온조의 온도를  $-20[^\circ\text{C}] \sim 80[^\circ\text{C}]$ 까지  $2 \sim 3[^\circ\text{C}/\text{min}]$ 의 속도로 상승시키면서  $10[^\circ\text{C}]$ 간격으로 이들 값의 변화를 측정하였다.

$$t_c = \frac{f_r(\text{max}) - f_r(\text{min})}{f_r(30^\circ\text{C})} \times \frac{1}{\Delta T} \times 10^6 \quad [\text{ppm}/^\circ\text{C}] \quad (7)$$

여기서

$f_r(\text{max})$  : 공진주파수의 최대값 [kHz]

$f_r(\text{min})$  : 공진주파수의 최소값 [kHz]

$f_r(30^\circ\text{C})$  : 온도가  $30^\circ\text{C}$  일때의 공진주파수 [kHz]

$\Delta T$  : 공진주파수가 최대, 최소값일때 해당하는 온도의 차 [ $^\circ\text{C}$ ]

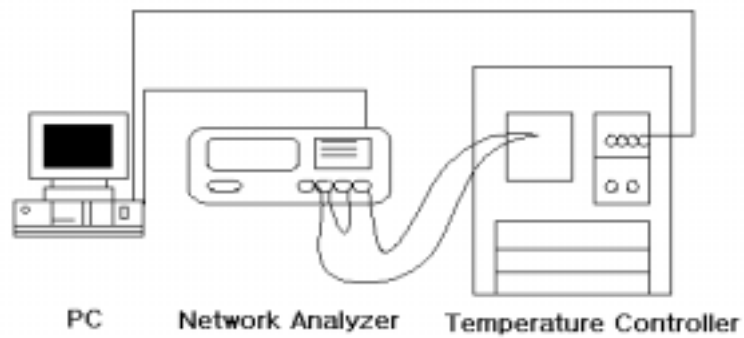


Fig. 8 Measuring system of temperature characteristics

#### IV. 결과 및 고찰

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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  첨가량인  $x$  값의 조정에 따른 사각기판의 길이진동모드에 대한 온도안정성을 조사하였다.

##### 1. 열에이징에 의한 유전율, 길이진동모드에 대한 전기기계결합계수와 공진주파수의 변화

정방정계와 능면체정계의 상경계 결정구조를 갖는  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  조성에서 분극 후 열에이징 처리의 유무와  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 유전율의 변화를 Fig. 9에, 길이진동모드에 대한 전기기계결합계수  $k_{31}$ 과 공진주파수의 변화를 각각 Fig. 10과 Fig. 11에 나타내었다.

Fig. 9의 결과를 살펴보면,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  첨가량이 증가함에 따라 유전율이 감소함을 보여주고 있다. 이는 N. uchida 등의 실험결과(N. Uchida and T. Ikeda, 1967)와 일치한다. 또  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 이 첨가되지 않은 상경계 조성에서 분극후 열처리에 의해 유전율이 증가한다는 H. Banno의 연구결과(H. Banno and T. Tsunooka, 1967)와도 일치하고 있다.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가량 0.3[wt%]인 조성에서는 열에이징 처리에 따른 유전율의 증가폭이 크게 줄어들었으며, 이후  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 0.3[wt%]이상 첨가된 조성에서만 유전율이 열충격에 대해 안정성을 가짐을 보여준다.



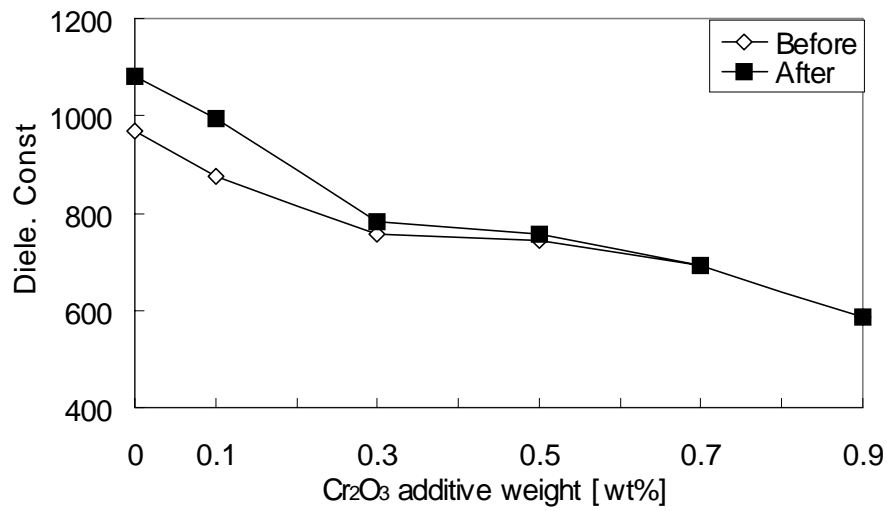


Fig. 9 Changes of relative dielectric constants of the specimens according to Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition before and after thermal aging

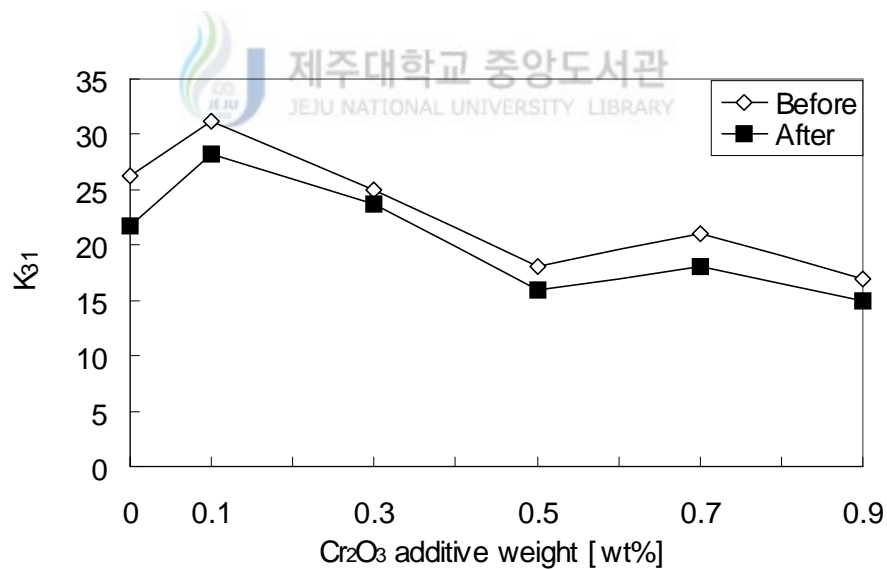


Fig. 10 Changes of electro-mechanical coupling factor  $k_{31}$  of the specimens according to Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition before and after thermal aging

Fig. 10으로부터 길이진동모드에 대한 전기기계결합계수  $k_{31}$ 이  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 0.1[wt%]일 때 최대가 되고 첨가량이 더 증가할수록 감소함을 알 수 있다. 또 열에이징 처리에 의해서 소극이 일어남에 따라 모든 조성에서  $k_{31}$ 이 감소하였다. 0.5[wt%]까지  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 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. 11에  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가량에 따라 나타내었다. Fig. 11을 살펴보면 열에이징 처리 전후에 있어서 공진주파수의 변화폭이  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 증감함에 따라 감소함을 알 수 있다. 따라서 열충격에 대한 길이진동모드의 공진주파수의 안정성은  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가할수록 증가한다.

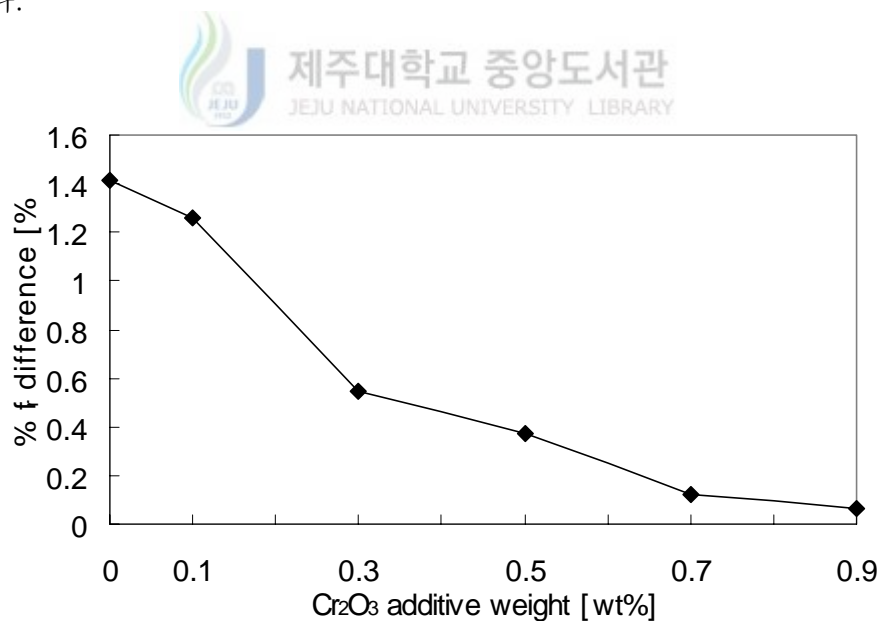


Fig. 11 Change of the difference of % resonance frequencies of before and after thermal aging according to  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  addition

## 2. $Pb(Zr_yTi_{1-y})O_3$ 조성에서 $y$ 값에 따른 길이진동모드의 공진주파수의 온도안정성

$Pb(Zr_yTi_{1-y})O_3$ 에서  $y=0.58, 0.56, 0.53, 0.50, 0.48$ 인 사각기판의 길이진동모드의 공진주파수에 대한 온도계수를 열에이징 처리 전과 후에 구하여 Fig. 12에 나타내었다. 열에이징 처리 전에는 온도계수가  $y=0.50, 0.48$ 인 정방정 영역에서는 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  $y$ 가 큰 쪽으로 약간 이동한다. 이렇게 공진주파수의 온도계수가 영이 되는 조성의 위치가 분극후 열처리에 의해  $y$ 값이 큰 쪽으로 이동하는 현상은 H. Banno의 윤곽진동모드 실험에서의 결과(H. Banno and T. Tsunooka, 1967)와 일치한다.

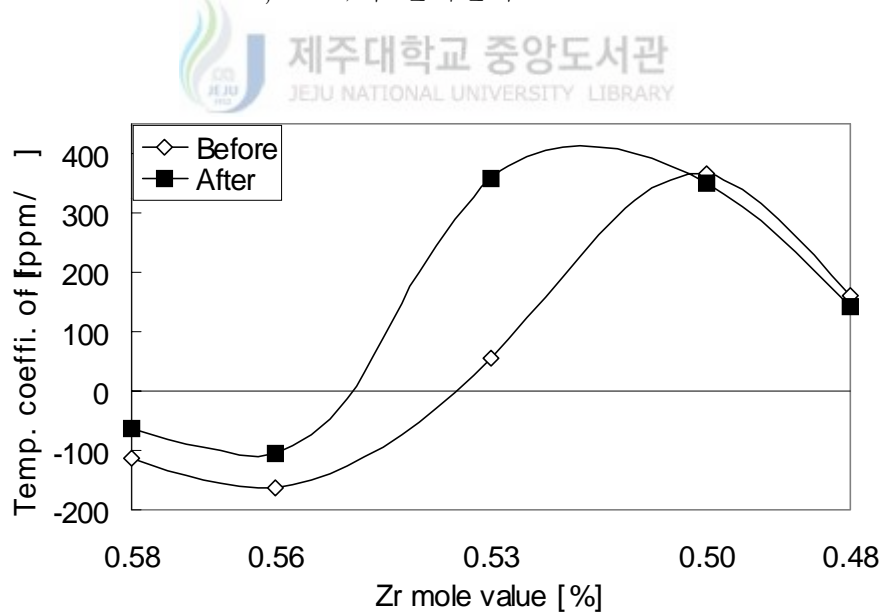


Fig. 12 Changes of temperature coefficients for resonance frequency  $f_r$  of the specimens with the respective composition before and after thermal aging

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

상경계 조성에  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 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. 13에 나타내었다. 이 결과로부터 온도계수가  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 양에서 음으로 바뀌고, 온도계수가 영이 되는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 열에이징 처리에 의해 증가함을 알 수 있다.

온도계수가 영이 되는 조성이 앞절의 실험결과에서는 열에이징 처리에 의해  $y$ 값이 커지는 쪽으로, 즉 Zr의 양이 증가하는 쪽으로 이동되었다. 일반적으로  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가가 결정구조를 Zr이 증가시 얻어지는 결정구조로 변화시키게 된다(N. Uchida and T. Ikeda, 1967). 따라서 본 실험에서는 열에이징 처리가 온도계수가 영이 되는 위치를 Zr이 증가시 얻어지는 결정구조, 즉 여

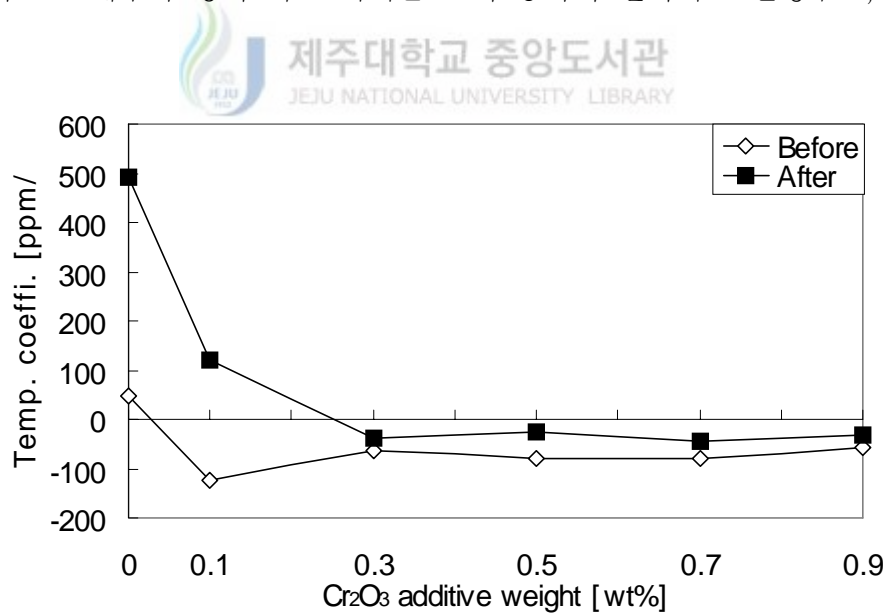


Fig. 13 Changes of temperature coefficients for resonance frequency of the specimens according to  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  addition before and after thermal aging

기서는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 양이 증가된 조성으로 이동시켰다고 볼 수 있다. 여기서 흥미로운 점은  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가량을 계속 증가시킨다고 공진주파수의 온도안정성이 더 개선되어지지는 않는다는 것이다.



## V. 결 론

압전세라믹 기관의 전기기계결합계수, 유전율, 공진주파수 등의 온도안정성은 공진자나 필터로의 응용에 있어서 대단히 중요하다. 본 논문에서는  $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3 + x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$  세라믹스에서  $y$ 와  $x$ 값에 따른 사각기관의 길이진동모드에 대한 온도안정성을 고찰하였다.

$x$ 가 증가할수록 열에이징 처리에 의한 유전율과 공진주파수의 변동폭이 작아졌다. 즉,  $x$ 가 0.3[wt%]이상 첨가된 조성에서 유전율이 열충격에 대해 안정성을 보이며,  $x$ 가 증가할수록 열충격에 대한 길이진동모드의 공진주파수의 안정성이 증가하였다. 또한  $x$ 가 0.3~0.5인 범위에서 열에이징 처리에 의해  $k_{31}$ 의 감소폭이 줄어들었다. 상경계 조성에서  $x$ 가 증가할수록 공진주파수의 온도계수가 양에서 음으로 바뀌었고, 공진주파수의 온도계수가 영이 되는 조성이 열에이징 처리에 의해  $x$ 가 큰 쪽 즉,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가된 쪽으로 이동하였다. 또한 공진주파수의 온도계수가 영이 되는  $y$ 값이 0.53과 0.56 사이에 존재하였으며 열에이징 처리에 의해  $y$ 가 큰 쪽 즉, 능면체쪽으로 이동하였다.

## 참 고 문 헌

A. Yoneda, T. Takenaka and K. Sakata, 1990, Temperature Dependence of Piezoelectric Constants of  $(\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})$ -Modified PZT Ceramics in the Vicinity of Morphotropic Phase Boundary, 日本セラミックス協會學術論文集, vol. 98, no. 8, pp. 890-894.

B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, 1971, Piezoelectric Ceramics, Academic Press.

C. K. Liang, L. Wu and T. S. Wu, 1991, Temperature Stability of Resonant Frequency of Ternary PZT Ceramics at the MPB by Variation of Sintering and Poling Treatment, *Ferroelectrics*, vol. 120, pp. 185-195.

F. Kulcsar, 1959, Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics Modified with Certain Three- or Five-Valent Additions, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 42, no. 7, pp 343-349.

F. Kulcsar, 1961, Ferroelectric Ceramic Bodies, United States Patent, 3006857.

H. Banno and T. Tsunooka, 1967, Piezoelectric Properties and Temperature Dependences of Resonant Frequency of  $\text{WO}_3$ - $\text{MuO}_2$ -Modified Ceramics of  $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ , *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 6, no. 8, pp. 954-962.

H. Ouchi, 1968, Piezoelectric Properties and Phase Relations of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  Ceramics with Barium or Strontium Substitutions, J. Am. Ceram. Soc., vol. 51, no. 3, pp. 169-176.

H. Thomann, 1972, Stabilization Effects in Piezoelectric Lead Titanate Zirconate Ceramics, Ferroelectrics, vol. 4, pp. 141-146.

J. H. Liano, S. Y. Cheng and C. M. Wang, 1990, Influence Factor for the Temperature Characteristics of Piezoelectric Properties, Ferroelectrics, vol. 106, pp. 357-362.

J. Inoue and T. Unami, 1999, Multilayer Ceramic Resonators using the Piezoelectrically Stiffened Length Mode Vibration, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 38, part 1, no. 5B, pp. 3237-3238.

K. Takahashi, M. Nishida and H. Hase, 1998, Effect of Y and Mn Doping in  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  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.

N. Uchida and T. Ikeda, 1967, Studies on  $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$  Ceramics with Addition of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Jpn. J. Appl. Phys., vol. 6, no. 11, pp. 1293-1298.

R. R. Zeyfang, 1976, Temperature coefficients of Sound Velocity in Piezoelectric Ceramics, Ferroelectrics, vol. 14, pp. 743-748.



T.Unami et al, 1999, United State Patent, 5900790.

W. Wersing, 1981, Temperature Coefficient of Resonance Frequencies and Permittivity in PZT Ceramics Near the Morphotropic Phase Boundary, Ferroelectrics, vol. 37, pp. 611-614.

尾上, 1964. 5, 日本音響學會講演論文集, 十文字, p. 11.

塩崎忠 外, 1987, 新·壓電材料の製造と應用, CMC, pp. 150-163.

田中哲郎 外, 1973, 壓電セラミックス材料, 學獻社, pp. 110-132.

日本電子材料工業會標準規格, 1982, EMAS-6004.

이개명, 1997, 압전세라믹스 주파수 소자의 소개와 개발 동향, 전기전자재료 학회, 10권 2호, pp. 172-178.

이개명, 한성훈, 김병호, 2000, 사각기판의 길이진동을 이용하는 초소형 공진자에 있어서 사각기판의 세변의 길이비가 공진특성에 미치는 영향, 전기전자재료학회논문지, 13권 11호, pp. 932-937.