



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

碩士學位論文

Morphotropic 상경계에서 PMN-PZT
세라믹스의 압전특성



濟州大學校 産業大學院

電子電氣工學科

電氣工學 專攻

高 永 珍

2006

碩士學位論文

Morphotropic 상경계에서 PMN-PZT
세라믹스의 압전특성

指導教授 李 開 明

The seal of Cheju National University is a large, faint watermark in the background. It features a central shield with the Korean characters '제주대' (Jeju University) and a book below it. The shield is surrounded by a laurel wreath. The outer ring of the seal contains the text 'CHEJU NATIONAL UNIVERSITY' at the top and 'SINCE 1952' at the bottom.

濟州大學校 産業大學院

電子電氣工學科

電氣工學 專攻

高 永 珍

2006

Morphotropic 상경계에서 PMN-PZT 세라믹스의 압전특성

指導教授 李 開 明

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2006年 12月

濟州大學校 産業大學院
電子電氣工學科 電氣工學專攻

高 永 珍

高永珍의 工學 碩士學位 論文을 認准함

2006年 12月

審査委員長 _____ 印

委 員 _____ 印

委 員 _____ 印

Piezoelectric Properties of PMN-PZT Ceramics
in Morphotropic Phase Boundary

Yeong-Jin Ko

(Supervised by professor Gae-Myoung Lee)

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

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC
ENGINEERING GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

2006. 12.

목 차

LIST OF FIGURES	i
LIST OF TABLE	iii
SUMMARY	iv
I. 서 론	1
II. PMN-PZT계 압전 세라믹스의 이론적 고찰	4
1. 강유전성 결정	4
2. 2성분계 PZT계 세라믹스의 상도와 압전 특성	5
3. PMN-PZT계 세라믹스	7
III. 실험	8
1. 시편의 제작	8
2. 측정	10
IV. 실험결과 및 고찰	13
1. x-ray 회절분석	13
2. 유전 및 압전 특성	13
3. 공진주파수의 온도특성	22
V. 결 론	25
참고문헌	26

LIST OF FIGURES

Fig. 1 $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ subsolidus phase diagram	5
Fig. 2 Phase diagram of $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ system	6
Fig. 3 Distribution diagram of relative dielectric constants	7
Fig. 4 Distribution diagram of electromechanical coupling factors	7
Fig. 5 Fabrication process of piezoelectric ceramics	8
Fig. 6 The aspect of the standard piezoelectric ceramic specimen for the length extensional vibration	10
Fig. 7 Measuring system for temperature stability of frequency characteristics	12
Fig. 8 (a) XRD patterns of the specimens with various compositions before poling in narrow degree	14
Fig. 8 (b) XRD patterns of the specimens with various compositions before poling in wide degree	15
Fig. 9 (a) XRD patterns of the specimens with various compositions after poling in narrow degree	16
Fig. 9 (b) XRD patterns of the specimens with various compositions after poling in wide degree	17
Fig.10 (a) XRD patterns of the specimens with various compositions	

after thermal aging in narrow degree	18
Fig.10 (b) XRD patterns of the specimens with various compositions	
after thermal aging in wide degree	19
Fig.11 Electromechanical coupling factor according to compositions	20
Fig.12 Relative dielectric constant according to compositions ..	20
Fig.13 Frequency constant according to compositions	21
Fig.14 Temperature change rate of resonance frequency of before	
thermal aging	23
Fig.15 Temperature change rate of resonance frequency of after thermal	
aging	23
Fig.16 Temperature coefficient of resonance frequency of the specimens	
with various compositions	24

LIST OF TABLE

Table 1 Purity and the manufacturers of raw materials9



SUMMARY

$0.06\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbZrO}_3-(0.94-x)\text{PbTiO}_3$ ceramics with x value near MPB(Morphotropic Phase Boundary) were fabricated and their piezoelectric properties and temperature coefficients of resonance frequency were measured. As ceramic phase change from tetragonal to rhombohedral through MPB, temperature coefficient change from positive value to negative one. MPB is estimated to be between Zr/Ti=48/46 and 51/43. Ceramics whose phase are in MPB have larger electromechanical coupling factor and dielectric constant than the others.

I. 서 론

압전효과는 1880년 Curie형제에 의해 처음 발견되었다. 1940년 까지는 수정, 로셀염 등의 단결정만이 압전 재료로 사용되었고, 1947년 S. Roberts가 BaTiO₃ 세라믹스를 발견함으로써 압전 세라믹스의 역사가 시작되었다[1].

그 후 1950년 B. Jaffe에 의해 압전 특성이 우수할 뿐만 아니라 BaTiO₃ 세라믹스가 갖지 못한 온도변화와 시간경과에 대해 안정된 특성을 보이는 PZT 압전 세라믹스가 발견됨에 따라 세라믹필터, 세라믹 공진자, 세라믹 디스크 리미네이터 등의 전기전자통신회로 내에서 임피던스 주파수특성을 제어하는 기능의 소자가 본격적으로 개발되어 사용되기 시작하였다[2, 3]. 이들 소자의 동작주파수 변동은 전자통신기기의 정상적인 작동에 장애가 되므로 이들 소자의 동작주파수의 안정성은 엄격하게 규정되어 진다. 한편 이들 압전소자는 근본적으로 PZT 압전 세라믹 기판의 진동을 이용하므로 이들 소자의 안정성은 사용된 기판의 진동주파수의 안정성에 좌우된다.

이들 주파수특성 제어 압전 세라믹스 소자는 개인 휴대통신 기기가 보급됨에 따라 소형화, 경량화, SMD(surface mounted device)화의 요구를 받고 있으며, 소형화와 SMD화 된 소자의 구조에서 회로기판에 실장 시에는 압전 세라믹스 기판이 열에 쉽게 노출되게 되므로 소자의 기판이 열 충격에 내성을 가질 필요가 있다[4].

최근 이동통신 분야의 발전에 따라 전자통신 기기의 보급이 확대되고, 휴대폰과 같은 전자통신 기기의 소형화가 강력하게 요구되고 있다. 이에 따라 관련 부품의 소형화가 요구되고 있으며, IF(intermediate frequency)신호처리에 사용되는 압전 세라믹스 필터의 소형화가 적극 모색되고 있다.

기존의 압전 세라믹스 기판의 윤곽진동을 이용하는 것 보다 패키지 부분을 제외한 압전 세라믹스 기판의 크기를 3/4이상 줄일 수 있는 압전 세라믹스의 길이진동의 이용이 적극 추진되고 있다. 기판의 크기가 작을 경우 제작의 어려움이 있는 반

면에 부품의 소형화에는 오히려 장점이 된다. 이러한 추세에 의해 최근에 길이진동 모드를 이용하는 455 [kHz] IF소자가 적층형태로 실용화되었다[5,6]. 하지만 이 분야 연구는 측정규정이 마련된 정도로 아직 미흡하다[7].

PZT 압전 세라믹 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 있기 때문이다. 실제 공정에 있어서 안정성을 확보하기 위해 일반적으로 행해지는 방법 중의 하나가 분극(poling) 후에 일정시간 열을 가하는 열에이징 처리이다. 이를 강제 열에이징 이라고도 하며, 이러한 처리를 통해 분극 후 시편이 갖게 되는 불안정한 내부 스트레스를 해소시킴으로써 다소 소극이 되더라도 시편의 안정성을 증가시키게 된다.

내부 스트레스와 결정의 불완전성, 첨가물 등에 의해 발생하는 공간 전하 분극이 압전체 세라믹스가 갖는 특성의 시간과 온도에 대한 안정성에 영향을 미치는 것으로 설명되고 있다[8]. 다른 각도에서 시편의 안정성을 보고한 연구에 의하면 경질 압전 재료에서 시편의 절연저항이 일정한 값 이하이면 내열 충격 시험이나 열에이징에 대한 시편 특성의 안정성이 우수하다는 것이며, 또한 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ 조성에 대한 열에이징 연구에서 Cr_2O_3 가 첨가된 시편만이 열에이징 처리 후 온도계수가 작아졌다[9].

아울러 압전 세라믹스 소자의 양산과정에는 분극공정 후 소자 용 전극부착공정, 절단공정 및 패키지공정 등에서 기판이 열 충격을 받을 가능성이 있다. 따라서 기판의 내열성의 향상은 수율의 향상에 직결될 수가 있다.

2성분계 PZT에 Cr_2O_3 의 첨가가 압전특성의 온도안정성을 개선한다는 보고가 있는 후[10], Cr_2O_3 의 첨가에 따른 결정구조의 변화와 원판상 윤탁진동모드의 공진주파수의 온도안정성과 경시 안정성이 조사되었고[8], 2성분계 PZT에서 Zr/Ti 비와 열에이징에 따른 원판상 윤탁진동모드의 온도안정성의 변화가 고찰되었으며[11], 3

성분계 PZT에 Cr_2O_3 의 첨가에 따른 원판상 윤표진동모드의 공진주파수의 온도안정성이 조사되었다[12]. 또 2성분계 PZT에서 Zr/Ti 비와 Cr_2O_3 의 첨가가 길이진동모드의 공진주파수의 온도안정성에 미치는 영향이 조사되었다[13].

본 연구에서는 온도안정성이 우수한 것으로 알려진 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbZrO_3 - PbTiO_3 계 세라믹스에서 모포트로픽 상경계 부근에서의 길이진동모드에 대한 공진주파수 온도안정성을 조사하고자 한다[14, 15].



II. PMN-PZT계 압전 세라믹스의 이론적 고찰

1. 강유전성 결정

고체물질은 유기물과 무기물로 나눌 수 있으며, 이 중 무기물은 원자와 이온의 배열이 3차원적으로 규칙적으로 배열되어 있는 결정과 불규칙적으로 배열되어 있는 비정질로 분류된다.

결정은 수정처럼 하나의 입자로 이루어진 단결정과 이러한 단결정들의 집합으로 이루어진 다결정으로 대별되는데 세라믹스는 다결정 구조를 갖는다. 이러한 결정은 구성원자, 이온의 배열 형태에 따라 7개의 결정계로 분류되고, 그 대칭성에 따라 다시 32개의 결정족으로 분류된다. 이 중 20개의 결정족에 속하는 결정은 기계적 응력을 가할 때 응력에 비례하는 전기분극이 생기고, 역으로 결정에 전계를 가하면 전계에 비례하는 변위가 생기는데, 이와 같은 현상을 압전효과라 하고 이런 효과를 나타내는 20개의 결정족의 결정을 압전성 결정이라 한다. 이 압전성 결정 중 10개의 결정족에 속하는 결정은 구조적으로 전기분극(쌍극자능률)을 갖는 결정으로 극성결정, 또는 초전성결정이라 한다. 이 10개의 결정족에 속하는 극성결정 중에서 외부전계에 의해 전기분극의 방향을 바꿀 수 있는 결정을 강유전성 결정이라 하고, 이와 같은 물질을 강유전체라 한다.

분극반전이 일어나려면 반전 전후에서 완전 등가가 될 만한 결정구조를 갖고, 또 극성이 없는 구조로부터 약간 변형된 구조라야만 한다.

2. 2성분계 PZT계 세라믹스의 상도와 압전 특성

Pb(Zr,Ti)O₃계 고용체 세라믹스는 정방정계의 PbTiO₃와 사방정계의 PbZrO₃와의 고용체이다. 이 세라믹에는 Zr과 Ti의 비율에 따라 강 유전상과 반 강유전상이 존재한다. 강유전상인 영역에서도 Zr과 Ti의 특정한 비율을 경계로 하여 결정계가 변화한다. 이 결정계가 변하는 경계를 모포트로픽상경계(MPB : morphotropic phase boundary)라 하며, 온도에 의하지 않고 조성에 의해 결정계가 변하는 것을 모포트로픽 전이라 한다[2].

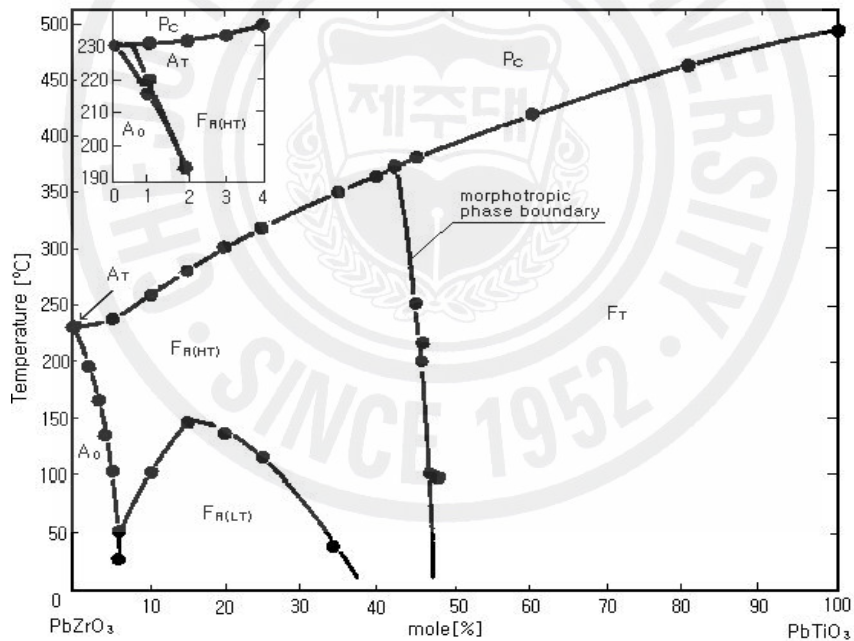


Fig. 1 PbZrO₃-PbTiO₃ subsolidus phase diagram

Fig. 1에 PbTiO₃-PbZrO₃계의 상도를 나타내었다. Pb(Zr,Ti)O₃를 화학식으로 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃로 나타낼 수 있으며, 상온에서 모포트로픽상경계는 x=0.53인 부근이

고 이 상경계보다 PbZrO_3 의 양이 많은 영역에서는 능면체정계가 되고 PbTiO_3 의 양이 많은 영역에서는 정방정계가 된다. 이 상경계는 온도가 상승함에 따라 약간 PbZrO_3 측으로 기울어지고 있다. 정방정계와 능면체정계의 상경계 근방에서 유전성 및 압전성이 가장 크게 된다. 또 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 계 고용체 세라믹스에 불순물을 첨가, 치환하는 방법으로 압전성, 공진 주파수의 온도안정성, 경시변화 등 재료특성을 향상 시킬 수 있다.

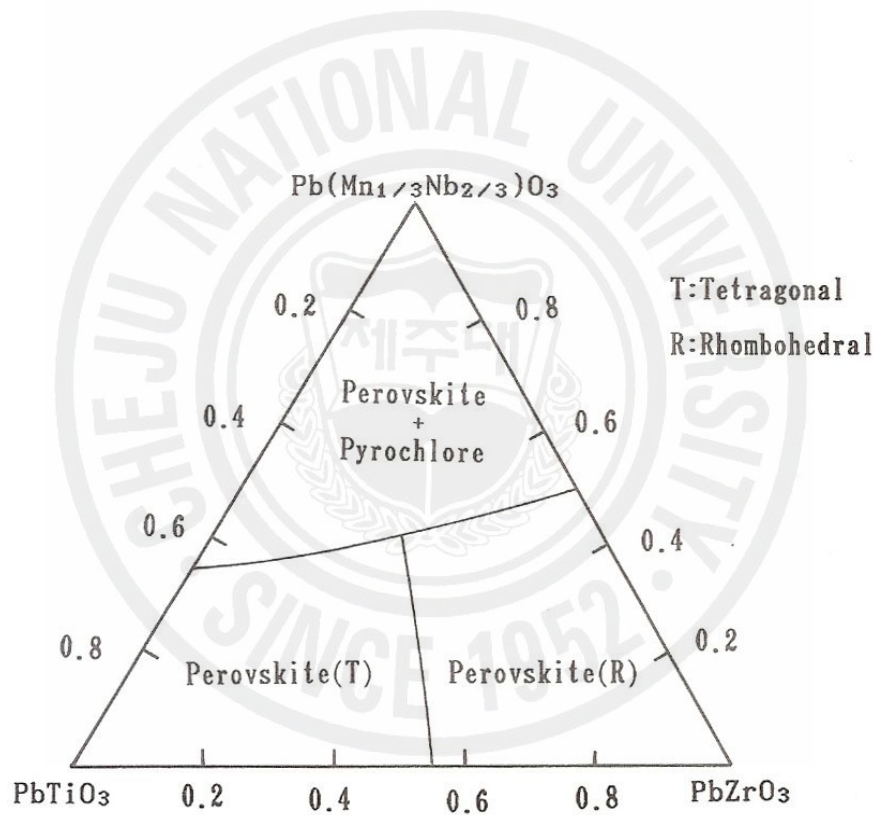


Fig. 2 Phase diagram of $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbZrO_3 - PbTiO_3 system

3. PMN-PZT계 세라믹스

$\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ 의 3성분계 상도를 Fig. 2에 나타내었다. $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ 계 세라믹스는 탄성표면과 소자용 기판으로 응용이 모색된 재료로 Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4에 3성분계상도와 상도에서의 비유전율과 전기계결합계수가 나타나 있다. 상도에서 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 의 몰비가 낮은 경우에는 2성분계 PZT에서와 같이 Zr/Ti비에 따라 정방정계와 능면체정계를 갖게 되며 모포트로픽상경계가 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 의 몰비가 증가 할수록 Ti축으로 기울어짐을 보여준다. 모포트로픽상경계에서 비유전율과 전기계결합계수가 최대가 되며, 전기계결합계수의 최대치는 약 60%이다[14, 15].

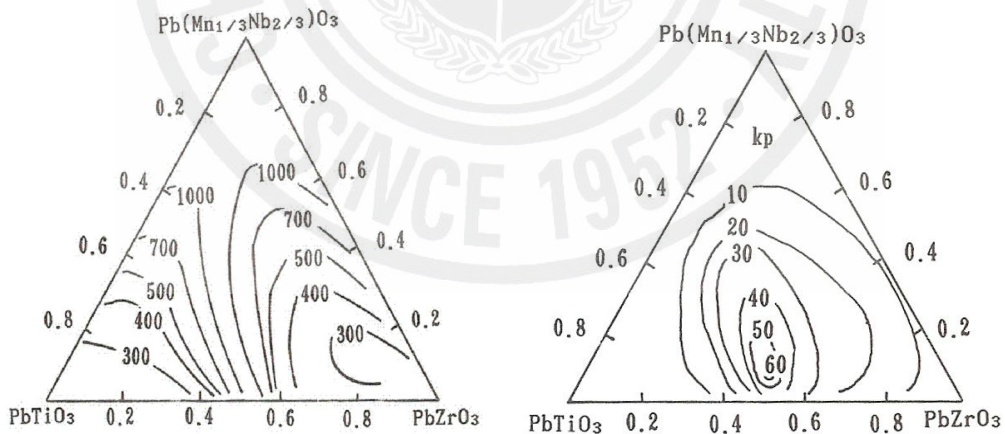


Fig. 3 Distribution diagram of relative dielectric constants Fig. 4 Distribution diagram of electro-mechanical coupling factors

Ⅲ. 실험

1. 시편의 제작

본 논문에 사용된 압전 세라믹스 기판을 보통 소성법과 산화물 혼합법으로 제작하였고 제작과정은 Fig. 5와 같다.

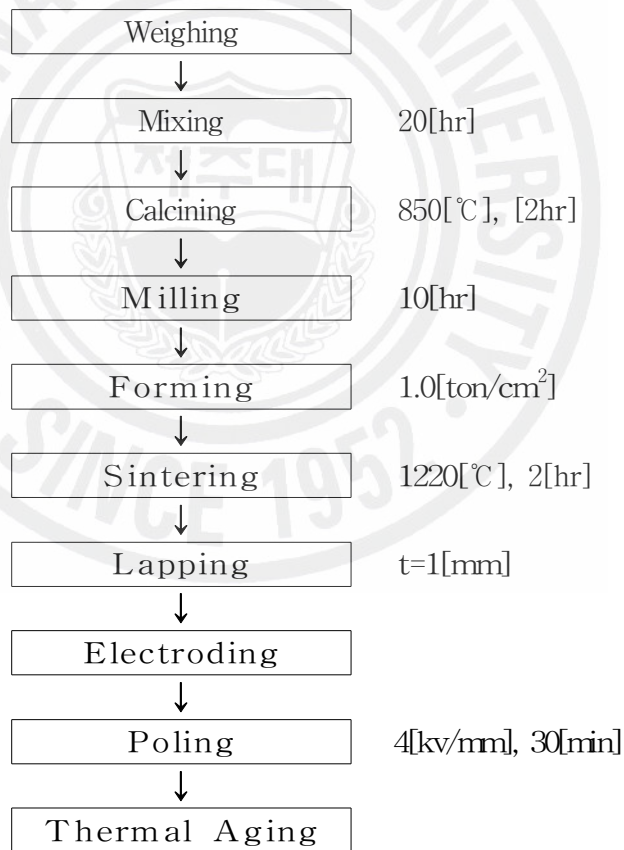


Fig. 5 Fabrication process of piezoelectric ceramics

이 실험에서는 $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - xPbZrO_3 - yPbTiO_3$ 상경계 부근의 8가지 조성에서 x/y 값을 41/53, 43/51, 45/49, 47/47, 48/46, 49/45, 51/43, 53/41로 조성을 가지는 세라믹스 기판을 제조하였다. 이때 제작에 사용된 소원료의 순도와 제작회사를 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Purity and the manufacturers of raw materials

Raw material	Purity [%]	Manufacturer
PbO	99.5	Junsei
TiO ₂	99.0	Junsei
ZrO ₂	99.9	Yakuri Pure
Nb ₂ O ₅	99.9	Sigma-Aldrich
MnO ₂	99.0	Sigma-Aldrich

원료분말을 각각의 조성에 맞게 전자천평을 사용하여 10^{-3} [g]까지 평량하였으며, 혼합은 소원료, 불(옥석)과 아세톤을 중량비로 1:1:1이 되도록 배합하여 nalgene병에 넣고 볼밀로 150[rpm]의 속도로 20시간 습식혼합 하였다. 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 1.0[ton/cm²]의 압력으로 성형하였으며, 밀폐된 도가니에 성형체를 넣어 전기로에서 200[°C/h]의 승온 속도로 온도를 상승시켰다. 650[°C]에서 2시간동안 유지하여 바인더를 제거하였고, 1220[°C]에서 2시간 유지한 후 400[°C]까지 200[°C/h]로 강온하고, 그 이후로는 전기로 안에서 자연 냉각시켜 2차 열처리를 하였다.

열처리가 모두 완료된 시편은 일본 EMAS-600 규정[L/w≥4, w/t≥3, L≥12]에

맞도록 1[mm]두께로 연마하여 은 전극을 도포하였고[10], 제작된 사각 기판의 외형을 Fig. 6에 나타내었다. 시편은 80[°C] 실리콘유 중에서 4[kV/mm]의 직류전계로 고온 분극 하였다. 이 때 분극 직후 열에 의한 영향을 받지 않도록 시편에 직류전계가 인가된 상태에서 상온까지 온도를 낮춘 다음 직류전계를 제거하였다[7].

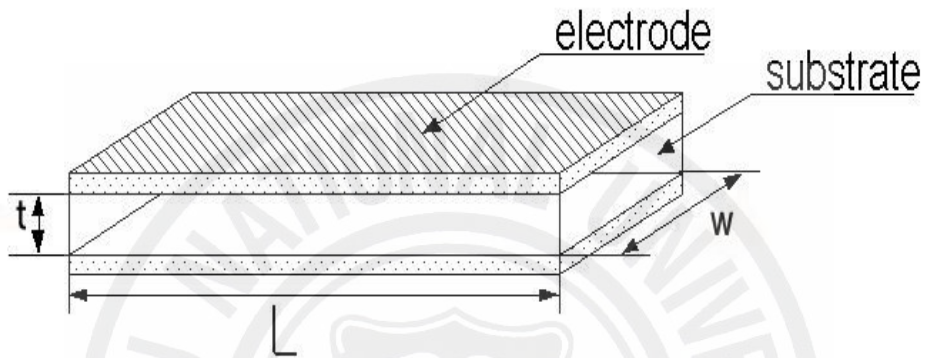


Fig. 6 The aspect of the standard piezoelectric ceramic specimen for the length extensional vibration

2. 측 정

1) 밀도와 유전율 측정

제작된 시편의 외형 치수와 질량을 측정하여 밀도를 계산하였으며 LCR 미터로 시편의 정전용량을 측정한 후 식(1)을 이용하여 비유전율을 계산하였다.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_s \frac{S}{t} \quad (1)$$

여기서 ϵ_s : 비유전율

ϵ_0 : 공기의 유전율 $=8.854 \times 10^{-12}$ [F/m]

C : 시편의 정전용량[F]

$S (=W \times L)$: 시편의 면적[mm²]

t : 시편의 두께[mm]

2) 전기기계 결합계수

전기기계 결합계수 k_{31} 은 압전소자가 전기적인 에너지를 기계적인 에너지로 변환시키는 효율을 나타내는 것으로 사각판의 길이진동모드인 경우 k_{31} 은 식(2)와 같다[16].

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

여기서, f_r 은 공진주파수, f_a 는 반공진주파수이다. 따라서 공진·반공진주파수를 측정함으로써 전기기계 결합계수를 구할 수 있다.

3) 공진주파수의 온도안정성 측정

온도안정성을 살펴보기 위해 PC, 항온조와 Network-Analyzer (HP 5100A)를 사용하여 기관의 공진 주파수 온도 특성 측정회로를 구성하여 길이진동의 공진주파수 변화를 Fig. 7과 같이 측정하고, 공진주파수의 온도계수 TCf_r 은 식(3)을 이용하여 계산하였다. 공진주파수의 측정은 항온조의 온도를 -20 [°C]~ 80 [°C]까지 $2 \sim 3$ [°C/min]의 속도로 상승시키면서 10 [°C]

간격으로 이들 값의 변화를 측정하였다.

$$TCf_r = \frac{f_r(max) - f_r(min)}{f_r(30^\circ C)} \times \frac{1}{\Delta T} \times 10^6 \text{ [ppm/}^\circ\text{C]} \quad (3)$$

여기서, $f_r(max)$: 공진주파수의 최대값[kHz]

$f_r(min)$: 공진주파수의 최소값[kHz]

$f_r(30^\circ C)$: 온도가 $30^\circ C$ 일 때의 공진주파수[kHz]

ΔT : 공진주파수가 최대, 최소값일 때 해당하는 온도의 차[$^\circ C$]

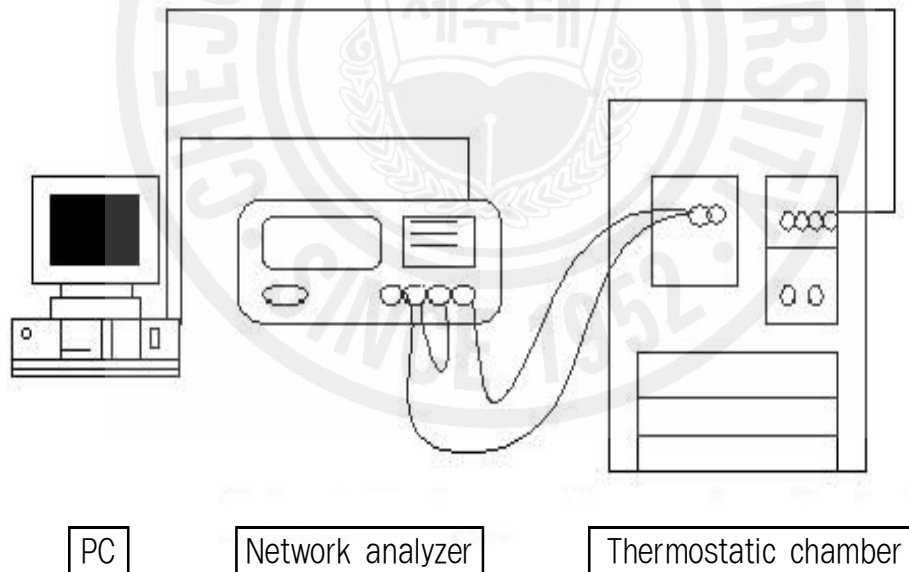


Fig. 7 Measuring system for temperature stability of frequency characteristics

IV. 결과 및 고찰

1. X-ray 회절 분석

PZT계 시료의 X-ray 회절(XRD : X-ray diffraction)분석은 기존에는 분말시료에 대한 시험이 일반적이었으나 최근에 세라믹기판 시료에 대한 시험이 이루어지고 있다. 본 연구에서는 PZT계 시편의 분극 전, 분극 후, 그리고 열에이징 처리 후의 X-ray 회절상의 변화를 조사하고자 세라믹 기판 시료에 대한 시험을 행하였다. 이것은 덩어리 상태의 시편을 파우더 상태로 만드는 과정에서 기계적인 충격이 가해져 결정상의 변화가 야기되는 것을 피하기 위해서이다.

그 결과는 Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10에 나타내었으며 여기서 (a)는 2θ 가 $40\sim 50^\circ$ 범위에서 나타내었고 (b)는 2θ 가 $20\sim 80^\circ$ 범위에서 나타내었다. 여기서 θ 는 X-ray 회절시험에서의 입사각을 나타낸다. Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10 실험결과의 비교로부터 Zr/Ti = 51/43조성에서 분극 후와 열에이징 전의 시편에서는 능면체상이 보여지고 있으나 열에이징 후의 시편에서는 능면체상이 보여지지 않고 있다. 이로부터 열에이징 처리에 의해 모포트로픽상경계에서 능면체정계의 결정상이 정방정계로 바뀔 수 있다.

2. 유전 및 압전 특성

조성에 따른 전기기계결합계수를 Fig. 11에, 분극 전 후 유전율을 Fig. 12에 주파수 상수를 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 11에서 전기기계결합계수는 Zr/Ti 비가 커질수록 증가하다가 49/45일 때 최대가 되며 이후 다시 감소함을 보여준다. Fig. 12에서 비유전율은 Zr/Ti 비가 커질수록 증가하다가 48/46, 49/45일 때 최대가 되며 이후 다시 감소함을 보여준다. Fig. 13에서 길이진동에 대한 주파수상수는 Ti 비가 커질수록 감소하다가 48/46에서 최소가 되며 이후 다시 증가함을 보여주고 있다.

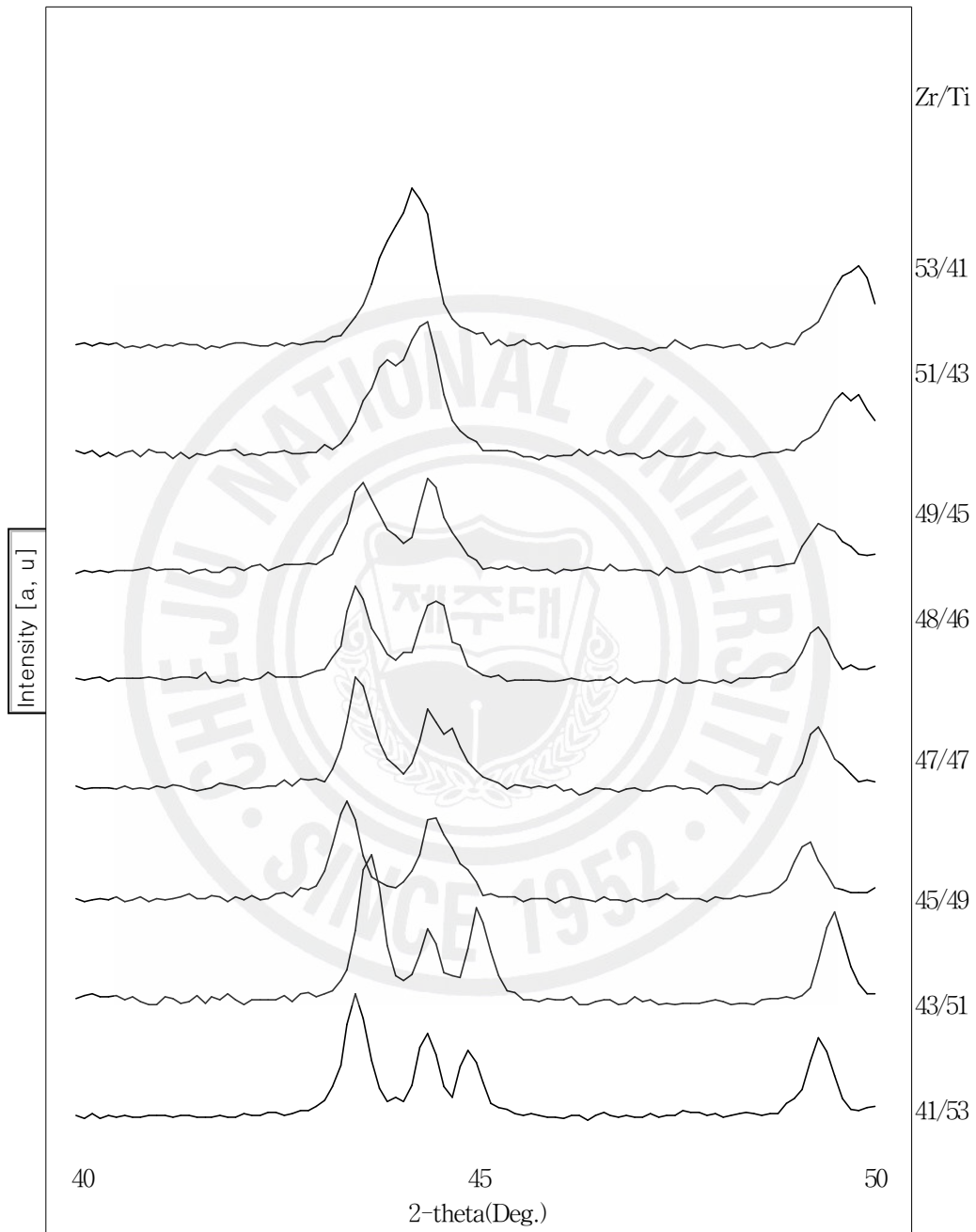


Fig. 8(a) XRD patterns of the specimens with various compositions before poling in narrow degree

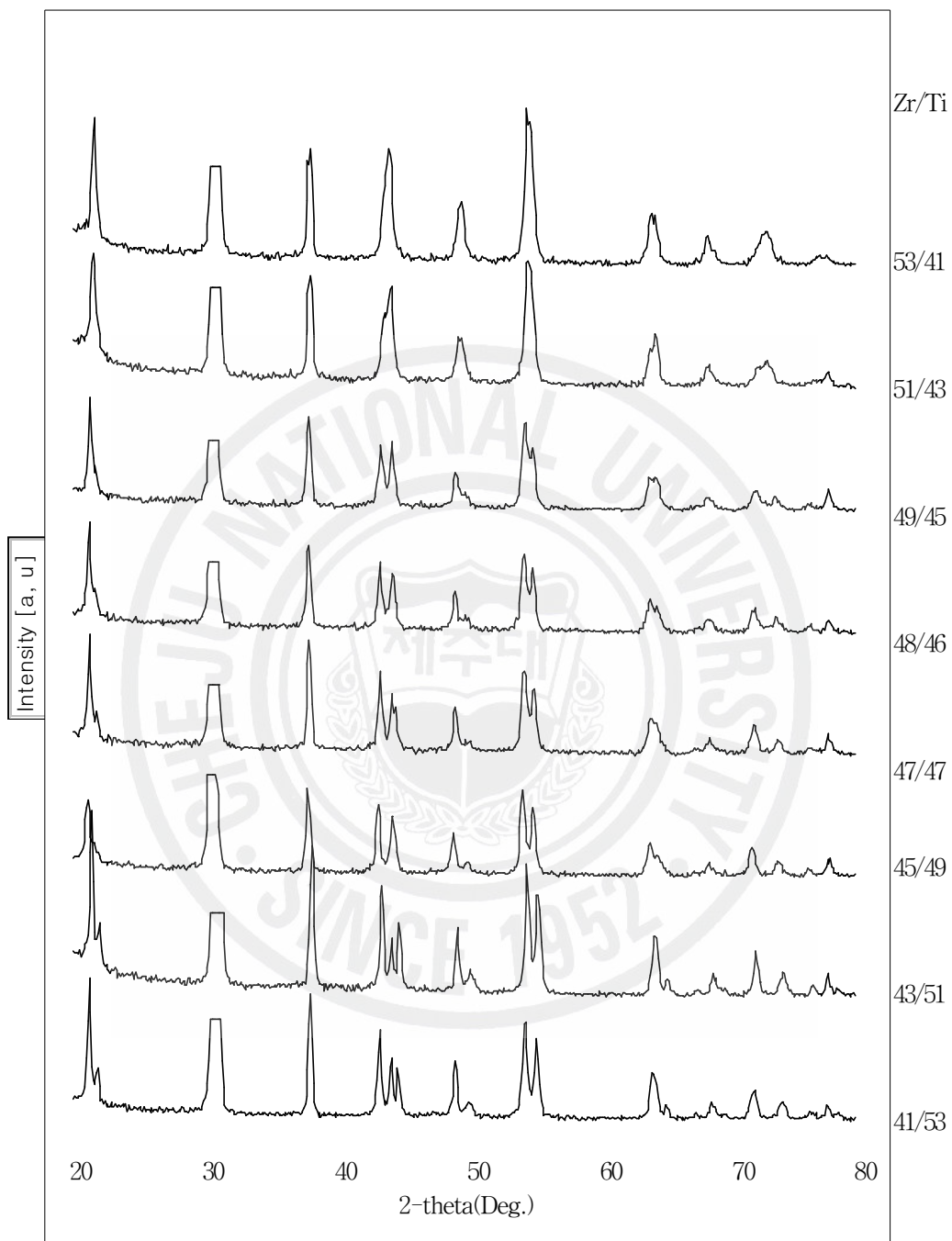


Fig. 8(b) XRD patterns of the specimens with various compositions before poling in wide degree

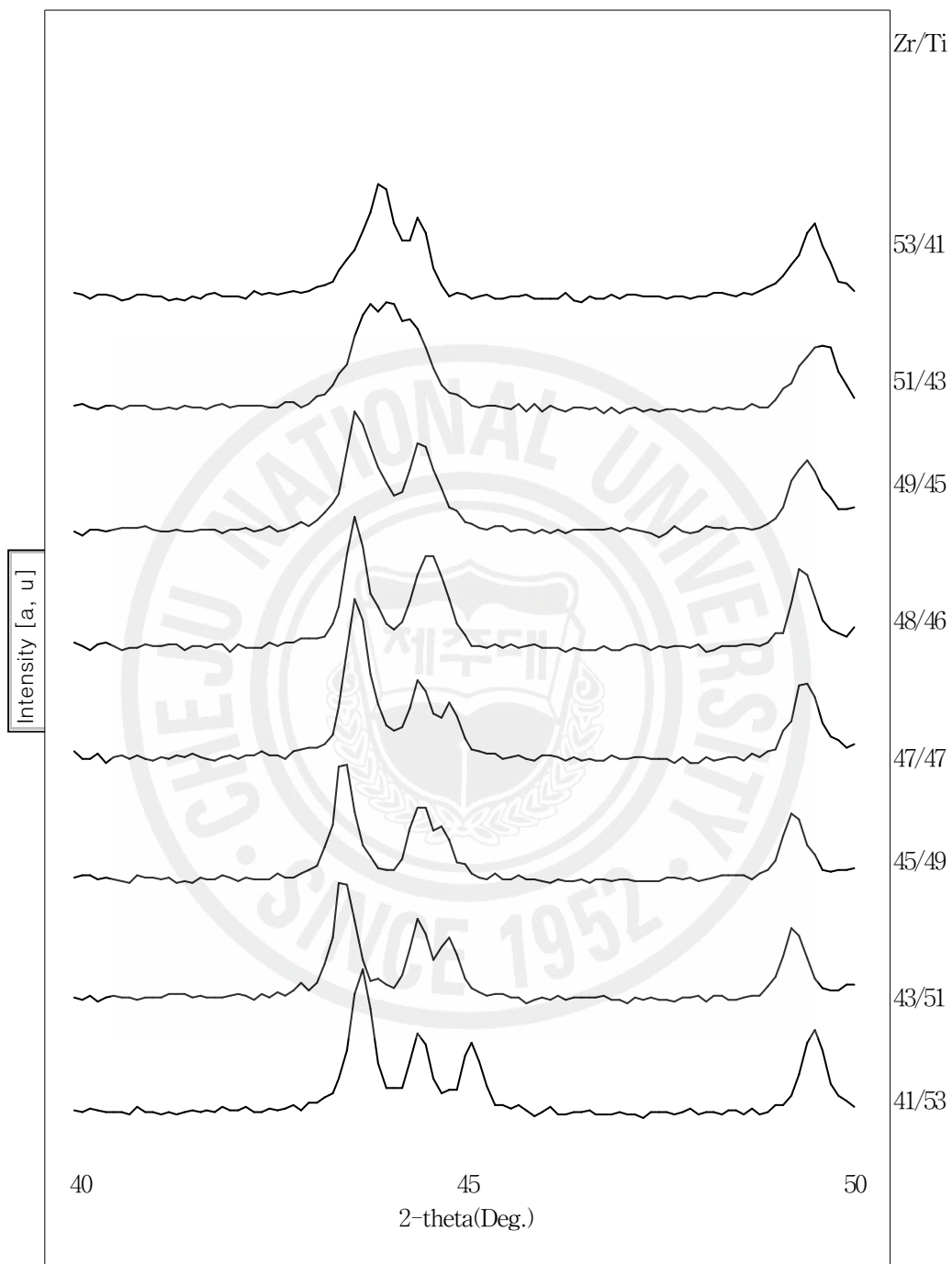


Fig. 9(a) XRD patterns of the specimens with various compositions after poling in narrow degree

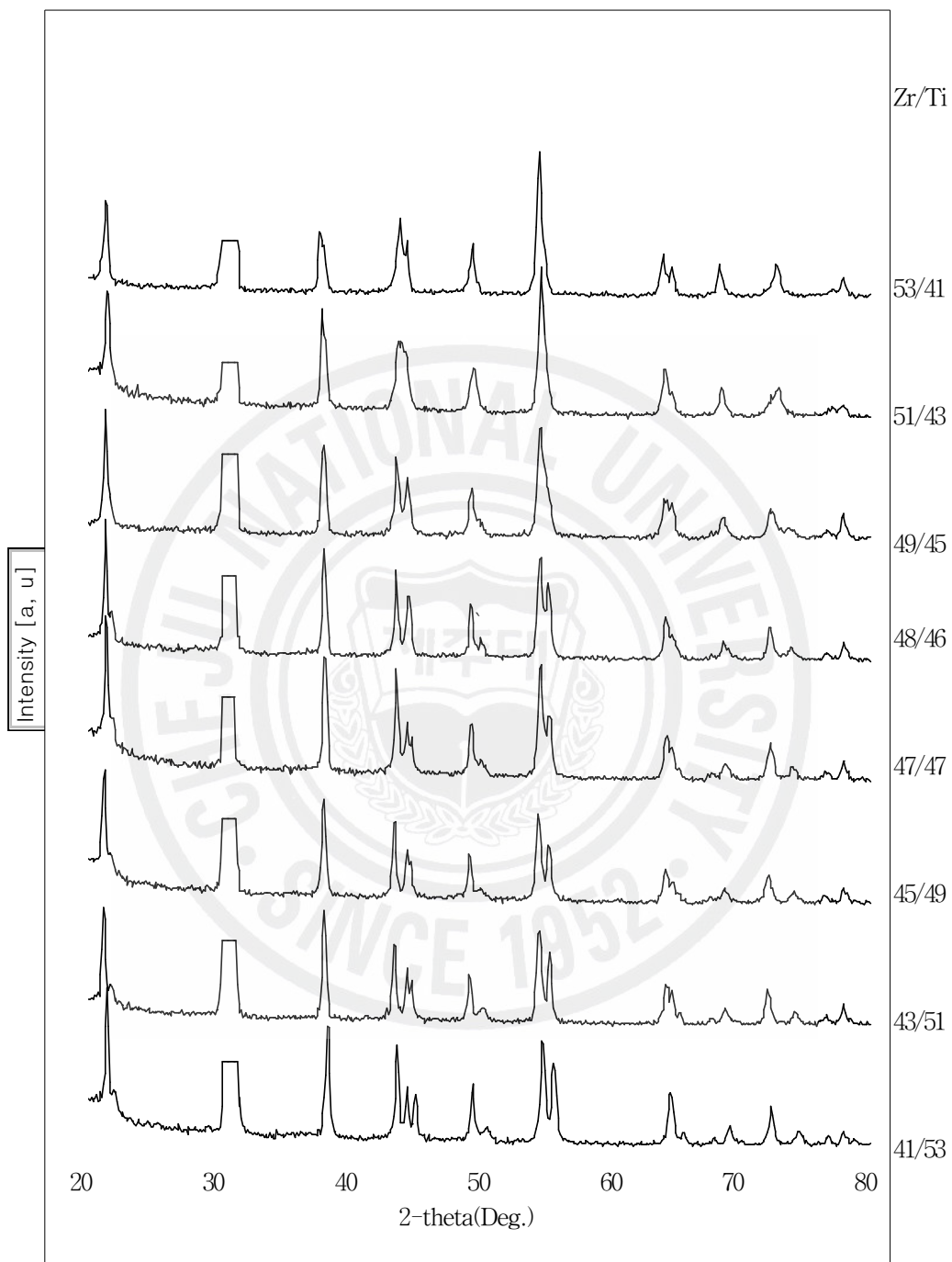


Fig. 9(b) XRD patterns of the specimens with various compositions after poling in wide degree

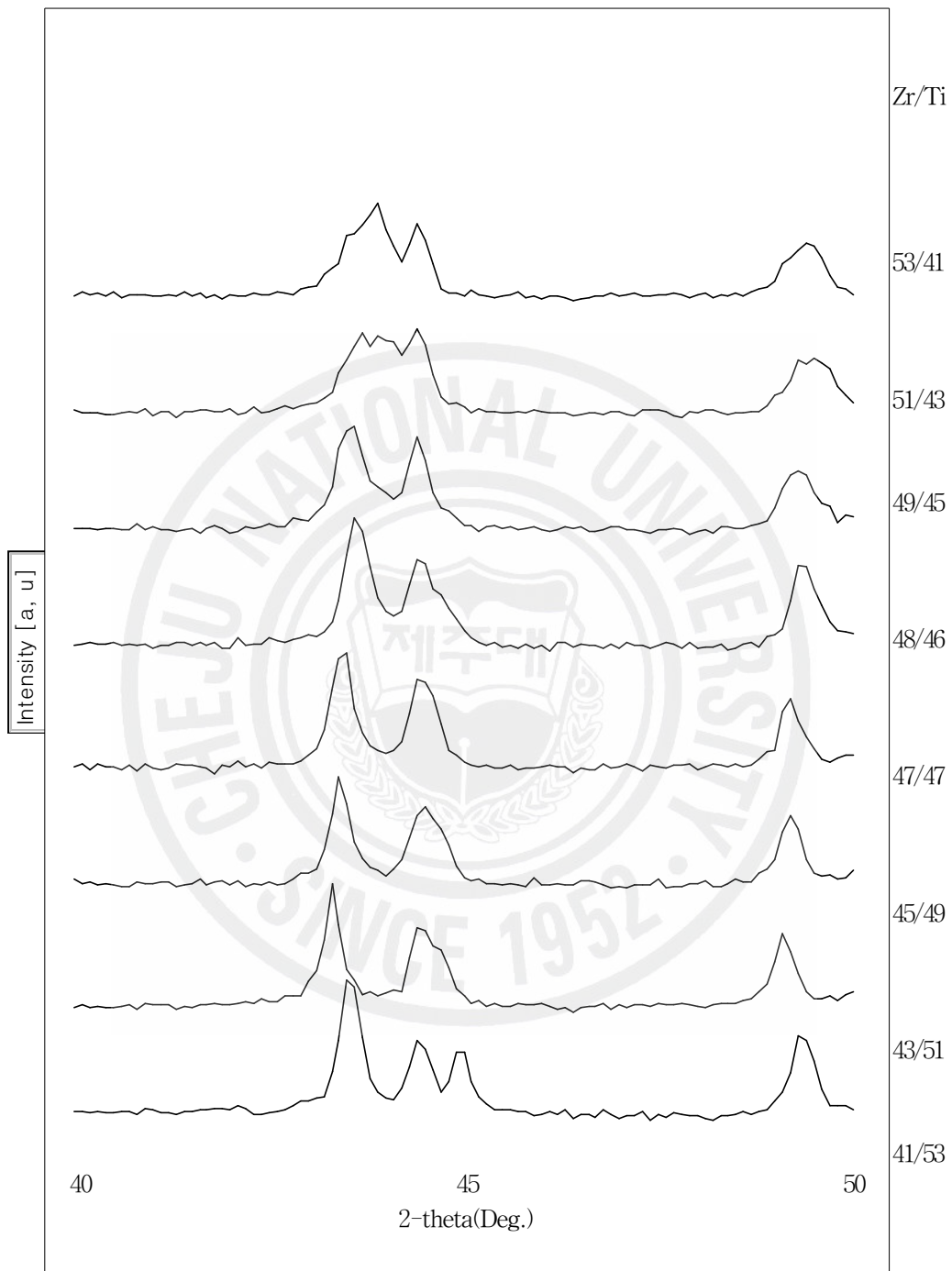


Fig. 10(a) XRD patterns of the specimens with various compositions after thermal aging in narrow degree

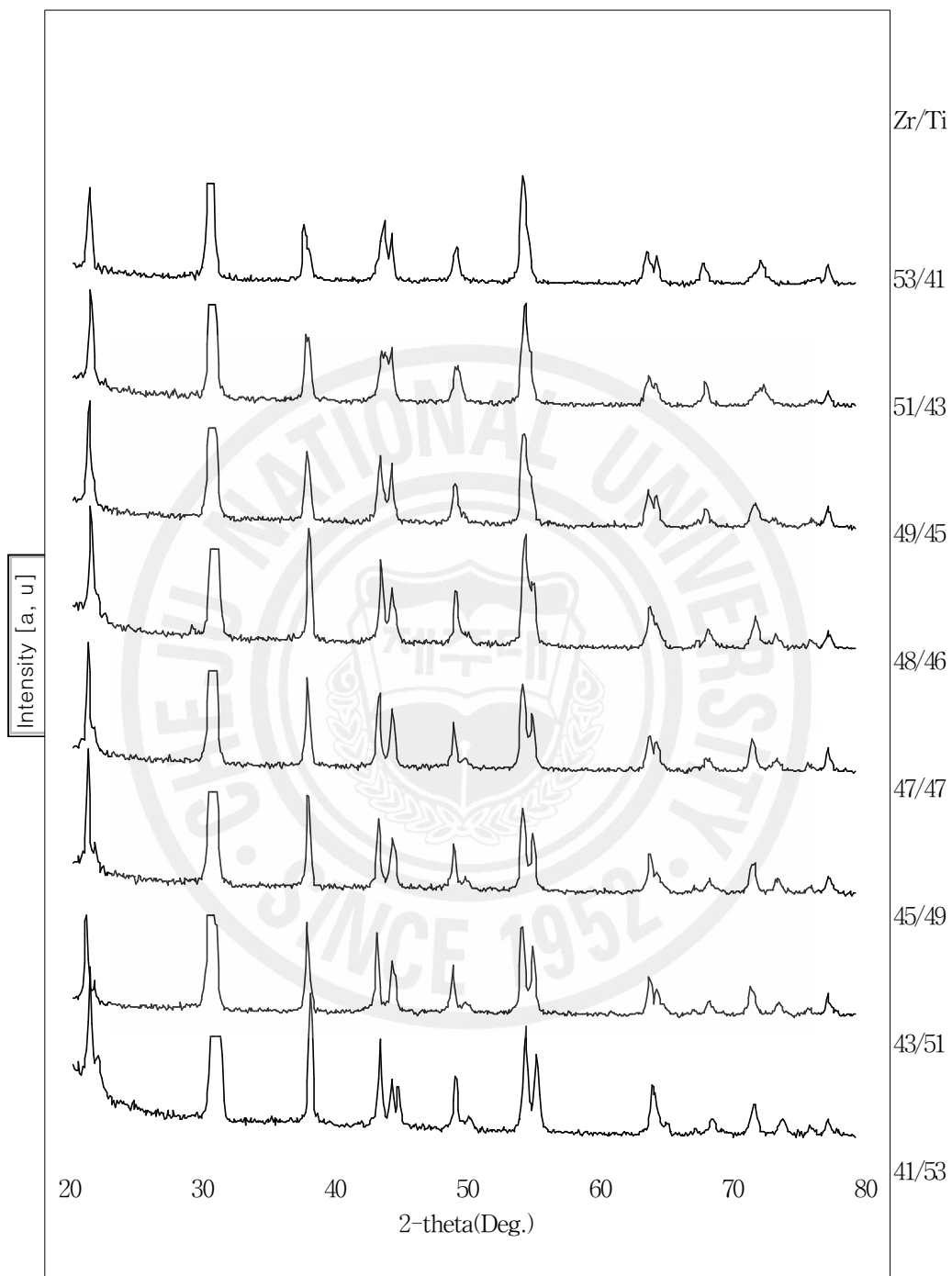


Fig. 10(b) XRD patterns of the specimens with various compositions after thermal aging in wide degree

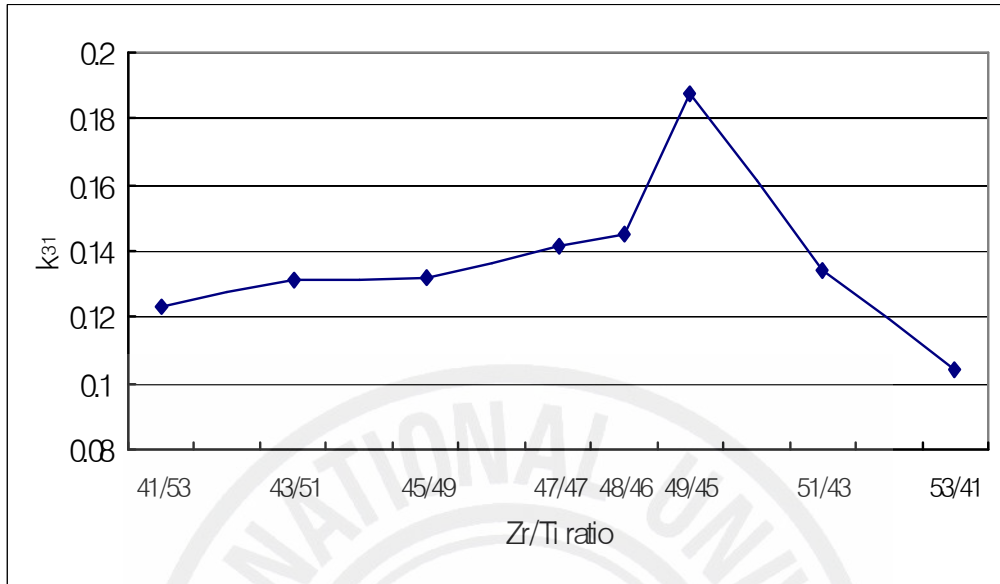


Fig. 11 Electromechanical coupling factor according to compositions

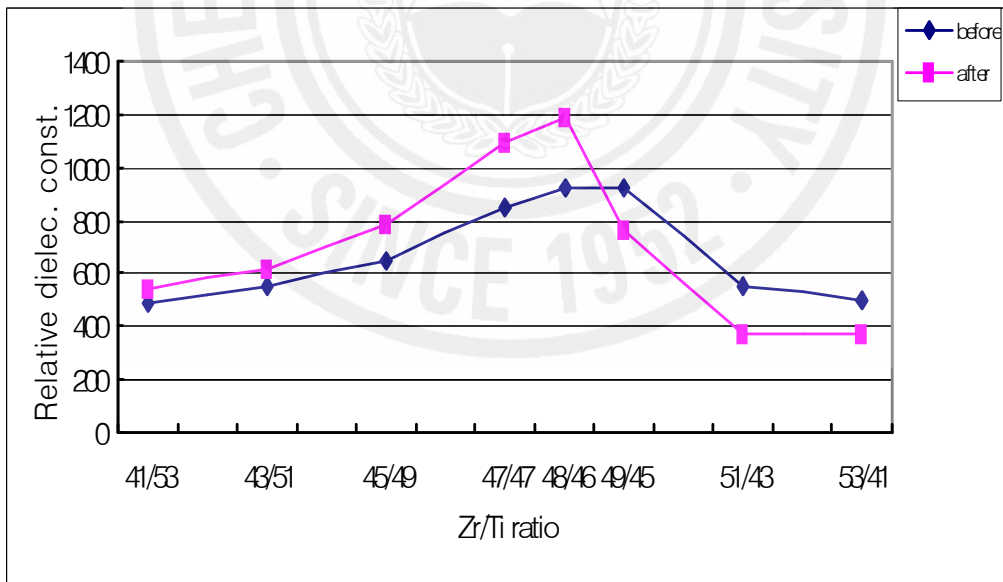


Fig. 12 Relative dielectric constant according to compositions

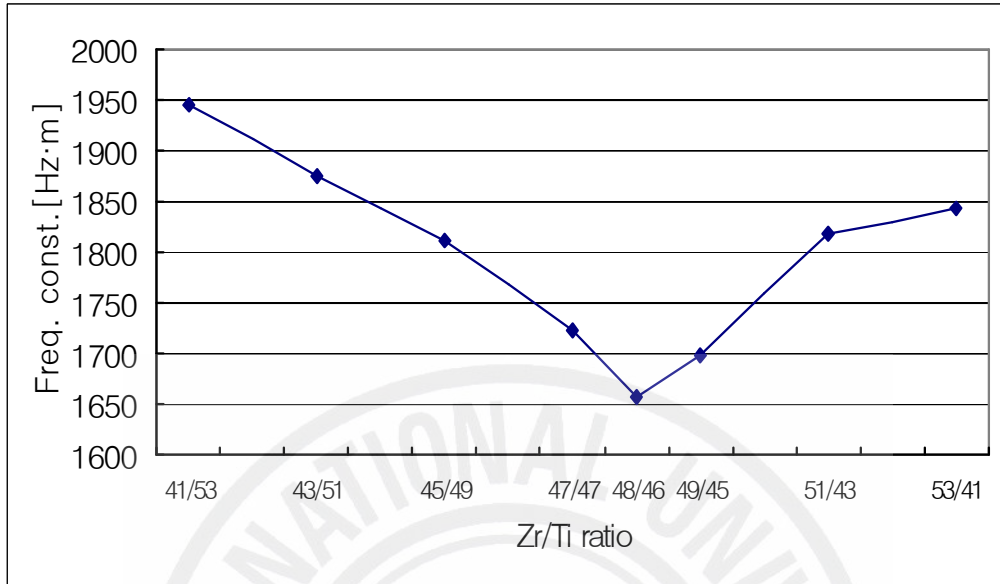


Fig. 13 Frequency constant according to compositions

3. 공진주파수의 온도특성

-20~80[°C] 사이의 공진주파수 온도변화율을 열에이징처리 전의 실험결과는 Fig. 14에, 열에이징처리 후의 실험결과는 Fig. 15에 나타내었다. 각 조성의 공진주파수 온도 특성을 비교하고 열에이징처리 전 후의 결과를 비교하기 위해서 공진주파수의 온도계수를 계산하여 Fig. 16에 나타내었다. Fig. 16으로 부터 온도계수가 영(zero) 이 되는 조성이 두 곳이 있으며 정방정 영역에 있는 조성은 열에이징 처리에 의해 온도계수의 크기가 거의 변화가 없으나 모포트로픽상경계에 있는 조성은 온도계수가 크게 변함을 알 수 있다. 이 때 온도계수가 영이 되는 곳이 Zr/Ti 비가 큰 쪽으로 이동하고 있다. 이러한 결과는 2성분계에 대한 H. Banno 등의 실험결과와 잘 일치한다[12].

4. 종합적인 결과 고찰

유전특성, 압전특성, 온도특성의 결과는 모포트로픽상경계가 Zr/Ti = 48/46과 49/45 사이 부근임을 보여주고 있으나 X-ray 회절분석결과는 Zr/Ti = 49/45 와 51/43 사이 부근임을 보여준다. 이 원인에 대해서는 추가적인 연구가 더 필요하리라 생각된다.

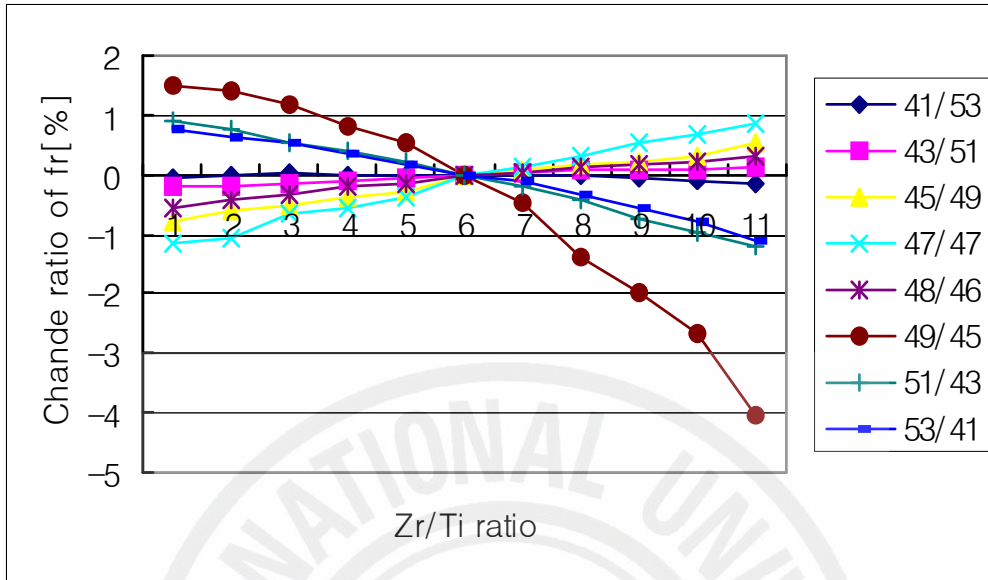


Fig. 14 Temperature change rate of resonance frequency of before thermal aging

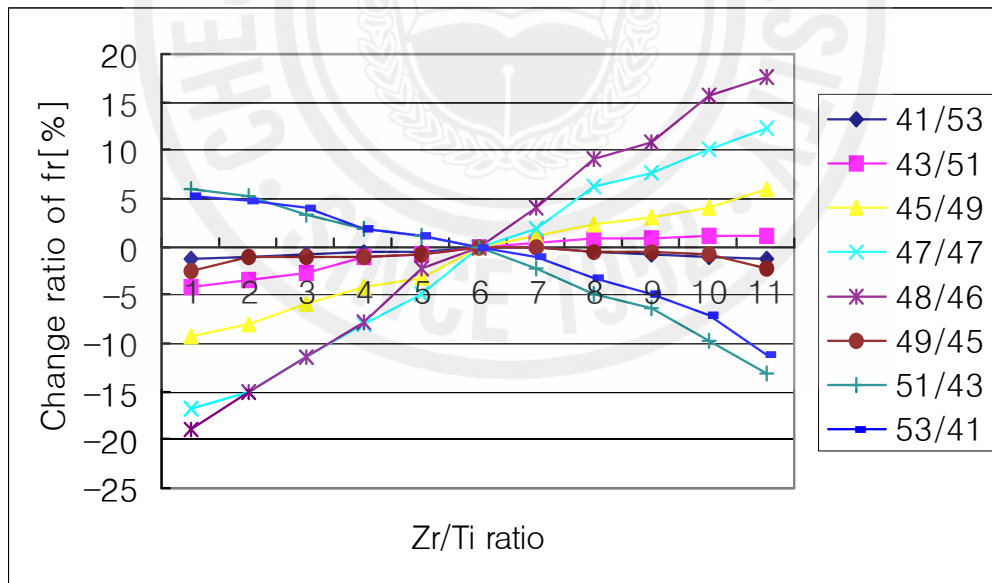


Fig. 15 Temperature change rate of resonance frequency of after thermal aging

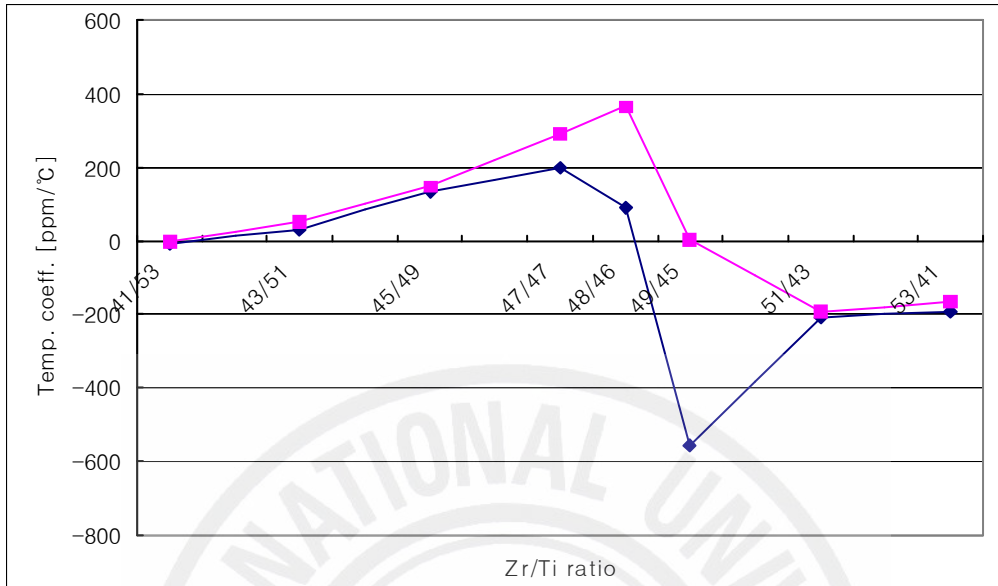


Fig. 16 Temperature coefficient of resonance frequency of the specimens with various compositions

IV. 결 론

공진주파수의 온도안정성이 우수한 3성분계 PMN-PZT계 세라믹스에서 모포트로픽상경계 조성 부근의 세라믹스에 대해 압전 특성과 온도안정성을 조사하였다.

세라믹스의 상이 정방정계에서 모포트로픽상경계를 지나 능면체정계로 변함에 따라 공진주파수의 온도계수가 2성분계 PZT에서와 같이 온도계수가 양의 값에서 음의 값으로 변하였다. 또 열에이징 처리에 대해 이 경계가 Zr/Ti 비가 큰 쪽으로 이동하였다. 모포트로픽상경계 조성에 대한 추정은 유전특성, 압전특성, 온도안정성의 실험결과에 기초한 것이 X-ray 회절분석 결과에 기초한 것과 약간의 차이가 있었다. 즉 전자가 후자보다 Zr/Ti 비가 약간 작은 조성이었다.

참 고 문 헌

- [1] S. Roberts, "Dielectric properties of lead zirconate barium", Phys. Rev, 71, p. 890, 1947.
- [2] B. jaff, W. R Cook and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, 1971.
- [3] H. H. Schuessler, "Ceramic filters and resonators", IEEE Trans. on Sonics and Ultrasonics, Vol. su-21, No.4, p. 257, 1974.
- [4] K. Takahashi, M. Nishida and H. Hase, "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, p. 5285, 1998.
- [5] J. Inoue and T. Unami, Multilayer Ceramic Resonators using the Piezoelectrically Stiffened Length Mode Vibration, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, part 1, No. 5B, pp. 3237-3238, 1999. 5.
- [6] T.Unami et al, United State Patent, 5,900,790, 1999.
- [8] 일본전자재료공업회표준규격, EMAS-6004, 1982.
- [9] N. Uchida and T. Ikeda, Studies on Pb(Zr-Ti)O₃ Ceramics with Addition of Cr₂O₃, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. t, No. 11, pp. 1293-1298, 1967. 10.

- [10] 이개명, 임대관, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ 세라믹스의 공진주파수 온도 안정성 및 열에이징효과, 한국전기전자재료학회 춘계학술대회논문집, PP. 37-40, 198.
- [11] F. kulsar, United States Patent, 3,006,857, 1961.
- [12] H. Banno and T. Tsunooka, "Piezoelectric Properties and Temperature Dependences of Resonant Frequency of $\text{WO}_3\text{-MnO}_2$ -Modified Ceramics of $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ ", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 6, No. 8, p. 954, 1967.
- [13] 이개명, 백동수, 윤석진, 홍재일, 박창엽, "고주파 소자의 기관용 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{+PZT}$ 세라믹스의 압전특성에 Cr_2O_3 의 첨가가 미치는 영향", 전기전자재료학회논문지, 5권 1호, p. 14, 1992.
- [14] 이개명, 현덕수, "PZT세라믹스에 있어서 길이진동모드의 온도안정성", 전기전자재료학회논문지, 14권 9호, p. 726, 2001.
- [15] N. Tsubouchi, M. Takahashi, T. Ohno and T. Akashi, "Piezoelectric Ceramic Material," U.S. Patent 3,699,045, 1972.
- [16] M. Tamura and M. Yonezawa, "Temperature-stabilized Piezoelectric Ceramics for Acoustic Surface Wave Filters," Proc. IEEE p416, 1974. 3.
- [17] 尾上, 日本音響學會講演論文集, 十文字, P.11, 1964. 5.

감사의 글

3년이라는 대학원 생활이 너무 빨리 지나간 것 같습니다. 부족한 저에게 무사히 석사과정을 마칠 수 있도록 도와주신 분들께 감사의 글을 전합니다.

본 논문이 완성되기까지 물심양면으로 많은 도움을 주시고 관심을 가져 지도와 격려를 아끼지 않으셨던 이개명교수님께 진심으로 감사를 드립니다. 덕분에 힘들기도 하였지만 재미도 있었고 논문이 완성된 지금은 뿌듯한 자부심도 있습니다.

그리고 저에게 열정적으로 지식을 나누어주고 가르쳐주신 좌종근 교수님, 오성보 교수님, 김일환 교수님, 김세호 교수님, 김호찬 교수님께도 지면을 통해 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

대학원 생활에 많은 도움을 주신 실험실의 김병효 선생님, 김홍찬, 양정보, 성백훈씨 8기 고성필 선생님, 김영환, 이상근 과장님께도 고마움을 전합니다.

여러 가지로 마음을 써주고 힘을 주신 양완국 팀장님을 비롯한 직장동료 여러분들께도 감사드립니다.

헌신적으로 내조해준 사랑하는 아내 김병숙씨와 이쁜 딸 은경, 은지, 아들 성준이와 기쁨을 같이 하고자 합니다.

그리고 저를 늘 사랑으로 지켜보시는 어머님과 장모님께도 감사를 드리고 기쁨을 나누고자 합니다.

끝으로 지금 계셨으면 제일 기뻐하실 아버님과 장인어른 영전에 이 논문을 받칩니다.

2006년 12월

고 영 진 드림