

## PZT세라믹스의 내열특성에 관한 연구

이 개 명\* · 고 민 철\*\*

### A Study on Thermal Resisting Property of PZT Ceramics

Gae-Myung Lee\* · Min-Chul Ko\*\*

#### ABSTRACT

Temperature stabilities of dielectric constants and resonance frequencies of the substrates are very important in piezoelectric ceramics oscillators and filters. In this study, it was investigated thermal resisting property of the length-extensional vibration mode of PZT ceramics. The mode can be utilized in fabricating ultra-small 455kHz IF devices.

We fabricated the ceramic specimens with  $x=51, 52, 53, 54, 55$  in the  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  system. And their resonance frequencies and dielectric constants were measured before and after thermal aging. In order to investigate the influence of thermal aging on thermal resisting properties, thermally aged specimens were once more thermally aged and then their resonance frequencies and dielectric constants were measured. Domain orientation after poling was shown to be stabilized by thermal aging, but resonance frequencies of the specimen with  $x=54, 55$  were changed by second thermal aging whose temperature was higher than first thermal aging temperature.

The specimen with  $x=54$  which is in M.P.B. after thermal aging has the smallest temperature coefficients of resonance frequency, but the highest temperature coefficients of dielectric constant.

**Key Words** : Temperature stabilities, Piezoelectric ceramics, Resonance frequency

#### 1. 서 론

압전효과는 1880년 프랑스의 Curie형제에 의해 처음 발견되었다. 1940년 까지는 수정, 로셀염 등의 단

결정만이 압전재료로 사용되다가 1947년 미국의 S. Roberts가 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스를 발견함으로써 세라믹스계 압전재료의 역사는 시작되었다[1].

그후 1950년 B. Jaffe에 의해 압전특성이 우수하고 온도, 습도의 변화와 시간경과에 대해 안정된 특성을 보이는 PZT계 압전세라믹스가 발견됨에 따라 세라믹 필터, 공진자, 디스크리미네이터 등의 주파수 특성 제어 소자가 본격적으로 개발되기 시작하였다[2]. 이들 소자와 밀접한 관련이 있는 재료특성은 전기기계 결합계수, 유전율, 기계적 품질계수, 온도특성, 경시변

\* 제주대학교 전기전자공학부, 첨단기술연구소  
Faculty of Electrical & Electronic Eng., Cheju Nat'l Univ., Res. Inst. of Adv. Tech.

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

화특성 등이 있으며, 압전세라믹스 시편 소성시 각각의 분역(domain)내 존재하는 자발분극(spontaneous polarization)이 분극(poling)과정을 거치면서 재배열하게 되고 이때 내부입자(grain)간에 스트레스가 발생한다. 이러한 내부스트레스와 결정의 불안전성, 첨가물 등에 의해 발생하는 공간전하 분극이 압전세라믹스가 시간경과와 온도변화에 대해 갖는 특성의 안정성에 영향을 미치는 것으로 보고되었다[3][4].

초음파기기, 음향기기, 통신기기, 계측기, 발전소자 등 광범위한 분야에 응용되고 있는 압전세라믹스 소자는 개인 휴대통신 기기가 보급됨에 따라 소형화, 경량화, SMD화, 온도에 대한 안정성 등이 요구되며, 이러한 요구를 충족시키기 위해 적층형 길이진동모드와 같은 새로운 진동모드의 착안[5][6], 효과적인 팩키지의 고안, 재료의 개발, 제작방법의 개선 등이 진행되고 있다.

최근, 이동통신 산업의 급성장으로 인해 부품소자에 대한 경제성 및 내구성을 비롯한 양산의 용이성에 대한 관심이 커지면서 SAW(surface acoustic wave) 필터, 공진자 등 기존에 주로 사용되어 왔던 단결정(Crystal)계의 재료에 대한 재검토와 함께 압전세라믹스를 이용한 응용 Device 개발이 활발히 이루어지고 있다.

본 연구에서는 2성분계 PZT 세라믹스에 있어 압전특성이 우수한 모포트로픽 상경계 부근의 능면체정계(rhombohedral) 및 정방정계(tetragonal) 구조를 갖는  $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$  압전세라믹스에 대해 분극 후 1, 2차 열에이징 처리온도에 따른 공진주파수와 비유전율의 내열특성을 조사하였다.

## II. 실험

### 2.1. 시편의 제작

본 논문에서 사용된 압전세라믹 기판을 보통소성법으로 제작하였고, 제작과정은 Fig. 1과 같다.

본 실험에서는 PZT계 조성에서 압전특성이 우수한 상경계 부근의 5가지 조성, 즉  $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$  에서 x값을 0.51, 0.52, 0.53, 0.54, 0.55로 택하여 Zr/Ti

비가 51/49, 52/48, 53/47, 54/46, 55/45를 갖는 조성의 세라믹스를 산화물 혼합법으로 제작하였다.

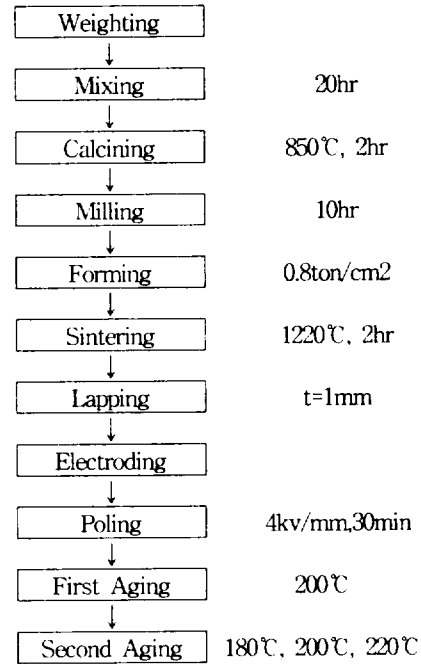


Fig. 1. Fabrication process of piezoelectric ceramics

Table 1. 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.

사용된 원료 분말의 순도와 제작회사를 Table 1에 나타내었고, 이 원료분말을 각각의 조성에 맞게 전자천평을 사용하여 10-3[g]까지 평량 하였으며, 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 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 전기로 안에서 자연 냉각시켜 2차 열처리를 하였다.

열처리가 모두 완료된 시편은 Fig. 2와 같은 EMAS-600 규정[L/w≥4, w/t≥3, L≥12]에 맞도록 1[mm] 두께로 연마하여 은전극을 도포하였고[7], 시편은 80[°C] 실리콘유 중에서 4[kV/mm]의 직류전계로 고온 분극하였다.

분극 24시간 경과 후 열에이징 처리 전의 시편을 Network Analyzer를 사용하여 측정된 뒤, 다섯 가지 조성에서 밀도가 비슷한 시편 각각 3개씩 15개를 200[°C]에서 1시간동안 열에이징 처리를 한 후 측정하고, 다시 각 조성의 3개의 시편에 대해 각각 180[°C], 200[°C], 220[°C]에서 1시간동안 2차 열에이징 처리시킨 뒤 24시간 경과 후 측정하였다.

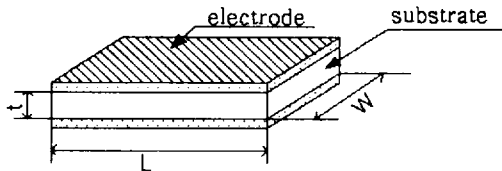


Fig. 2. The aspect of the standard piezoelectric ceramic specimen for the length extensional vibration

2.2. 온도안정성 측정 시스템

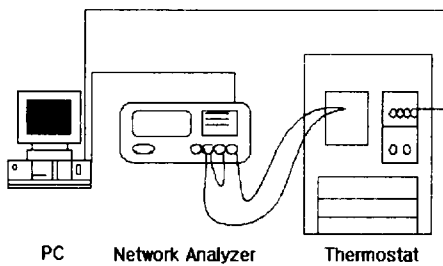


Fig. 3. Measuring system of temperature characteristics

공진주파수와 유전율의 온도특성의 측정은 항온조의 온도를 -20[°C]~80[°C] 범위에서 2~3[°C/min]의 속도로 상승시키면서 10[°C]간격으로 이들 값의 변화를 측정하였다.

측정회로는 PC, Network-Analyzer(HP5100A), 항온조를 사용하여 Fig. 3과 같이 구성하였다.

III. 실험결과 및 고찰

3.1. 1, 2차 열에이징 처리 전과 후 Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> 조성의 x값에 따른 길이진동모드의 공진주파수의 변화

외부 첨가물이 없는 순수 PZT로 정방정계와 능면체정계의 상경계 결정구조를 갖는 Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> 조성에서 Zr/Ti의 비가 51/49, 52/48, 53/47, 54/46, 55/45인 조성의 시편을 대상으로 분극 후 200[°C]에서 1차 열에이징 처리를 하였고, 1차 열에이징 처리된 각 조성별 3개의 시편을 각각 180[°C], 200[°C], 220[°C]에서 2차 열에이징 처리를 하였다.

열에이징 처리 전과 1, 2차 열에이징 처리 후의 각 시편의 공진주파수에 대한 온도특성 그래프는 조성별로 Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8에 각각 나타내었다.

3.1.1. x=51 조성의 1, 2차 열에이징 처리 전과 후의 공진주파수

51/49 조성은 정방정계 구조를 갖는 PZT로 열에이징 처리 전과 1, 2차 열에이징 처리 후 공진주파수에 대한 온도특성 그래프는 Fig. 4와 같다.

온도가 증가함에 따라 공진주파수가 증가하는 공진주파수에 대해 양의 온도계수를 갖는다. 1차 열에이징된 시편의 공진주파수는 열에이징 처리전보다 60[°C]~80[°C] 영역에서 약간 증가하였으며, 2차 열에이징에 의해서는 크게 변화되지 않았다.

따라서, x=51 조성의 시편은 1차 열에이징 처리에 의해 분극 구조가 안정화되어 추가적인 열충격에 영향을 거의 받지 않음을 알 수 있다.

3.1.2.  $x=52$  조성의 1, 2차 열에이징 처리 전과 후의 공진주파수

52/48 조성은 상경계 쪽으로 약간 치우친 정방정계 구조를 갖으며, 열에이징 전과 후 온도에 대한 공진주파수의 변화는 Fig. 5에 나타내었다. 1차 열에이징 처리 후 공진주파수의 온도계수가 열에이징 처리 전보다 커진 것으로 보아 이는 정방정계 결정구조가 강화되었음을 알 수 있으며  $x=51$  조성과 마찬가지로 1차 열에이징 처리에 의해 분극구조가 안정화되었음을 보여준다.

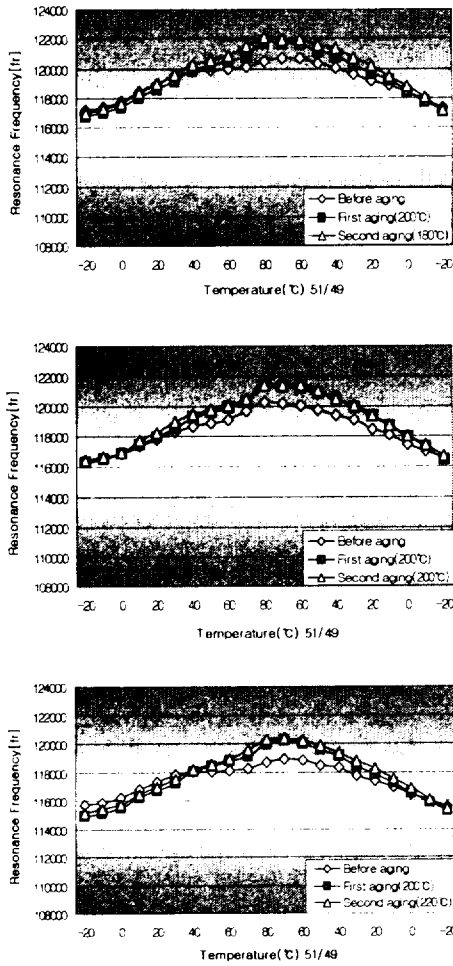


Fig. 4. The change of temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with  $x=51$  composition in the  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  system according to first and second thermal aging

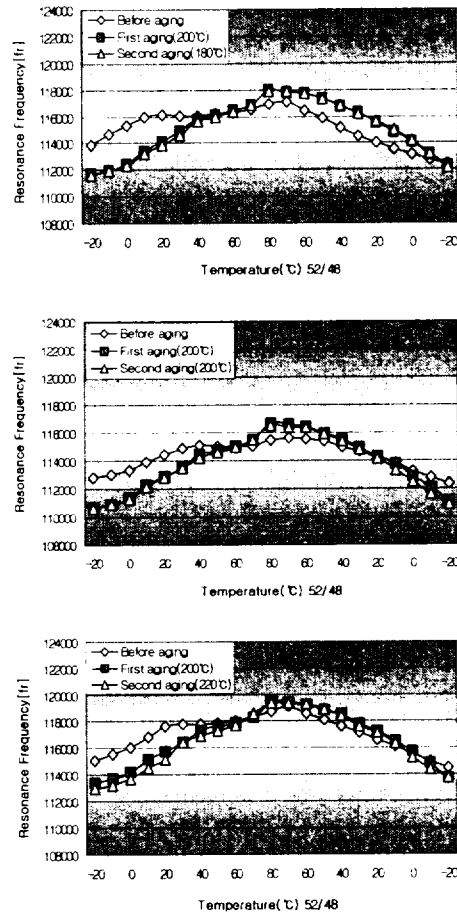


Fig. 5. The change of temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with  $x=52$  composition in the  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  system according to first and second thermal aging

3.1.3.  $x=53$  조성의 1, 2차 열에이징 처리 전과 후의 공진주파수 변화

상경계 조성인 53/47의 경우 일반적으로 온도에 대한 안정성이 우수하다고 알려져 있다. Fig. 6에서 열에이징 처리 전의 공진주파수 그래프를 보면 거의 일정하게 측정된 반면, 1, 2차 열에이징 처리 후의 경우 공진주파수는 온도변화에 대해 약 3~4[kHz] 정도의 변화를 보여주는 정방정계 시편의 온도특성을 보여준다. 이는 열에이징 처리 전의 상경계가 열충격에 의해 능면체정계 쪽으로 이동한다는 H.Banno의 논문의 주장과 일치됨을 보여준다[8]. 한편, 1차 열에

이징 처리 후의 공진주파수와 2차 열에이징 처리 후의 공진주파수는 거의 변화가 없음을 알 수 있는데, 이는 정방정계 결정구조를 갖는  $x=51$ ,  $x=52$  조성의 경우와 같이 1차 열에이징 처리에 의해 분극구조가 안정화되었음을 보여주는 것이다.

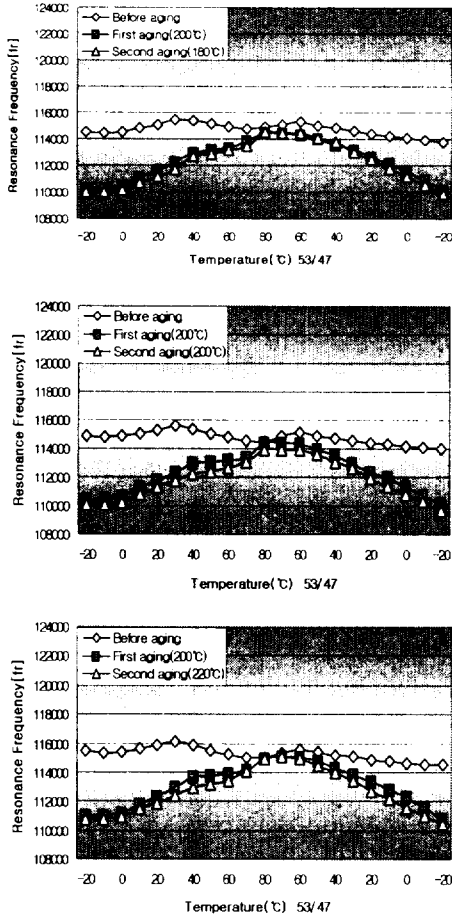


Fig. 6. The change of temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with  $x=53$  composition in the  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  system according to first and second thermal aging

### 3.1.4. $x=54$ 조성의 1, 2차 열에이징 처리 전과 후의 공진주파수

Fig. 7에  $x=54$  조성의 1, 2차 열에이징 처리전과 후의 온도에 대한 공진주파수 변화를 그래프로 나타내었다.  $x=54$  조성은 능면체정계의 결정구조를 갖는

데 1차 열에이징 처리에 의해 온도변화에도 불구하고 공진주파수 변화가 없는 영(zero)에 가까운 공진주파수 온도계수를 갖음을 알 수 있다.

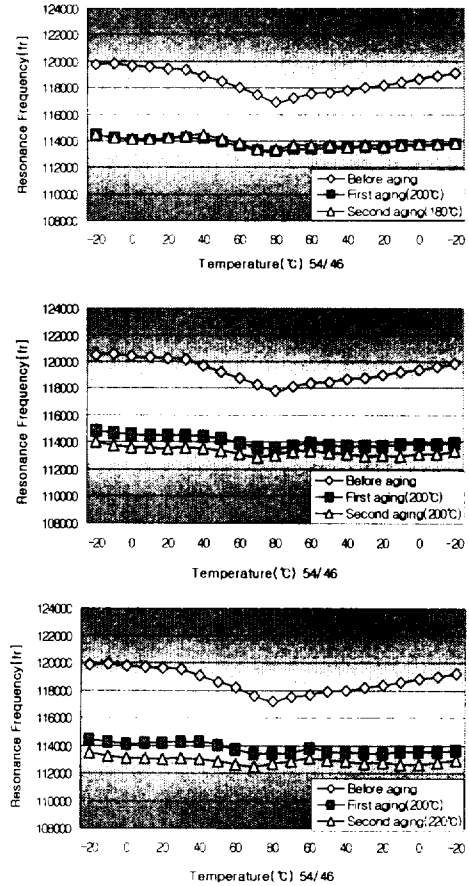


Fig. 7. The change of temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with  $x=54$  composition in the  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  system according to first and second thermal aging

2차 열에이징 처리온도가 1차보다 낮은 경우에는 공진주파수의 변화가 없지만, 2차 열에이징 처리온도가 1차와 같거나 1차보다 높은 경우는 온도가 높을수록 공진주파수가 저하함을 알 수 있다. 따라서 1차 열에이징보다 약한 열충격을 받을 경우만 시편의 공진주파수에 영향을 미치지 않는다.

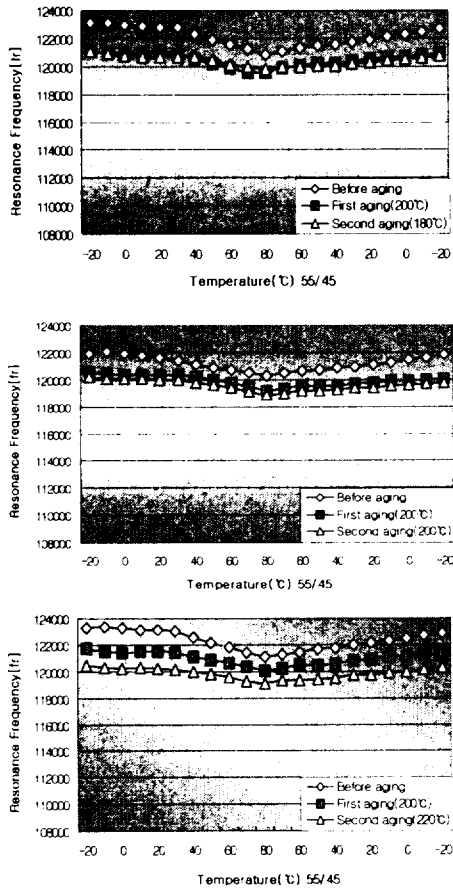


Fig. 8. The change of temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with x=55 composition in the  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  system according to first and second thermal aging

3.1.5. x=55 조성의 1, 2차 열에이징 처리 전과 후의 공진주파수

Fig. 8에 x=55 조성의 1, 2차 열에이징 처리 전과 후의 온도에 대한 공진주파수의 변화를 그래프로 나타내었다. x=54 조성의 경우와 같이 2차 열에이징이 1차 열에이징보다 약한 경우에만 시편의 공진주파수 변화가 없음을 보여준다.

3.2. 1, 2차 열에이징 처리 전과 후  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  조성의 x값에 따른 비유전율의 변화율 비교

PZT 압전세라믹스가 발진자, 필터 등의 소자의 기

판으로 사용함에 있어 소자의 임피던스 크기 특성은 매우 중요하다. 이것은 기판이 가지는 비유전율의 크기에 의해 영향을 받는다. 특히, 비유전율의 크기에 영향을 주는 외적 요인중 온도에 의한 비유전율의 변화는 매우 중요하다. Fig. 9, Fig. 10, Fig. 11, Fig. 12, Fig. 13은 1, 2차 열에이징 처리온도를 200[°C]로 하였을때, 각 조성의 비유전율의 변화율을 나타내는데 이것은 열에이징 처리 전과 후의 비유전율의 변화율과 각 조성 시편이 가지는 비유전율의 열에대한 내열 특성을 나타낸다.

Fig. 9와 Fig. 10의 51/49, 52/48은 정방정계 구조를 갖는데 열에이징 처리 전과 후를 비교했을 때 10~20[%]의 변화로 큰 변화를 보이지 않았고 각 온도변화에 따른 변화율의 기울기도 거의 일정하게 나타났다.

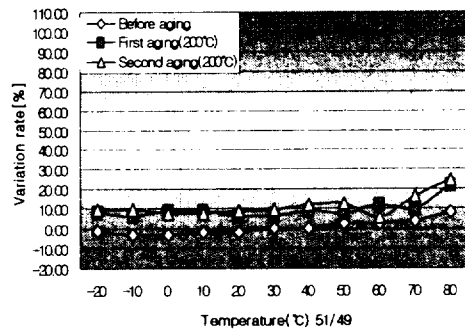


Fig. 9. Comparison of relative dielectric constants of not, first and second thermally aged specimens with x=51 composition in the  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  system

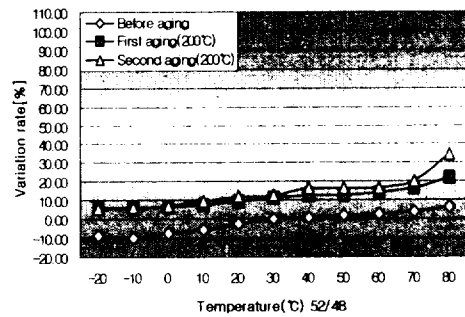


Fig. 10. Comparison of relative dielectric constants of not, first and second thermally aged specimens with x=52 composition in the  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  system

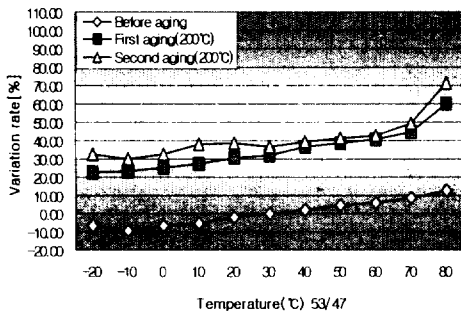


Fig. 11. Comparison of relative dielectric constants of not, first and second thermally aged specimens with  $x=53$  composition in the  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  system

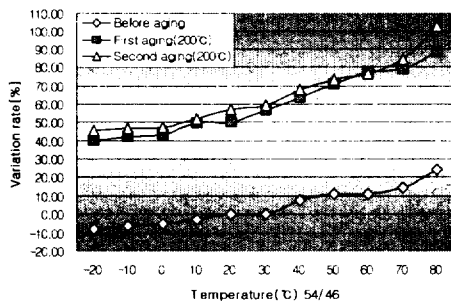


Fig. 12. Comparison of relative dielectric constants of not, first and second thermally aged specimens with  $x=54$  composition in the  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  system

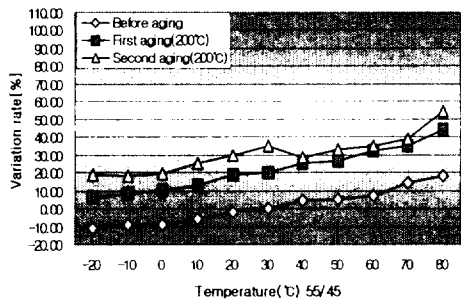


Fig. 13. Comparison of relative dielectric constants of not, first and second thermally aged specimens with  $x=55$  composition in the  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  system

상경계 조성인 53/47 시편의 열에이징 처리 전과 후 비유전율의 변화율을 나타내는 Fig. 11를 보면 열

에이징 처리 후가 열에이징 처리 전에 비해 약 40~50[%]로 비교적 큰 폭으로 변화되었고, 각 온도변화에 대한 변화율의 기울기도 커졌음을 알 수 있다. 이는 상경계 조성에서 분극후 열처리에 의해 유전율이 증가한다는 H. Banno의 연구 결과와도 일치한다.

Fig. 12는 능면체정계의 구조를 갖는 54/46 시편의 비유전율의 변화율을 나타내는데, 열에이징 처리 전과 후의 비유전율의 변화가 상경계 구조인 53/47보다 더 크다는 것을 볼 수 있는데, 이는 앞에서 언급했던 상경계 구조가 열에이징 처리 과정을 통해 능면체정계 쪽으로 옮겨진다는 사실과 일치함을 보여준다.

Fig. 13에서는 능면체 결정구조를 갖는 55/45 조성으로 열에이징 처리 전과 후의 비유전율의 변화율이 54/46 조성보다 소폭 감소했음을 보여준다.

한편, Fig. 9, Fig. 10, Fig. 11, Fig. 12, Fig. 13에서 각 조성의 열에이징 처리전과 후의 비유전율의 변화율 변화를 비교해보면  $x=51$  조성 즉, 정방정계에서 상경계로 갈수록 열에이징 처리에 의한 유전율의 변화폭이 증가하며  $x=54$  조성에서 최대가 되었다가  $x=55$  즉, 능면체정계가 되면 다시 감소함을 보여준다. 또한 온도의 변화에 따른 유전율의 변화도 1차 열에이징 처리후 상경계 조성이 된  $x=54$ 에서 최대가 되고  $x=51$  조성에서 최소가 되는 비슷한 경향을 보여준다. 그러나, 2차 열에이징 처리에 의해서는 유전율의 변화가 없는 것으로 보아 1차 열에이징 처리에 의해 분극 구조는 안정화됨을 알 수 있다. 이는 PZT 압전세라믹스의 각 조성의 비유전율이 열에이징 처리 과정을 통해 열에대한 내열성이 생겼다고 볼 수 있으며, 앞에서 살펴본 공진주파수의 변화를 함께 고려했을 때, 소자에 1차 열에이징 처리를 함으로써 기판이 내열특성을 갖는 것으로 판단된다.

#### IV. 결 론

외부 첨가물이 없는 순수 PZT 압전세라믹스에 있어 모포트로픽 상경계 부근의  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  조성에서 Zr/Ti의 비가 51/49, 52/48, 53/47, 54/46, 55/45인 시편에 대해 열에이징 처리전과 1, 2차의 열에이징 처리후의 온도변화에 따른 각각의 공진주파수의 변화

와 비유전율의 변화율 비교 분석을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 정방정계 결정구조를 갖는 Zr/Ti비가 51/49, 52/48 조성의 시편은 1차 열에이징 처리에 의해 분극 구조가 안정화되어 추가적인 열충격에 영향을 거의 받지 않는다.

2. 1차 열에이징 처리에 의해 상경계가 능면체정계 쪽으로 옮겨가게 됨으로써 상경계 구조를 갖었던 Zr/Ti=53/47 조성의 온도 변화에 따른 공진주파수 변화는 정방정계 조성의 변화와 비슷하게 나타난다.

3. 능면체정계의 결정구조를 갖는 Zr/Ti비가 54/46, 55/45 조성의 시편에서 Zr/Ti=54/46 조성은 1차 열에이징 처리에 의한 온도변화에도 불구하고 온도에 따른 공진주파수의 변화가 거의 없으며, 2차 열에이징 처리온도가 1차와 같거나 1차보다 높은 경우는 온도가 높을수록 공진주파수가 저하한다. 따라서, 1차 열에이징보다 약한 열충격을 받을 경우만 시편은 공진주파수에 대해 내열성을 갖는다.

4. 정방정계에서 상경계로 갈수록 열에이징 처리에 의해 유전율의 변화폭이 증가하며 x=54 조성에서 최대가 되었다가 x=55 즉, 능면체정계가 되면 다시 감소한다.

5. 각 조성의 시편은 1차 열에이징 처리에 의해 분극 구조가 안정화 되어 2차 열에이징 처리에 의해서 유전율의 변화가 거의 없다. 따라서 시편에 가해지는 1차 열에이징 처리온도 보다 낮은 온도의 열충격에 대해 시편은 내열성을 갖는다.

Pb(Zr-Ti)O<sub>3</sub> Ceramics with Addition of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 6, No. 11, pp. 1293-1298.

- 4) K. Takahashi, M. Nishida and H. Hase, Sep. 1998, Effect of Y and Mn Doping in Pb (Ti,Zr)O<sub>3</sub> 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.
- 5) T.Unami et al, 1999, United State Patent, 5, 900, 790.
- 6) 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.
- 7) 日本電子材料工業會標準規格, 1982, EMAS-6004.
- 8) H. Banno and T. Tsunooka, Aug. 1967, Piezoelectric Properties and Temperature Dependences of Resonant Frequency of WO<sub>3</sub>-MuO<sub>2</sub>-Modified Ceramics of Pb(Zr-Ti)O<sub>3</sub>, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 6, No. 8, pp. 954-962.

### 참고문헌

- 1) S. Roberts, 1947, phys. Rev, 71, pp. 890-895
- 2) B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, 1971, Piezoelectric Ceramics, Academic Press.
- 3) N. Uchida and T. Ikeda, Oct. 1967, Studies on