

博士學位論文

PZT 세라믹스의 공진주파수
온도특성에 관한 연구



濟州大學校 大學院

電氣電子工學科

金 柄 孝

2005年 6月

PZT 세라믹스의 공진주파수 온도특성에 관한 연구

指導教授 李 開 明

金 柄 孝

이 論文을 工學 博士學位 論文으로 提出함

2005年 6月

金柄孝의 工學 博士學位 論文을 認准함



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

審査委員長

印

委

員

印

委

員

印

委

員

印

委

員

印

濟州大學校 大學院

2005年 6月

A Study on Temperature Characteristics of Resonance Frequency in PZT Ceramics

Byung-Hyo Kim

(Supervised by professor Gae-Myoung Lee)



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

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC
ENGINEERING GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

2005. 6.

목 차

LIST OF FIGURES	iii
LIST OF TABLES	vii
SUMMARY	viii
I. 서 론	1
II. PZT계 압전세라믹스의 이론적 배경	4
1. 강유전성 결정	4
2. 페로브스카이트 구조 세라믹스의 압전성	5
3. 2성분계 PZT계 세라믹스의 상도와 압전특성	7
4. PZT계 세라믹스에 대한 첨가물의 종류와 효과	9
5. 압전세라믹스의 분극과 압전 활성화	11
6. 압전세라믹스 공진자	12
7. PZT계 세라믹스의 온도 안정성	16
III. 실 험	19
1. 시편의 제작	19
2. 측 정	21

IV. 결과 및 고찰	24
1. 온도변화 특성 측정 횟수가 열에이징 전후의 공진주파수의 온도계수에 미치는 영향	24
2. $Pb(Zr_yTi_{1-y})$ 조성에서 Zr/Ti 비에 따른 온도안정성의 변화	30
3. Zr/Ti=53/47 조성에서 Cr_2O_3 의 첨가량에 따른 온도안정성의 변화	33
4. Zr/Ti=56/44 조성에서 Cr_2O_3 의 첨가량에 따른 온도안정성의 변화	38
5. Zr/Ti=50/50 조성에서 Cr_2O_3 의 첨가량에 따른 온도안정성의 변화	45
6. 1, 2차 열에이징 처리 전과 후 $Pb(Zr_yTi_{1-y})O_3$ 조성의 y값에 따른 길이진동모드에 따른 공진주파수의 변화	52
V. 결 론	66
참고문헌	68



LIST OF FIGURES

Fig. 1. Classification of crystal class	6
Fig. 2. ABO ₃ perovskite structure	7
Fig. 3. Ionic displacement in ABO ₃ perovskite structure	7
Fig. 4. PbZrO ₃ -PbTiO ₃ subsolidus phase diagram	8
Fig. 5. Dielectric constants and electromechanical coupling factors in the PbZrO ₃ -PbTiO ₃ system	9
Fig. 6. Schematic model on phase transition and shift of M point	10
Fig. 7. Polarization of piezoelectric ceramics	12
Fig. 8. Symbol and electrical equivalent circuit of a piezoelectric ceramic resonator	13
Fig. 9. Impedance and phase characteristics of a piezoelectric ceramic resonator	14
Fig. 10. Equivalent circuit of a piezoelectric ceramic resonator in the frequency band $f_r \leq f \leq f_a$	15
Fig. 11. Temperature coefficient of resonance frequency in Pb(Zr _y Ti _{1-y})O ₃ -based ceramics	18
Fig. 12. Fabrication process of piezoelectric ceramics	19
Fig. 13. The aspect of the standard piezoelectric ceramic specimen for the length extensional vibration	21
Fig. 14. The system for measuring temperature stability of frequency characteristics	23
Fig. 15. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with Pb(Zr ₅₃ Ti ₄₇)+0.0[wt%]Cr ₂ O ₃ composition before and after thermal aging (a) before thermal aging, (b) after	

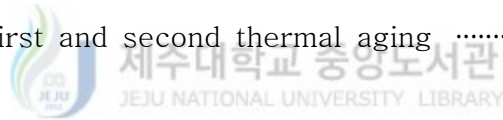
thermal aging	25
Fig. 16. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with $\text{Pb}(\text{Zr}_{53}\text{Ti}_{47})+0.3[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging (a) before thermal aging, (b) after thermal aging	26
Fig. 17. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with $\text{Pb}(\text{Zr}_{53}\text{Ti}_{47})+0.0[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging (a) before thermal aging, (b) after thermal aging	27
Fig. 18. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with $\text{Pb}(\text{Zr}_{53}\text{T}_{47})+0.3[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging (a) before thermal aging, (b) after thermal aging	28
Fig. 19. Temperature coefficients changes for resonance frequency of the specimens of $\text{Pb}(\text{Zr}_{53}\text{Ti}_{47})+0.0[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition according to the number of measurement times	29
Fig. 20. Temperature coefficients change for resonance frequency of the specimens of $\text{Pb}(\text{Zr}_{53}\text{T}_{47})+0.3[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition according to the number of measurement times	29
Fig. 21. Relative dielectric constants change of the specimens according to the composition ratio before and after electric poling	30
Fig. 22. Electromechanical coupling factors for length extensional vibration of the specimens with the respective composition ratio before and after thermal aging	31

Fig. 23. Temperature coefficients for resonance frequency of the specimens with the respective composition ratio before and after thermal aging	32
Fig. 24. Relative dielectric constants change of the specimens according to Cr ₂ O ₃ addition before and after thermal aging	34
Fig. 25. Electromechanical coupling factor k ₃₁ change of the specimens according to Cr ₂ O ₃ addition before and after thermal aging	35
Fig. 26. Temperature coefficients change for resonance frequency of the specimens according to Cr ₂ O ₃ addition before and after thermal aging	36
Fig. 27. Temperature characteristics change of resonance frequency of the specimens with Cr ₂ O ₃ composition before and after thermal aging (a) before thermal aging, (b) after thermal aging	37
Fig. 28. The minimum density of the fabricated specimens	38
Fig. 29. Relative dielectric constants change of specimens according to Cr ₂ O ₃ addition	39
Fig. 30. Electromechanical coupling factors change according to Cr ₂ O ₃ addition before and after thermal aging	40
Fig. 31. Temperature coefficients change for resonance frequency of the specimens according to Cr ₂ O ₃ addition before and after thermal aging	41
Fig. 32. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimens with Pb(Zr ₅₆ Ti ₄₄)O ₃ + 0.0[wt%]Cr ₂ O ₃ composition	

before and after thermal aging	42
Fig. 33. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimens with $\text{Pb}(\text{Zr}_{56}\text{Ti}_{44})\text{O}_3 + 0.1[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging	42
Fig. 34. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimens with $\text{Pb}(\text{Zr}_{56}\text{Ti}_{44})\text{O}_3 + 0.3[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging	43
Fig. 35. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimens with $\text{Pb}(\text{Zr}_{56}\text{Ti}_{44})\text{O}_3 + 0.5[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging	43
Fig. 36. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimens with $\text{Pb}(\text{Zr}_{56}\text{Ti}_{44})\text{O}_3 + 0.7[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging	44
Fig. 37. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimens with $\text{Pb}(\text{Zr}_{56}\text{Ti}_{44})\text{O}_3 + 0.9[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging	44
Fig. 38. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimens with $\text{Pb}(\text{Zr}_{56}\text{Ti}_{44})\text{O}_3 + 1.1[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging	45
Fig. 39. Density changes of the specimens according to Cr_2O_3 addition	46
Fig. 40. Relative dielectric constants change of the specimens according to Cr_2O_3 addition before and after thermal aging	46
Fig. 41. Electromechanical coupling factor k_{31} change of the	

specimens according to Cr ₂ O ₃ addition before and after thermal aging	47
Fig. 42. Temperature coefficients change for resonance frequency of the specimens according to Cr ₂ O ₃ addition before and after thermal aging	48
Fig. 43. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with Pb(Zr ₅₀ Ti ₅₀)+0.0[wt%]Cr ₂ O ₃ composition before and after thermal aging	49
Fig. 44. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with Pb(Zr ₅₀ Ti ₅₀)+0.1[wt%]Cr ₂ O ₃ composition before and after thermal aging	50
Fig. 45. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with Pb(Zr ₅₀ Ti ₅₀)+0.3[wt%]Cr ₂ O ₃ composition before and after thermal aging	50
Fig. 46. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with Pb(Zr ₅₀ Ti ₅₀)+0.5[wt%]Cr ₂ O ₃ composition before and after thermal aging	51
Fig. 47. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with Pb(Zr ₅₀ Ti ₅₀)+0.7[wt%]Cr ₂ O ₃ composition before and after thermal aging	51
Fig. 48. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with Pb(Zr ₅₀ Ti ₅₀)+0.9[wt%]Cr ₂ O ₃ composition before and after thermal aging	52
Fig. 49. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with Zr/Ti=51/49 composition before and	

	after first and second thermal aging	55
Fig. 50.	Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with Zr/Ti=52/48 composition before and after first and second thermal aging	57
Fig. 51.	Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with Zr/Ti=53/47 composition before and after first and second thermal aging	59
Fig. 52.	Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with Zr/Ti=54/46 composition before and after first and second thermal aging	61
Fig. 53.	Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with Zr/Ti=55/45 composition before and after first and second thermal aging	63



LIST OF TABLES

Table 1. Vibration modes and shapes of the ceramic resonators used in various frequency ranges	16
Table 2. Purity and the manufacturers of raw materials	20



SUMMARY

PZT ceramics is a representative piezoelectric materials together with quartz, and has been used as the substrates of piezoelectric igniters, transformers, transducers, speakers, electric resonators, filters and ultrasonic motors. The stabilities of the operating frequencies of the resonators and the filters are very important. If the operating frequency in a electronic system was changed due to unstability of the devices, the system might be useless. And SMD type devices easily undergo thermal shock when they are mounted to a electric circuit board. So strict tolerance to thermal shock is required in them.

The compositions in the vicinity of morphotropic phase boundary were chosen and $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3+x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ ceramics with $y=0.48$ and $x=0\sim 0.9$ were fabricated. In this paper the effects of Zr/Ti ratios, Cr_2O_3 additive weight and thermal aging in the binary PZT ceramics on dielectric constant and temperature stability of the resonance frequency of the mode are investigated. And their resonance frequencies were measured before 1st thermal aging, after 1st and 2nd thermal aging. In order to investigate the influence of thermal aging on thermal resisting properties, thermally aged specimens were once more thermally aged.

The increase of Cr_2O_3 additive weight diminished the variations of the dielectric constant and the resonance frequency due to thermal aging treatment. And thermal aging shifts zero temperature coefficient point to Zr-rich side and Cr_2O_3 -rich side, namely the side of stronger

rhombohedral phase.

Before the first thermal aging, the specimens of the compositions with morphotropic phase, $y=0.53$ and rhombohedral phase, $y=0.54$ have weak thermal resisting property of resonance frequency, while tetragonal phase, $y=0.51$ has robust thermal resisting property of resonance frequency. The first thermal aging improved the thermal resisting property of resonance frequency in all specimens.



I. 서 론

압전재료의 역사는 1880년 프랑스의 Curie형제가 전기석(tourmalin)에서 압전효과를 발견함으로써 시작되었다. 그 후 수정, 로셀염 등의 많은 결정에서 압전효과가 발견되었으며, 1917년 Langevin이 수정을 수중 초음파 탐지기에 처음으로 응용하였다. 1940년대까지는 단결정이 초음파 탐지기나 공진자(resonator) 등의 응용분야에 가장 중요한 압전재료였다. 1947년 미국의 Roberts가 BaTiO₃ 세라믹스를 발견함으로써 비로소 압전세라믹스라는 역사가 시작되었으나 응용면에서 공진주파수에 대한 온도안정성이 나쁘다는 것이 단점이었다. 그 이후 온도안정성이 우수한 PZT계 세라믹스가 발견되어 압전세라믹스의 응용이 크게 확대되었다. 이것은 고유전율을 갖으며 전기기계 결합계수(k_t)가 60 [%]에 달하고, 큐리점이 300 [°C]로 높기 때문에 온도 안정성도 비교적 높아 응용에 적합한 특성을 갖는 것으로 판별되었다. 또한 PZT는 상전이가 조성에 의하여 변이되므로 조성을 변화시킨다든가, 미량의 첨가물을 혼합함으로써 전기기계 결합계수, 유전율, 기계적 품질계수 등의 특성을 크게 변화시킬 수 있고, 사용 목적에 적합한 다양한 재료가 얻어지는 장점이 있다.

현재 PZT계 세라믹스는 수정과 더불어 대표적인 압전재료로서 압전 착화소자, 압전 변압기, 압전 스피커, 초음파 변환자, 초음파 모터, 공진자, 필터 등의 분야로 다양하게 응용되고 있다. 수정은 기계적 품질계수가 $10^5 \sim 10^6$ 정도로 높고 주파수 온도계수가 10 [ppm/°C]로 안정하여 필터 재료로 우수한 조건을 구비하고 있으나 전기기계 결합계수가 10 [%]로 작고, 수정 자체도 고가인 탓으로 수정 진동자와 필터가 정밀한 특성이 요구되는 분야로 한정되어 사용되고 있다. 최근에 개인 휴대통신

과 컴퓨터와 같은 사무기기의 발전과 보급에 따라 전기신호의 발생과 변조의 기능을 하는 압전세라믹스 발진자와 필터의 수요가 급격히 증가하였으며, 소형화, 경량화, SMD(surface mounted device)화, 특성의 안정화가 요구되고 있다(塩崎忠, 1987), (이개명, 1997). 또한, 부품의 SMD화가 진행됨에 따라 회로기판에 장착시에 열 충격을 받게 되므로 압전세라믹스 소자도 열 충격에 대한 안정성이 요구되고 있다(Takahashi et al, 1999).

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 압전세라믹스 필터의 소형화가 적극 모색되고 있다.

기존의 압전세라믹스 기판의 윤곽진동을 이용하는 것 보다 패키지 부분을 제외한 압전세라믹스 기판의 크기를 3/4이상 줄일 수 있는 압전세라믹스의 길이진동의 이용이 적극 추진되고 있다. 기판의 크기가 작을 경우 제작의 어려움이 있는 반면에 부품의 소형화에는 오히려 장점이 된다. 이러한 추세에 의해 최근에 길이진동모드를 이용하는 455 [kHz] IF소자가 적층형태로 실용화되었다(Inoue and Unami, 1999), (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 등, 2000).

PZT 압전세라믹 발진자와 필터에 있어서 동작주파수의 안정성은 매우 엄격하게 요구되고 있다. 왜냐하면 온도의 변화와 시간 경과에 따른 그 소자들의 동작주파수의 변화는 그 소자들이 포함된 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(thermal aging) 처리이다. 이를 강제 열에이징이라고도 하며, 이러한 처리를 통해 분극 후 시편이 갖게 되는 불안정한 내부 스트레스를 해소시킴으로써 다소 소극이 되더라도 시편의 안정성

을 증가시키게 된다. 이는 내부스트레스와 결정의 불완전성, 첨가물 등에 의해 발생하는 공간 전하 분극이, 압전체 세라믹스가 갖는 특성의 시간과 온도에 대한 안정성에 영향을 미치는 것으로 설명되고 있다(Uchida and Ikeda, 1970). 다른 각도에서 시편의 안정성을 보고한 연구에 의하면 경질 압전재료에서 시편의 절연저항이 일정한 값 이하이면 내열 충격 시험이나 열에이징에 대한 시편 특성의 안정성이 우수하다는 것이며(Ogawa, 1985), 또한 $Pb(Zr_{53}Ti_{47})O_3 + x[wt\%]Cr_2O_3$ 조성에 대한 열에이징 연구에서 Cr_2O_3 가 첨가된 시편만이 열에이징 처리 후 온도계수가 작아졌다(이개명 등, 1998).

현재 이용되는 PZT계 세라믹스의 결정구조가 대부분 정방정계(tetragonal phase)와 능면체정계(rhombohedral phase)의 상경계(morphotropic phase boundary)영역이거나 상경계 부근의 정방정계와 능면체정계 영역이며, PZT계 세라믹스에 있어서 이러한 결정구조의 차이는 기관의 온도 안정성에 큰 영향을 미치고 있다.

본 논문에서는 2성분계 PZT 세라믹스에 있어 모포트로픽 상경계 부근에서의 결정구조 차이, 열에이징 처리의 유무, 안정화제인 Cr_2O_3 의 첨가량이 공진주파수의 안정화에 미치는 영향을 규명하고자 한다. 모포트로픽 상경계 부근에 정방정계 영역, 능면체정계 영역, 상경계 영역이 있다. 각 영역의 세라믹스에 Cr_2O_3 의 첨가 유무가 있을 수 있으며, 제작된 세라믹스 시편에 열에이징 처리의 실시와 미실시가 가능하다. 또 열에이징 처리의 실시 횟수가 변수가 될 수 있으며, 즉 한번 열에이징 처리된 시편이 2차 열에이징 처리의 실시가 가능하고 이 때 열에이징 처리의 온도가 첫 번째 열에이징 처리 온도와 다를 수 있다.

본 논문에 포함된 연구 내용은 다음과 같다.

첫째, 압전세라믹스 부품이 사용 중에 주변 온도에 의해 받을 수 있는 열충격에 의해 동작주파수가 변할 수 있는지를 또 열에이징 처리에 의한

부품의 동작주파수의 변화가 어떤 모양으로 야기되는지를 조사 분석하였다. 대상 시편은 안정화제가 첨가된 시편과 첨가되지 않은 시편으로 결정하였다. 두 종류 시편의 조성은 모포트로픽 상경계인 2성분계 PZT에서 Zr/Ti=53/47인 조성과 이 모포트로픽 상경계 조성에 안정화제인 Cr₂O₃을 0.3[wt%] 첨가된 조성으로 선택하였다.

둘째, 열에이징 처리에 의해 모포트로픽 상경계, 세라믹스 시편의 공진주파수의 온도계수가 영이 되는 조성의 위치가 Zr 비율이 높은 영역으로 이동한다는 Banno의 연구결과를 순수 2성분계 PZT에서 확인하였다. Zr/Ti=58/42, 56/44, 53/47, 50/50, 48/52 인 PZT 세라믹스 시편을 제작하고 열에이징 처리 전과 후 시편의 공진주파수의 온도특성을 조사하고 분석을 통해 Banno의 연구결과와의 부합 여부를 판별하였다.

셋째, 결정구조, Cr₂O₃의 첨가량, 열에이징 처리의 유무가 세라믹스 시편의 공진주파수 온도안정성에 어떤 영향을 주는지를 규명하였다. 3종류 기본조성, Zr/Ti=53/47인 모포트로픽 상경계 조성, Zr/Ti=50/50인 정방정계 조성, Zr/Ti=56/44인 능면체정계 조성에 Cr₂O₃의 첨가량을 각각 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1 [wt%]로 변화시킨 시편을 제작하고 열에이징 처리의 전과 후 공진주파수의 온도특성을 측정 분석하였다.

넷째, 1차 열에이징 처리 된 시편에 1차 열에이징 처리 온도보다 낮은 온도, 같은 온도, 더 높은 온도의 열충격이 가해졌을 때 공진주파수의 변동 유무를 조사하여 1차 열에이징 처리의 효과를 알아보았다. Zr/Ti=55/45, 54/46, 53/47, 52/48, 51/49인 상경계 부근의 2성분계 PZT 시편을 제작하고 제작된 시편들을 200 [°C]에서 1시간 동안 1차 열에이징 처리 하고 다시 180 [°C], 200 [°C], 220 [°C]에서 1시간 동안 2차 열처리 한 후 공진주파수의 온도계수, 전기기계 결합계수 등의 변화된 값을 각각 측정하고 분석하여 1차 열에이징 처리가 시편의 공진주파수 내열특성에 미치는 영향을 규명하였다.

II. PZT계 압전세라믹스의 이론적 배경

1. 강유전성 결정

고체물질은 유기물과 무기물로 나눌 수 있으며, 이중 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 다결정구조를 갖는다. 이러한 결정은 구성원자, 이온의 배열 형태에 따라 7개의 결정계로 분류되고, 이 결정계는 Fig. 1과 같이 그 대칭성에 따라 다시 32개의 결정족으로 분류된다. 이중 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 압전효과를 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 될만한 결정구조를 갖고, 또 극성이 없는 구조로부터 약간 변형된 구조라야만 한다.

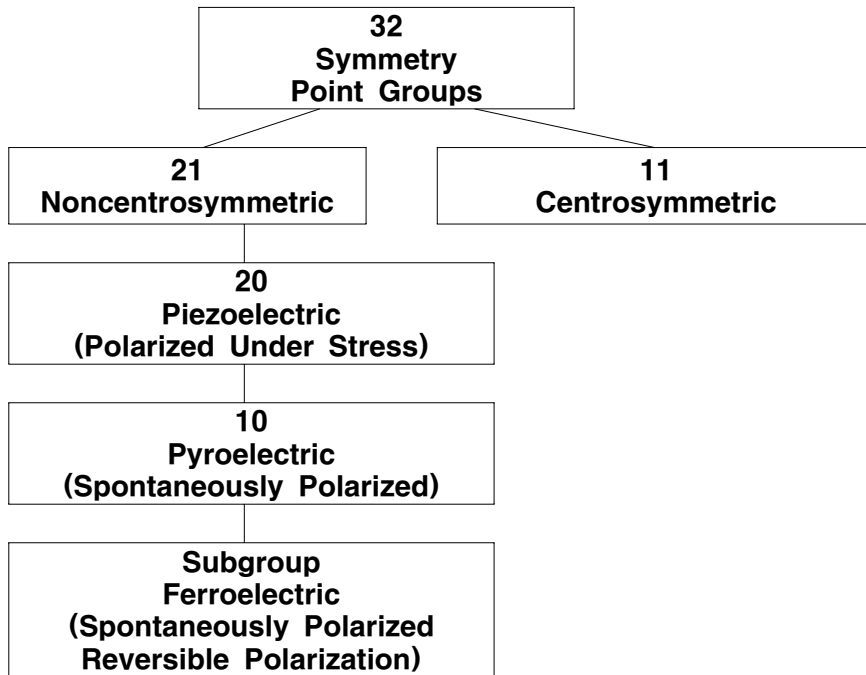


Fig. 1. Classification of crystal class



2. 페로브스카이트 구조 세라믹스의 압전성

압전세라믹스에 많이 이용되는 ABO_3 페로브스카이트(perovskite) 구조가 Fig. 2에 나타나 있으며, 이온반경이 큰 양이온 A가 격자의 정점에 위치하고 있고, 이온 반경이 작은 양이온 B가 체심에 있으며 산소 이온이 면심에 위치한 구조를 갖고 있다(Jaffe, 1971).

페로브스카이트형 세라믹스가 나타내는 강유전성은 결정 내 이온의 변위에 원인이 있고 PZT에 있어서 각 이온의 변위는 Zr/Ti의 비에 의존하고 있다. 자발 분극의 발생원인은 양이온의 이온 중심과 음이온의 이온 중심이 일치하고 있지 않기 때문이며 외부에서 보면 한 개의 전기 쌍극자가 존재하는 것처럼 보이게 된다. Fig. 3에 페로브스카이

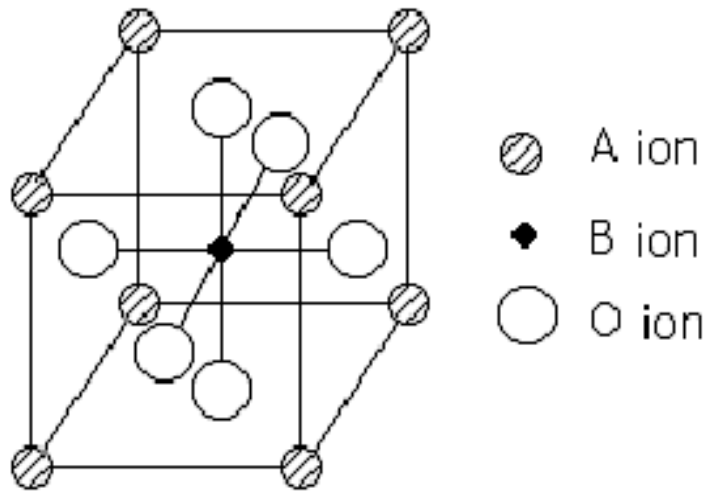


Fig. 2. ABO_3 perovskite structure

트형 구조를 측면에서 보았을 때 전하 중심이 어긋나 있는 것을 나타내었다(Jaffe, 1971).

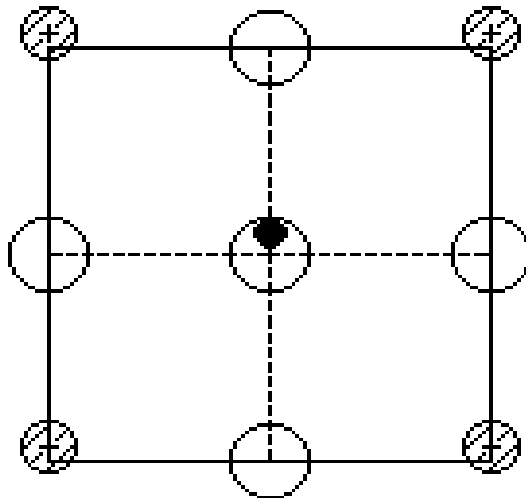


Fig. 3. Ionic displacement in ABO_3 perovskite structure

3. 2성분계 PZT계 세라믹스의 상도와 압전특성

Pb(Zr,Ti)O₃(약칭 PZT)는 PbZrO₃와 PbTiO₃의 완전 고용체이며 이원 상태도는 Fig. 4와 같다. PZT계 압전세라믹스는 Zr/Ti비가 약 53/47인 조성에서 정방정상과 능면체정상의 MPB 상경계가 있으며, 온도가 상승함에 따라 약간 PbZrO₃ 측으로 기울어지고 있다. PZT계 압전세라믹스는

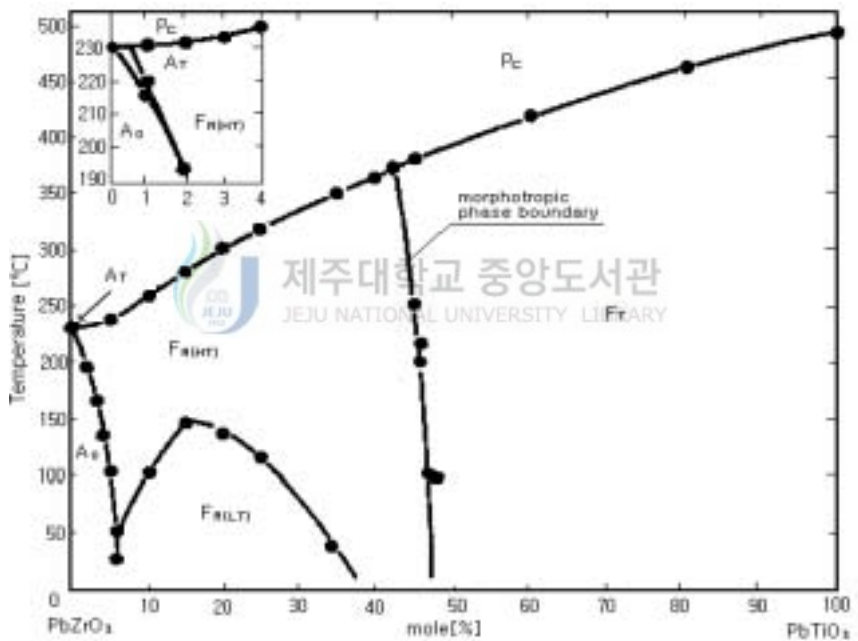


Fig. 4. PbZrO₃-PbTiO₃ subsolidus phase diagram

상경계 조성에서 유전 및 압전특성은 최대값을, 탄성계수와 주파수정수는 최소값을 갖는다(Jaffe et al, 1971). 이러한 종류의 상전이는 온도에 거의 의존하지 않기 때문에 고유전율, 고결합계수가 넓은 온도영역에 걸쳐 지속되므로 압전세라믹스 재료로 응용하기에 적합하다. 또한 PZT 세라믹스

는 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, 전기기계 결합계수가 매우 큰 재료, 기계적 손실이 매우 작은 재료 등을 얻을 수 있어 PZT 세라믹스의 출현으로 압전세라믹스의 응용분야가 크게 확대되었다. 최대의 유전 및 압전 특성이 Fig. 5처럼 나타난다(Jaffe, 1971).

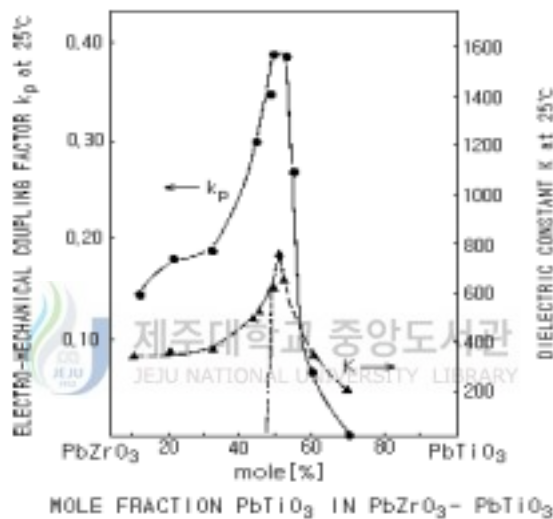


Fig. 5. Dielectric constants and electromechanical coupling factors in the $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ system

상경계는 특성 조성에 위치하지 않고 비교적 넓은 조성 범위에 걸쳐 정방정상과 능면체 정상이 공존하는 영역으로 되어 있으며 상공존 영역의 폭은 연구자에 따라 2~3 [mol%]에서 15 [mol%]에 이르기 까지 각기 다르게 보고하고 있다. 이러한 상공존의 원인으로는 열역학적 안정성, 화학 조성의 불균일성, 내부응력 등에 제시되고 있다(김호기와 신병철, 1991).

그리고 Fig. 6에서는 PZT계 상도에서 모포트로픽 상경계가 열에이징

처리에 의해 Zr비율이 높은 쪽으로 이동하는 것을 보여주고 있다(Banno and Tsunooka 1967).

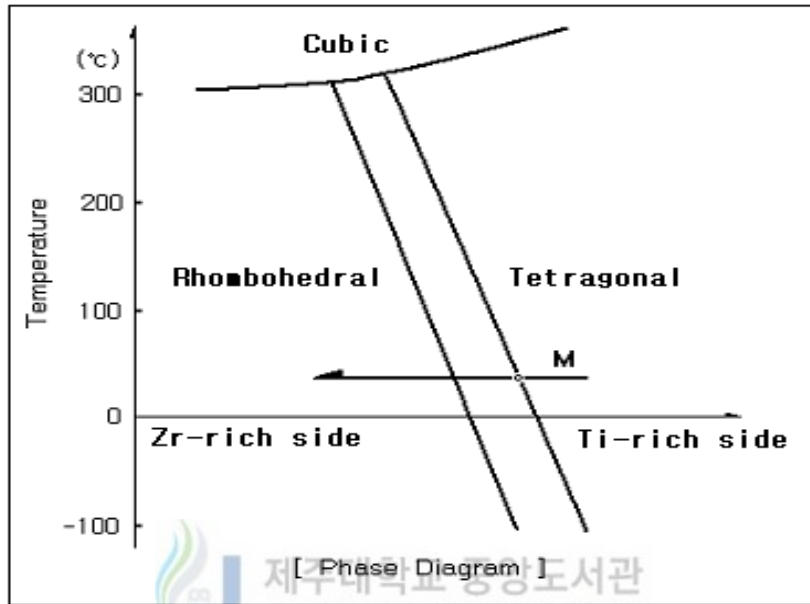


Fig. 6. Schematic mode on phase transition and shift of M point

4. PZT계 세라믹스에 대한 첨가물의 종류와 효과

Pb(Zr,Ti)O₃계 고용체 자기에 불순물을 첨가, 치환하는 방법으로 압전성, 공진주파수의 온도안정성, 경시변화 등 재료특성을 향상시키고 있다. 치환은 화합물의 기본구성 원소를 화학량론적으로 다른 원소로 바꿔 놓는 것이고 첨가는 기본구성 원소에 여분의 원소를 가하는 것이다.

페로브스카이트형 구조에서는 원자의 충전 밀도가 높기 때문에 첨가 불

순물 원소는 그들보다 이온반경이 작은 원소가 아닌 한 격자 간에 끼어드는 것은 불가능하고, 격자점에 들어가는 것으로 본다.

첨가물은 종류에 따라 La, Nb 등의 연화제(softner), K, Fe 등의 경화제(hardner), Cr, Mn 등의 안정화제(stabilizer)로 분류되고 ABO_3 로 표현되는 페로브스카이트 구조의 A 또는 B자리에 치환 또는 첨가된다.

1) 연화제

Pb^{2+} 에 대해서 3가 또는 $(Ti, Zr)^{4+}$ 에 대해서 5가의 산화물을 첨가하면 Pb 위치에 결함이 생긴다. 일반적으로 1 [wt%]정도 첨가하면 유전율과 결합계수는 증대하고 탄성율, 기계적 품질계수, 항전력 등은 저하한다. 이와 같은 이유는 Pb 결함이 분역벽의 이동을 용이하게 한다고 보고 있다(Takahashi, 1982).



2) 경화제

Pb^{2+} 또는 $(Ti, Zr)^{4+}$ 에 대해서 낮은 원자가의 원소를 첨가하면 O^{2-} 위치에 결함이 생긴다. 이들은 Pb^{2+} 위치에 결함을 도입하는 첨가물과는 대조적인 작용을 한다(Takahashi, 1982).

3) 안정화제

특히, Cr_2O_3 를 첨가한 PZT 세라믹스는 결정립이 치밀하고 항전계는 커지며 직류 고전압으로 분극처리를 하기 때문에 쉽게 소극되지 않는다. 실온에서 저항률은 약간 저하되나 Q_m 은 크게 되고 공진주파수의 온도특성과 경시변화가 대단히 안정하므로 세라믹스 공진자나 필터재료로 적합하다(Takahashi, 1982), (Uchida and Ikeda, 1967).

5. 압전세라믹스의 분극과 압전 활성화

소성된 압전세라믹스는 단결정이 모여 다결정을 이루고 있어 결정의 내부에는 각각의 자발 분극이 존재하지만 각각의 방향이 랜덤하기 때문에 서로 상쇄되어서 전체적으로 보면 분극이 존재하지 않는 결과를 나타내고 압전성도 띠고 있지 않다. 따라서 세라믹스 기판에 강한 직류전계를 일정 시간 가하는 분극(poling) 처리를 함으로써 압전 성질이 부여된다. 강유전체 세라믹스에 강한 직류전계를 가하면 강유전체의 성질상 각각의 결정 입자 내에 있는 분극의 방향이 가해진 전계 방향으로 배열되게 되며, 전계를 제거하더라도 이 상태는 거의 그대로 보존되게 되어 전체적인 분극의 크기는 각 분극 크기의 전계방향 성분 크기 합으로 되어 매우 큰 분극이 존재하는 것과 같이 된다. 분극이 완료된 압전세라믹스 기판에 외부 미소 전계가 가해졌을 경우 이 전계의 방향이 내부 전계의 방향과 일치하면 신장, 반대 방향이면 수축하게 된다.

Fig. 7에 소성된 세라믹스와 분극과정, 분극 처리후의 내부 분극의 방향과 잔류 응력(strain)을 나타내었다(박창엽, 1997). 이처럼 초기에는 등방성이어서 전체로 보아서는 $\sum P_s = 0$ 였던 압전세라믹스가 분극 과정을 통하여 이방성을 갖게 되고 미소 전계를 가할 때 이에 비례하는 왜형이 발생한다.

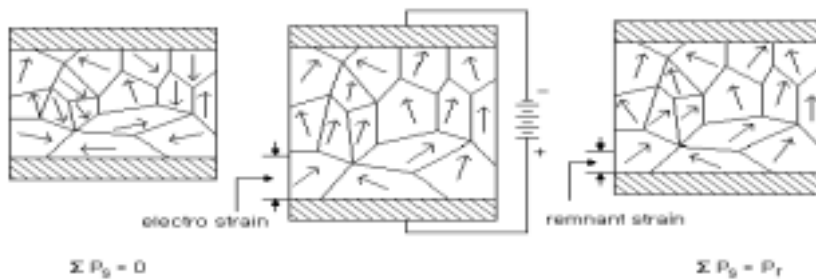


Fig. 7. Polarization of piezoelectric ceramics

6. 압전세라믹스 공진자

1) 전기적 회로와 임던피스 특성

압전세라믹스는 형태와 재질에 따라 고유 진동주파수를 갖고 있으며, 세라믹스 기판의 기계진동의 공진현상을 이용한 것으로 기본적으로 2단자형 압전 진동자이므로 전기적 등가회로는 Fig. 8과 같다.

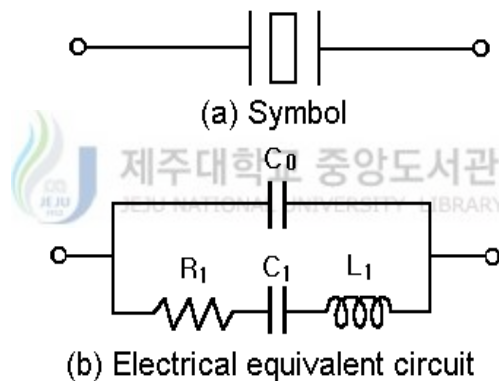


Fig. 8. Symbol and electrical equivalent circuit of a piezoelectric ceramic resonator

여기서 직렬단의 R_1 , L_1 , C_1 은 세라믹스 기판의 기계적인 진동을 전기회로로 등가화 한 부분이고, C_0 는 기판의 전기적인 정전용량을 나타낸다. 이때 공진주파수(f_r), 반공진주파수(f_a)와 기계적 품질계수(Q_m)는 식 (1), (2), (3)로 나타낼 수 있다.

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

$$f_a = f_r \sqrt{1 + \frac{C_1}{C_0}} \quad (2)$$

$$Q_m = \frac{1}{2\pi f_r \cdot R_1 \cdot (C_1 + C_0) \cdot [1 - (\frac{f_r}{f_a})^2]} \quad (3)$$

한편 세라믹스 공진자를 이용한 발진회로는 주로 Fig. 9의 공진주파수와 반공진주파수 사이의 임피던스가 유도성을 나타내는 영역을 이용하며, 이때 등가회로는 Fig. 10과 같다.

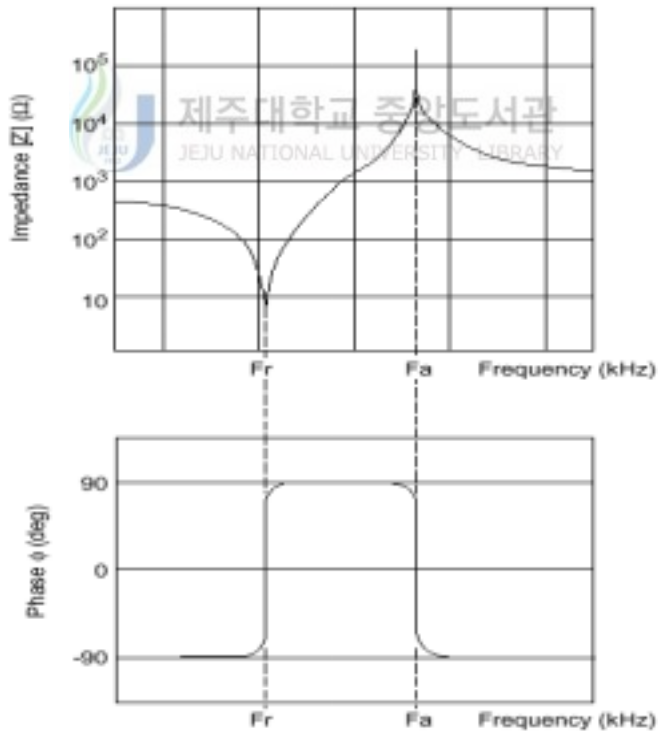


Fig. 9. Impedance and phase characteristics of a piezoelectric ceramic resonator

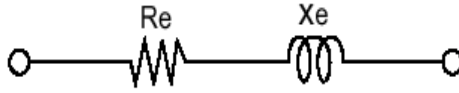


Fig. 10. Equivalent circuit of a piezoelectric ceramic resonator in the frequency band $f_r \leq f \leq f_a$

즉 세라믹스 공진자는 공진주파수와 반공진주파수 사이의 주파수 영역에서 손실이 R_e 와 직렬로 연결된 리액턴스 X_e 로 간략화 할 수 있다. R_e 와 X_e 는 식(4), (5)와 같이 주파수함수로 정의된다.

$$R_e(f) = \frac{R_1}{\left(\frac{R_1}{X_0}\right)^2 + \left(\frac{X_m}{X_0} - 1\right)^2} \quad (4)$$

$$X_e(f) = \frac{X_m \left(1 - \frac{X_m}{X_0} - \frac{R_1^2}{X_m X_0}\right)}{\left(\frac{R_1}{X_1}\right)^2 + \left(\frac{X_m}{X_0} - 1\right)^2} \quad (5)$$


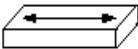




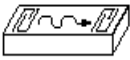
여기서, $X_0 = \frac{1}{\omega C_0}$, $X_m = \omega L_1 - \frac{1}{\omega C_1}$ 이다.


2) 진동모드와 사용 가능 주파수 대역

세라믹스 공진자의 고유 진동주파수는 재료의 압전상수와 치수 등에 의해 결정되며, 응용되는 주파수 범위가 100 [kHz] ~ 100 [MHz]로 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 various frequency ranges

Frequency(Hz)		1k	10k	100k	1M	10M	100M	1G
		Vibration Mode						
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

7. PZT 세라믹스의 온도 안정성

PZT 세라믹스가 세라믹스 필터로 이용되기 위해서 요구되는 특성 중 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 식(6)과 같은 관계가 있다.

$$N_r = f_r \cdot l = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad (6)$$

여기서, l 은 시편의 길이, ρ 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(temperature coefficient of resonance frequency, TCf_r)에 가장 큰 영향을 주는 인자는 탄성계수의 온도에 따른 변화이다.

PZT 세라믹스의 공진주파수의 온도계수를 결정하는 가장 중요한 요인은 Zr/Ti비이며, Fig. 11에서 볼 수 있는 것과 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(Banno and Tsunooka, 1967).

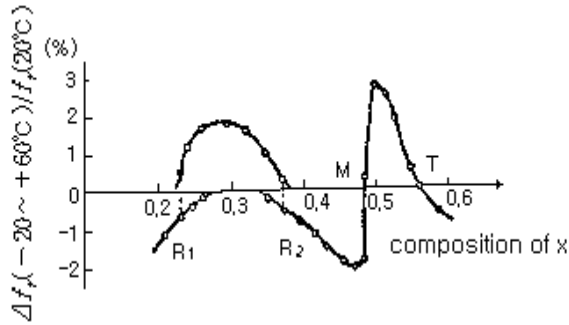


Fig. 11. Temperature coefficient of resonanc frequency in $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ -based ceramics

한편, Liao 등은 소결온도와 분극온도 즉, 제조공정조건에 따라 생기는 상변화(phase transition)에 의한 MPB 조성의 이동으로 공진주파수의 온도계수(TCf_r) 값이 변한다고 보고하였고(Banno and Tsunooka, 1967), (Liao et al, 1990), (Liang et al, 1991), Kulcsar가 PZT 세라믹스에 있어서 Cr_2O_3 첨가에 따른 경시변화의 감소와 온도안정성의 향상에 대한 보고(Kulcsar, 1961) 이후에, Cr_2O_3 와 MnO 등의 안정화 첨가제에 의하여 MPB 조성영역이 확대되어 상경계에서 탄성계수의 변화가 완만하게 되어 공진주파수의 온도안정성을 개선한다고 보고되고 있다(Uchida and Ikeda, 1967), (Thomann, 1972). Zeyfang은 온도에 따른 음속을 측정하여 탄성특성의 조성에 따른 온도변화 현상을 보고하였으며(Zeyfang, 1976), Boudys는 여러 조성의 PZT를 열처리한 후 유전율 및 탄성계수의 변화를 시간에 따라 측정하고 정방정상이 온도 변화에 보다 안정하다는 결과를 보고하였으며, Wersing은 온도에 따른 유전상수의 변화를 계산하여 Zr/Ti 비와 첨가제의 효과를 설명하였으며(Wersing, 1981), Yoneda 등에 의하여 Zr/Ti 비에 따른 주파수정수의 온도계수의 변화에 대한 근본적 원인에 대해 보고되고 있으며(Yoneda et al, 1990), 여러 연구자들에 의해서 온도계수가 '0'인 값을 가지는 조성개발 연구가 진행되고 있다.

Ⅲ. 실 험

1. 시편의 제작

본 논문에 사용된 압전세라믹스 기판을 보통 소성법으로 제작 하였고 제작과정은 Fig. 12와 같다.

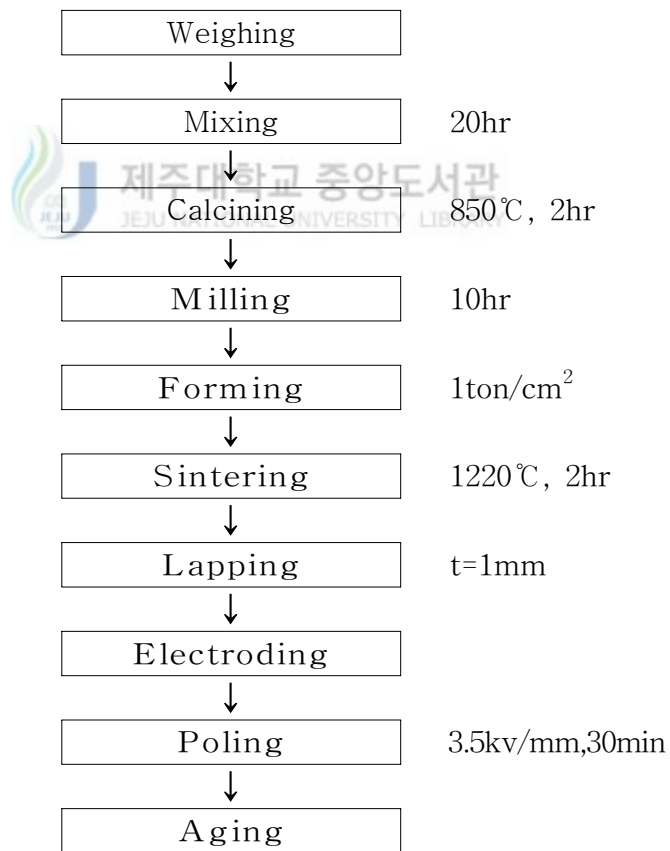


Fig. 12. Fabrication process of piezoelectric ceramics

이 실험에서는 $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3+x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 조성에서 Zr/Ti비를 56/44, 53/47, 50/50로, x값을 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1로 변화시킨 조성을 가지는 세라믹스 기판을 산화물 혼합법으로 제조하였다. 이때 제작에 사용된 소원료의 순도와 제작회사를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Purity and the manufacturers of raw materials

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



이 소원료를 각각의 조성에 맞게 전자천평으로 10^{-3} [g]까지 정확히 평량하였다. 혼합(mixing)은 소원료 : 볼(옥석) : 아세톤 = 1:1:1의 중량비로 배합하여 날젠병에 넣고 볼밀(ball mill)로 180[rpm]의 속도로 20시간 혼합하였다. 이 혼합된 시료는 150 [°C]에서 10시간 건조시킨 후 알루미늄 도가니에 넣고 850 [°C]에서 2시간 1차 열처리(calcining) 시켰으며, 1차 열처리된 시료를 다시 볼밀로 10시간 건식 분쇄하였다. 분쇄된 시료에 5[%]의 PVA액을 5[wt%]첨가하여 사각 몰드에 넣고 프레스를 이용해 1 [ton/cm²]의 압력으로 성형하였으며, 성형체는 650 [°C]에서 2시간 동안 유지하여 결합제를 제거하였고, 250 [°C/h]의 승온 속도로 1220 [°C]에서 2시간 유지한 후 400°C이후로는 전기로안에서 자연 냉각시켜 2차 열처리(sintering)를 행하였다. 2차 열처리까지 완료된 시편은 압전세라믹스의 길이진동에 대한 일본의

EMAS-6004 규정(일본전자재료공업회, 1982)에 맞는 시편으로 연마하고 연마된 세라믹스 기판 양면에 전면 은전극을 형성하였으며 제작된 사각 기판의 외형을 Fig. 13에 나타내었다. 분극은 100 [°C]의 실리콘 오일 안에서 3.5 [kV/mm]의 직류전계를 가하여 30분간 행하였다. 열에이징 처리는 분극후 24시간이 경과 된 후 시편의 윗면과 아랫면을 단락시킨 상태로 200 [°C]에서 1시간 동안 열에이징 처리를 하였다.

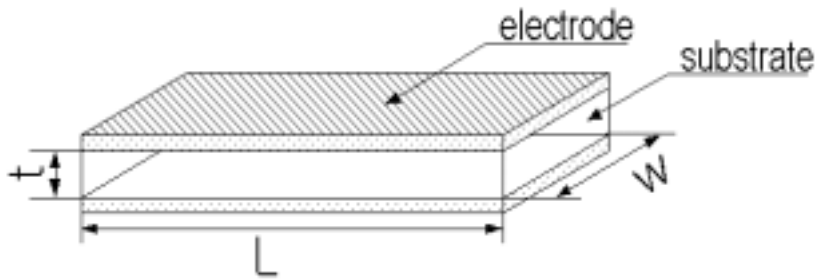


Fig. 13. The aspect of the standard piezoelectric ceramic specimen for the length extensional vibration

2. 측 정

1) 밀도와 유전율 측정

제작된 시편의 외형 치수와 질량을 측정하여 밀도를 계산하였으며 LCR미터로 시편의 정전용량을 측정한 후 다음 수식을 이용하여 비유전율을 계산하였다.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_s \frac{S}{t} \quad (7)$$

여기서 ϵ_s : 비유전율

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

C : 시편의 정전용량[F]

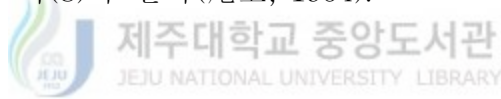
$S (=W \times L)$: 시편의 면적[mm^2]

t : 시편의 두께[mm]

이다.

2) 전기기계 결합계수

전기기계 결합계수 k_{31} 은 압전소자가 전기적인 에너지를 기계적인 에너지로 변환시키는 효율을 나타내는 것으로 사각기판의 길이진동모드인 경우 k_{31} 은 식(8)과 같다(尾上, 1964).



$$\frac{1}{k_{31}^2} = 0.405 \frac{f_r}{f_a - f_r} + 0.595 \quad (8)$$

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 항온 항습조와 Network-Analyzer를 사용하여 길이진동의 공진주파수 변화를 Fig. 14와 같이 측정하고 식(9)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 상승시

키면서 10 [°C]간격으로 이들 값의 변화를 측정하였다. 열에이징 처리한 시편은 열에이징 처리 후 24시간이 경과된 뒤 측정을 행하였다.

$$TC f_r = \frac{f_r(max) - f_r(min)}{f_r} \times \frac{1}{\Delta T} \times 10^6 \text{ [ppm/°C]} \quad (9)$$

여기서, $f_r(max)$: 공진주파수의 최대값[kHz]

$f_r(min)$: 공진주파수의 최소값[kHz]

f_r : 온도가 30°C일때의 공진주파수[kHz]

ΔT : 공진주파수가 최대, 최소값일 때 해당하는 온도의 차
[°C]

를 나타낸다.

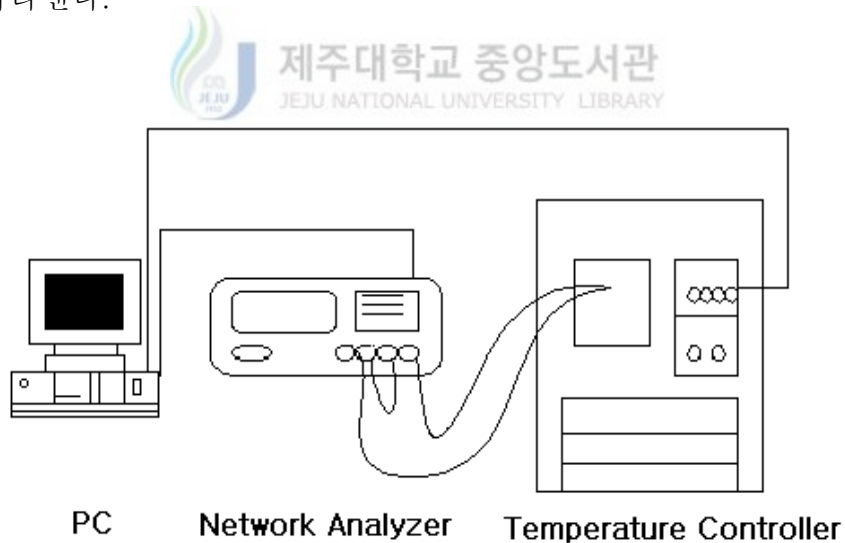


Fig. 14. The system for measuring temperature stability of frequency characteristics

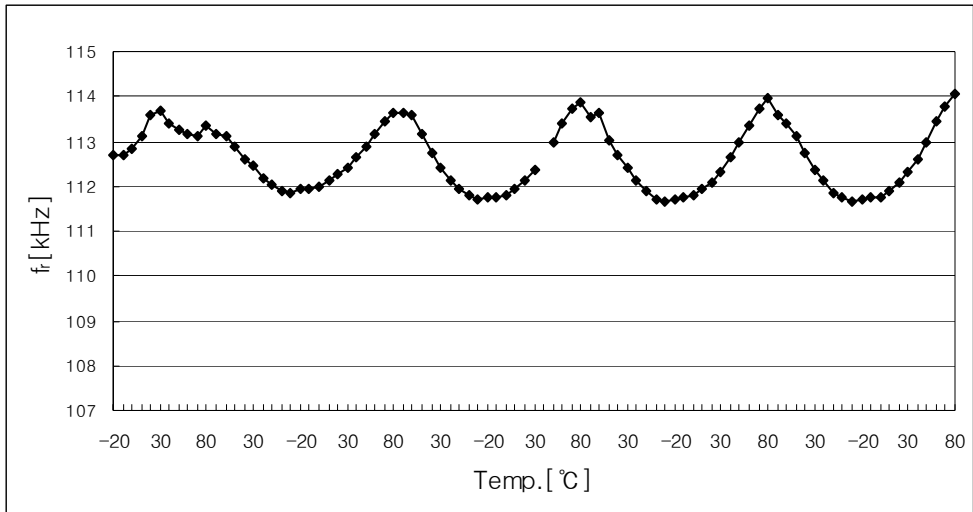
IV. 결과 및 고찰

1. 온도변화 특성 측정 횟수가 열에이징 전후의 공진주파수의 온도계수에 미치는 영향

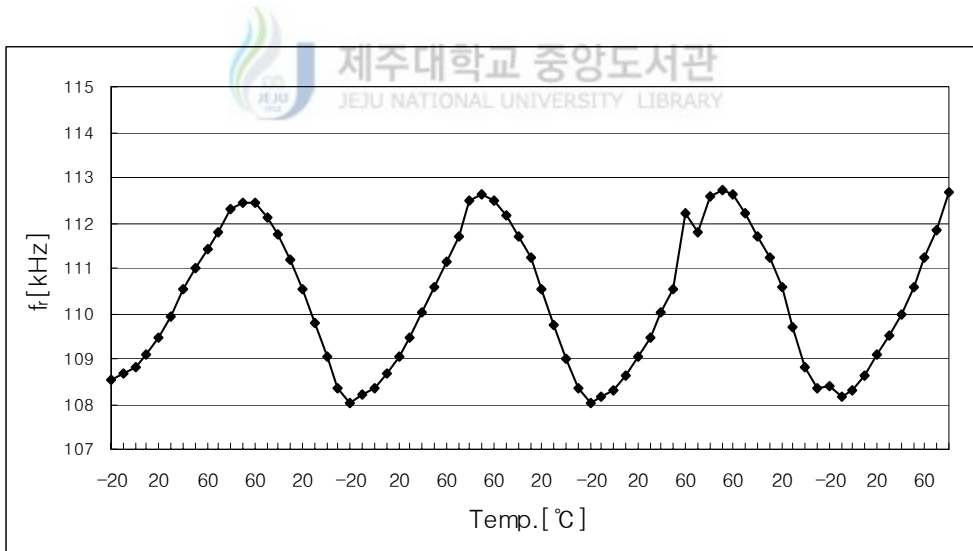
열에이징 처리 전후에 한 시편의 공진주파수의 온도계수를 여러 번 반복하여 측정한 결과를 Fig. 15에서부터 Fig. 20에 나타내었다. 온도계수는 $-20 [^{\circ}\text{C}] \sim 80 [^{\circ}\text{C}]$ 범위에서 $10 [^{\circ}\text{C}]$ 간격으로 측정된 공진주파수로부터 구하기 때문에 매번 측정 때마다 열 충격을 받게 되어 특성의 에이징이 야기된다. Fig. 19과 Fig. 20으로부터, 열에이징 처리 전에는, 측정 횟수가 반복됨에 따라 Cr_2O_3 가 첨가된 조성의 시편에서는 공진주파수의 온도계수가 조금씩 작아지는데 반해 Cr_2O_3 가 첨가되지 않은 조성의 시편에서는 공진주파수의 온도계수가 큰 폭으로 커짐을 알 수 있다, 또 이 시편을 $200 [^{\circ}\text{C}]$ 에서 1시간 열처리하여 강제 에이징 시킨 후에는, Cr_2O_3 가 첨가된 조성의 시편에서는 공진주파수의 온도계수가 작아졌으며, Cr_2O_3 가 첨가되지 않은 조성의 시편에서는 공진주파수의 온도계수가 상대적으로 크게 커졌고, 두 개의 조성의 시편 모두 공진주파수의 온도계수가 측정 횟수의 반복에 의해서는 영향을 크게 받지 않게 되었음을 보여 주고 있다.

이 실험결과로부터 PZT계 압전세라믹스 소자의 특성 안정화를 위해서 소자의 분극(poling) 처리 후 열에이징 처리와 첨가제 Cr_2O_3 의 첨가에 대한 체계적인 연구가 필요함을 알 수 있다. 경우에 따라서는 열에이징 처리가 공진주파수의 온도계수를 낮추게 되지 않음을 즉 온도안정성 향상에 기여하지 못하고 오히려 저하시킬 수도 있음을 보여준다. 뒤 따르는 실험을 통해 대표적인 안정화 첨가물인 Cr_2O_3 의 첨가와 열에이징 처리를 연계하여 양자가 공진주파수의 안정화에 어떻게 영향을 미치는 지를 규명하고자 한다.

1) Cr_2O_3 가 첨가되지 않은 시편의 열에이징 전후에 있어서 공진 주파수의 변화



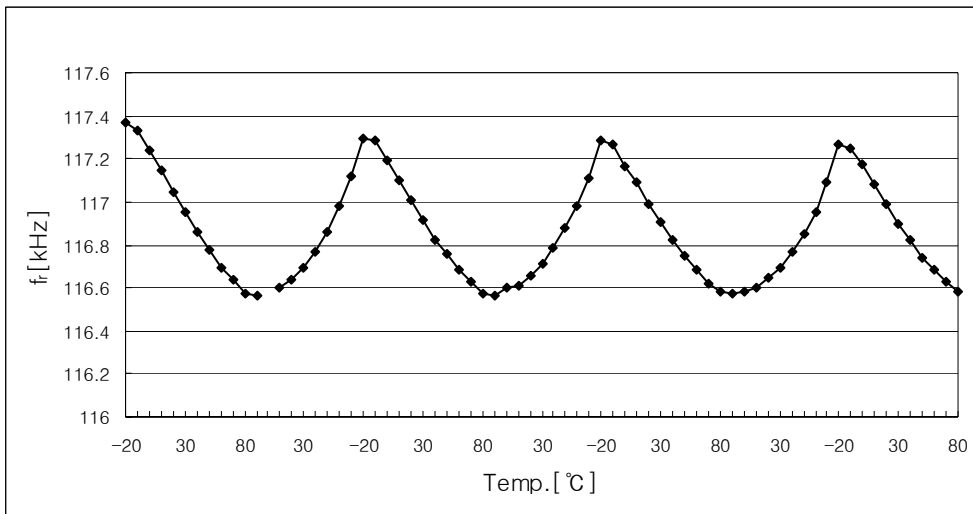
(a) before thermal aging



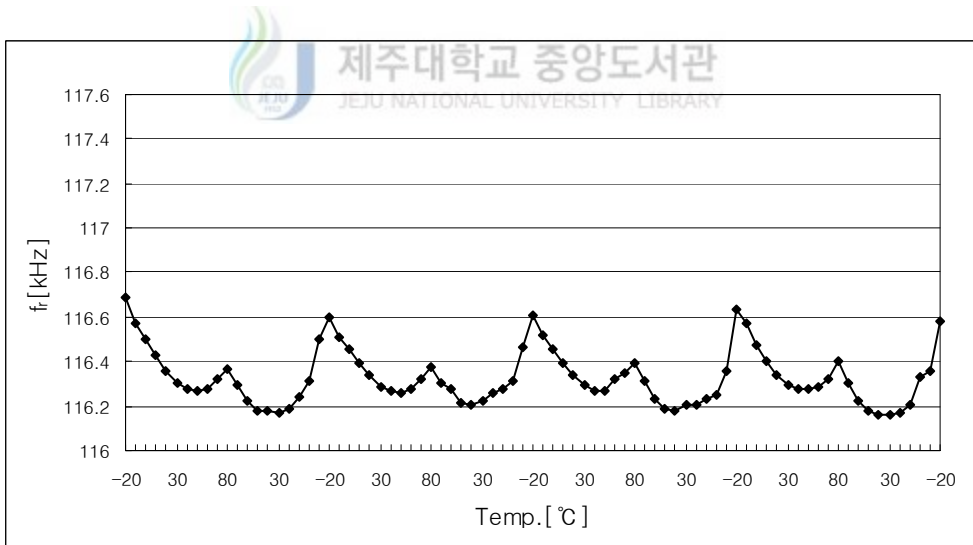
(b) after thermal aging

Fig. 15. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with $\text{Pb}(\text{Zr}_{53}\text{Ti}_{47})+0.0[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging (a) before thermal aging, (b) after thermal aging

2) Cr_2O_3 가 첨가된 시편의 열에이징 전후에 있어서 공진 주파수의 변화



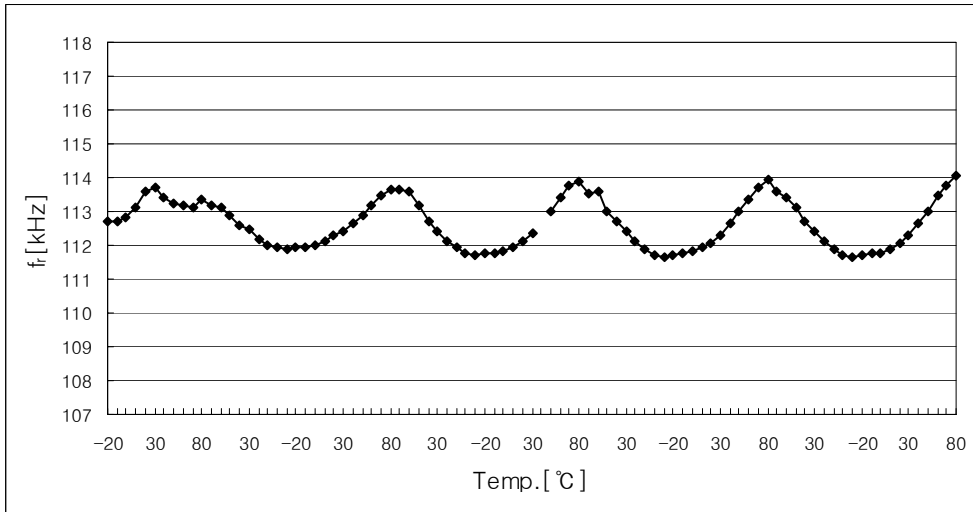
(a) before thermal aging



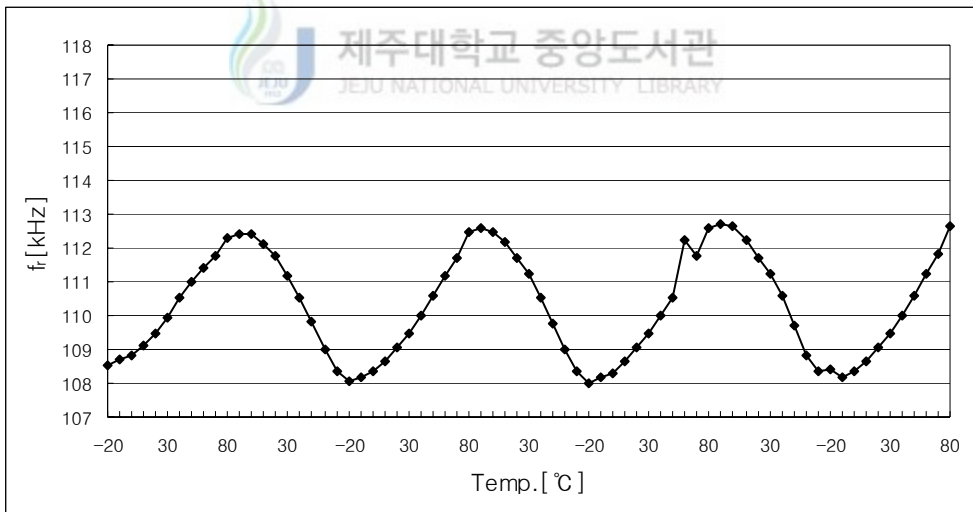
(b) after thermal aging

Fig. 16. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with $\text{Pb}(\text{Zr}_{53}\text{Ti}_{47})+0.3[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging (a) before thermal aging, (b) before thermal aging

3) 열에이징 처리 전후에 있어서 공진 주파수 변화의 상대적인 비교

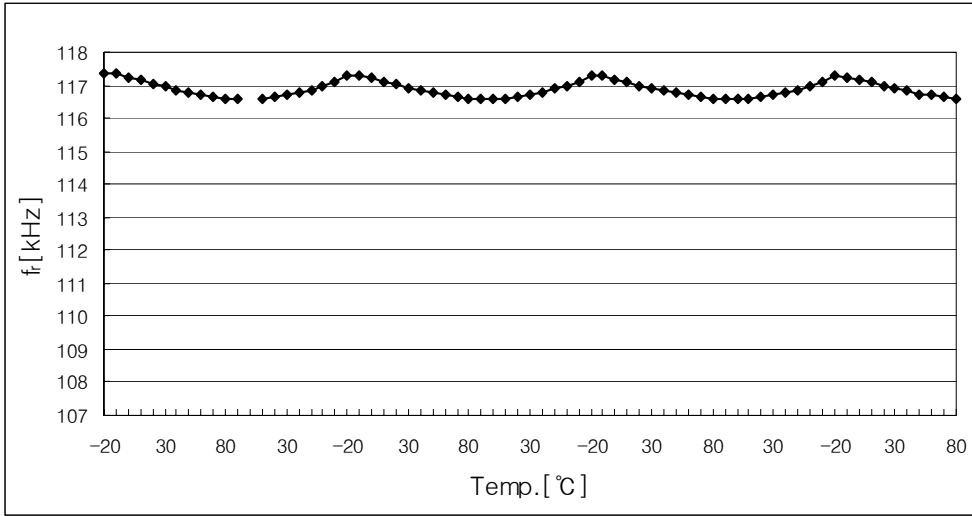


(a) before thermal aging

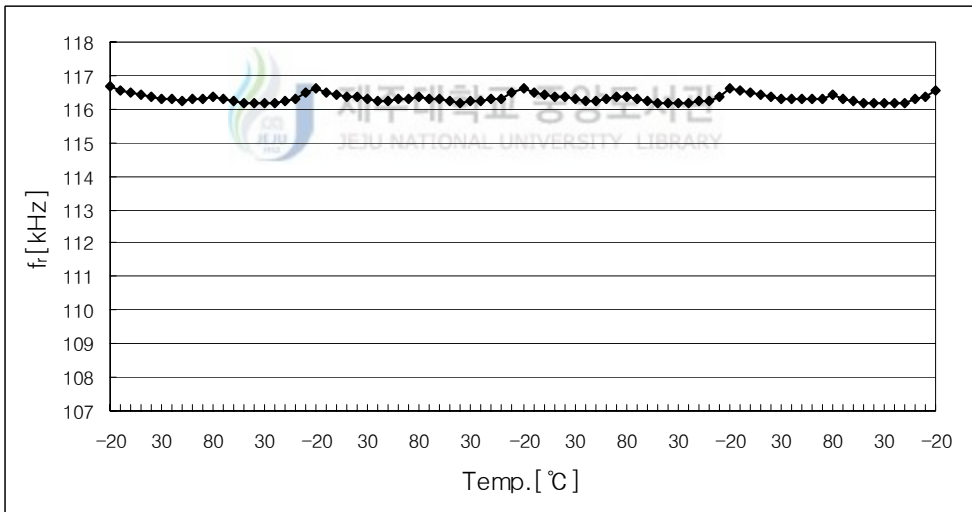


(b) after thermal aging

Fig. 17. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with $\text{Pb}(\text{Zr}_{53}\text{Ti}_{47})+0.0[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging (a) before thermal aging, (b) before thermal aging



(a) before thermal aging



(b) after thermal aging

Fig. 18. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with $\text{Pb}(\text{Zr}_{53}\text{Ti}_{47})+0.3[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging (a) before thermal aging, (b) after thermal aging

4) 측정 횟수에 따른 온도계수의 변화

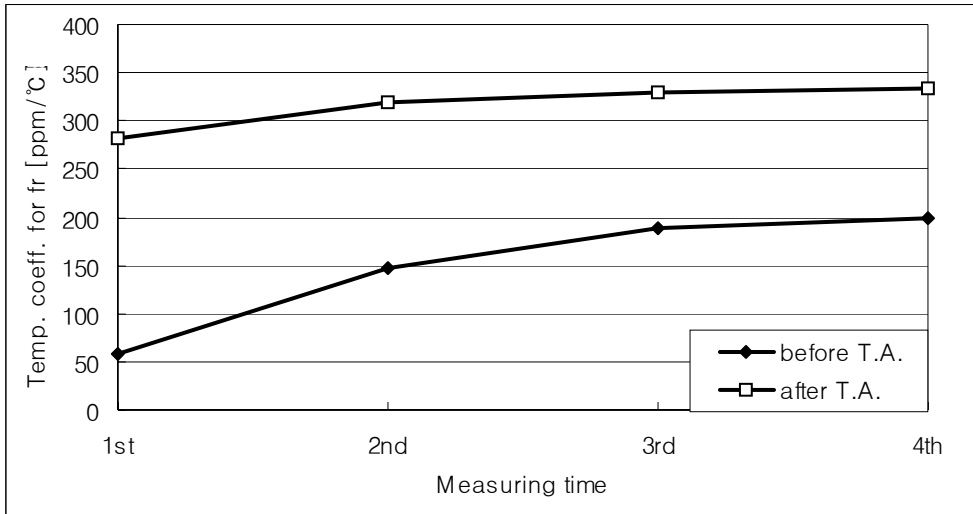


Fig. 19. Change of temperature coefficients for resonance frequency of the specimens of $\text{Pb}(\text{Zr}_{53}\text{Ti}_{47})+0.0[\text{wt}\%] \text{Cr}_2\text{O}_3$ composition according to the number of measurement times

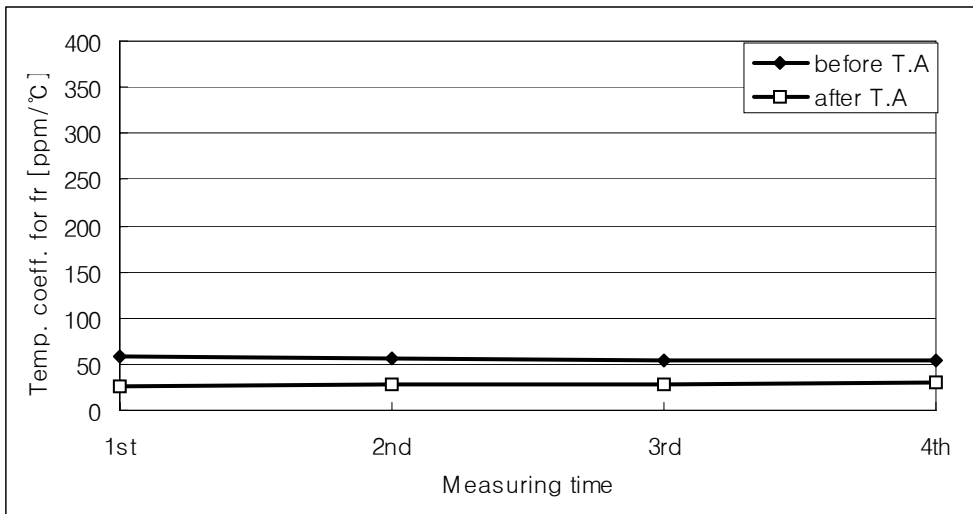


Fig. 20. Change of temperature coefficients for resonance frequency of the specimens of $\text{Pb}(\text{Zr}_{53}\text{Ti}_{47})+0.3[\text{wt}\%] \text{Cr}_2\text{O}_3$ composition according to the number of measurement times

2. Pb(Zr_yTi_{1-y})조성에서 Zr/Ti 비에 따른 온도안정성의 변화

Pb(Zr_yTi_{1-y})조성에서 y=58, y=56, y=53, y=50, y=48 조성에 Cr₂O₃ 첨가량을 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1 [wt%]로 변화시킨 시편을 제작하여 유전율, 전기기계 결합계수, 공진주파수의 온도안정성을 측정하여 분석하였다.

1) 밀도와 입경

제작된 시편의 밀도는 Zr/Ti=48/52 조성 시편의 경우에는 7.05 [g/cm³] 이상이었으며, 나머지 조성은 모두 7.40 [g/cm³] 이상이었다. 입경은 모든 조성의 시편들이 약 4.0 [μm]이었다.

2) 분극 전후의 유전율

Fig. 21에 분극(poling) 전후의 시편의 유전율을 나타내고 있다. 능면체 결정 구조를 갖는 58/42, 56/44 조성은 분극 후 유전율이 감소하고, 나머지 상경계와 정방정계의 결정구조를 갖는 53/47, 50/50, 48/52 조성의 시편은 분극 후 유전율이 증가함을 알 수 있다.

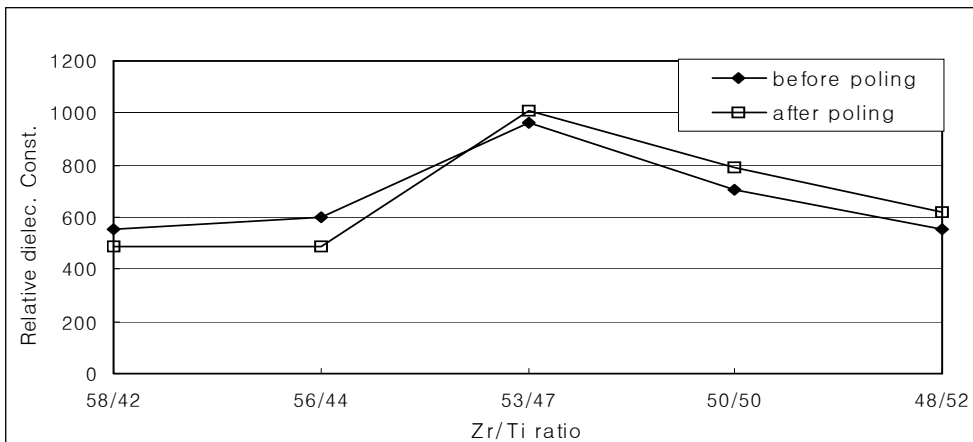


Fig. 21. Relative dielectric constants change of the specimens according to the composition ratio before and after electric poling

3) 제작된 시편의 전기기계 결합계수

Fig. 22에 제작된 시편의 열에이징 처리 전후의 전기기계 결합계수의 변화를 나타내었다. 이 결과는 열에이징 처리에 의해서 시편의 길이진동에 대한 전기기계 결합계수가 20 [%] 정도 감소함을 보여주고 있으며, 이것은 열에이징 처리 과정에서 불안한 분극이 다소 소극 되었기 때문으로 해석된다.

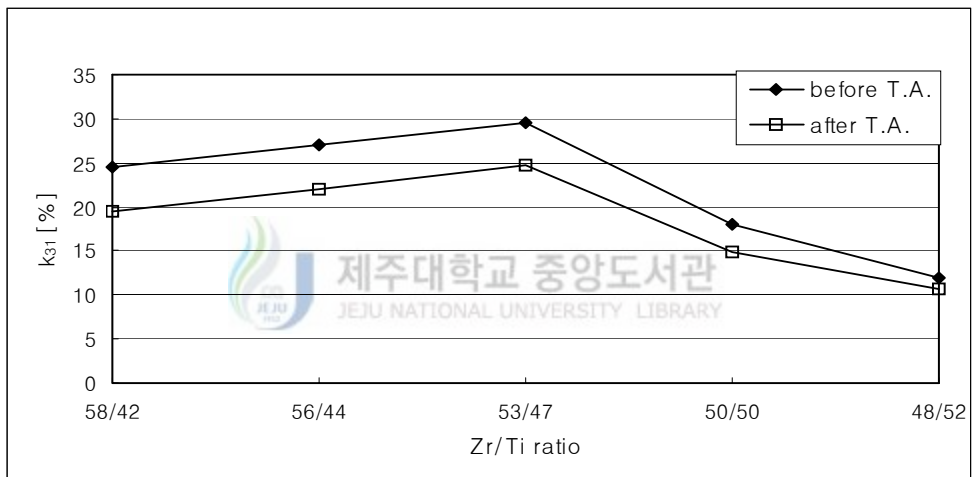


Fig. 22. Electromechanical coupling factors for length extensional vibration of the specimens with the respective composition ratio before and after thermal aging

4) 열에이징 전후의 공진주파수의 온도계수 변화

$Pb(Zr_yTi_{1-y})O_3$ 에서 $Zr/Ti=58/42, 56/44, 53/47, 50/50, 48/52$ 인 사각기판의 길이진동모드의 공진주파수에 대한 온도계수를 열에이징 처리 전과 후에 구하여 Fig. 23에 나타내었다. 열에이징 처리 전에는 온도계수가

Zr/Ti=50/50, 48/52 인 정방정 영역에서는 양의 값을 가지며 Zr/Ti=53/47인 상경계 영역에서 작은 양의 값을 갖고 Zr/Ti=58/42, 56/44인 능면체 영역에서는 음의 값을 갖는다. 온도계수가 영이 되는 위치가 56/44와 53/47 사이에 존재하고 있으며, 열에이징 처리를 하게 되면 온도계수가 영이 되는 위치가 Zr/Ti비가 큰 쪽으로 약간 이동한다. 이렇게 공진주파수의 온도계수가 영이 되는 조성의 위치가 분극후 열처리에 의해 Zr/Ti비 값이 큰 쪽으로 이동하는 현상은 Banno의 윤곽진동모드 실험에서의 결과(Banno and Tsunooka, 1967)와 일치한다.

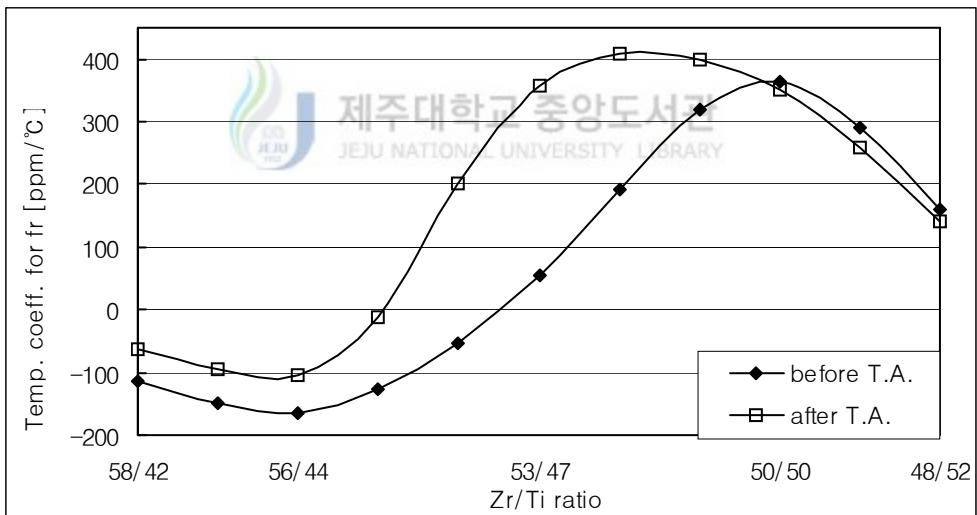


Fig. 23. Temperature coefficients for resonance frequency f_r of the specimens with the respective composition ratio before and after thermal aging

3. Zr/Ti=53/47 조성에서 Cr₂O₃ 첨가에 따른 온도안정성의 변화

모포트로픽 상경계 결정구조를 갖는 Pb(Zr₅₃Ti₄₇) 기본 조성에 Cr₂O₃ 첨가량을 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1 [wt%]로 변화시킨 시편을 제작하여 유전율, 전기기계 결합계수, 공진주파수의 온도안정성을 측정하여 분석하였다.

1) 비유전율의 변화

제작된 시편의 밀도는 7.4 [g/cm³] 이상이였다.

Fig. 24의 결과를 살펴보면, Cr₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 유전율이 감소함을 보여주고 있다. 이는 Uchida 등의 실험결과(Uchida and Ikeda, 1967)와 일치한다. 또 Cr₂O₃가 첨가되지 않은 상경계 조성에서 분극 후 열처리에 의해 유전율이 증가한다는 Banno의 연구결과(Banno and Tsunooka, 1967)와도 일치하고 있다. Cr₂O₃의 첨가량 0.3 [wt%]인 조성에서는 열에이징 처리에 따른 유전율의 증가폭이 크게 줄어들었으며, 이후 Cr₂O₃의 첨가량이 더 증가한 경우에는 열에이징 처리를 하여도 유전율의 증가는 나타나지 않는다. 실제 응용에 있어서 유전율은 압전세라믹스 필터의 임피던스를 좌우하게 되고, 만일 열충격에 의해서 임피던스가 변하게 되면 필터의 임피던스 매칭이 깨어질 수 있다. 이러한 점을 고려하면 기관 유전율의 열충격에 대한 안정성이 중요하다. 본 실험에서는 Cr₂O₃가 0.3 [wt%]이상 첨가된 조성에서만 유전율이 열충격에 대해 안정성을 가짐을 보여준다.

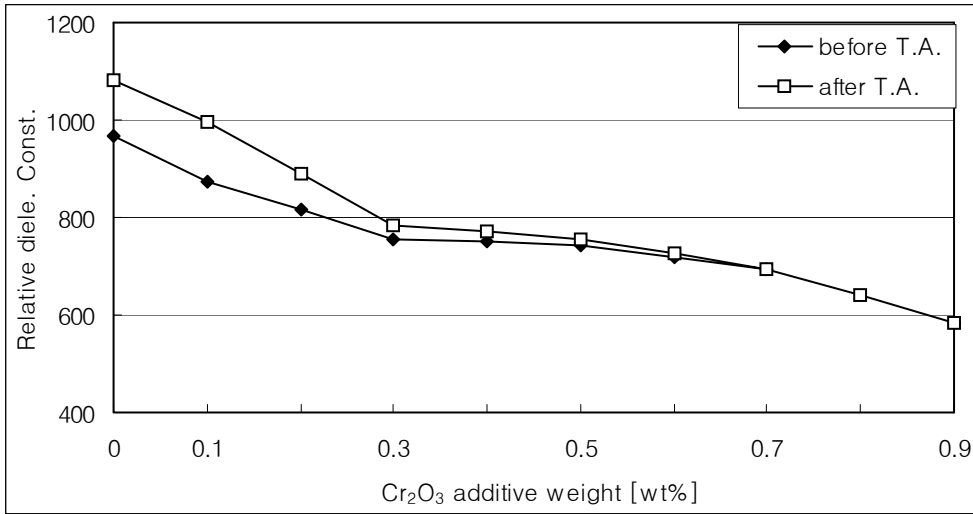


Fig. 24. Relative dielectric constants change of the specimens according to Cr₂O₃ addition before and after thermal aging

2) 열에이징 전후의 전기기계 결합계수



Fig. 25로부터 길이진동모드에 대한 전기기계 결합계수 k_{31} 이 Cr₂O₃의 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 Cr₂O₃가 첨가된 조성에서 열에이징 처리에 의한 k_{31} 의 감소 폭이 줄어들었다.

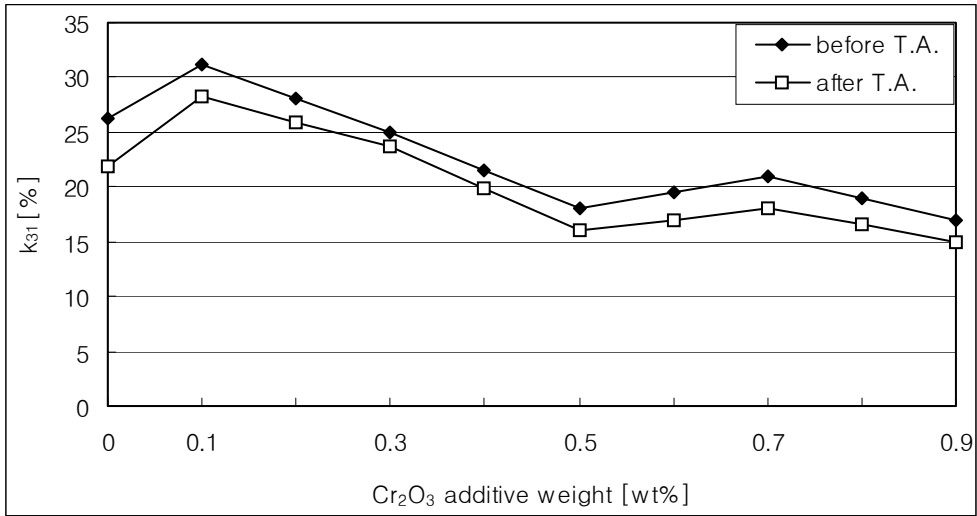


Fig. 25. Electro-mechanical coupling factor k_{31} change of the specimens according to Cr_2O_3 addition before and after thermal aging

3) 열에이징 전후 공진주파수의 온도계수

상경계 조성에 Cr_2O_3 의 첨가량을 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1 [wt%]로 증가시키면서 제작된 사각기판의 길이진동모드의 공진주파수에 대한 온도계수를 열에이징 처리 전과 후에 구하여 Fig. 26에 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 앞 절의 실험결과에서는 열에이징 처리에 의해 y값이 커지는 쪽으로, 즉 Zr의 양이 증가하는 쪽으로 이동되었다. 일반적으로 Cr_2O_3 의 첨가가 결정구조를 Zr이 증가할 때 얻어지는 결정구

조로 변화시키게 된다(Uchida and Ikdea, 1967). 따라서 본 실험에서는 열에이징 처리가 온도계수가 영이 되는 위치를 Zr이 증가할 때 얻어지는 결정구조, 즉 여기서는 Cr₂O₃의 양이 증가된 조성으로 이동시켰다고 볼 수 있다. 여기서 흥미로운 점은 Cr₂O₃의 첨가량을 계속 증가시킨다고 공진주파수의 온도안정성이 더 개선되어지지는 않는다는 것이다.

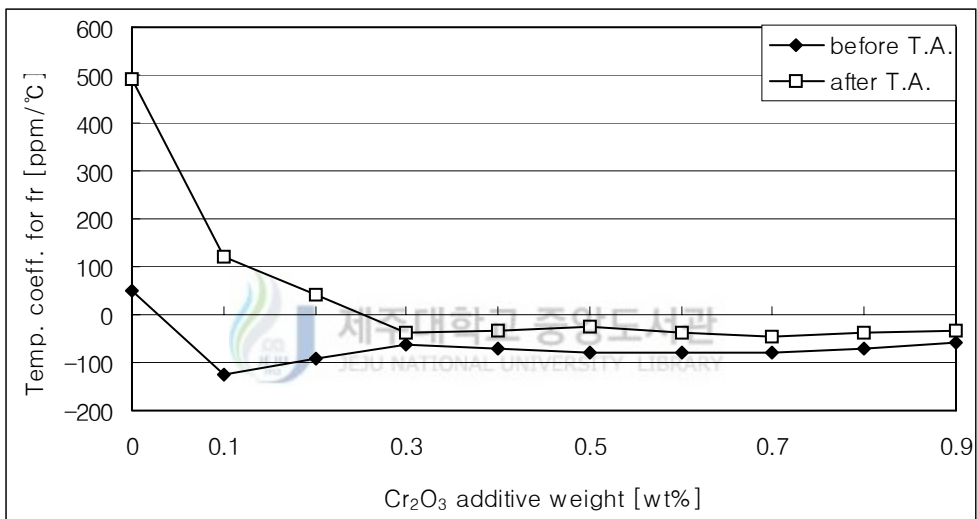
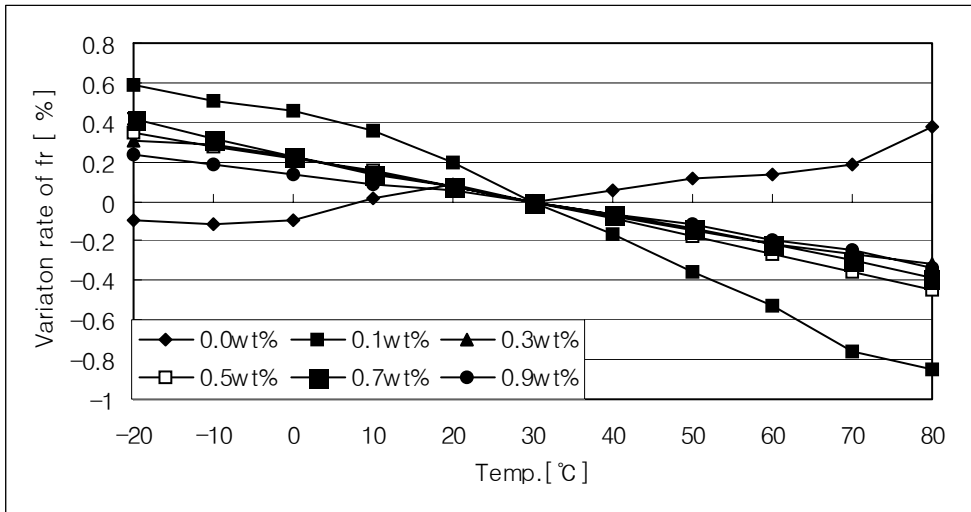


Fig. 26. Temperature coefficients change for resonance frequency of the specimens according to Cr₂O₃ addition before and after thermal aging

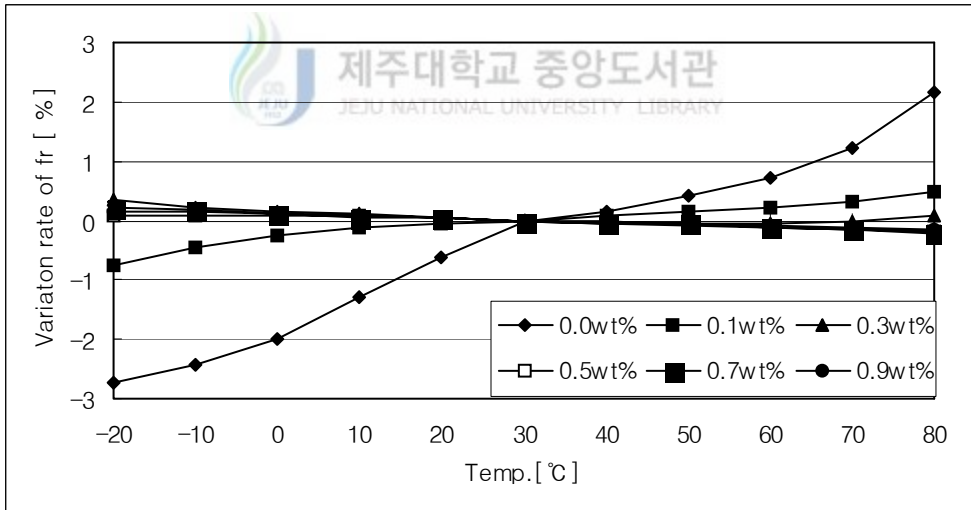
4) 열에이징 전후공진주파수의 온도특성

열에이징 전후의 Cr₂O₃ 첨가에 따른 온도안정성의 변화를 Fig. 27에 나타내었다. 열에이징 전에는 Cr₂O₃가 0.0wt%일 때에는 음에서 양으로 변하다가 Cr₂O₃가 증가할 수록 양에서 음으로 변하고 열에이징 후에는 Cr₂O₃가 0.0wt%일때 기울기가 열에이징 전보다 더욱 커지고 음에서 양

으로 변화였고 Cr_2O_3 증가할 수 록 변화폭이 감소하면서 거의 일정하다.



(a) before thermal aging



(b) after thermal aging

Fig. 27. Temperature characteristics the change of resonance frequency of the specimens with Cr_2O_3 composition before and after thermal aging (a) before thermal aging, (b) after thermal aging

4. Zr/Ti=56/44 조성에서 Cr₂O₃ 첨가에 따른 온도안정성의 변화

능면체 결정구조를 갖는 Pb(Zr₅₆Ti₄₄) 기본 조성에 Cr₂O₃ 첨가량을 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1 [wt%]로 변화시킨 시편을 제작하여 유전율, 전기기계 결합계수, 공진주파수의 온도안정성을 측정하여 분석하였다.

1) 시편의 밀도

제작된 시편의 최소 밀도 값이 Fig. 28에 나타나 있다. Cr₂O₃의 첨가량이 0.3 [wt%]일 때까지는 밀도가 커졌고 첨가량이 0.5 [wt%]일 때부터는 점차 작아졌다.

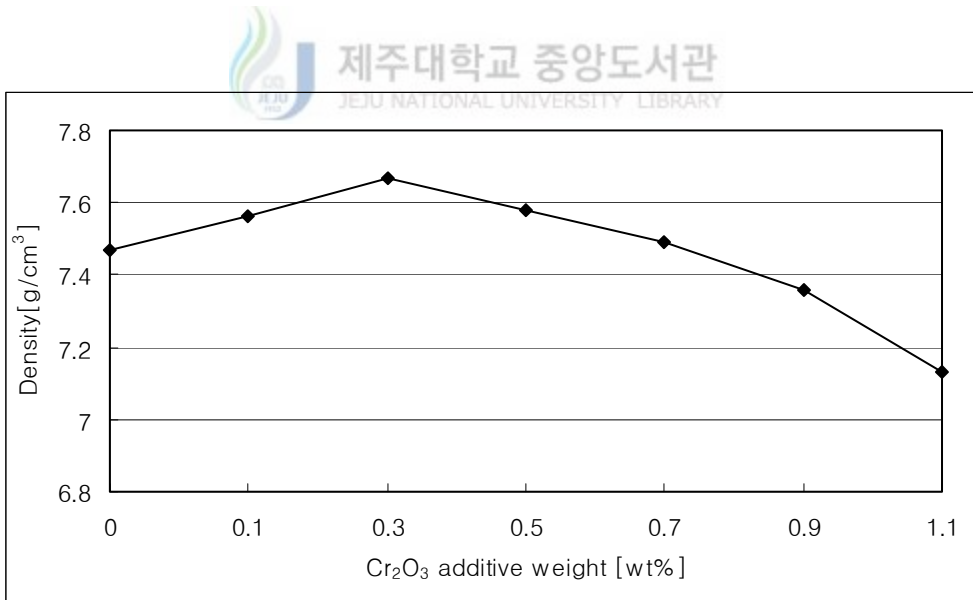


Fig. 28. The minimum density of the fabricated specimens

2) 비유전율의 변화

Fig. 29에 Cr_2O_3 의 첨가량에 따른 비유전율의 변화가 나타나 있다. Cr_2O_3 의 첨가량이 0.1 [wt%]일 때는 비유전율이 감소하였으나 Cr_2O_3 가 더 증가함에 따라 증가함을 보여 준다.

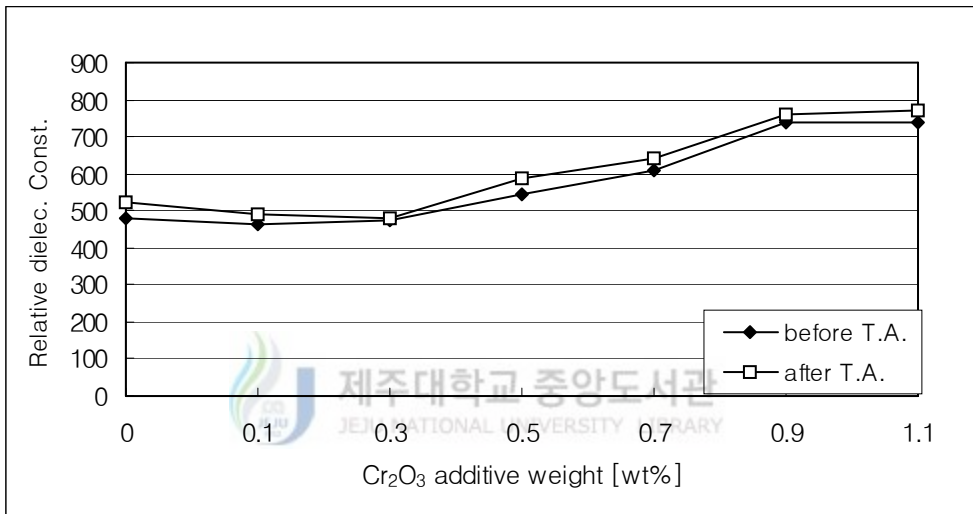


Fig. 29. Relative dielectric constants change of specimens according to Cr_2O_3 addition

3) 열에이징 전후의 전기기계 결합계수

열에이징 전후의 전기기계 결합계수의 비교가 Fig. 30에 나타나 있다. 열에이징 처리에 의해 전 조성의 시편에서 열충격에 기인한 전기쌍극자의 원위치에 따라 전기기계 결합계수가 감소하였다. Cr_2O_3 의 첨가량이 0.1, 0.3 [wt%]인 시편에 있어서는 열에이징에 기인한 전기기계 결합계수의 감소가 작은 점은 특이하다.

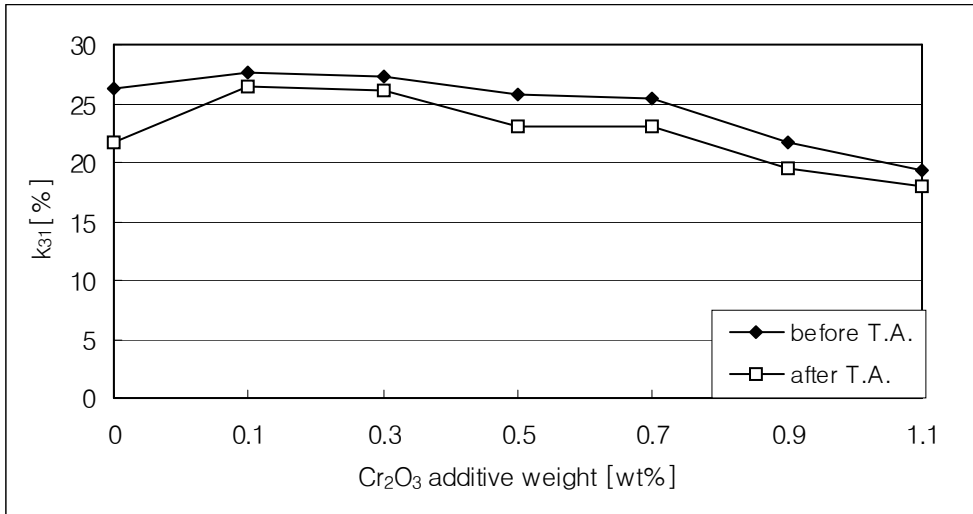


Fig. 30. Electromechanical coupling factors change according to Cr₂O₃ addition before and after thermal aging

4) 열에이징 전후 공진주파수의 온도계수

Cr₂O₃의 첨가량에 따른 공진주파수의 온도계수의 변화를 Fig. 31에 나타내었다. 기대했던 바와는 달리 안정화제인 Cr₂O₃를 첨가함에도 0.7 [wt%]까지의 첨가에서는 Cr₂O₃의 첨가에 비례하여 온도계수의 절대값이 증가하여 공진주파수의 온도안정성이 나빠졌다. 단 열에이징 처리에 의해서는 Cr₂O₃의 첨가량에 관계없이 전 시편들의 온도계수의 절대 값이 작아지는 결과를 나타내었다.

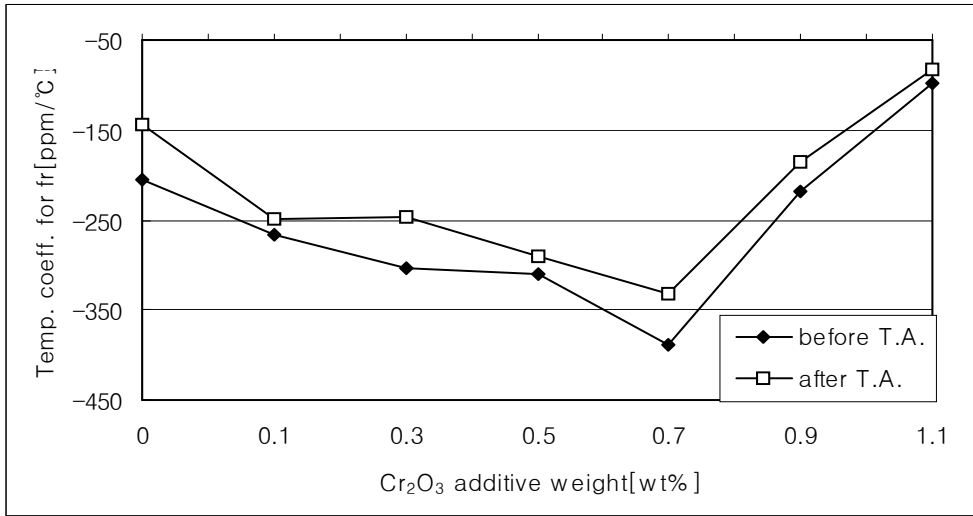


Fig. 31. Temperature coefficients change for resonance frequency of the specimens according to Cr₂O₃ addition before and after thermal aging



5) 열에이징 전후의 공진주파수의 온도특성

Pb(Zr₅₆Ti₄₄)O₃의 결정구조를 갖는 능면체정계의 조성에서 Cr₂O₃의 양을 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1 [wt%]를 첨가하여 분극 후 200 [°C]에서 열에이징 처리를 하여 열에이징 전과 후의 공진주파수에 대한 온도 특성 그래프를 Fig. 32에서부터 Fig. 38에 나타내었다. 온도가 올라갈수록 공진주파수가 감소하였으나 Cr₂O₃의 양이 0.0 [wt%]에서는 열에이징 전보다 열에이징 후가 공진주파수의 폭이 증가하였다가 Cr₂O₃의 양이 0.1 [wt%]부터는 공진주파수는 거의 일정하였다. 이는 Cr₂O₃의 양이 증가하여도 공진주파수의 온도안정성이 개선되어지지 않는다는 점이다.

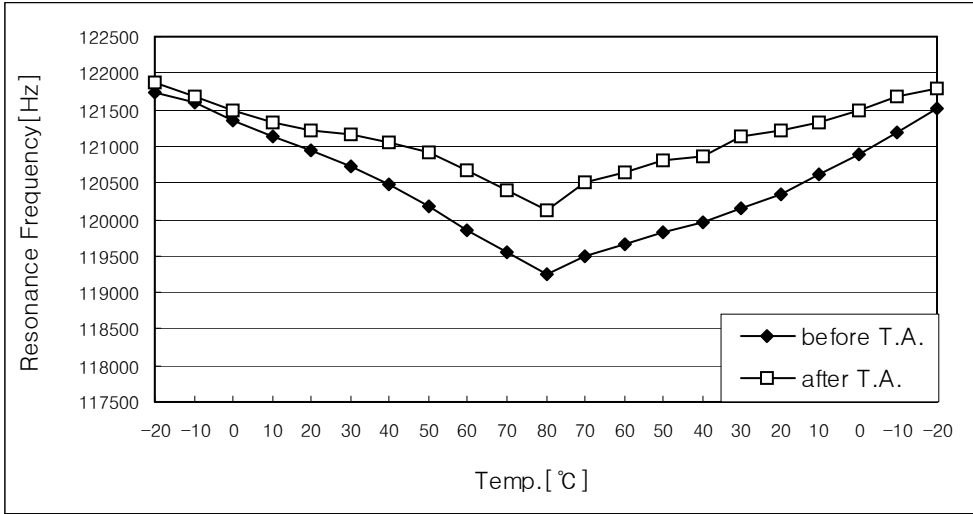


Fig. 32. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimens with $\text{Pb}(\text{Zr}_{56}\text{Ti}_{44})\text{O}_3+0.0[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging

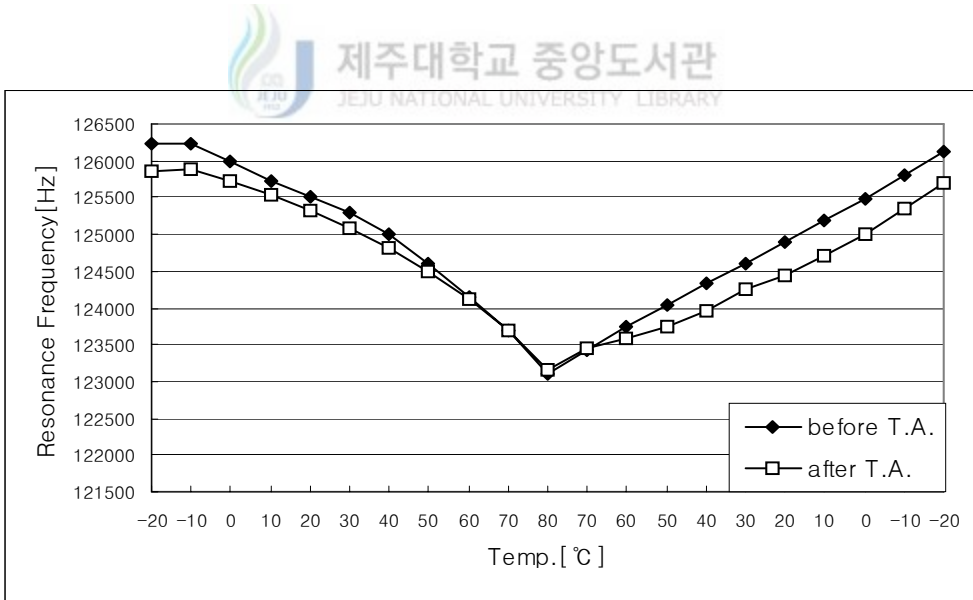


Fig. 33. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimens with $\text{Pb}(\text{Zr}_{56}\text{Ti}_{44})\text{O}_3+0.1[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging

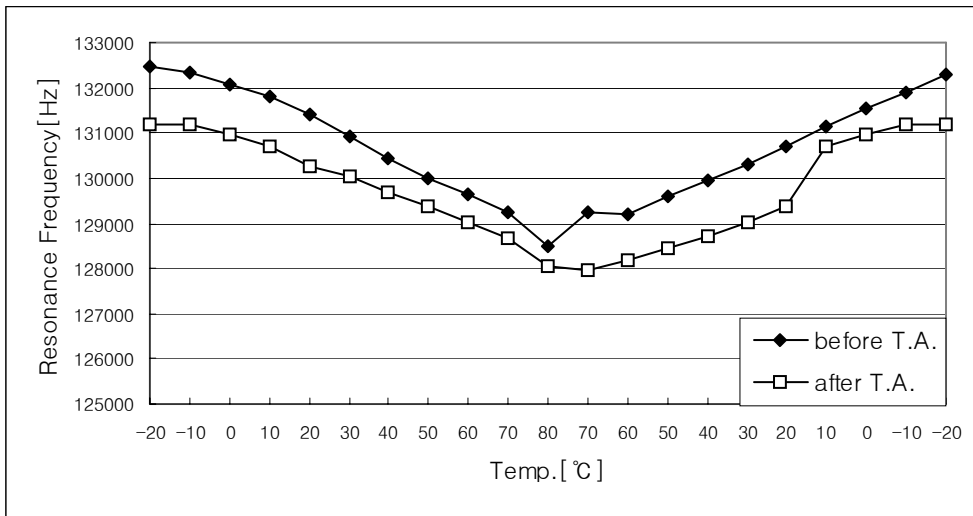


Fig. 34. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimens with $\text{Pb}(\text{Zr}_{56}\text{Ti}_{44})\text{O}_3+0.3[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging

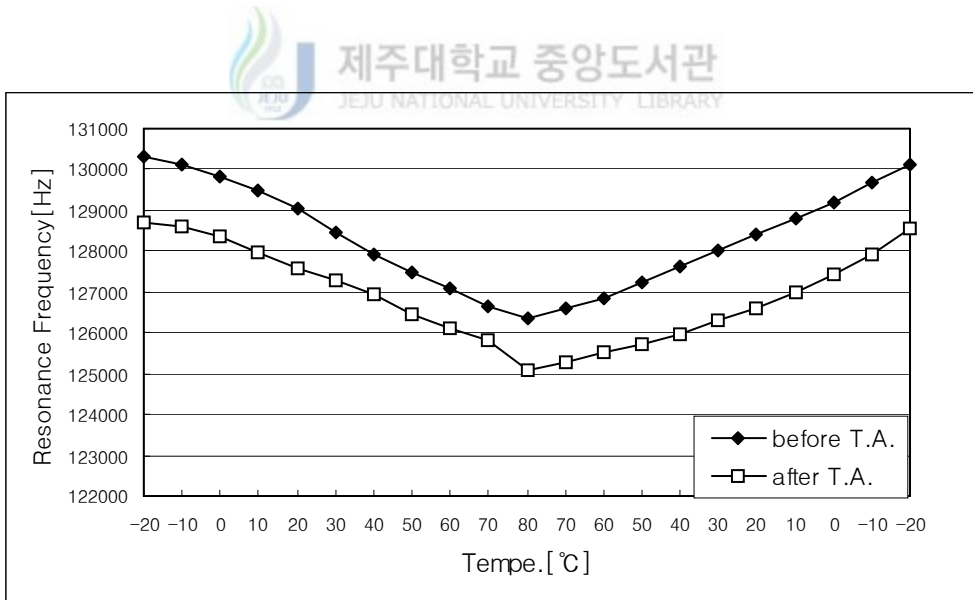


Fig. 35. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimens with $\text{Pb}(\text{Zr}_{56}\text{Ti}_{44})\text{O}_3+0.5[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging

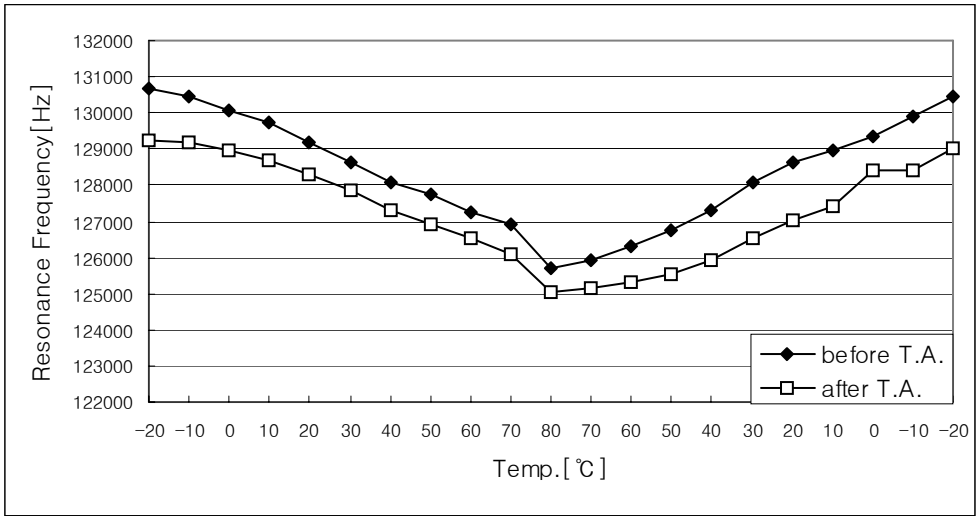


Fig. 36. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimens with $\text{Pb}(\text{Zr}_{56}\text{Ti}_{44})\text{O}_3+0.7[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging

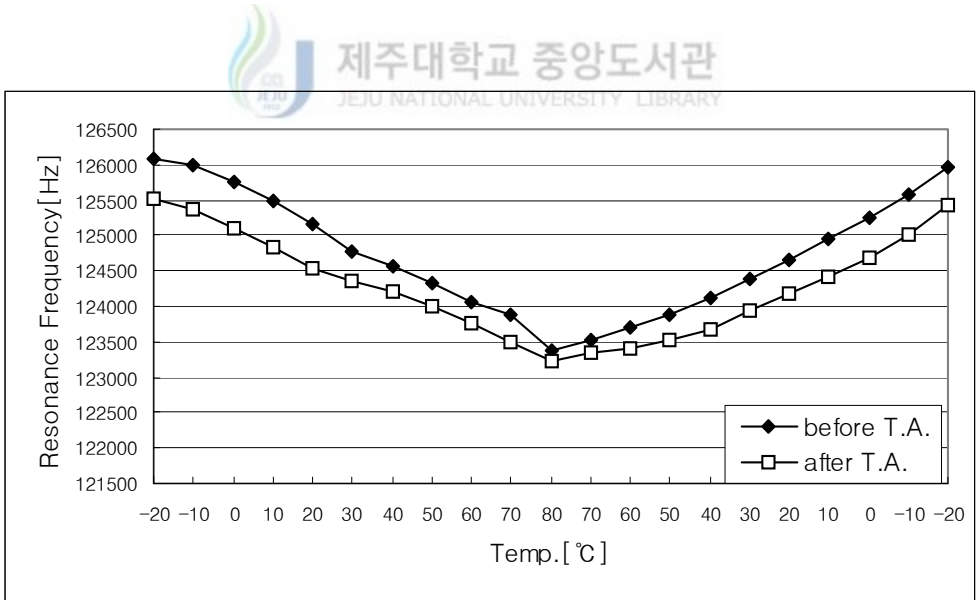


Fig. 37. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimens with $\text{Pb}(\text{Zr}_{56}\text{Ti}_{44})\text{O}_3+0.9[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging

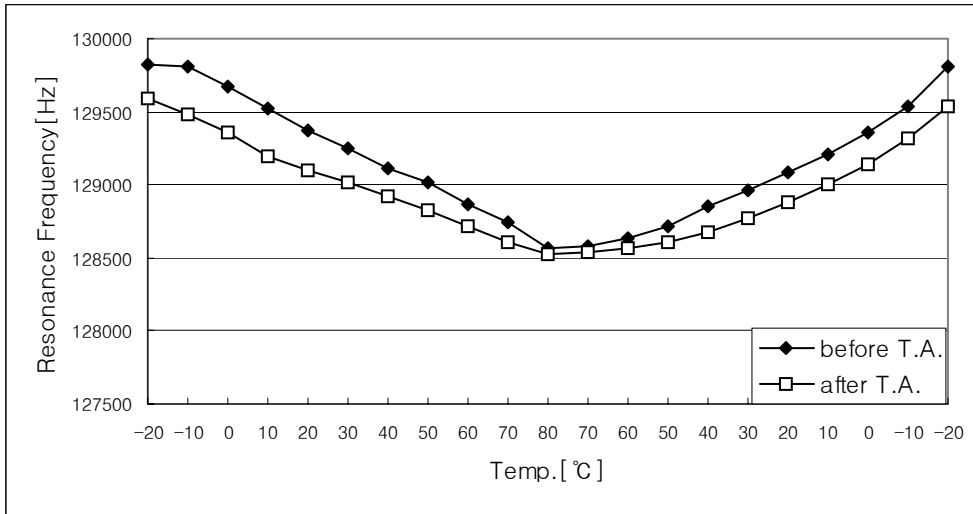


Fig. 38. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimens with $\text{Pb}(\text{Zr}_{56}\text{Ti}_{44})\text{O}_3+1.1[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging



5. Zr/Ti=50/50 조성에서 Cr_2O_3 첨가에 따른 온도안정성의 변화

정방정계 결정구조를 갖는 $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})$ 기본 조성에 Cr_2O_3 첨가량을 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1 [wt%]로 변화시킨 시편을 제작하여 유전율, 전기기계 결합계수, 공진주파수의 온도안정성을 측정하여 분석하였다.

1) 밀도의 변화

정방정계 $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})$ 기본 조성에서의 Cr_2O_3 의 첨가량에 따른 시편의 밀도를 Fig. 39에 보여주고 있다. 제작된 시편들의 밀도는 $7.4 [\text{g}/\text{cm}^3]$ 이상 이었다.

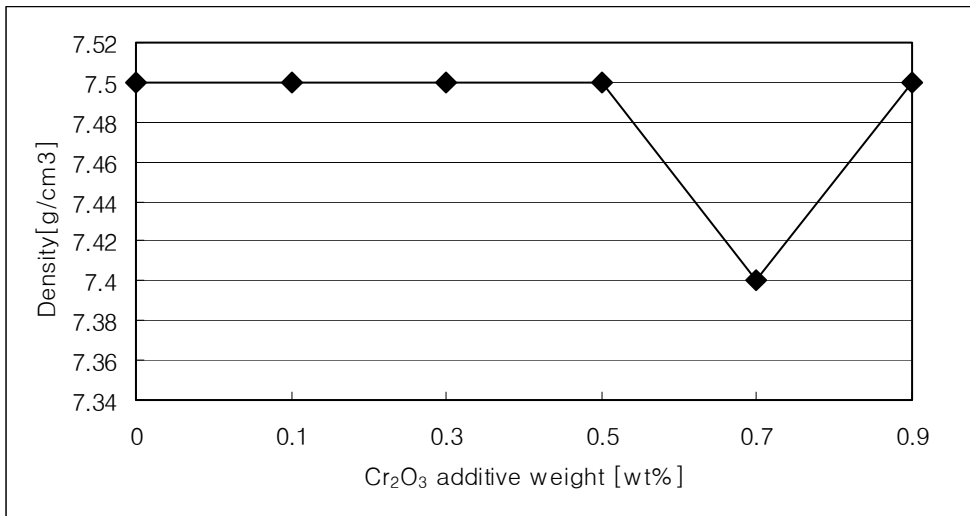


Fig. 39. Density changes of the specimens according to Cr₂O₃ addition

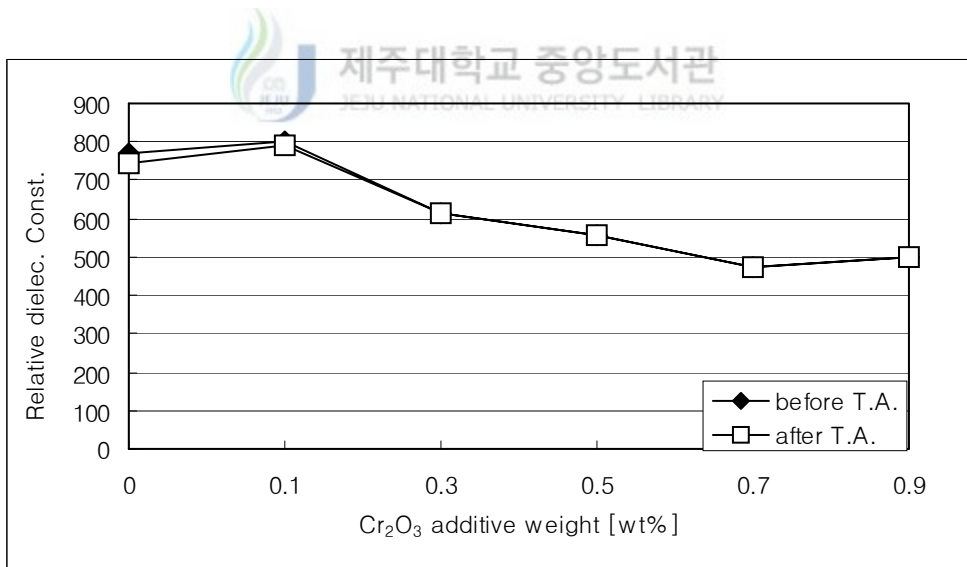


Fig. 40. Relative dielectric constants change of the specimens according to Cr₂O₃ addition before and after thermal aging

2) 비유전율의 변화

Fig. 40의 결과를 살펴보면, Cr_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 0.1 [wt%]에서 유전율이 증가하였다가 다시 감소함을 보여주고 있다. 열에이징 처리에 따른 유전율의 변동은 Cr_2O_3 가 첨가되지 않은 조성에서 보다, 첨가량 0.1 [wt%]인 조성에서는 유전율이 조금 증가하였으나, 이후 Cr_2O_3 의 첨가량이 더 증가함에 따라 유전율이 감소하는 것으로 나타나고 있다.

3) 열에이징 전후의 전기기계 결합계수

Fig. 41으로 부터 길이진동모드에 대한 전기기계 결합계수 k_{31} 이 Cr_2O_3 의 첨가량이 0.1 [wt%]일 때 최대가 되고 첨가량이 더 증가할수록 감소함을 알 수 있다. 또 열에이징 처리에 의해서 Cr_2O_3 의 첨가량이 0.1 [wt%]인 시편의 경우가 전기기계 결합계수가 약간 감소하였으나 Cr_2O_3 의

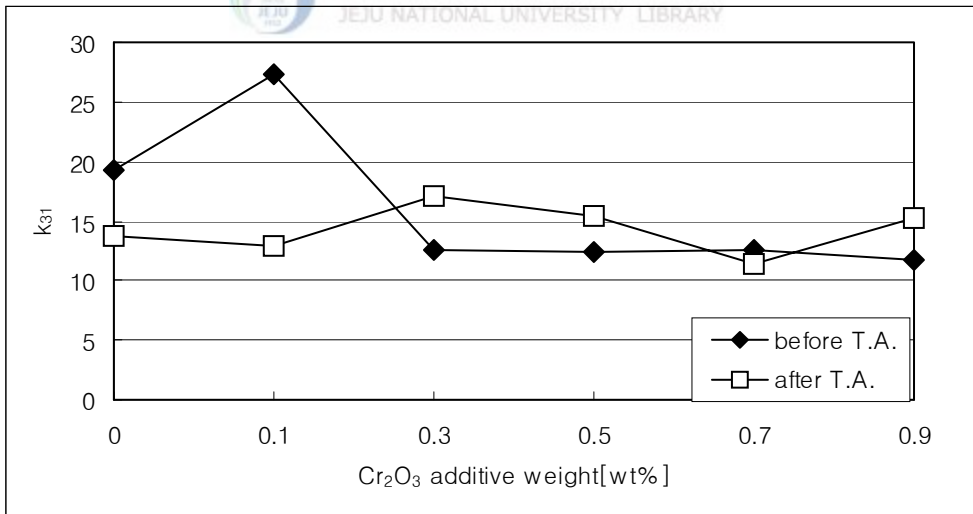


Fig. 41. Electromechanical coupling factor k_{31} change of the specimens according to Cr_2O_3 addition before and after thermal aging

첨가량이 0.3, 0.5 [wt%]인 시편의 경우 오히려 k_{31} 이 증가함을 보여준다.

4) 열에이징 전후 공진주파수의 온도계수

정방정계 조성에 Cr_2O_3 의 첨가량을 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1 [wt%]로 증가시키면서 제작된 사각기판의 길이진동모드의 공진주파수에 대한 온도계수를 열에이징 처리 전과 후에 측정하여 Fig. 42에 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 앞 절의 실험결과에서는 열에이징 처리에 의해 y값이 커지는 쪽으로, 즉 Zr의 양이 증가하는 쪽으로 이동되었다. 일반적으로 Cr_2O_3 의 첨가가 결정구조를 Zr이 증가할 때 얻어지는 결정구조로 변화

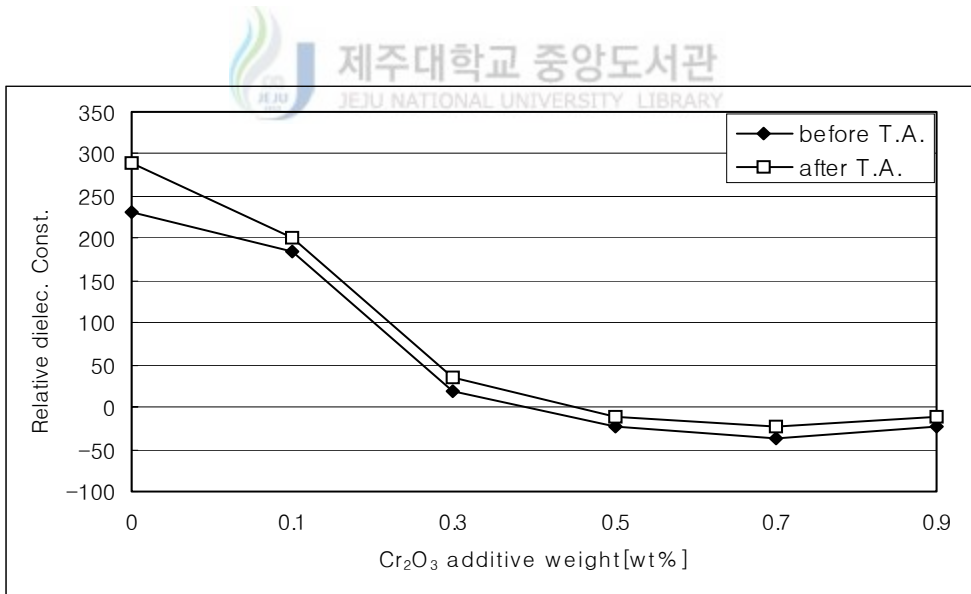


Fig. 42. Temperature coefficients change for resonance frequency of the specimens according to Cr_2O_3 addition before and after thermal aging

시키게 된다(Uchida and Ikdea, 1967). 따라서 본 실험에서는 열에이징 처리가 온도계수가 영이 되는 위치를 Zr이 증가할 때 얻어지는 결정구조, 즉 여기서는 Cr_2O_3 의 양이 증가된 조성으로 이동시켰다고 볼 수 있다. 여기서 흥미로운 점은 Cr_2O_3 의 첨가량을 계속 증가시킨다고 공진주파수의 온도안정성이 더 개선되어지는 않는다는 것이다.

5) 열에이징 전후 공진주파수의 온도안정성

$\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})\text{O}_3$ 의 결정구조를 갖는 정방정계의 조성에서 Cr_2O_3 의 양을 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1 [wt%]를 첨가하여 분극 후 200 [°C]에서 열에이징 처리를 하여 열에이징 전과 후의 공진주파수에 대한 온도 특성 그래프를 Fig. 43에서부터 Fig. 48에 나타내었다. Cr_2O_3 의 양이 0.0, 0.1 [wt%]인 경우에는 온도가 올라갈수록 공진주파수가 증가하였으나 Cr_2O_3 의 양이 증가할수록 공진주파수는 거의 일정하였다. 이는 Cr_2O_3 의 양이 증가하여도 공진주파수의 온도안정성이 개선되어지지 않는다는 점이다.

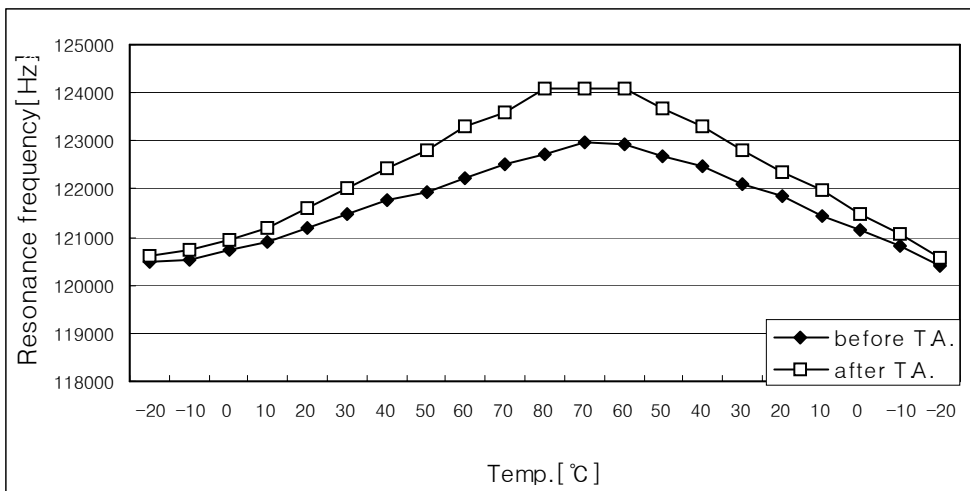


Fig. 43. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})+0.0[\text{wt}\%]$ Cr_2O_3 composition before and after thermal aging

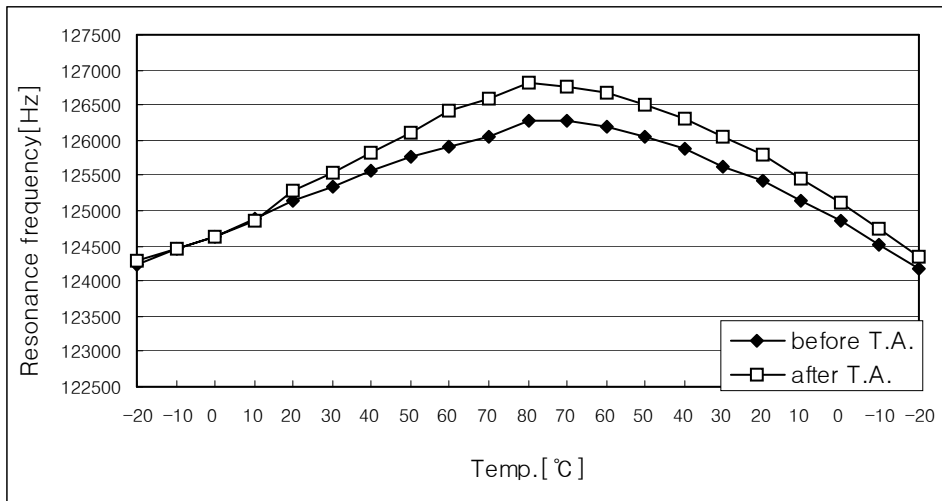


Fig. 44. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})+0.1[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging

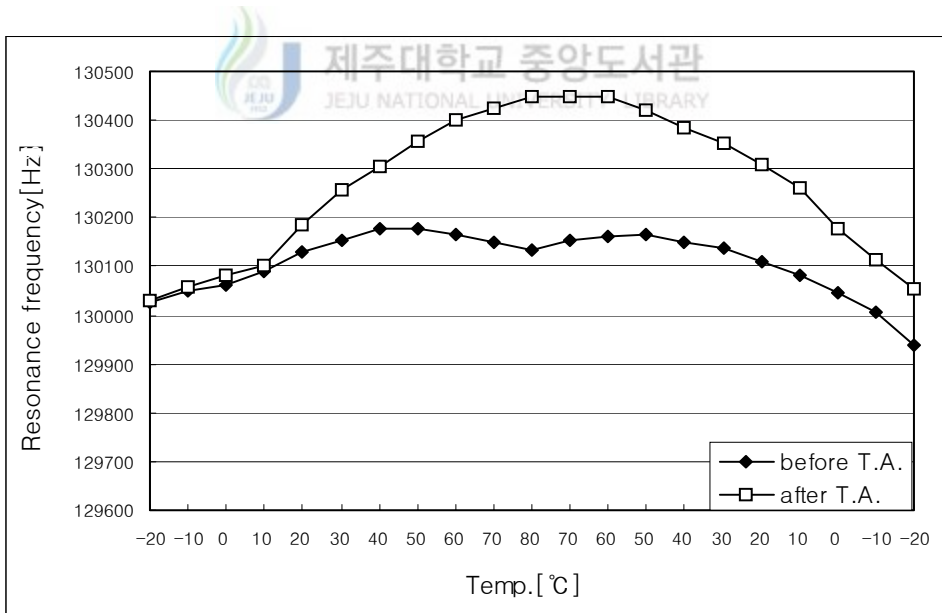


Fig. 45. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})+0.3[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging

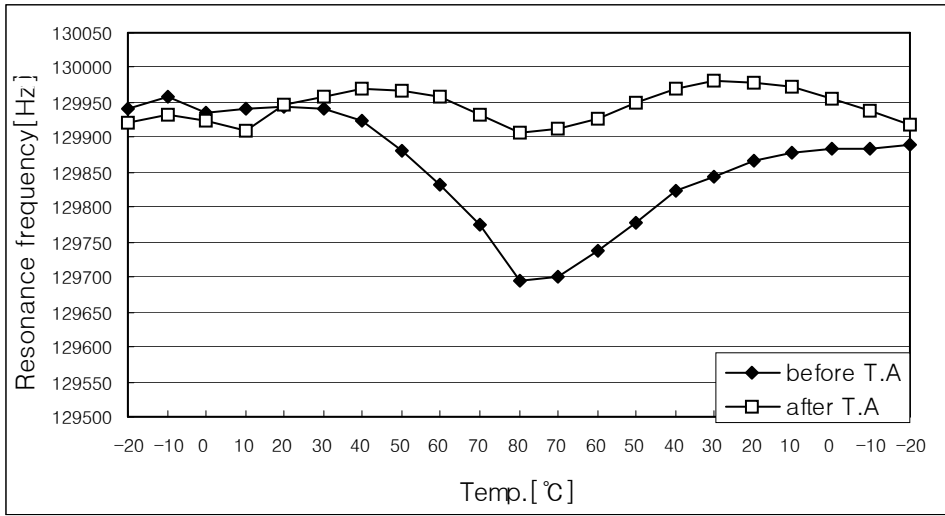


Fig. 46. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})+0.5[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging

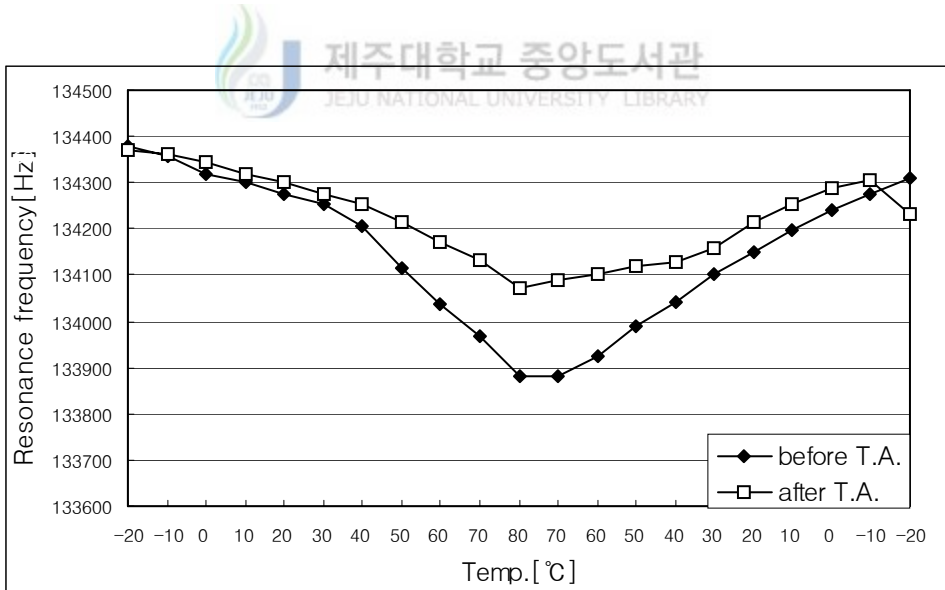


Fig. 47. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})+0.7[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging

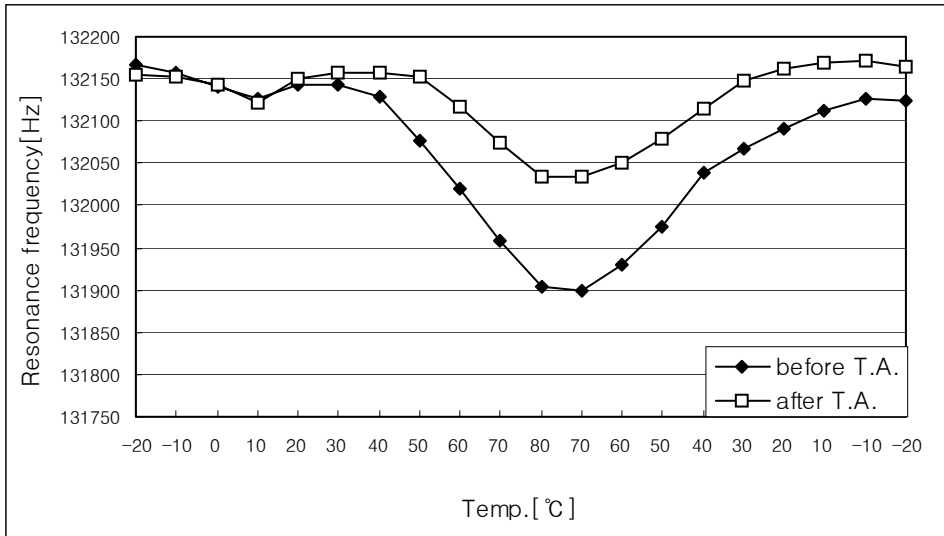


Fig. 48. Temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with $\text{Pb}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})+0.9[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ composition before and after thermal aging



6. 1, 2차 열에이징 처리 전과 후 $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 조성의 y값에 따른 길이진동모드의 공진주파수의 변화

외부 첨가물이 없는 순수 PZT인 $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 조성에서 $y=0.51$ 에서 $y=0.55$ 범위는 정방정계에서 상정계를 지나 능면체정계의 결정구조를 갖는다. $y=0.51, y=0.52, y=0.53, y=0.54, y=0.55$ 인 다섯 가지 조성에 대해 열에이징 처리 전, 1차 열에이징 후, 2차 열에이징 후 온도에 따른 시편의 공진주파수 추이를 Fig. 49에서부터 Fig. 53에 나타내었다. 각 그림에서 (a), (b), (c)는 3개의 다른 시편을 사용하여 각각 2차 열에이징 온도가 1차 열에이징 온도 200 [°C]보다 낮은 180 [°C]인 경우, 같은 200 [°C]인 경우

와 높은 220 [°C]인 경우의 실험결과이다. 각 그림의 그래프에서 세로축은 공진주파수이며, 가로축은 온도를 나타낸다. 온도 축은 -20 [°C]에서 시작하여 +80 [°C]까지 증가한 후 다시 -20 [°C]까지 감소하고 있다.

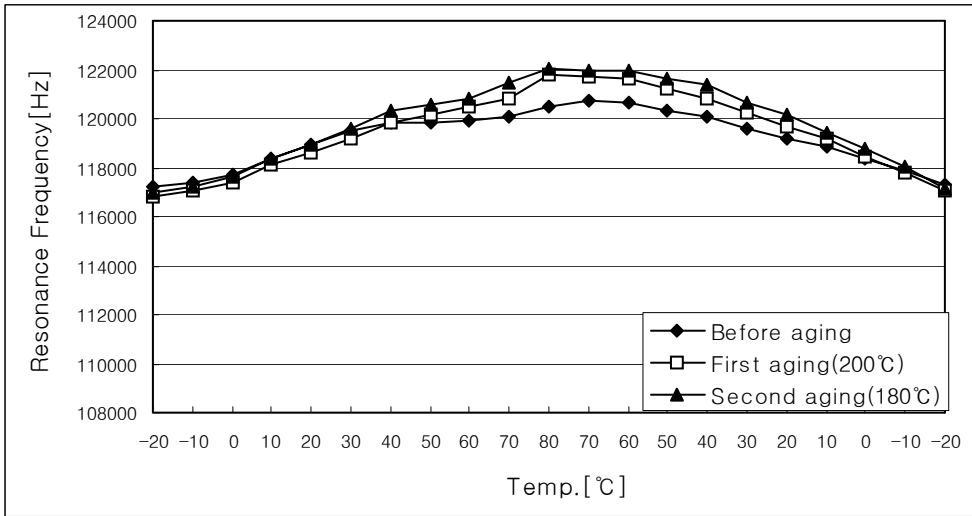
각 조성 별로 결과를 고찰한 후 최종적으로 종합 고찰한다.

1) 1차, 2차 열에이징 처리에 따른 $y=0.51$ 조성 기판의 공진주파수 온도특성의 변화

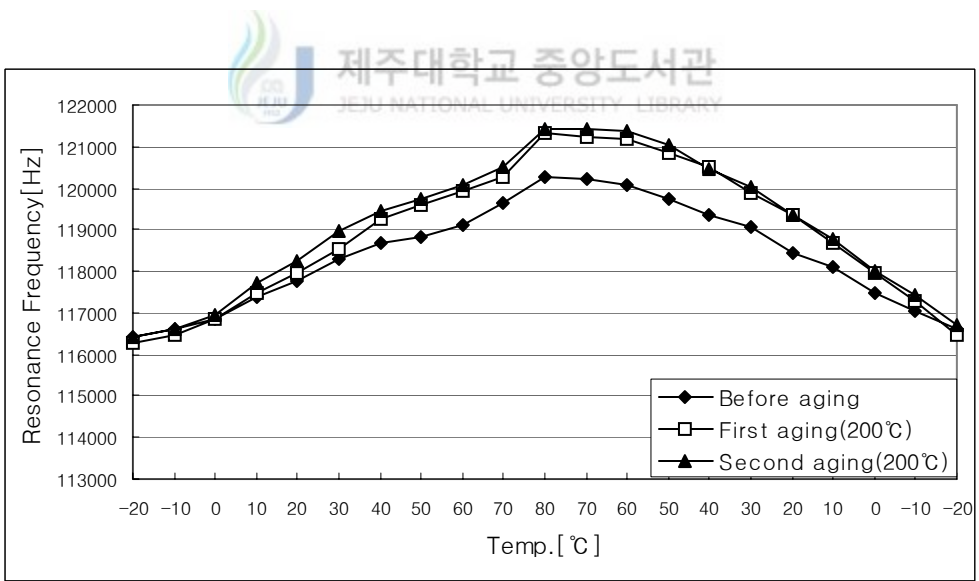
Fig. 49에서 (a), (b), (c)는 서로 다른 시편이므로 소성, 가공, 분극에서의 미세한 차이로 인해 특정 온도에서 공진주파수가 약간 다르다. 그리고 Fig. 49의 (a), (b), (c) 시편 모두는 열에이징 전과 200 [°C]에서 1차 열에이징 된 다음의 시편 상태에서는 -20 [°C]에서 +80 [°C]까지 온도가 증가함에 따라 공진주파수가 약 5 [kHz]가 증가하였으며, 2차 열에이징 후의 시편 상태에서는 -20 [°C]에서 +80 [°C]까지 온도가 증가함에 따라 공진주파수가 약 4 [kHz] 정도 증가하였다. 따라서 Fig. 49의 3개 시편 모두는 온도 증가에 따라 공진주파수가 증가하는 양의 온도계수를 가짐을 보여준다. $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 에서 $y=0.51$ 조성은 정방정계 구조를 갖으며, Fig. 49의 결과는 정방정계 결정구조를 갖는 PZT 압전세라믹스의 전형적인 특징을 나타내고 있다.

1차 열에이징된 시편의 공진주파수는 열에이징 처리전보다 60 ~ 80 [°C] 영역에서 약간 증가하였으며, 2차 열에이징에 의해서는 크게 변화되지 않았다. 2차 열에이징 처리 온도를 1차 열에이징 온도보다 낮거나 높게 한 것에 따른 차이는 보이지 않는다.

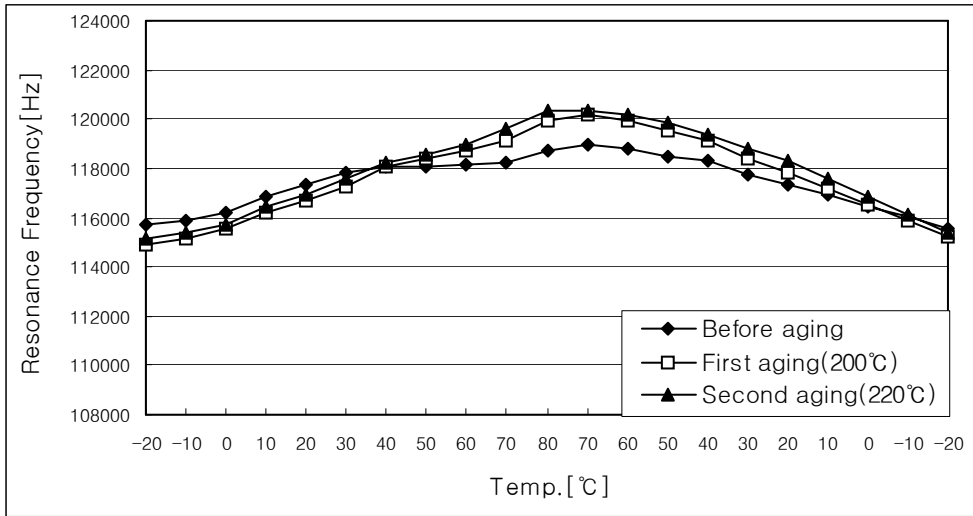
그러므로, $y=0.51$ 조성의 시편은 1차 열에이징 처리에 의해 분극 구조가 안정화되어 추가적인 열충격에 영향을 거의 받지 않음을 알 수 있다.



(a) T=180[°C]



(b) T=200[°C]



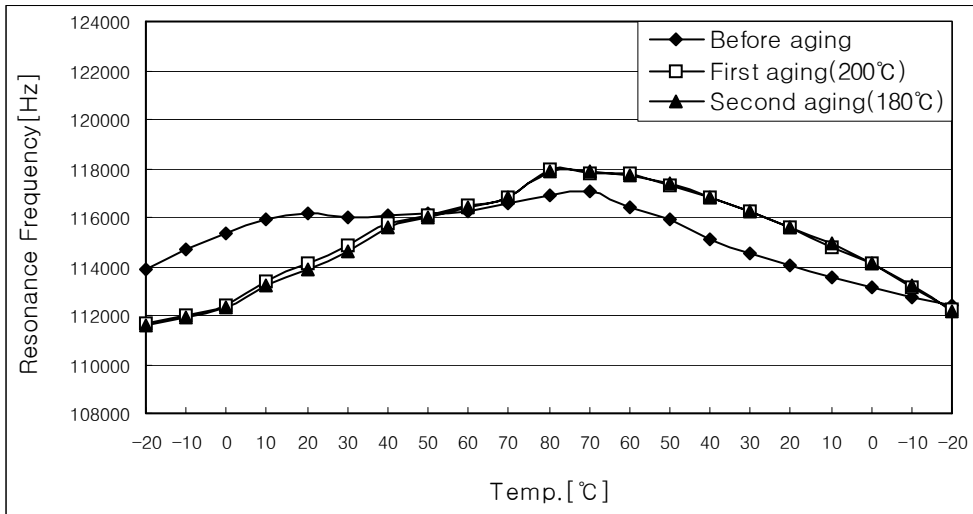
(c) T=220[°C]

Fig. 49. Temperature characteristics of resonance frequency in various second aging temperature with Zr/Ti=51/49 composition before and after first and second thermal aging (a) T=180[°C], (b) T=200[°C], (c) T=220[°C]

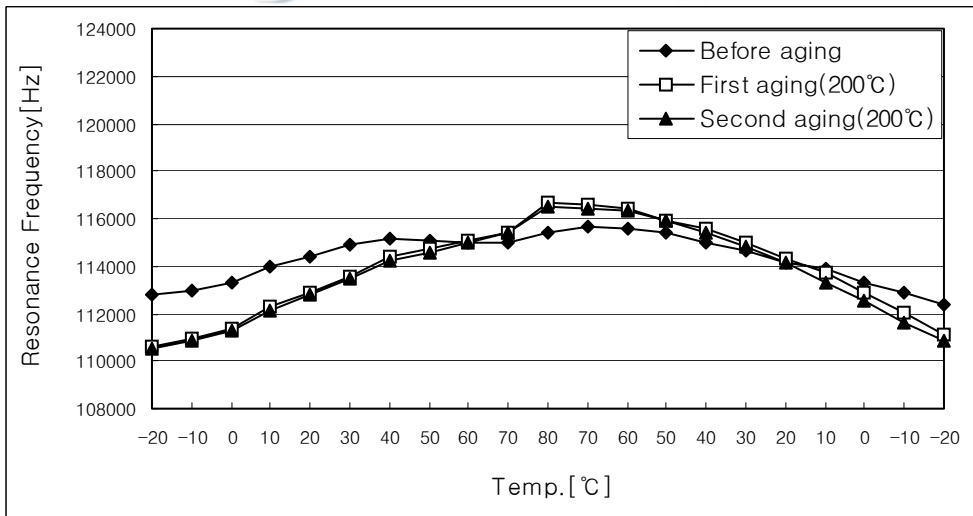
2) 1차, 2차 열에이징 처리에 따른 y=0.52 조성 기판의 공진주파수 온도특성의 변화

y=0.52 조성은 상경계 쪽으로 약간 치우친 정방정계 구조를 갖으며, Fig. 50은 y=0.51 조성에서와 같이 공진주파수의 온도계수가 양임을 보여준다. 1차 열에이징 처리 후 온도 상승 시에 -20 [°C] ~ 60 [°C] 범위에서 공진주파수가 감소하였음을 분명히 알 수 있으며, 2차 열에이징 처리에 의해서는 공진주파수가 열에이징 온도에 관계없이 전 온도 영역에서 변화가 없다. 이로부터 열 자극에 대해 안정 되지 못했던 공진주파수가 1차 열에이징 처리에 인하여 열 자극에 대해 내성을 갖게 되었음을 알 수 있다. 이는 y=0.51 조성과 마찬가지로 1차 열에이징 처리에

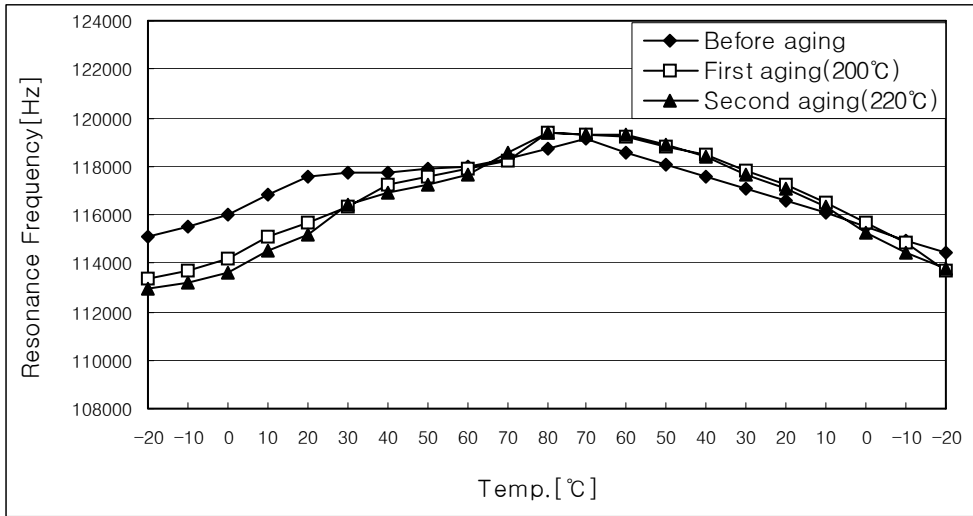
의해 분극구조가 안정화되었음을 보여 주는 것이다.



(a) T=180[°C]



(b) T=200[°C]



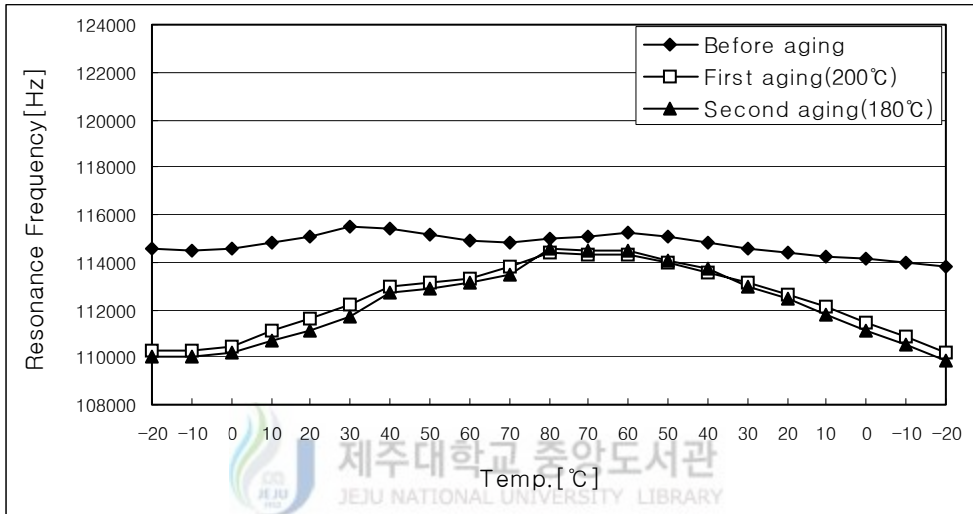
(c) T=220[°C]

Fig. 50. Temperature characteristics of resonance frequency in various second aging temperature with Zr/Ti=52/48 composition before and after first and second thermal aging (a) T=180[°C], (b) T=200[°C], (c) T=220[°C]

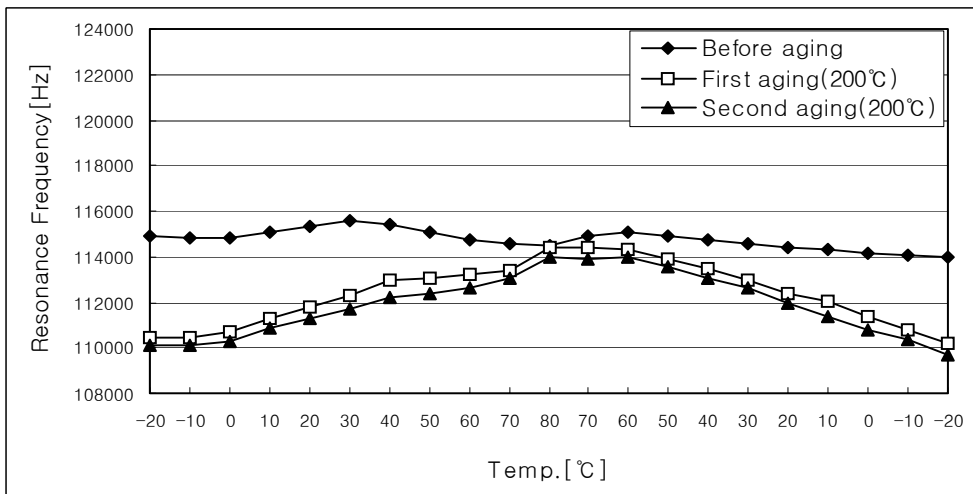
3) 1차, 2차 열에이징 처리에 따른 y=0.53 조성 기판의 공진주파수 온도특성의 변화

상경계 조성인 y=0.53 의 경우 일반적으로 온도에 대한 공진주파수의 안정성이 우수하다고 알려져 있다. Fig. 51에서 열에이징 처리 전의 공진주파수 측정 결과를 보면 전 온도 구간에서 거의 일정한 값이 측정되어 온도변화에 대한 공진주파수의 변동이 적은, 아주 작은 온도계수를 가짐을 알 수 있다. 반면 1, 2차 열에이징 처리 후의 경우 공진주파수는 온도가 상승함에 따라 약 4 [kHz] 정도 증가하는 정방정계 시편의 특성을 보여준다. 이는 열에이징 처리 전의 상경계가 열충격에 의해 정방정계 쪽으로 이동한다는 보고와 일치됨을 보여준다. 한편, 1

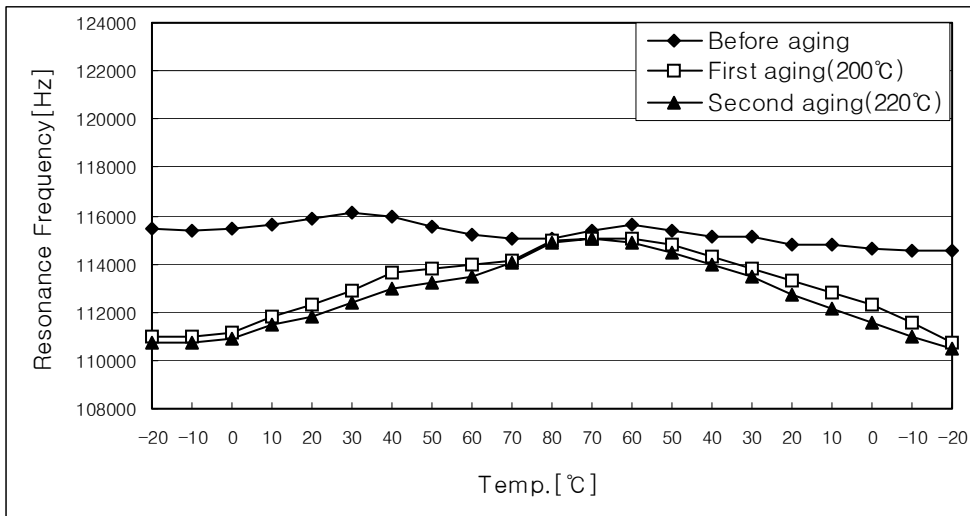
차 열에이징 처리 전의 공진주파수는 1차 열에이징 처리에 의해 상온(30 [°C])에서 약 3 [kHz] 정도 감소하였다. 반면에 2차 열에이징 처리에 의해서는 공진주파수가 거의 변화하지 않았다. 이는 정방정계 결정구조를 갖는 $y=0.51$, $y=0.52$ 조성의 경우와 같이 1차 열에이징 처리에 의해 분극구조가 안정화되어 공진주파수가 열에 대해 내성을 갖게 되었음을 보여주는 것이다



(a) T=180[°C]



(b) T=200[°C]



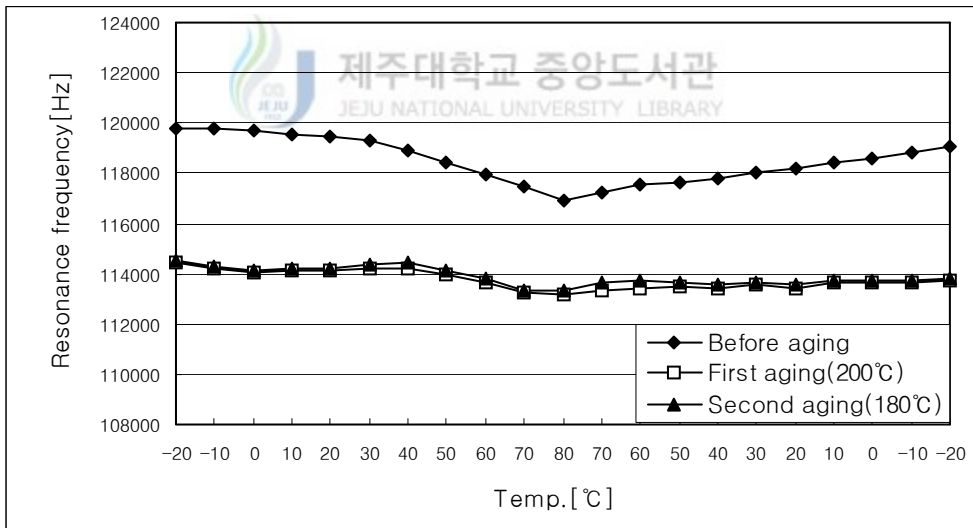
(c) $T=220[^\circ\text{C}]$

Fig. 51. Temperature characteristics of resonance frequency in various second aging temperature with Zr/Ti=53/47 composition before and after first and second thermal aging (a) $T=180[^\circ\text{C}]$, (b) $T=200[^\circ\text{C}]$, (c) $T=220[^\circ\text{C}]$

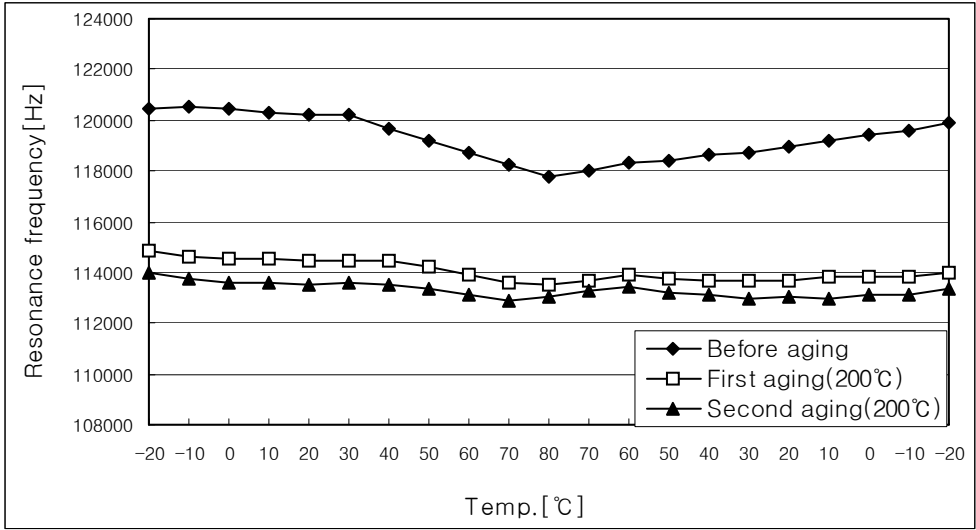
4) 1차, 2차 열에이징 처리에 따른 $y=0.54$ 조성 기판의 공진주파수 온도 특성의 변화

$y=0.54$ 조성은 능면체정계의 결정구조를 갖는데 이 조성에 대한 실험 결과는 Fig. 52에 나타나 있다. 1차 열에이징 처리 전에는 시편의 공진주파수가 온도 증가에 따라 감소하는 음의 온도계수를 갖는 능면체정계 시편의 특성을 보여 주고 있다. 1차 열에이징 처리에 의해 온도변화에 따라 공진주파수 변화가 거의 없는 $\square\square$ 영 $\square\square$ 에 가까운 공진주파수 온도계수를 갖는 상정계 시편의 특성을 나타내고 있다. 이는 열에이징 처리에 의해 결정구조가 능면체에서 상정계로 이동하였음을 보여주는 것이다.

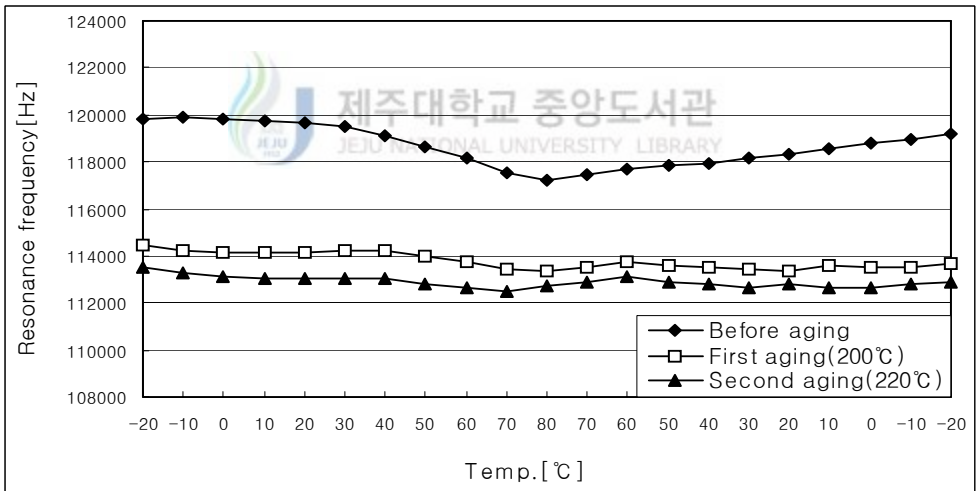
한편 1차 열에이징 처리에 의해 상온(30 [°C])에서 약 5 [kHz] 정도의 큰 폭으로 공진주파수가 저하하였다. 또 2차 열에이징 처리에 의해서는 1차에 비해 공진주파수의 저하폭이 현저하게 줄어들었고, 2차 열에이징 처리 온도 별로 자세히 살펴보면 2차 열에이징 처리 온도가 1차보다 낮은 경우에는 공진주파수의 변화가 없으며, 2차 열에이징 처리 온도가 1차와 같거나 1차보다 높은 경우는 온도가 높을수록 공진주파수가 더 큰 폭으로 저하하였다. 따라서 1차 열에이징 처리 전 시편의 공진주파수는 열충격에 대단히 취약하며, 1차 열에이징 처리된 시편의 공진주파수는 1차 열에이징보다 낮은 온도의 열충격에는 영향을 받지 않음을 알 수 있다.



(a) T=180[°C]



(b) T=200[°C]

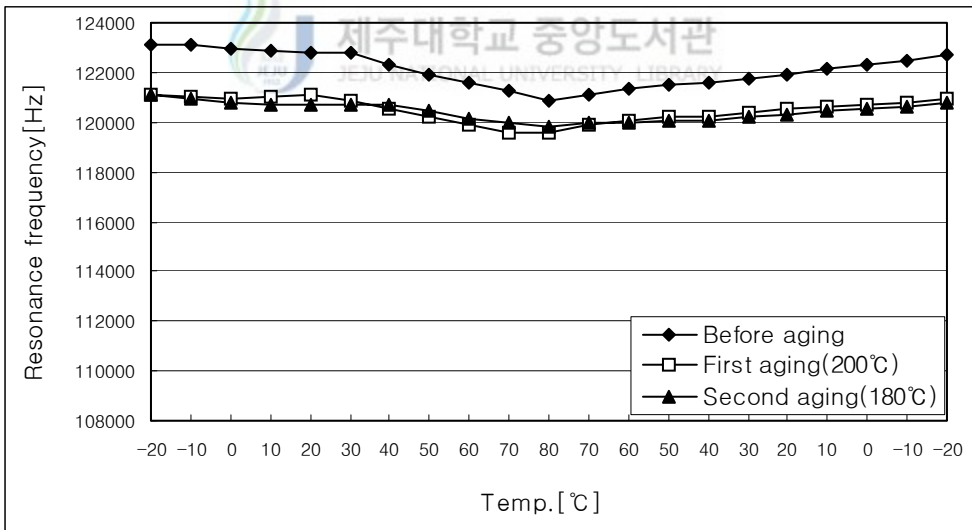


(c) T=220[°C]

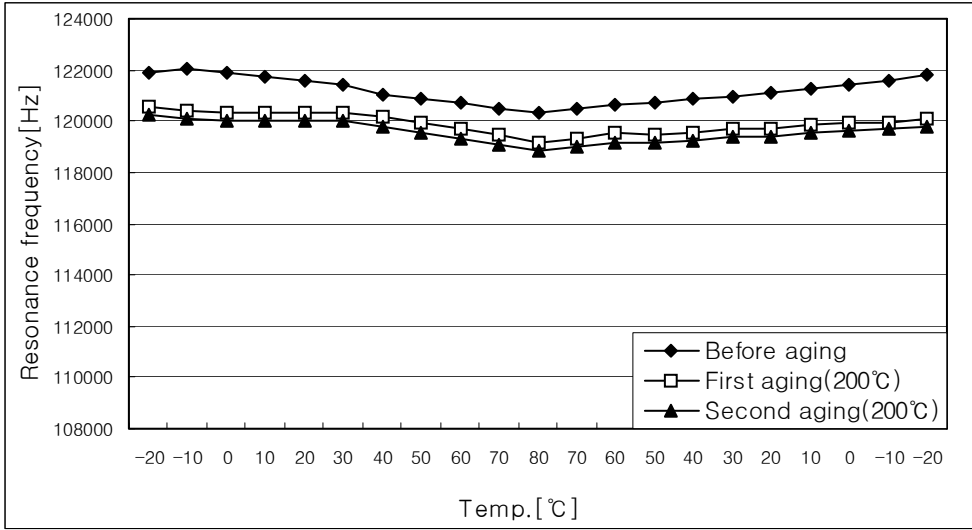
Fig. 52. Temperature characteristics of resonance frequency in various second aging temperature with Zr/Ti=54/46 composition before and after first and second thermal aging (a) T=180[°C], (b) T=200[°C], (c) T=220[°C]

5) 1차, 2차 열에이징 처리에 따른 $y=0.55$ 조성 기판의 공진주파수 온도특성의 변화

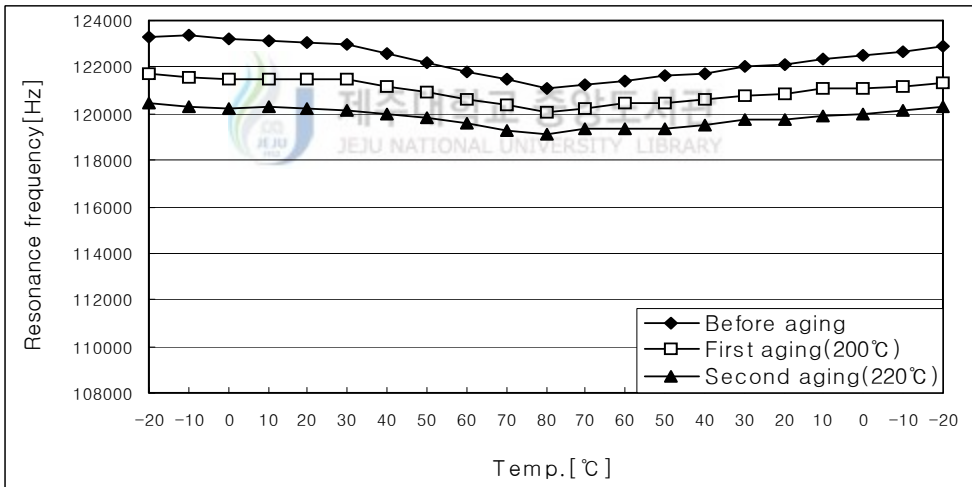
$y=0.55$ 조성은 $y=0.54$ 조성보다 상경계에서 능면체정계 쪽으로 치우친 결정 구조를 갖는다. $y=0.55$ 조성의 실험결과인 Fig. 53를 $y=0.54$ 조성 즉 Fig. 52와 비교해 보면 $y=0.55$ 조성의 경우 1차 열에이징 후 공진주파수가 분명한 음의 온도계수를 갖는다는 점과 1차 열에이징 처리에 의한 공진주파수의 저하폭이 $y=0.54$ 의 경우보다 대폭 감소하였다는 점 이외에는 두 결과가 똑같은 경향을 보여주고 있다. 상경계에서 $y=0.54$ 보다 멀리 떨어진 $y=0.55$ 조성이 1차 열에이징 처리에 의해 공진주파수의 감소가 적은 것은 상경계에서 멀어질수록 분극(poling) 후 분극(polarization) 배열 상태가 안정됨을 보여준다.



(a) T=180[°C]



(b) T=200[°C]



(c) T=220[°C]

Fig. 53. Temperature characteristics of resonance frequency in various second aging temperature with Zr/Ti=55/45 composition before and after first and second thermal aging (a) T=180[°C], (b) T=200[°C], (c) T=220[°C]

6) 1차, 2차 열에이징 처리에 따른 종합고찰

압전세라믹스 기판의 공진주파수는 분극(poling) 조건의 정량적인 제어에는 한계가 있으므로 같은 조성의 시편들도 편차를 갖게 되며, 측정할 때의 주변 온도와 습도 및 기판에 가해지는 압력에 의해 똑 같은 시편을 여러번 측정하여도 매번 편차가 발생할 수 있다. 또 앞의 데이터에서 보여주듯이 열처리에 의해 분극(poling)된 시편의 결정구조가 변동하게 되고 이에 따라 공진주파수가 크게 변동될 수 있다. 따라서 상온에서 기판의 공진주파수만을 측정하여서는 측정 오차를 수반하게 되고 열처리에 따른 영향을 충분히 파악하기 어렵다. 본 논문에서는 $-20 [^{\circ}\text{C}]$ 에서 $+80 [^{\circ}\text{C}]$ 까지 $10 [^{\circ}\text{C}]$ 간격으로 공진주파수의 변화를 측정하여 실험 변수에 따른 공진주파수 온도특성의 추이를 살핍으로써 이러한 문제를 극복할 수 있는 가능성을 보였다.

1차 열에이징에 따른 시편의 공진주파수의 변동을 조성별로 비교하여 열에이징 처리 전 각 시편의 열충격(1차 열에이징)에 대한 내성을 살펴보자. 상경계 $y=0.53$ 과 상경계에 가까운 능면체정계 $y=0.54$ 조성 시편의 경우가 공진주파수가 상대적으로 크게 변동하였고 정방정계와 능면체정계 쪽으로의 조성 시편일수록 작게 변동하였으며 $y=0.51$ 조성의 경우는 변동이 거의 없다. 이는 1차 열처리에 의해서 결정구조가 바뀌는, 즉 $y=0.53$ 조성의 시편은 상경계에서 정방정계로, $y=0.54$ 조성의 시편은 능면체정계에서 상경계로 바뀌므로 공진주파수 변동이 커진 것으로 판단된다. 1차 열에이징 처리 전 시편 공진주파수는 상경계와 능면체정계, Zr이 많아지는 조성 쪽의 시편이 내열성이 취약함을 알 수 있다.

다음은 2차 열에이징에 따른 시편의 공진주파수의 변동을 조성별로 비교하여 1차 열에이징 처리 후 각 시편의 열충격(2차 열에이징)에 대한 내성을 살펴보자. $y=0.51$, $y=0.52$, $y=0.53$ 경우의 1차 열에이징 처리 후 시편 공진주파수는 2차 열에이징 온도와 관계없이 2차 열에이징 처리에 의해서

변동하지 않았다. $y=0.54$, $y=0.55$ 조성의 시편 공진주파수는 2차 열에이징 온도가 1차 열에이징 온도보다 낮은 경우에는 변동이 없으나 같거나 높은 경우에는 변동이 있으며 2차 열에이징 온도가 높을수록 변동폭이 커짐을 보여준다. 모든 조성 시편에서 2차 열에이징 온도가 1차보다 낮은 경우에는 공진주파수의 변동이 없는 것으로 보아 1차 열에이징 처리에 의해 내열성이 현저하게 개선됨을 알 수 있다.



V. 결론

압전세라믹스 기판의 전기기계 결합계수, 유전율, 공진주파수 등의 온도 안정성은 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 열에이징 처리 유무와 y , x 값에 따른 온도 안정성을 조사하였다. 또 외부 첨가물이 없는 순수 PZT 압전세라믹스에 있어 상경계 부근의 $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 조성식에서 $\text{Zr}/\text{Ti}=51/49$, $52/48$, $53/47$, $54/46$, $55/45$ 인 조성 시편들에 대해 열에이징 처리 전과 1, 2차의 열에이징 처리 후의 공진주파수의 온도특성의 변화를 비교 분석하였다.

- 1) 분극 후 $\text{Zr}/\text{Ti}=58/42$, $56/44$ 조성은 유전율이 감소하였고, $\text{Zr}/\text{Ti}=53/47$, $50/50$, $56/44$ 조성에서는 유전율이 증가하였다.
- 2) Cr_2O_3 의 첨가량이 증가할수록 열에이징 처리에 의한 유전율과 공진주파수의 변동폭이 작아 졌다.
- 3) $\text{Zr}/\text{Ti}=53/47$ 상경계 조성에서 Cr_2O_3 의 첨가량이 증가할수록 공진주파수의 온도계수가 양에서 음으로 바뀌었고, 공진주파수의 온도계수가 영이 되는 조성이 열에이징 처리에 의해 Cr_2O_3 의 첨가량이 증가된 쪽으로 이동하였다.
- 4) 공진주파수의 온도계수가 영이 되는 y 값이 $53/47$ 과 $54/46$ 사이에 존재하였으며 열에이징 처리에 의해 Zr/Ti 비가 큰 쪽 즉, 능면체쪽으로 이동 하였다.

- 5) 1차 열에이징 처리 전의 경우에는 상경계 Zr/Ti=53/47 조성과 상경계에 가까운 능면체정계 Zr/Ti=54/46 조성을 갖는 시편은 공진주파수의 내열성이 아주 취약하며, 정방정계 쪽으로의 조성 시편일수록 공진주파수의 내열성이 우수하다.
- 6) 1차 열에이징 처리 된 Zr/Ti=51/49, 52/48, 53/47 조성 시편의 공진주파수는 2차 열에이징 온도와 관계없이 2차 열에이징 처리에 의해서 변동하지 않았다. Zr/Ti=54/46, 55/45 조성의 시편 공진주파수는 2차 열에이징 온도가 1차 열에이징 온도보다 낮은 경우에는 변동이 없으나 같거나 높은 경우에는 변동이 있으며 2차 열에이징 온도가 높을수록 변동폭이 커짐을 보여준다.
- 7) 1차 열에이징 처리 전 상경계와 능면체정계 PZT 시편은 공진주파수의 내열성이 취약하다.
- 8) 모포트로픽 상경계 부근의 PZT 세라믹스 시편은 열에이징 처리에 의해 열충격에 대한 내열특성이 향상된다.
- 9) PZT계 압전세라믹스를 기관으로 사용하는 부품은 회로기판에 실장 시 또는 부품이 내장된 시스템이 동작 중에 열충격을 받을 가능성이 높다. 또 전자통신 부품인 경우 동작주파수의 온도계수를 낮추는 것은 오랜 숙제이다. PZT계 세라믹스는 3가지 결정구조를 가질 수 있으며, 여기에 안정화의 첨가와 열에이징 처리로 온도안정성을 개선하고 있다. 이 연구를 통해 PZT 세라믹스의 결정구조, 대표적인 안정화제 첨가, 열에이징 처리가 공진주파수 온도특성에 미치는 영향을 규명하였고, 결정구조와 열에이징 처리가 공진주파수 내열특성에 미치는 영향을 규명하

였다. 이 결과들을 활용하면 좀 더 온도안정성이 개선된 부품을 제작할 수 있으리라 기대되며, 앞으로 3성 분계 PZT에서도 이 논문에서와 같은 결과가 얻어지는 지에 대한 추가적인 연구가 더 진행될 필요가 있다.



참 고 문 헌

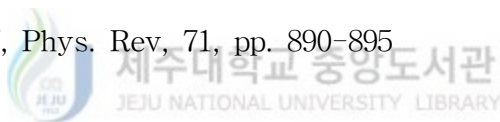
- Banno, H and T. Tsunooka, 1967, Piezoelectric Properties and Temperature Dependences of Resonant Frequency of $\text{WO}_3\text{-MuO}_2\text{-Modified}$ Ceramics of $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 6, No. 8, pp. 954-962.
- Inoue, J and T. Unami, 1999, Multilayer Ceramic Resonators using the Piezoelectrically Stiffened Length Mode Vibration, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, part 1, No. 5B, pp. 3237-3238.
- Jaffe, B., W. R. Cook and H. Jaffe, 1971, Piezoelectric Ceramics, Academic Press.
- Kulcsar, F., 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.
- Kulcsar, F., 1961, Ferroelectric Ceramic Bodies, United States Patent, 3,006,857.
- Liang, C. K., 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.

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

Ouchi, H., 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.

Roberts, S., 1947, Phys. Rev., 71, pp. 890-895



Takahashi, S., 1982, Effect of impurity doping in lead zirconate-titanate ceramics, Ferroelectrics, Vol. 41, pp. 143-156.

Takahashi, K., 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.

Thomann, H., 1972, Stabilization Effects in Piezoelectric Lead

Titanate Zirconate Ceramics, Ferroelectrics, Vol. 4, pp. 141-146.

Uchida, N. and T. Ikeda, 1967, Studies on $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ Ceramics with Addition of Cr_2O_3 , Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 6, No. 11, pp. 1293-1298.

Unami, T. et al., 1999, United State Patent, 5,900,790.

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



Yoneda, A., 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会學術論文集, Vol. 98, No. 8, pp. 890-894.

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

尾上, 十文字, 1964. 5, 日本音響學會講演論文集, 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.

김호기, 신병철, 1991, 압전·전왜세라믹스, 반도체출판사, pp. 10-16.

尹錫珍, 1996. 11, 월간세라믹스, p. 85.

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

이개명, 임대관, 1998, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ 세라믹스의 공진주파수 온도안정성 및 열에이징효과, 한국전기전자재료학회 춘계학술대회논문집, pp. 37-40.

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

현원석, 1999, Zr/Ti 비에 따른 PZT계 압전세라믹스의 온도안정성, 석사학위논문, 제주대학교 산업대학원 전기전자공학과.

▣ 논문게재내역

1. 논문지 : 한국전기전자재료학회 논문집 Vol. 13, No. 11, p932,
Nov. 2000.
논문명 : 사각기판의 길이진동을 이용하는 초소형공진자에 있어서
사각 기판의 세변의 길이가 공진특성에 미치는 영향.
게재자 : 이개명, 김병효, 한성훈
2. 논문지 : 한국전기전자재료학회 논문집 Vol. 5, NO. 10, p858,
Oct. 2002.
논문명 : PZTT 세라믹스에 있어서 길이진동모드의 경시변화.
게재자 : 이개명, 강찬호, 김병효, 황충구, 현덕수.
3. 논문지 : 지기전자재료학회 논문집 Vol. 18, No. 1, p. 43,
Jan. 2005.
논문명 : 열에이징한국전에 의한 PZT세라믹스의 내열특성 개선.
게재자 : 이개명, 김병효.
4. 논문지 : Materials Chemistry and Physics vol. 91, p. 233,
May 2005.
논문명 : Effect of thermal aging on temperture stability of
 $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3 + x(\text{wt}\%)\text{Cr}_2\text{O}_3$ ceramics.
게재자 : Gae-Myung Lee, Byoung-Hyo Kim

감사의 글

대학원에 들어와서 석사과정에서 박사과정까지 8년이란 길 다면 긴 시간이 흘러 본 논문을 작성하게 되었습니다.

본 논문이 완성되기까지 많은 분들의 도움이 있어 이 지면을 통하여 감사의 말씀을 드립니다.

본 학위 논문이 완성되기까지 물심양면으로 많은 도움을 주시고 관심을 가져 지도와 격려를 아끼지 않으셨던 이개명 지도 교수님께 먼저 깊은 감사를 드립니다.

또한, 저의 석사 과정에서부터 박사 과정까지 많은 용기를 주시고 저의 논문에 관심을 가져주신 좌종근 교수님, 오성보 교수님, 김세호 교수님, 김일환 교수님, 김호찬 교수님에게도 지면을 통하여 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

아울러 이번 논문이 완성되기까지 실험에서 측정과 논문이 완성에 이르기까지 가장 수고를 많이 해준 재료 연구실의 양정보 원생과 성백훈 원생 그리고 바쁜 직장 업무에도 불구하고 밤늦게까지 실험과 측정 및 논문 정리에 많은 도움을 준 현덕수 후배와 강찬호 후배 그리고 많은 조언 및 격려를 해 준 한성훈 후배에게도 깊은 감사를 드립니다.

오늘이 있기까지 여러 가지 어려움이 많았음에도 불구하고 헌신적으로 내조를 해준 사랑하는 나의 아내 강영희, 그리고 사랑하는 두 아들 정환, 수환에게 본 논문 출간의 기쁨을 함께 나누고자 합니다.

그리고 나의 대학원 생활을 사랑과 희생으로 보살펴 주신 어머니와 격려를 아끼지 않은 형님 내외분과 동생들 내외 그리고 누이동생 내외에게도 감사의 말씀을 드립니다.

끝으로 이 논문을 아버님 영전에 받칩니다.

2000년 6월
김 병 효 드림