

# MnO<sub>2</sub>첨가에 따른 (Pb)(La,Ce)TiO<sub>3</sub>세라믹스의 미세구조특성

## Microstructural Properties of (Pb)(LaCe)TiO<sub>3</sub> ceramics as a function of MnO<sub>2</sub> addition

오동연, 민석규, 윤광희, 류주현, 박창엽  
( U.Oh,S. K. Min,K. H. Yoon, J. H. Yoo ,C.Y Park)

### Abstract

In this study, microstructural and dielectric properties of Pb<sub>0.83</sub>(La<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>)<sub>0.08</sub>TiO<sub>3</sub>(PCT) ceramics as a function of MnO<sub>2</sub> addition were investigated for 30MHz ceramic resonator application. Grain size was gradually increased according to the increase of MnO<sub>2</sub> addition amount and showed the highest value of 1.502 $\mu$ m at the 0.9wt% MnO<sub>2</sub>. Moreover, density showed the highest value of 7.582 g/cm<sup>3</sup> at the 0.7wt% MnO<sub>2</sub>. All the composition ceramics, curie temperature was nearly constant around 330 $^{\circ}$ C

**Key Words** : microstructural,dielectric, Curie temperature,ceramic resonator

### 1. 서론

정보화가 진전됨에 따라 고주파 소자에 대한 관심이 증대되고 있으며 국내외에서도 핵심부품 개발이 활발히 진행되고 있다. 핵심부품중 압전 세라믹스의 두께진동을 이용한 세라믹 발진자는 비교적 가격이 저렴하고, 양호한 발진특성을 나타내므로 수백KHz~수MHz대역의 clock 발생기용으로 FDD, HDD, CDP, CDROM, DVD 등 컴퓨터 및 주변기기 등의 Clock 발생 오실레이터로서 널리 이용되고 있다. 또한 소자들의 고주파화에 따른 세라믹 레조네이터의 고주파화가 요구되고 있는 실정이다. 세라믹 레조네이터의 동작 주파수를 높이기 위해서는 두께 진동을 이용해야한다. 두께진동모드에는 1차,3차, 5차진동모드 등이 있으나, 20MHz 이상의 고주파로 높이기 위해서는 3차,5차 등의 고차모드를 이용하여야 한다. 고주파 소자로

의 이용시 두께방향의 전기기계결합계수 kt가 커야하고, 고주파에서의 손실이 작고 선택도를 높이기 위해 기계적품질계수 Qmt이 커야하며, 또한 가공을 용이하게 하기위해 고강도, 고밀도의 특성을 갖추어야하며, SMD 타입화에 따른 높은 Curie temperature가 요구된다. 에너지트랩이 발생하는 3차진동모드 이용시 저전압구동 및 공진주파수에서 안정된 구동을 위해 높은 dynamic range가 필요하다.

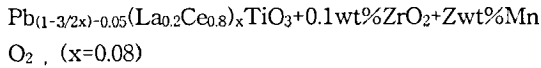
Jaffe등[1]에 보고된 PbTiO<sub>3</sub>계의 압전세라믹스는 큰 격자이방성과 500 $^{\circ}$ C 근처의 높은 상전이 온도를 가져 순수한 조성으로는 소결체를 얻기가 어렵다. 그러나 Pb 자리에 La를 치환한 (PbLa)TiO<sub>3</sub>는 격자이방성이 감소하여 소결성이 향상되고, 두께진동형 모드에서 우수한 압전특성을 나타낸다고 보고 되어있다.[2] 또한 PLT조성에 Ti 자리에 소량의 Mn 치환이 전기비저항을 높이고 유전손실을 감소시킨다는 보고되어 있다.[3] 따라서 본 연구에서는 PbLaCeTiO<sub>3</sub>에 MnO<sub>2</sub>을 첨가함에 따라 시편을 제작하여 30MHz세라믹 레조네이터로 응용

세명대학교 전기공학과  
(제천시 신월동 21-1,  
Fax : 043-648-0868  
E-mail :juhyun57@venus.semyung.ac.kr)

가능성을 고찰하고자 먼저, 시편의 미세구조, 밀도, 상전이 온도 및 유전특성을 조사하고자 한다.

## 2. 실험

본 논문에서는 다음의 조성식을 사용하였다.



위의 조성에서  $\text{MnO}_2$ 의 첨가량에 따라  $Z=0, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1$ 으로하여  $10^{-4}\text{g}$ 까지 평량하였으며 조성에 따른 시료를 아세톤을 분산매로하여 지르코니아볼과 날젠병에 넣어 24시간 ball milling하여 24시간 건조시켰다. 건조된 시료를 알루미늄 도가니에서  $900[^\circ\text{C}]$ 에서 4시간 하소하였으며, PVA수용액(5wt%)을 첨가하여 직경이 21mm인 몰더에서  $3[\text{ton}/\text{cm}^2]$ 으로 일축성형하였다. 성형된 시편을  $1200[^\circ\text{C}]$ 에서 2시간 소결하였으며, 두께 0.25 [mm]로 제작하였다. 제작한 시편을 진공증착기를 사용하여 전극처리를 한후  $130[^\circ\text{C}]$  실리콘유에서  $70[\text{Kv}/\text{cm}]$ 으로 분극처리하였으며, 24시간 경과후 특성을 측정하였다.

조성변화에 따른 미세구조의 변화를 관찰하기 위하여 시편의 표면을 10,000배로 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰하였다. 또한 유전상수의 온도의존성을 측정하기 위해  $20\sim 350[^\circ\text{C}]$ 범위에서 LCR meter(ANDO AG-4004)로  $1[\text{KHz}]$ 에서 정전용량을 측정하여 유전상수를 구하였으며, 시편의 밀도를 측정하기 위해 습식법을 이용하여 수중과 기중의 무게를 비교 측정하였다. 표1은 본 실험에서 제작된 시편의  $\text{MnO}_2$ 의 wt%와 샘플번호를 나타낸 것이다.

표 1.  $\text{MnO}_2$ 의 첨가에 따른 시편분류

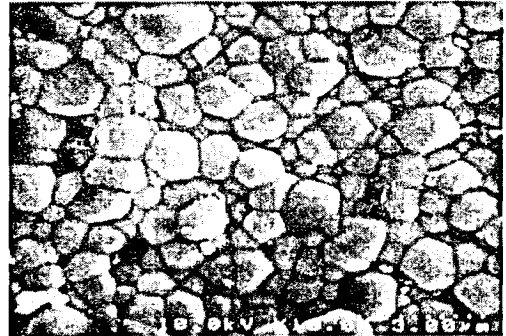
Table 1. Classification of specimen as a function of addition

Sample No.	P1	P2	P3	P4	P5	P6
$\text{MnO}_2$ excess wt%	0	0.3	0.5	0.75	0.9	1.1

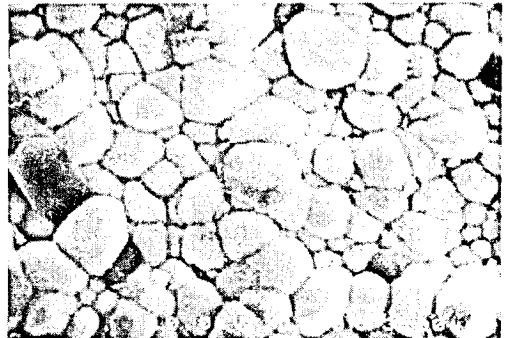
## 3. 결과 및 고찰

그림1은 시편의 미세구조를 나타낸 것이며, 그림2는 시편의 미세구조로부터 측정된 그래인 사이즈

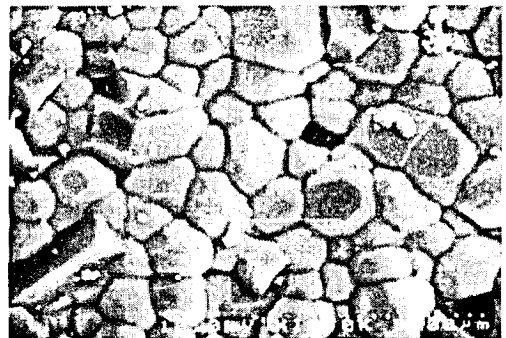
를 나타낸 것이다.  $\text{MnO}_2$ 의 첨가량이 0일때  $1.15[\mu\text{m}]$ 에서  $\text{MnO}_2$ 의 치환량이 증가됨에 따라 점차적으로 입경이 증가하는 경향을 나타내었으며  $\text{MnO}_2$ 이 첨가량이 0.9wt%일때 가장 큰 입경을 나타내었다.



<0wt%>



<0.75wt%>



<1.1wt%>

그림 1.  $\text{MnO}_2$ 첨가에 따른 미세구조(SEM)

Fig. 1. Microstructure(SEM) as a function of  $\text{MnO}_2$  addition

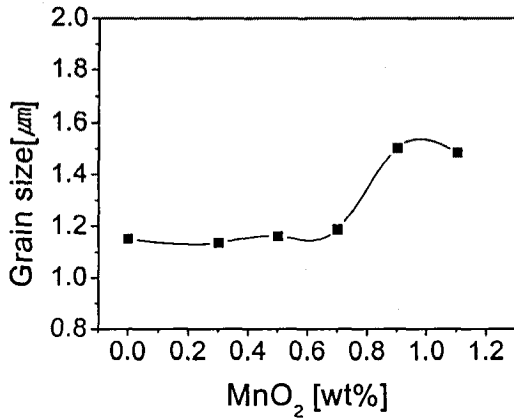


그림 2. MnO<sub>2</sub>첨가에 따른 그레인 사이즈 변화  
 Fig. 2. Variation of grain size with MnO<sub>2</sub> addition

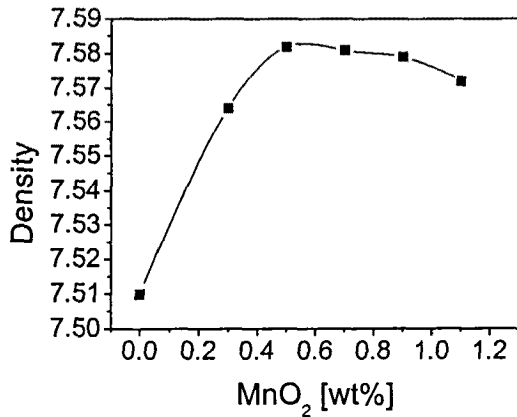


그림 3. MnO<sub>2</sub>첨가에 따른 밀도 변화  
 Fig. 3. Variation of density as a function of MnO<sub>2</sub> addition

그림 3은 MnO<sub>2</sub>의 변화에 따른 밀도의 변화를 나타내었다. MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가할때 다소 밀도가 증가하는 경향을 보였으며, 0.7wt%이상일 때는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 표2에서 알 수 있는 것처럼, MnO<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 큐리온도는 거의 일정한 경향을 나타내었으며, MnO<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 유전상수는 다소 감소하는 경향을 나타내었다.

표 2 MnO<sub>2</sub>첨가에 따른 물성 및 압전특성  
 Table 2 Physical and piezoelectric properties of samples as a function of MnO<sub>2</sub> addition

MnO <sub>2</sub> [wt%]	Dielectric constant	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	T <sub>c</sub> [°C]	Grain size [μm]
0	293	7.51	331	1.117
0.3	209	7.564	332	1.146
0.5	198	7.582	335	1.161
0.7	187	7.581	331	1.187
0.9	186	7.579	325	1.502
1.1	185	7.572	331	1.483

#### 4. 결론

본 연구에서는 PbLaCeTiO<sub>3</sub>에 MnO<sub>2</sub>를 첨가함에 따라 시편을 제작하여 30MHz세라믹 레조네이터로 응용가능성을 고찰하고자 시편의 미세구조, 밀도, 상전이 온도 및유전특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 0일때 1.15[μm]에서 MnO<sub>2</sub>의 치환량이 증가됨에 따라 점차적으로 입경이 증가하는 경향을 나타내었으며 MnO<sub>2</sub>이 첨가량이 0.9wt%일때 가장 큰 입경을 나타내었다.
2. MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가할때 다소 밀도가 증가하는 경향을 보였으며, 0.7wt%이상일 때는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다.
3. MnO<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 큐리온도는 거의 일정한 경향을 나타내었다.
4. MnO<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 유전상수는 감소하는 경향을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2001년도 (관리번호:제 01-030호) 한국전력공사의 지원에 의하여 기초전력공학공동연구소 주관으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

- [1] Jaffe "Piezoelectric ceramics", Academic Press London, p115, 1971
- [2] 이재신 "(Pb,La)(Ti,Mn)O<sub>3</sub> 세라믹의 VHF대역 압전특성" Journal of Korean Ceramic Society vol.36 No. 11 pp.1183-1188 1999
- [3] Jzelenka, "Piezoelectric Resonator and their Application", Elsevier, NewYork, pp 239-41, 1986