

PZT 압전세라믹스 공진자의 공진주파수의 경시변화

Aging of Resonant Frequency of PZT Piezoelectric Ceramic Resonators

이개명, 강찬호, 김병호, 황충구, 고승우

(Kae-Myoung Lee, Chan-Ho Kang, Byoung-Hyo Kim, Choong-Goo Hwang, Seung-Ou Go)

Abstract

Aging stabilities of the operating frequency of piezoelectric devices such as filter, oscillator and discriminator are very important. In this study it was studied aging stabilities of the length-extensional vibration mode of $Pb(Zr_yTi_{1-y})O_3 + x[wt\%]Cr_2O_3$ ceramics.

PZT ceramics in Morphotropic phase boundary have higher aging rates of k_{31} and resonant frequency than those in tetragonal phase or rhombohedral phase. Thermal aging moves the composition with maximum aging rate to Zr-rich side in Cr not added PZT system. Aging rate of resonant frequency of the ceramics with $x=0.1, y=0.53$ and $x=0.3, y=0.53$ increased by thermal aging.

Key Words : Aging characteristics, Piezoelectric ceramics, Resonant frequency, Length-extensional vibration, Oscillator

1. 서 론¹⁾

압전세라믹 발진자와 필터는 수정 소자와 더불어 전자통신기에 광범위하게 사용되고 있다. 최근 휴대통신기기의 발달로 이들 부품의 소형화, 경량화, SMD화, 내열충격성 등이 요구된다[1, 2, 3].

이러한 요구를 충족시키기 위해 적층형 길이진동 모드와 같은 새로운 진동모드의 창안[4, 5], 효과적인 패키지의 고안, 재료의 개발, 제작방법의 개선 등이 진행되고 있다.

B. Jaffe 등에 의해 안정된 압전특성을 갖는 2성분계 PZT가 개발되므로써 비로서 압전세라믹스가 전기신호의 주파수특성 처리용 소자로서 사용되게 되었고[6], 3성분 PZT가 개발되어 응용이 더욱 확대되었다[7, 8].

2성분계 PZT에 Cr_2O_3 의 첨가가 압전특성의 온

도안정성을 개선한다는 보고가 있는 후[9], Cr_2O_3 의 첨가에 따른 결정구조의 변화와 원판상 유평진동모드의 공진주파수의 온도안정성과 경시안정성이 조사되었고[10], 2성분계 PZT에서 Zr/Ti 비와 열에이징에 따른 원판상 유평진동모드의 온도안정성의 변화가 조사되었으며[11], 3성분계 PZT에 Cr_2O_3 의 첨가에 따른 원판상 유평진동모드의 공진주파수의 온도안정성이 조사되었다[12]. 또 2성분계 PZT에서 Zr/Ti 비와 Cr_2O_3 의 첨가가 길이진동모드의 공진주파수의 온도안정성에 미치는 영향이 조사되었다[13].

압전세라믹스 발진자와 필터에 있어서 동작주파수의 경시안정성은 온도안정성과 더불어 대단히 엄격하게 요구된다. 본 연구에서는 2성분계 PZT의 모포트로픽 상경계의 부근에서 상의 변화와 대표적인 안정화제인 Cr_2O_3 의 첨가가 길이진동모드의 경시변화에 미치는 영향을 조사하고자 한다. 아울러 분극(poling) 후 열에이징 처리가 경시변화에 미치는 영향도 함께 조사하고자 한다.

제주대학교 전기공학과
(제주시 아라1동 산 1번지, 690-756)
Fax : 064-756-5281
E-mail : myounglk@cheju.ac.kr

2. 실험

2성분계 Pb(Zr, Ti)O₃의 모포트로픽 상경계에서 상의 변화를 Zr/Ti 비를 51/49, 52/48, 53/47, 54/46, 55/45, 56/44, 57/43로 변화시켜 얻었으며, 모포트로픽 상경계 즉 Zr/Ti=53/47 조성에 안정화제인 Cr₂O₃ 첨가량을 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1wt%로 변화시켰다.

세라믹스 시편은 화합물 혼합법으로 제조된 PZT 분말을 사각판으로 성형하여 보통소성법으로 제작되었다. 시편의 제작 과정은 다음과 같다. 1차 열처리(calcining)는 850℃에서 2시간 유지하였으며, 1차 열처리가 끝난 시료를 분쇄·건조 후 바인더 5%PVA액을 5wt% 첨가하여 조립한 다음 700kg중/cm²의 압력으로 성형하여, 조성에 맞는 온도에서 2차 열처리(sintering)를 행하였다. 2차 열처리까지 완료된 시편은 그림 1과 같은 압전세라믹스의 길이진동모드에 대한 일본의 EMAS-6004규정[14]에 맞도록 연마하여 은전극을 부착하였고, 시편은 80℃ 실리콘유 중에서 35kV/cm의 직류전계로 고온 분극하였다. 분극후 24시간 경과후 측정을 하거나 시편의 윗면과 아래면을 단락시킨 상태에서 200℃에서 1시간 동안 열에이징 처리를 하였다. 열처리한 시편은 열에이징 처리후 24시간이 경과된 뒤 측정을 하였다.

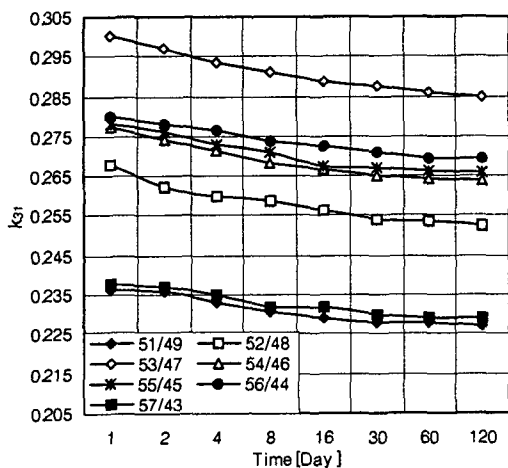


그림 1. 열에이징 처리 전의 Zr/Ti비에 따른 전기기계결합계수[k₃₁]의 경시변화

Fig. 1. Aging of electromechanical factor[k₃₁] according to Zr/Ti ratio before thermal aging

Network-Analyzer를 사용하여 공진·반공진 주파수를 측정하고 이 값들을 이용해 전기기계결합계수를 구하였다. 경시변화를 조사하기 위해 측정 개시 후 1, 2, 4, 8, 16, 30, 60, 120일에 한번씩 상온에서 측정을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Pb(Zr, Ti)O₃조성의 세라믹스에서 Zr/Ti 비에 따른 k₃₁의 경시변화

모포트로픽 상경계 즉 Zr/Ti=53/47 부근의 Pb(Zr, Ti)O₃조성의 세라믹스에 있어서 길이진동모드의 전기기계결합계수k₃₁의 경시변화를 조사하였다. 열에이징 처리를 하지 않은 시편에 대한 k₃₁의 경시변화는 그림1에, 열에이징 처리가 된 시편에 대한 k₃₁의 경시변화는 그림 2에 나타내었다.

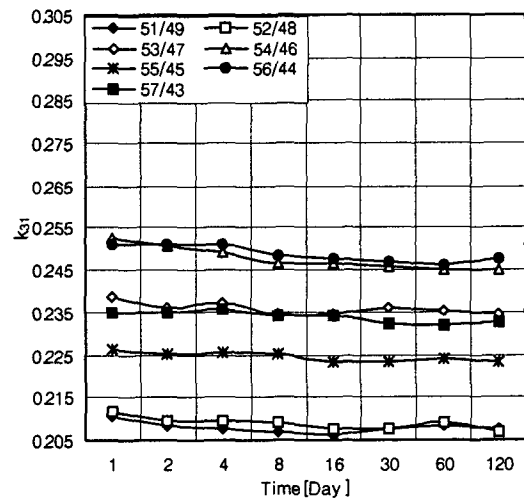


그림 2. 열에이징 처리 후의 Zr/Ti비에 따른 전기기계결합계수[k₃₁]의 경시변화

Fig. 2. Aging of electromechanical factor[k₃₁] according to Zr/Ti ratio after thermal aging

또 열에이징 처리가 된 시편과 되지 않은 시편의 k₃₁의 120일 간의 경시변화에 대한 비교를 그림 3에 나타내었다. 그림1로부터 열에이징 처리를 하지 않은 시편의 경우에는 처음 30일간의 k₃₁의 감소가 그 후 60일간의 k₃₁의 감소보다 상대적으로

현저하다. 이러한 경향이 열에이징 처리를 한 시편의 경우에는 그다지 현저하지 않음을 그림2로부터 알 수 있다.

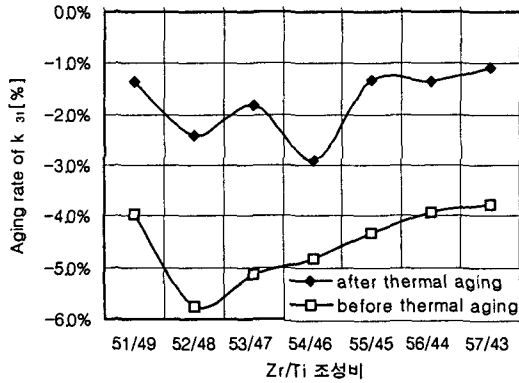


그림 3. 열에이징 처리 전과 후의 전기기계 결합계수 $[k_{31}]$ 의 경시변화율의 비교

Fig. 3. Aging rate of electromechanical factor $[k_{31}]$ of before thermal aging and after thermal aging

또 그림3은 Zr/Ti 비에 의존하지 않고 거의 모든 조성의 시편에서 열에이징 처리에 통해 k_{31} 의 경시변화율이 작아 졌음을 보여준다. 이러한 실험 결과들은 분극(poling) 처리에 의해 얻어진 도메인 배열 구조에서 불안정한 부분이 열에이징 처리를 통해 어느 정도 해소됨으로써 k_{31} 은 감소되지만 k_{31} 의 경시변화는 작아 진 것으로 해석되어 진다.

한편 그림3으로부터 모포트로픽 상경계 부근 시편이 가장 큰 k_{31} 의 경시변화를 갖음을 알 수 있다. 또 열에이징 처리에 의해 가장 큰 k_{31} 의 경시변화를 갖는 조성이 Zr/Ti=52/48에서 Zr/Ti=54/46으로 이동함도 알 수 있다. 즉 열처리에 의해 k_{31} 의 경시변화가 최대로 일어나는 위치가 Zr의 양이 많은 쪽으로 이동하였다. 이는 열에이징 처리에 의해 모포트로픽 상경계가 능면체 쪽으로 이동한다는 Bano나 Lee의 연구결과와 일치하고 있다 [11][13].

3.2 $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3 + x \text{ wt\% } Cr_2O_3$ 조성의 세라믹스에서 x 값에 따른 k_{31} 의 경시변화

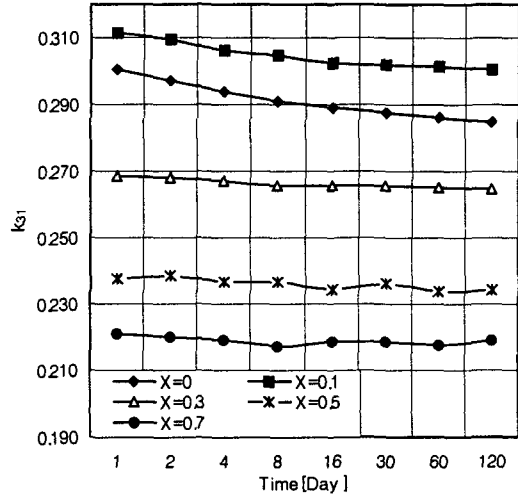


그림 4. 열에이징 처리 전 $Pb(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})O_3 + x[wt\%]Cr_2O_3$ 조성에서 전기기계결합 계수 $[k_{31}]$ 의 경시변화

Fig. 4. Aging rate of electromechanical factor $[k_{31}]$ in $Pb(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})O_3 + x[wt\%]Cr_2O_3$ composition before thermal aging

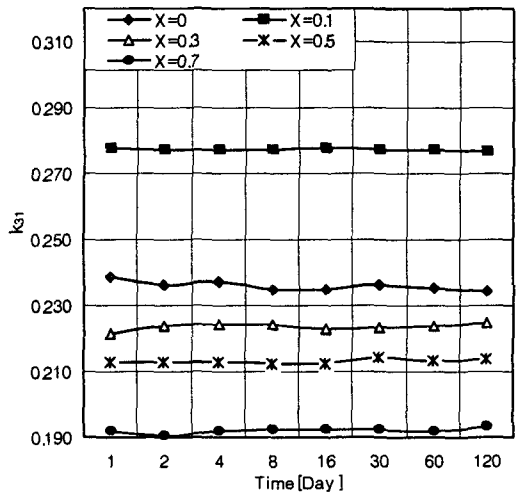


그림 5. 열에이징 처리 후 $Pb(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})O_3 + x[wt\%]Cr_2O_3$ 조성에서 전기기계결합 계수 $[k_{31}]$ 의 경시변화

Fig. 5. Aging rate of electromechanical factor $[k_{31}]$ in $Pb(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})O_3 + x[wt\%]Cr_2O_3$ composition after thermal aging

Cr_2O_3 첨가량에 따른 k_{31} 의 경시변화를 열에이징 처리를 한 경우와 열에이징 처리를 하지 않은 경우를 각각 그림4, 그림5에 나타내었다.

그림4로부터 Cr_2O_3 첨가량이 증가할수록 k_{31} 의 경시변화가 작아 짐을 알 수 있다. 또 그림4와 그림5의 비교로부터 열에이징 처리에 의해 k_{31} 값은 작아졌지만 k_{31} 의 경시변화는 대폭 작아졌음을 알 수 있다.

3.3 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 조성의 세라믹스에서 Zr/Ti 비에 따른 길이진동모드의 공진주파수의 경시변화

Zr/Ti 비에 따른 길이진동모드의 공진주파수의 경시변화를 열에이징 처리를 한 경우와 열에이징 처리를 하지 않은 경우를 각각 그림6, 그림7에 나타내었다. 그림6, 그림7에 의하면 전기기계결합계수의 경시변화와 마찬가지로 공진주파수의 경시변화도 초기 30일까지가 나머지 60일보다 현저하며, 열에이징 처리를 하게되면 초기 30일 간의 경시변화가 작아지게 됨을 알 수 있다.

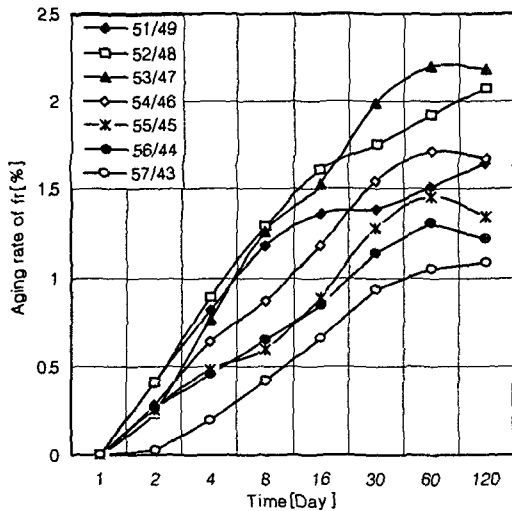


그림 6. 열에이징 처리 전 Zr/Ti 조성비에 따른 공진주파수[fr]의 경시변화

Fig. 6. Aging of resonant frequency[fr] according to Zr/Ti ratio before thermal aging

또 그림6, 그림7은 상경계 조성일수록 공진주파수의 경시변화가 커지며, 열에이징 처리를 하게 되

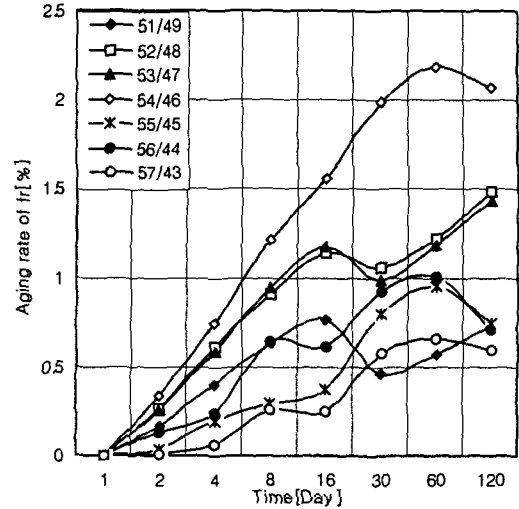


그림 7. 열에이징 처리 후 Zr/Ti 조성비에 따른 공진주파수[fr]의 경시변화

Fig. 7. Aging of resonant frequency[fr] according to Zr/Ti ratio after thermal aging

면 공진주파수의 경시변화가 최대로 일어나는 조성이 Zr/Ti=56/44쪽으로 이동함을 보여준다. 이는 3.1절에서 언급한 것처럼 열에이징 처리에 의해 도포토로피 상경계가 능면체쪽으로 이동함에 기인하는 것이다.

3.4 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + x \text{ wt}\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ 조성의 세라믹스에서 x 값에 따른 길이진동모드의 공진주파수의 경시변화

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + x \text{ wt}\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ 조성의 세라믹스에서 x 값에 따른 길이진동모드의 공진주파수의 경시변화를 열에이징 처리를 하지 않은 경우에는 그림8에, 열에이징 처리를 한 시편의 경우에는 그림9에 나타내었다.

그림8에 의하면 Cr_2O_3 의 첨가가 길이진동모드의 공진주파수의 경시변화를 현저하게 감소시켰다. 이는 N. Uchida 등의 원판상 진동자의 율판진동모드에 대한 실험결과와 일치한다[8].

그림8, 그림9의 비교에 의하면 $x=0.1$, $x=0.3$ 인 경우에는 열에이징 처리를 함으로써 열에이징 처리를 하지 않았을 때보다 공진주파수의 경시변화는 대폭 커졌다. 이러한 점은 다음과 같이 해석할 수 있다.

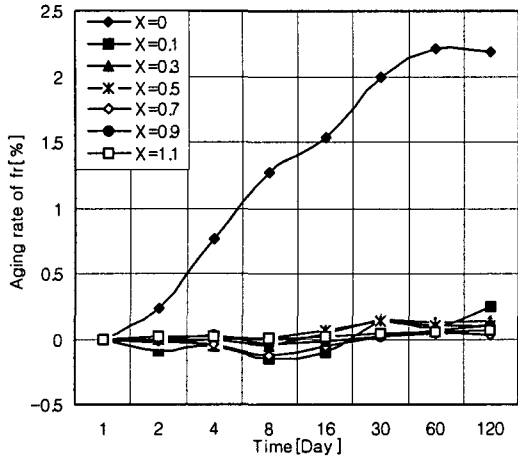


그림 8-(a). 열에이징 처리 전 $Pb(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})O_3 + x[wt\%]Cr_2O_3$ 조성에서 공진주파수[fr]의 경시변화율

Fig. 8-(a). Aging rate of resonant frequency[fr] in $Pb(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})O_3 + x[wt\%]Cr_2O_3$ composition before thermal aging

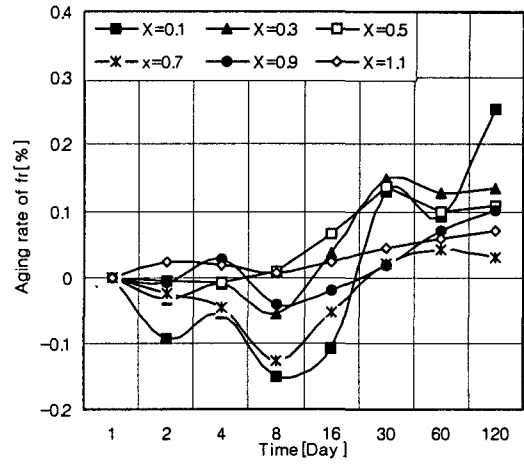


그림 8-(b). 열에이징 처리 전 $Pb(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})O_3 + x[wt\%]Cr_2O_3$ 조성에서 공진주파수[fr]의 경시변화율

Fig. 8-(b). Aging rate of resonant frequency[fr] in $Pb(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})O_3 + x[wt\%]Cr_2O_3$ composition before thermal aging

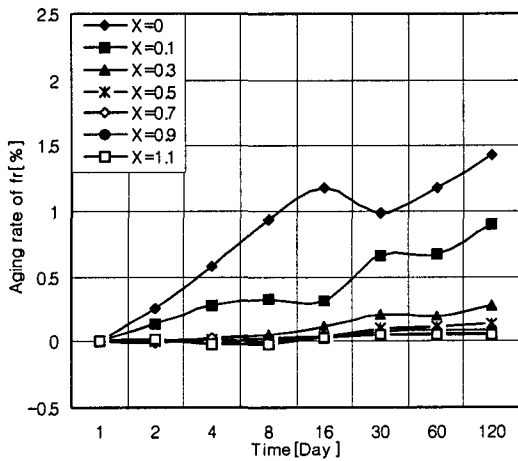


그림 9-(a). 열에이징 처리 후 $Pb(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})O_3 + x[wt\%]Cr_2O_3$ 조성에서 공진주파수[fr]의 경시변화율

Fig. 9-(a). Aging rate of resonant frequency[fr] in $Pb(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})O_3 + x[wt\%]Cr_2O_3$ composition after thermal aging

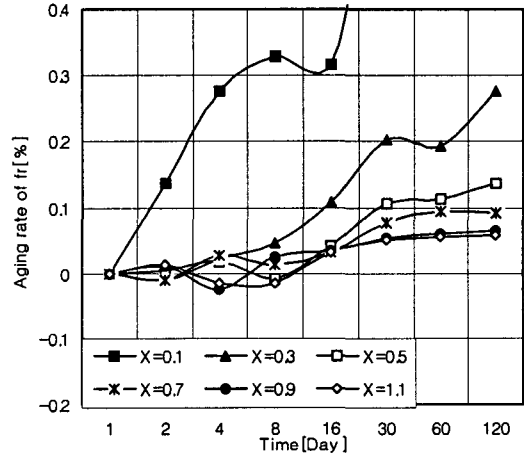


그림 9-(b). 열에이징 처리 후 $Pb(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})O_3 + x[wt\%]Cr_2O_3$ 조성에서 공진주파수[fr]의 경시변화율

Fig. 9-(b). Aging rate of resonant frequency[fr] in $Pb(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})O_3 + x[wt\%]Cr_2O_3$ composition after thermal aging

3.3절의 실험결과에서 열에이징 후 공진주파수의 경시변화가 최대인 조성은 $Zr/Ti=54/46$ 이며, 이 조성의 경우에는 결정구조가 열에이징에 의해 모포트로픽 상경계로 접근하므로 공진주파수의 경시변화는 대폭 증가하였다. N. Uchida 등에 의하면 Cr_2O_3 의 첨가가 결정구조를 능면체쪽으로 이동시킨다고 보고하고 있으며, 따라서 열에이징 전 $x=0.1$, $x=0.3$ 조성은 $x=0$ 인 조성보다 상이 능면체쪽으로 치우치게 되며, 열에이징이 다시 모포트로픽 상경계를 능면체쪽으로 옮기게 되면 $x=0.1$, $x=0.3$ 조성은 모포트로픽 상경계에 가깝게 접근하게 된다. 그래서 $x=0.1$, $x=0.3$ 조성이 열에이징 후 공진주파수의 경시변화가 열에이징 전보다 크게 되었다. 한편 $x=0.5$ 이상인 조성에서는 모포트로픽 상경계에 접근하는 효과보다는 Cr_2O_3 의 첨가의 증대에 의해 입경의 감소와 이에 따른 도메인 클램핑 효과에 의해 분역구조가 안정화되는 효과가 더 큼으로 공진주파수의 경시변화가 열에이징 후 크게 달라지지 않은 것으로 해석되어 진다.

4. 결 론

2성분계 PZT의 모포트로픽 상경계 부근 조성의 세라믹스에 관한 k_{31} 과 길이진동모드의 공진주파수의 경시변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 상경계 조성일수록 경시변화가 크며, 열에이징 처리에 의해 경시변화가 최대로 일어나는 조성이 능면체쪽으로 이동한다. $Zr/Ti=53/47$ 기본 조성에 Cr_2O_3 가 0.3wt% 이하로 첨가된 시편에서는 열에이징 처리에 의해 오히려 공진주파수의 경시변화가 커지게 된다.

참고 문헌

[1] 塩崎忠 外, “新·壓電材料の製造と應用”, CMC, p. 150, 1987.
 [2] 이개명, “압전세라믹스 주파수 소자의 소개와 개발 동향”, 전기전자재료학회지, 10권 2호, p. 172, 1997.
 [3] K. Takahashi, M. Nishida and H. Hase, “Effect of Y and Mn Doping in $Pb(Ti,Zr)O_3$ 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, p. 5285,

1998.
 [4] 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, p. 3237, 1999.
 [5] T. Uami et al, United State Patent, 5,900,790, 1999.
 [6] B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, “Piezoelectric Ceramics”, Academic Press, p. 140, 1971.
 [7] H. Ouchi, “Piezoelectric Properties and Phase Relations of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ Ceramics with Barium or Strontium Substitutions”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 51, No. 3, p. 169, 1968.
 [8] 田中哲郎 外, “壓電セラミックス材料”, 學獻社, p. 110, 1973.
 [9] F. kulsar, United States Patent, 3,006,857, 1961.
 [10] N. Uchida and T. Ikeda, “Studies on $Pb(Zr-Ti)O_3$ Ceramics with Addition of Cr_2O_3 ”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 6, No. 11, p. 1293, 1967.
 [11] H. Banno and T. Tsunooka, “Piezoelectric Properties and Temperature Dependences of Resonant Frequency of WO_3 - MuO_2 -Modified Ceramics of $Pb(Zr-Ti)O_3$ ”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 6, No. 8, p. 954, 1967.
 [12] 이개명, 백동수, 윤석진, 홍재일, 박창엽, “고주파 소자의 기관용 $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ +PZT 세라믹스의 압전특성에 Cr_2O_3 의 첨가가 미치는 영향”, 전기전자재료학회논문지, 5권 1호, p. 14, 1992.
 [13] 이개명, 현덕수, “PZT세라믹스에 있어서 길이진동모드의 온도안정성”, 전기전자재료학회지, 14권 9호, p. 726, 2001.
 [14] 日本電子材料工業會標準規格, “壓電セラミックス振動子の試験方法”, EMAS-6004, 1982.