

Pb(La,Ce)TiO₃ 계 세라믹스의 길이와 두께비(l/t)에 따른 공진특성

Resonant Characteristics as the Variations of l/t (length/thickness) Ratio of Pb(La,Ce)TiO₃ System Ceramics

민석규*, 오동언*, 윤광희*, 류주현*, 박창엽*, 김종선**

(Sukkyu Min*, Donguen Oh*, Kwanghee Yoon*, Juhyun Yoo*, Changyub Park*, Jongsun Kim**)

Abstract

In this study, Pb(La,Ce)TiO₃ ceramics were manufactured for 20 MHz resonator application. Electromechanical coupling factor(k_t , k_{t3}), mechanical quality factor(Q_{mt} , Q_{mt3}) and dynamic range(D.R) of thickness vibration mode were measured as the variations of l/t (length/thickness) ratio of ceramic substrates. Mechanical quality factor(Q_{mt3}) and dynamic range of third overtone thickness vibration mode showed the highest value of 2,773 and 52.22dB at specimen S4($l/t=12$), respectively. The excellent temperature stability of resonant frequency suitable for resonator application was shown, regardless of thermal shock.

Key Words : 20MHz resonator, Mechanical quality factor, Dynamic range, Third overtone

1. 서론

고주파 레조네이터는 TV, VTR, 리모콘, 키보드, 마우스, 음향기기, 전화기, 핸드폰 등의 전자기기의 마이크로프로세서 IC 동작을 위한 기준 주파수를 발생시키는 기능으로 사용되고 있으며, 최근들어 수정보다 값이 싸고, 강도가 큰 세라믹 레조네이터가 수정 레조네이터를 많이 대체하고 있다. 또한, 정보통신기술의 발달로 인하여 다양한 기준 주파수 신호가 필요하고, 점차 그 주파수도 높아지고 있다. 더불어,

제품의 소형화에 따라 lead type에서 SMD(Surface Mounted Device) 타입으로 전환되고 있다. 레조네이터의 동작주파수를 MHz대로 하기 위해서는 압전체의 두께 진동모드를 이용해야 한다. 두께 진동모드는 1차 진동모드, 3차 진동모드, 5차 진동모드 등이 있으며, 주파수를 더욱 높이기 위해서는 고차 진동모드쪽을 이용해야 한다.[1] 레조네이터가 갖추어야 할 요건으로서는 두께방향의 전기기계결합계수 k_t 가 커야 하고, 고주파에서 손실이 작고 선택도를 높이기 위해 기계적품질계수 Q_m 이 커야 한다. 또한 두께 진동모드를 이용해야 하므로 두께가 얇아짐에 따라 가공을 용이하게 하기 위하여, 고밀도, 고강도의 특성을 가져야 한다. 현재 적용되는 레조네이터 및 필터가 SMD 타입화 됨에 따라 두께와 사이즈가 감소하고 있으며 soldering이 진행되는 동안 상당히 높은 온도로 노출되므로 열적인 충격에서 공진주파수의 변화가 되지 않는 세라믹 조성이 되어야 한다.[2] 압전세라믹스중에서 전기기계결합계수의 이방성(kt/kp)

* : 세명대학교 전기공학파
(충북 제천시 신월동 세명대학교,
Fax : 043-648-0868
E-mail : juhyun57@vsnus.semyung.ac.kr)

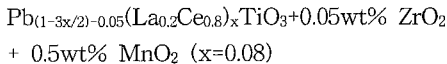
** : 삼성전기
2001년 5월 19일 접수, 2001년 6월 26일 1차심사완료
2001년 7월 18일 2차심사완료, 2001년 8월 2일 3차심사완료

이 큰 조성물질은 두께방향으로 동작하는 압전트렌스포머나 필터, 레조네이터에 이롭다. Pb(Zr,Ti)O₃ 세라믹스는 고주파에서의 두께방향 진동모드로 이용할 때 경방향 전기기계결합계수 k_p가 두께방향 전기기계결합계수 k_t와 거의 같기 때문에 k_p에 의해 불요진동이 발생하여 우수한 두께방향진동 진동자를 만들기가 어려우므로 전기기계결합계수의 이방성이 크고, 큐리온도가 높고 경시변화율이 작은 PbTiO₃ 세라믹스가 각광을 받기 시작하였다. 그러나 이 조성은 소성시에 고온에서 Curie 온도를 지나 하강시 결정의 이방성이 커서 crack이 발생하여 소결하기가 매우 어렵기 때문에[3] 이방성을 완화하고자 치환제인 La, Ce를 Pb자리에 치환시키고, MnO₂ 등의 불순물을 첨가하여 제작하고자 한다. 또한, 레조네이터의 고차 진동모드를 이용시 그 진동모드의 안정한 진동을 유지하기 위해서는 공진주파수와 반공진주파수의 임피던스비의 척도인 D.R(dynamic range)이 높아야 한다.[4] 따라서, 본 연구에서는 Pb(La,Ce)TiO₃ 시스템에 기계적품질계수를 높이고자 MnO₂를 첨가하여 시편을 제조하고, 열적인 충격시험 및 시편의 크기에 따른 제반 전기적 및 공진 특성을 측정하여 20MHz용 레조네이터로의 응용 가능성을 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 시편의 제작

본 실험에서는 화합물 혼합법으로 시편을 제조하였으며, 실험에 사용된 조성식은 다음과 같다.



조성에 따른 시료의 정확한 몰비를 10⁻⁴g까지 평량하였고, 아세톤을 분산매로 볼밀를 사용하여 24시간 동안 혼합 분쇄한 후 건조하였다. 건조된 시료는 알루미늄이나 도가니로 900℃에서 4시간 동안 하소하였다. 하소가 끝난 시료를 재분쇄한 후 PVA (5wt% 수용액)을 5wt% 첨가하여 직경 21mm 물더로 1ton/cm²의 압력을 가하여 성형하고, 승하강 온도 180℃/h로 하여 1200℃에서 2시간 동안 소결하였다. 소결된 시편들은 특성 측정을 위해 0.38mm 두께로 연마한 후 두께(t)와 길이(l)에 대하여 각각 l/t = 6, 8, 10, 12, 15(이후 S1, S2, S3, S4, S5)의 비로 정밀 가공한 다음 표면에 실버 페이스트를 도포하고 600℃에서

10분간 열처리하였다. 전극이 형성된 시편은 130℃ 실리콘유 속에서 50kV/cm의 전계를 10분 동안 인가하여 분극하였다.

2.2 시편의 특성측정

유전상수의 온도에 따른 특성을 조사하기 위해서 20~400℃의 온도 범위내에서 LCR meter(ANDO AG-4304)로 1kHz에서 정전용량을 측정하여 유전상수를 구하였고, 압전 특성을 나타내는 전기기계결합계수, 기계적품질계수 등은 IRE 규정에 따라 Network Analyzer(HP5100)로 공진주파수 및 반공진주파수, 공진임피던스 및 반공진임피던스를 측정하여 아래 식에 의하여 IRE 표준방법에 따라 계산하였다.

$$k_t = \frac{\pi}{2} \frac{f_r}{f_a} \tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{f_a - f_r}{f_a}\right) \quad (1)$$

$$Q_{mt} = (2\pi f_r |Z_m| C_0 \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2})^{-1} \quad (2)$$

$$k_B = \frac{\pi}{2} \frac{f_r}{f_a} \tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{f_a - f_r}{f_a}\right) \quad (3)$$

$$Q_{mB} = (2\pi f_r |Z_m| C_0 \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2})^{-1} \quad (4)$$

$$\text{D.R(Dynamic Range)} = 20\text{Log}(Z_{\max}/Z_{\min}) \quad (5)$$

$$N_B = f_{rB} \cdot t \quad (6)$$

여기서, k_t와 Q_{mt}는 각각 1차 진동모드에서의 전기기계결합계수와 기계적품질계수이며, k_B와 Q_{mB}는 각각 3차 진동모드에서의 전기기계결합계수와 기계적품질계수이다. f_r, f_a는 공진주파수와 반공진주파수, C₀는 정전용량이다. Z_{max}와 Z_{min}은 각각 소자의 공진주파수와 반공진주파수에서의 임피던스를 나타낸다. 소자의 열적인 충격실험은[5] 두가지 조건에서 측정하였다. 첫째는 150℃에서 30분간(Condition I), 230℃에서 1분(Condition II) 동안 각각 오븐에서 충격을 준 뒤 바로 알루미늄 판에 올려 놓았으며 다음 식에 의하여 공진주파수 및 정전용량의 시간의존성을 각각 f_r(t)와 C(t)의 값으로 하여 열충격에 대한 안정성을 평가하였다.

$$V_f(t) = \frac{f_r(t)}{f_0} \quad (7)$$

$$V_c(t) = \frac{C(t)}{C_0} \tag{8}$$

또한, 에이징 특성은 식 (7)과 (8), (9), (10)으로서 계산하여 평가하였다.

$$\Delta V_f = V_f(24h) - V_f(0.3h) \tag{9}$$

$$\Delta V_c = V_c(24h) - V_c(0.3h) \tag{10}$$

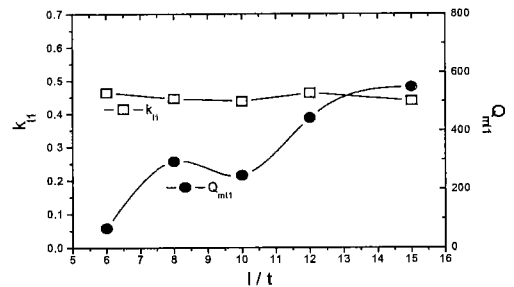
여기서, C_0 , f_0 는 각각 열충격을 가하기 전의 정전 용량 및 공진주파수이다.

3. 결과 및 고찰

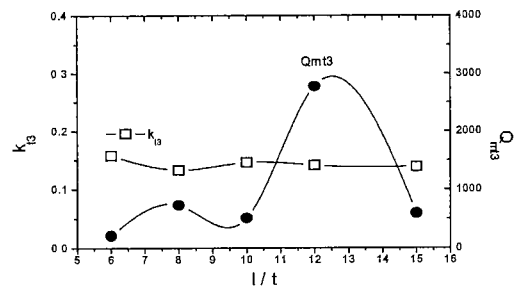
PbTiO₃계 세라믹스를 이용한 레조네이터는 두 계방향 진동모드중 1, 3, 5차 공진모드가 발생되며 1차 진동모드에서는 poisson ratio가 1/3보다 작기 때문에 energy trap이 생기지 않아 1차 모드를 사용하려면 커패시턴스를 연결해야 하나, 3, 5차 진동모드에서는 energy trap이 생기기 때문에 이 고차 모드를 이용하여 레조네이터를 제작할 수 있다. 레조네이터가 갖추어야 할 요건은 공진과 반공진임피던스의 차의 척도인 Dynamic Range(D.R.)가 커야 한다. 그러면, 기계적품질계수가 높게 되며, 공진시의 임피던스가 낮게 되어 결국 낮은 전압으로 공진구동이 가능해지는 잇점을 갖고 있다. 또한, 3차 진동모드를 이용할 때에 이 주파수에서의 Q_{mt3} 가 높으면 반공진 임피던스가 높아지며, 이는 공진과 반공진임피던스의 비가 더욱 증가하여 진동을 더욱 안정하게 할 수 있으므로 50dB 이상의 높은 D.R를 갖게 되면 훌륭한 레조네이터로 응용이 가능하다. 본 실험에서는 변성된 PbTiO₃ 시스템인 Pb(La,Ce)TiO₃를 제작하였다. La³⁺, Ce³⁺ 이온이 Pb자리에 치환됨에 따라 Ce³⁺, La³⁺ 이온 2개에 Pb²⁺ 이온 1개가 빠져 나가기 때문에 ABO₃ 구조에서 A자리 공백이 발생되어[6], diffusion flux가 증가하여 소결촉진 효과가 이루어지며, 더불어 stiffness가 증가하여 고주파에서의 기계적 강도가 증가하는 원인으로 생각할 수 있다. 또한, 본 실험에서의 조성이 화학양론적이지 아닌 Pb 조성의 결핍을 시켰는데, 이는 Pb를 결핍시키면 그레인 성장이 억제되어[2] 그레인 사이즈가 감소하게 되므로 이로 인하여 고차 진동에서의 탄성파의 흡수나 분산에 의한 진동감쇄를 일으키는 큰 기공이나 크랙이 작아지게 되어 고차에서의 손실이 작아져 Q_{mt} 및

D.R이 커지게 된다. 본 실험에서는 최종적인 제품이 20MHz 레조네이터이므로 3차 진동모드에서의 압전 특성이 중요하며, 일단 부분 전극구조로 하기 전에 기판의 최적사이즈를 결정해야 하므로 크게 기판을 제작하여 일정 크기로 절단한 전면전극상태로서의 압전특성을 고찰하였다.

그림 1은 세라믹스 기판의 크기에 따른 1차와 3차 진동모드에서의 기계적품질계수 및 전기기계결합계수를 나타내었다. 1차와 3차 진동모드 모두 k_t 의 값은 거의 일정하였으나 두께 방향의 기계적품질계수는 1차 진동모드에서는 S5 샘플에서 549.82으로 가장 컸으나, 3차 진동모드에서는 S4 샘플에서 2,773으로 최대치를 나타내었다. 그 이유는 기판의 사이즈가 증가함에 따라 전극면적이 넓어져 공진시의 공진저항이 감소하게 되므로 기계적품질계수가 증가하게 된다. 그러나 3차 진동모드에서는 S5 샘플에서 다소 감소하고 있는 데 이는 공진저항의 증가 때문이다.



(a) 1차에서의 k_{t1} 및 Q_{mt1}



(b) 3차에서의 k_{t3} 및 Q_{mt3}

그림 1. 세라믹스 기판의 크기에 따른 1차, 3차 기계적품질계수 및 전기기계결합계수.

Fig. 1. Mechanical quality factor & electro-mechanical coupling factor of fundamental and third overtone mode with the size of ceramic substrate.

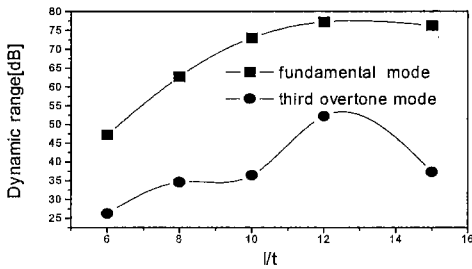


그림 2. 세라믹스 기판의 크기에 따른 1차, 3차 D.R(Dynamic Range).
 Fig. 2. Dynamic range of fundamental and third overtone vibration mode with the size of ceramic substrate.

세라믹스 기판의 크기에 따른 1차, 3차 진동모드에서의 D.R의 변화는 그림 2에 나타내었으며 1차, 3차 진동모드 모두 S4 샘플에서 각각 77.19, 52.22dB로 가장 우수한 특성을 나타내었는데, 이는 두께와 길이의 비가 IRE Standard의 두께의 직경비가 10이상에 해당하는 것과 유사한 형상에서 최적조건이 나왔으며, 이는 면적 진동모드의 고차 모드가 사라져 불요잡음이 제거되었기 때문이다. 세라믹 레조네이터를 실용화 하기 위해서는 큐리온도가 높고 열충격에 따른 에이징 특성이 적어야 한다. 표 1은 앞서 정의한 두가지 조건에서의 열충격시험에 대한 결과를 나타낸 것이다. SMD type의 표면실장시 230±5℃의 soldering bath에서 3~5sec 정도의 시간동안 열충격에 노출되기 때문에 soldering이 진행된 후의 세라믹스의 열충격 안정성 및 에이징 특성은 매우 중요하며 본 실험의 조건에서 이 샘플의 공진주파수와 C값은 소폭의 변동으로 표면실장시 레조네이터에

표 1. 제작한 Pb(La,Ce)TiO₃ 세라믹스의 온도안정성.

Table 1. Temperature stability of manufactured Pb(La,Ce)TiO₃ ceramics.

Condition I				Condition II			
Vf(0.3)	Vc(0.3)	ΔVf	ΔVc	Vf(0.3)	Vc(0.3)	ΔVf	ΔVc
1.003	1.005	0.003	-0.05	1.0006	1.0002	0.012	-0.47

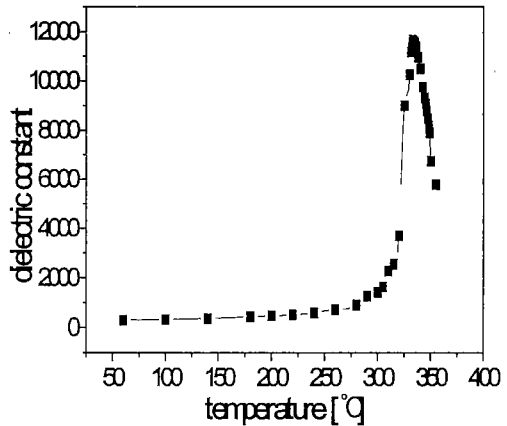


그림 3. Pb(La,Ce)TiO₃ 세라믹스의 온도에 따른 유전상수.
 Fig. 3. Temperature dependence of dielectric constant of Pb(La,Ce)TiO₃ ceramics.

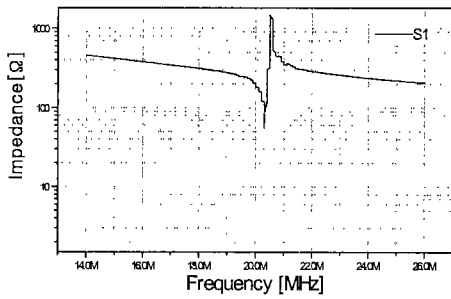
가해질 수 있는 열충격에 견딜 수 있음을 알 수 있었다.

Seiji Ikegami 등은[7] 큐리온도보다 조금 낮은 온도에서 k₃₃ 및 g₃₃ 등의 압전정수 값이 급격히 하강한다고 보고하였으며 조성마다 약간의 차이는 있겠지만 안정성을 고려한다면 납땜되는 온도보다 약 50℃ 이상 높은 큐리온도를 갖는 것이 좋다. 그림 3은 Pb(La,Ce)TiO₃ 조성의 온도에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. 유전상수는 온도의 증가에 따라 서서히 증가하다 큐리온도 부근에서 급격한 상승으로 334℃에서 최대값을 보였다. 표 2에는 1차와 3차에서의 기판의 사이즈에 따른 압전특성을 정리하였으며, 그림 4는 3차 진동모드에서의 공진 특성을

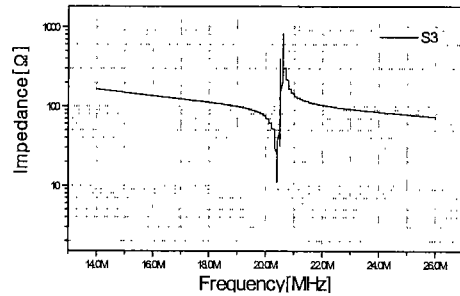
표 2. 세라믹스 기판의 크기에 따른 1차, 3차에서의 압전 특성.

Table 2. Piezoelectric characteristics of fundamental and third overtone vibration mode with the size of ceramic substrate.

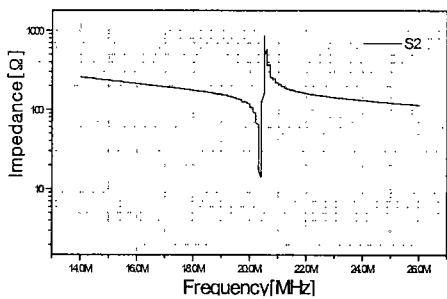
Sample No	N_{13}	k_{11}	Q_{mt1}	k_{13}	Q_{m13}	DR_1 [dB]	DR_3 [dB]	T_c [°C]
S1	7924	0.464	65	0.158	210	47.22	26.23	334
S2	7938	0.446	293	0.133	729	62.77	34.59	
S3	7958	0.438	246	0.146	510	73.03	36.45	
S4	7946	0.463	442	0.141	2773	77.19	52.22	
S5	7941	0.439	549	0.139	588	76.21	37.28	



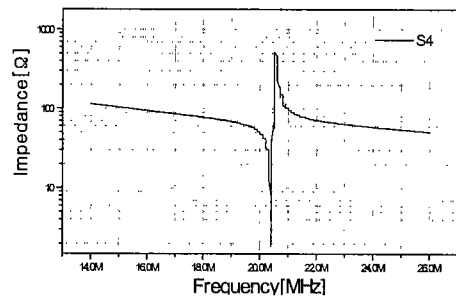
(a) S1



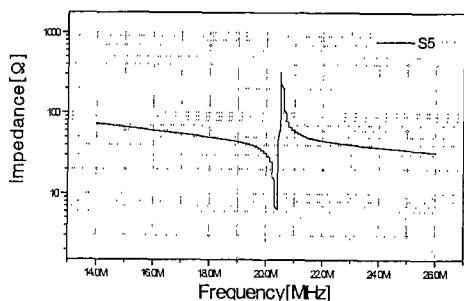
(c) S3



(b) S2



(d) S4



(e) S5

그림 4. 기판의 사이즈에 따른 3차 진동모드에서의 공진 특성.

Fig. 4. Resonant characteristics of third overtone vibration mode with the size of ceramic substrate.

나타낸 것이다. S4 시편에서 D.R이 52.22dB로 가장 우수한 특성을 나타내었다. 따라서, 에너지트랩을 이용한 부분전극구조를 S4 시편을 이용하여 구성시키면 D.R이 5-10dB 정도 증가하고, 온도안정성 및 큐리온도 등의 제반 요건을 갖추었기 때문에 20MHz SMD type으로 적용가능할 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 Pb(La,Ce)TiO₃ 시스템의 조성 세라믹스로 3차 두께방향진동을 이용하여 20MHz 대역의 세라믹 레조네이터로 응용하기 위하여, 시편을 두께 (t) 0.38mm로 제작하여 길이(l)에 대한 비율을 증가 시킴에 따른 열충격특성, 전기기계결합계수 및 기계적품질계수와 더불어 D.R(Dynamic range)특성을 조사하였다. 세라믹스 기판에 따라 1차와 3차 진동모드에서 전기기계결합계수 k_t 의 값은 거의 일정하였으나 두께 방향의 기계적품질계수는 1차 진동모드에서는 l/t 이 15배인 S5 샘플에서 549.82로 가장 컸으나, 3차 모드에서는 l/t 이 12배인 S4 샘플에서 2,773으로 최대치를 나타내었다. 또한, 1차와 3차 진동모드 모두 l/t 이 12배일 때인 S4 샘플에서 D.R이 각각 77.19, 52.22dB로 가장 우수한 특성을 나타내었으며, 공진주파수와 유전상수의 열적인 충격에 따른 온도안정성과 에이징 특성을 조사한 결과 소폭의 변동으로 필터나 레조네이터에 응용하기 적합한 조성임을 밝혀내었다.

감사의 글

본 논문은 2000년도 학술진흥재단 협동연구과제(과제번호:KRF-2000-042-E00023)로 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] 이개명, "고차진동을 이용하는 에너지 포획형 압전공진자와 필터의 변위 분포에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 11권 11호, pp. 954-962, 1998.
- [2] Yi-Yeh Lee and Long Wu, "The Effect of PbO Content on the Properties of Modified Lead Titanate Ceramic Resonator", *Ferroelectrics Letters*, Vol. 16, pp. 103-111, 1993.
- [3] Su-Ho Lee, Ju-Hyun Yoo and H. S. Yoon, "Thickness Vibration Mode Piezoelectric Transformer for Power Converter", *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, Vol. 1, No. 3, pp. 1-5, 2000.
- [4] 中尾類, 日本特許 8-133831 (日本特許廳 1994).
- [5] K. Takahashi, M. Nishida and H. Hase, "Effect of Y and Mn Doping in Pb(Zr,Ti)O₃ Piezoelectric Frequency and Capacitance Changes and Aging by Thermal Shock Tests", *Jpn. J. Appl. Phys*, Vol. 37, pp. 5285-5287, 1998.
- [6] B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, pp. 121-123, 154-159, 1971.
- [7] Seiji Ikegami, Ichiro Ueda and Takahashi Nagata, "Electromechanical Properties of PbTiO₃ Ceramics Containing La and Mn", *Journal of the Acoustical Society of America*, Vol. 50, pp. 1060, 1971.