

분극전계가 모포트로픽 상경계 부근의 PZT 세라믹스의 공진주파수의 온도의존성에 미치는 영향

論 文

57-7-14

The Effect of Poling Strength on Temperature Dependence of Resonance Frequency of PZT Ceramics Near the Morphotropic Phase Boundary

梁正普* · 梁完碩** · 李開明†

(Jung-Bo Yang · Wan-Seok Yang · Gae-Myoung Lee)

Abstract - Poling is an important process in fabricating PZT ceramic devices such as filters and resonators and activates piezoelectricity to sintered PZT ceramics. Tolerance of the operating frequency of these devices is tightly required in applications. And a factor to attribute the tolerance is the temperature dependence of the resonance frequency of PZT ceramics. In this paper the relationship of poling strength and temperature dependence of resonance frequency of PZT specimens was studied. The $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ ceramics were fabricated and the poling strengths were chosen to be 0.5, 1.5, 2.5 and 3.5 [kV/mm]. The dielectric constant of the specimen poled in poling strength 0.5 [kV/mm] was less than that of unpoled specimen and the specimen poled in higher electric field had the higher dielectric constant. (002) peak in X-ray diffraction patterns of the specimens increased as poling strength increased. And the change of resonance frequency of the specimens according to the variation of temperature was measured. Resonance frequency of all specimens increased as the temperature increased. The specimen poled in higher electric field had the smaller positive temperature coefficient of resonance frequency. The effect that temperature coefficient of resonance frequency becomes smaller is obtained when Zr mole in PZT composition equation increase. Controlling the poling strength is believed to be a method to adjust the temperature stability of resonance frequency of the PZT ceramic devices.

Key Words : Piezoelectric ceramics, PZT, Resonator, Temperature dependence, Resonance frequency

1. 서 론

1954년 B. Jaffe가 우수한 압전특성과 특성의 안정성을 갖는 PZT($PbZrO_3 - PbTiO_3$)를 개발하면서 PZT계 압전세라믹스는 전자통신 분야에 광범위하게 응용되어 왔다[1]. 최근 Pb-free한 압전세라믹스 재료의 개발이 활발히 진행되고 있으나 아직 PZT계 재료를 대체할 수 있는 재료는 개발되고 있지 않다[2, 3].

PZT계 재료를 필터, 공진자 등으로 응용함에 있어서 부품 특성의 안정성을 향상시키는 것이 가장 중요한 기술 개발 방향이다. 특히 PZT계 공진자는 동작주파수의 고안전성이 보장 된다면 수정공진자에 비하여 정상발진에 이르는 시간이 빠르다는 장점을 갖고 있기 때문에 그 응용의 범위를 크게 확대할 수 있다[4].

분극(poling)은 소성된 세라믹스에 압전활성을 갖게 하는 공정으로 전기기계결합계수, 유전율 등 압전세라믹스의 특성을 크게 좌우하게 된다. 압전세라믹 공진자와 필터를 제작하는 과정에서 분극공정은 수율에 영향을 미치는 중요한 공정

이다. 지금까지 많은 연구를 통해 분극방법과 분극전계의 크기가 압전특성에 미치는 영향이 조사되었다[5-7]. PZT세라믹스 재료에 대해 공진주파수의 온도의존성을 체계적으로 보고한 것은 H. Banno 등에 의해서 이다[8]. 그들은 $0.98Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3 - 0.02WO_3 + 0.75wt\%MnO_2$ 조성에 있어서 모포트로픽 상경계영역(Morphotropic phase boundary)을 포함한 능면체정계와 정방정계 조성영역에 걸쳐 공진주파수의 온도계수를 측정하여 보고하였다.

압전세라믹스 기관의 공진주파수는 주변온도가 증감하면 변화하게 되며, 기관의 공진주파수가 변화하면 이 기관을 사용하여 제작된 공진자의 발진주파수가 변동될 수밖에 없다. 본 논문에서는 분극전계의 크기의 차이가 모포트로픽 상경계 조성의 PZT 압전세라믹 공진자의 공진주파수의 온도 의존성에 어떤 영향을 주는지 조사하고자 한다. 특히 분극공정이라는 변수가 공진주파수의 온도특성에 미치는 영향을 보다 분명히 관찰하기 위하여 조성에 따른 공진주파수의 온도특성이 급변하는 영역 즉 PZT의 모포트로픽 상경계영역에서 조성을 선택하여 실험하였다.

2. 실 험

2.1 시편의 제작

$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 조성식에서 Zr/Ti비를 각각 51/49, 52/48, 53/47, 54/46, 55/45인 조성을 택하여 분말을 산화물 혼합법으로 제조하였고, 이 PZT분말을 사용하여 보통소성법으로 시편을 제작하였다.

* 正 會 員 : 韓國電氣安全公社 濟州支社

** 學 生 會 員 : 濟州大 工大 電氣電子工學部 碩士課程

† 교신저자, 正會員 : 濟州大 電氣電子工學部 教授 · 工博, 첨단기술연구소

E-mail : myounglk@cheju.ac.kr

接受日字 : 2008年 5月 22日

最終完了 : 2008年 6月 12日

소원료의 평량은 전자천평으로 10⁻³[g]까지 하였으며, 혼합은 소원료, 불(옥석)과 아세톤을 부피비로 1:1:1이 되도록 배합하여 nalgene병에 넣고 불밀로 150[rpm]의 속도로 20시간 습식 혼합하였다. 이 혼합된 원료는 150[°C] 온도에서 10시간 건조시킨 후 알루미늄 도가니에 넣고 850[°C]에서 2시간 동안 1차 열처리를 하였으며, 다시 불밀로 10시간 건조 분쇄하였다.

분쇄된 시료에 5%의 PVA용액을 5[wt%] 첨가하여 사각 몰드에 넣고 1[ton/cm²]의 압력으로 성형하였으며, 성형체를 650[°C]에서 2시간 동안 유지하여 결합제를 제거하였고, 150[°C/h]의 속도로 1200[°C]까지 승온시켜 2시간 유지한 후 400[°C]까지 150[°C/h]의 속도로 강온하고, 그 이후로는 전기로 안에서 자연 냉각시켜 2차 열처리를 하였다.

열처리가 모두 완료된 시편은 그림 1과 같은 형태로 일본 EMAS-6004 규정[L/w≥4, w/t≥3, L≥12, t=1mm]에 맞게 연마하여 은전극을 부착하였다[9].

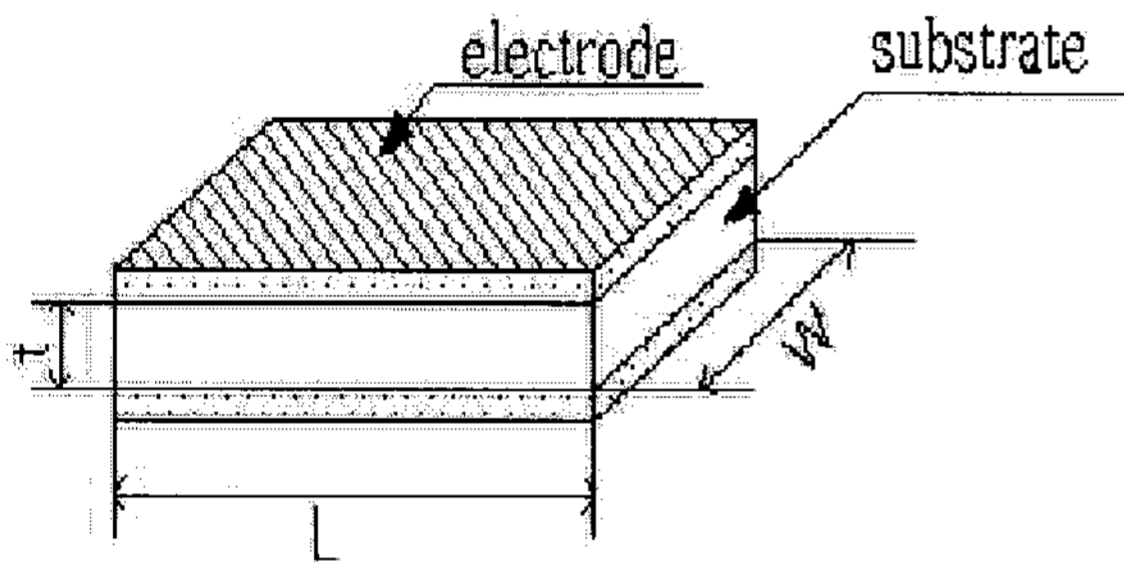


그림 1 사각기판의 길이방향진동에 대한 시편 외형
Fig. 1 The aspect of the standard piezoelectric ceramic

분극공정은 시편을 90[°C] 실리콘유 중에서 0.5, 1.5, 2.5, 3.5 [kV/mm]의 직류전계로 30분간 고온 분극하였고 이 때 실리콘유의 온도를 상온까지 낮춘 후 직류전계를 제거하여 시편에 열충격이 가해지지 않도록 하였다[8]. 분극처리한 다음 24시간 이상 경과 후 시편의 특성을 측정하였다.

2.2 측정

2.2.1. 전기기계결합계수

전기기계결합계수는 압전소자의 전기적인 에너지와 기계적인 에너지 간의 변환효율을 나타낸다. 사각판의 길이진동 모드에 대한 전기기계결합계수 k_{31} 을 다음 식을 이용하여 계산하였다[10].

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

여기서 f_r, f_a 는 각각 공진·반공진주파수이며, network-analyzer [HPE5100A]를 사용하여 측정하였다.

2.2.2 X-ray 회절 분석

PZT 덩어리시료에 대해 X-ray회절장치(RI D/MAX2200)를 사용하여 X-ray 회절분석을 하였다. 시료의 X-ray 회절분석은 기존에는 분말시료에 대한 시험이 일반적이었으나

최근에 세라믹기판 시료에 대한 시험이 이루어지고 있다. 이것은 덩어리 상태의 시편을 파우더 상태로 만드는 과정에서 기계적인 충격이 가해져 결정상의 변화가 야기되는 것을 피하기 위해서이다. 또 A. Yamada 등의 지적에 따라 그라인딩 과정 중에 변질된 시편 표면을 제거하기 위해 그라인딩된 시료의 표면을 폴리싱하여 X-ray 회절분석을 하였다 [11].

2.2.3 온도 안정성 측정

공진주파수의 온도의존성을 살펴보기 위해 항온조와 network-analyzer를 사용하여 온도변화에 따른 공진주파수 변화를 측정하였다.

공진주파수의 측정은 항온조의 온도를 -20[°C]부터 80[°C]까지 2~3[°C/min]의 속도로 상승시키면서 10[°C]간격으로 이들 값의 변화를 측정하였다. 공진주파수의 온도에 따른 변화율을 분석하기 위해 30[°C]일 때 공진주파수를 기준으로 하여 10[°C] 간격으로 측정된 공진주파수의 변화율을 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 분극 전후의 유전율

그림 2에 분극전압 3.5[kV/mm]로 분극된 각 조성 시편의 분극 전후 유전율을 나타내고 있다. 능면체 결정 구조를 갖는 Zr/Ti=55/45, 56/44 조성은 분극 후 유전율이 감소하고, 나머지 상정계와 정방정계의 결정구조를 갖는 Zr/Ti=53/47, 52/48, 51/49 조성의 시편은 분극 후 유전율이 증가함을 알 수 있다. 이는 H. Banno 등의 연구결과와 일치한다[8].

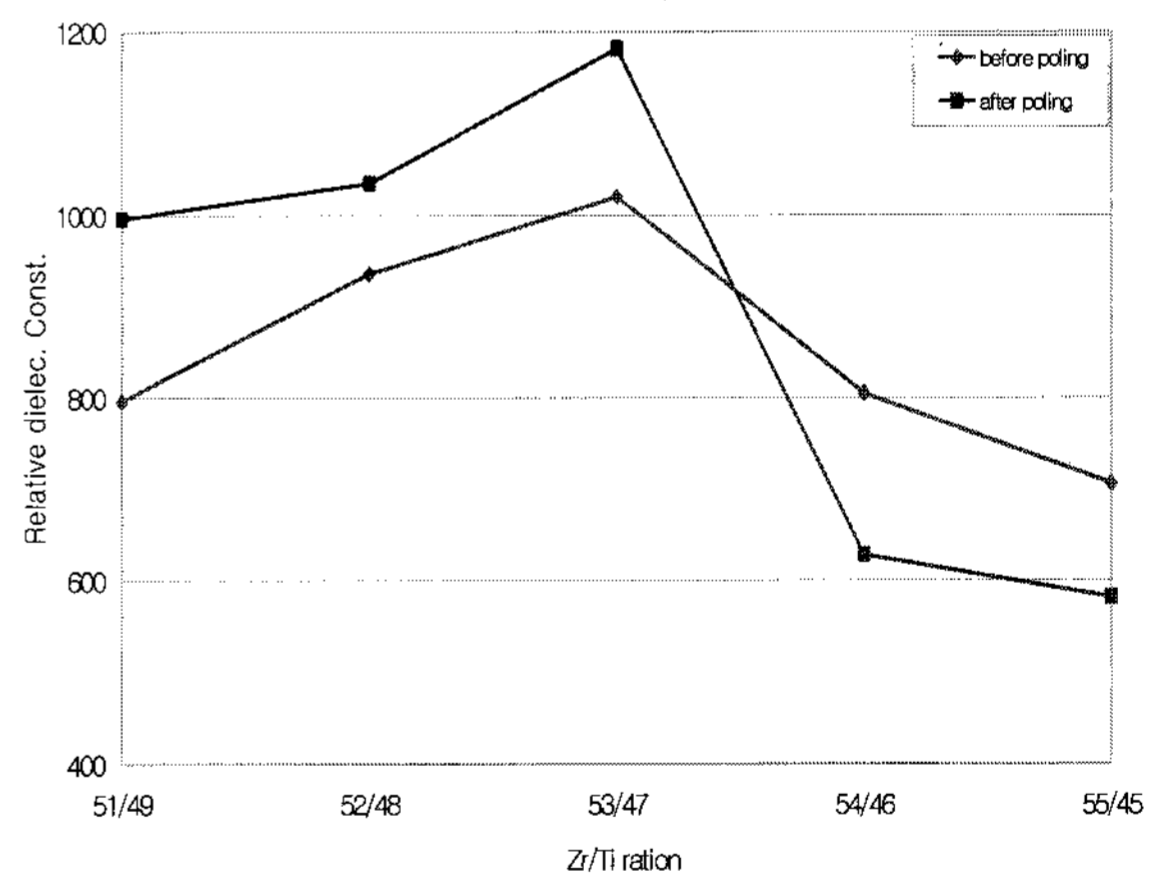


그림 2 분극 전후 조성비에 따른 시편의 비유전율(시편은 3.5[kV/mm]의 전계로 분극됨)

Fig. 2 Relative dielectric constants of the specimens with the respective composition ratio before and after poling(specimens poled at 3.5[kV/mm])

그림 3에 Zr/Ti=53/47 조성 시편에 대해 분극전계에 따른 유전율의 변화를 나타내고 있다. 분극전압 0.5[kV/mm]로 분극한 경우에는 분극 전보다 유전율이 감소하고, 분극전계가 점차 높아 갈수록 유전율이 증가함을 보여준다. 1.5[kV/mm] 이상의 전계로 분극하면 유전율이 분극 전보다 커짐을 보여 준다.

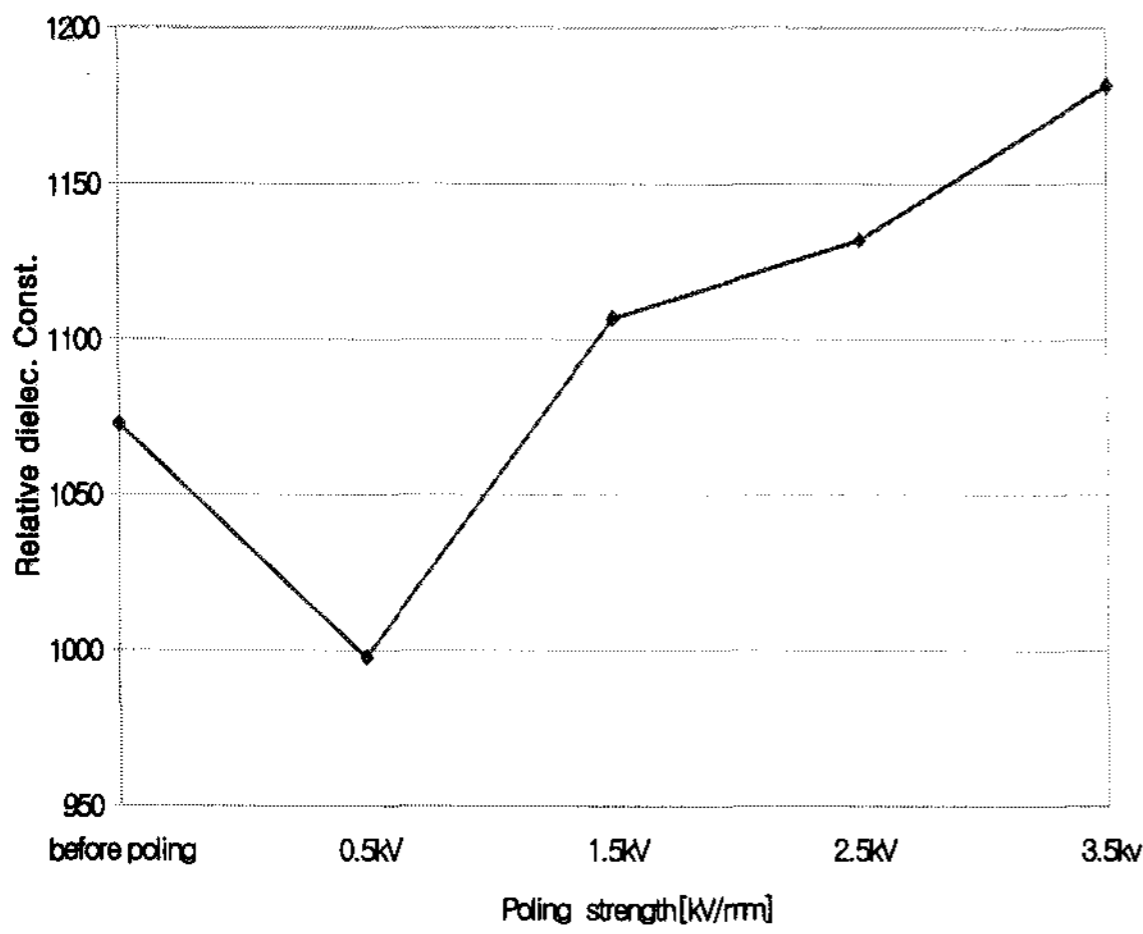


그림 3 Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ 세라믹스에 있어서 분극전계에 따른 비유전율

Fig. 3 Relative dielectric constants of Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ ceramics with various poling strengths

3.2 제작된 시편의 전기기계 결합계수

모포트로픽 상경계 부근 조성 변화에 따른 전기기계결합계수의 변화를 조사하여 그림 4에 나타내었다. 여기서 각 시편에 대한 분극전계는 3.5[kV/mm]로 동일하다. 실험결과는 예상과 같이 모포트로픽 상경계에 가까운 Zr/Ti=53/47 조성에서 전기기계결합계수가 가장 높았고 상경계로부터 멀어질수록 낮아 졌다.

상경계에 가까운 Zr/Ti=53/47 조성 시편에 대해 분극전계의 크기에 따른 전기기계결합계수를 조사하여 그림 5에 나타내었다. 분극전계는 0.5, 1.5, 2.5, 3.5[kV/mm]로 설정하여 실험하였다. 그림 5로부터 예상과 같이 분극전계가 높을수록 전기기계결합계수가 증가하였다.

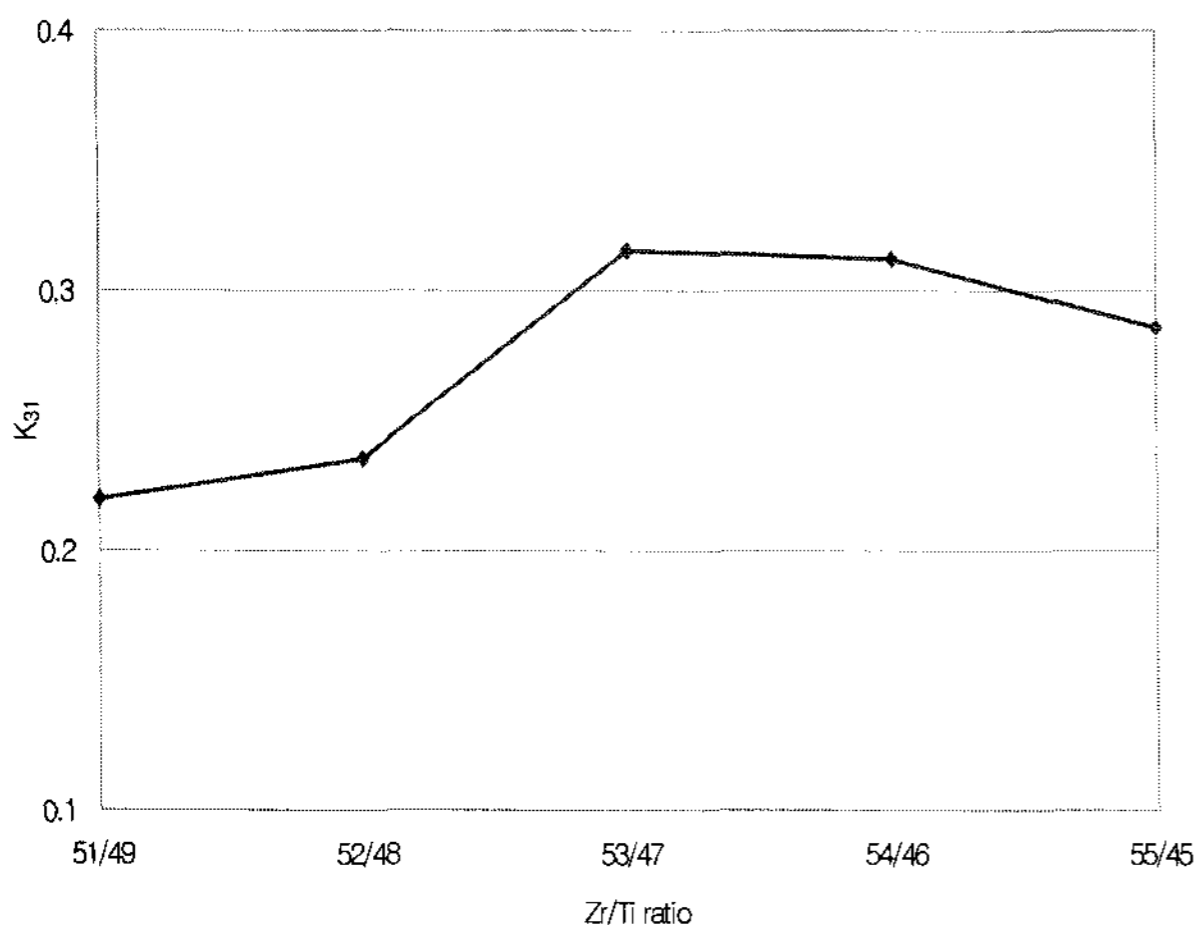


그림 4 조성비에 따른 길이진동모드의 전기기계결합계수(시편은 3.5[kV/mm]의 전계로 분극됨)

Fig. 4 Electromechanical coupling factors for length extensional vibration of the specimens with the respective composition ratio(specimens poled at 3.5[kV/mm])

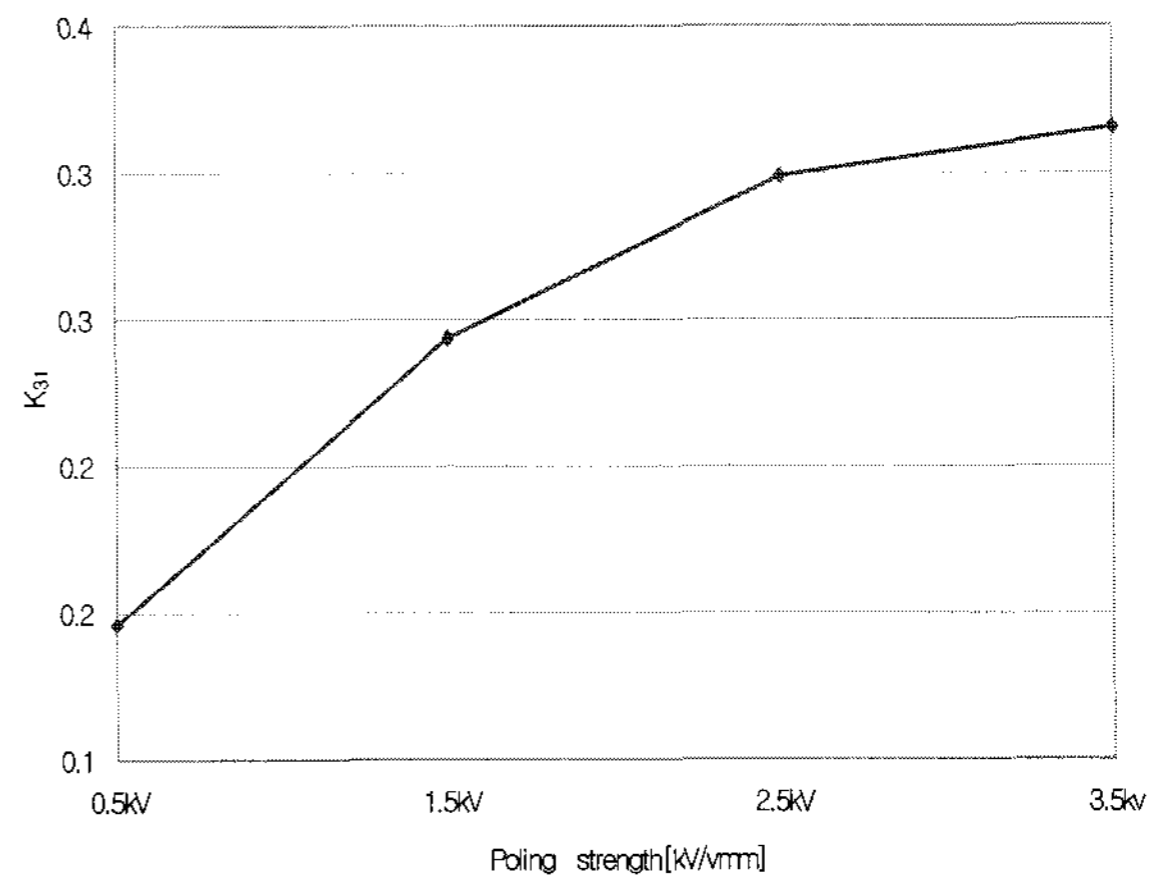


그림 5 분극전계에 따른 Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃세라믹스의 길이진동모드에 대한 전기기계결합계수

Fig. 5 Electromechanical coupling factors for length extensional vibration of the Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ ceramics with various poling strengths

3.3 X-ray 회절 분석

분극전계에 따른 X-ray 회절분석 패턴의 변화를 조사하였다. 그림 6에 모포트로픽 상경계 부근의 Zr/Ti=53/47 조성 시편에 대해 분극전계의 크기에 따른 X-ray 회절시험 결과를 2θ가 42°~45°인 범위에 걸쳐 나타내었다. 여기서 θ는 X-ray 회절시험에서의 입사각을 나타낸다. 분극전계가 증가할수록 (002)피크가 증가하여 분극전계가 3.5[kV/mm]인 시편의 경우에는 (002)피크가 (200)피크보다 높아짐을 보여준다. 본 실험에서는 분극 후 전극을 제거하고 폴리싱한 다음 시간이 24시간 이상 충분히 경과 후 전극이 부착되었던 면에 대해 측정된 결과이다. 한편 X-ray 회절 실험 데이터에서 인가전계의 크기에 따라 연속적으로 피크치가 변화하는 실험결과는 A. Yamada 등과 A. Endriss 등의 논문에서도 보고되었다[11, 12].

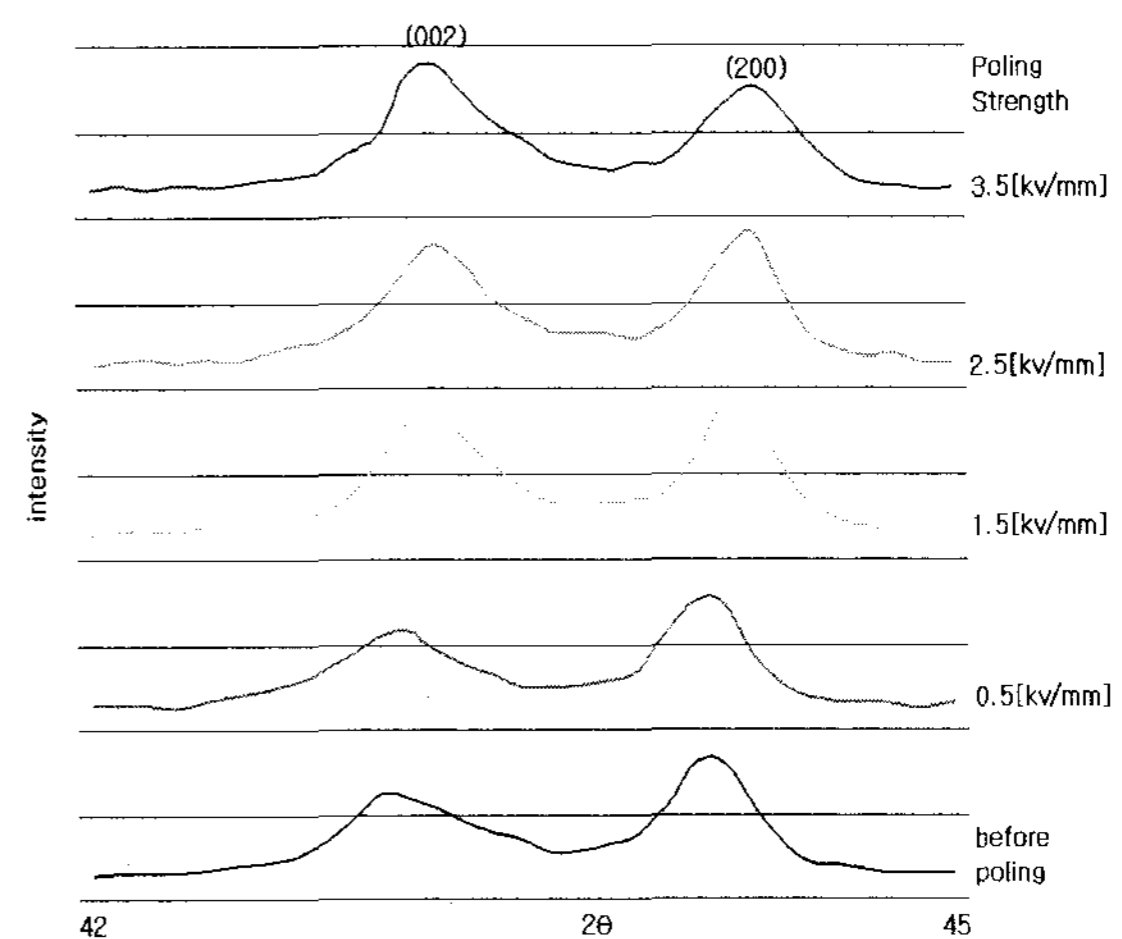


그림 6 분극전계에 따른 Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ 조성 시편의 XRD 패턴

Fig. 6 XRD patterns of Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ specimens with various poling strengths

3.4 온도변화에 따른 공진주파수의 변화

Pb(Zr_yTi_{1-y})O₃ 조성 시편에서 Zr/Ti 비에 따른 사각기판 길이진동모드의 공진주파수 온도의존성을 조사하여 그림 7에 나타내었다. 여기서 온도를 -20~80[°C] 걸쳐 변화시켰을 때 매 10[°C]에서의 공진주파수를 30[°C]의 공진주파수를 기준으로 하여 공진주파수의 변화량을 백분율[%]로 나타내고 있다. 각 시편은 3.5[kV/mm] 전계로 동일하게 분극하였다. 이 결과로부터 Zr/Ti=53/47 조성 부근에서 온도계수가, 즉 직선의 기울기가 양(+)에서 음(-)으로 바뀌며, Zr/Ti=53/47, 54/46 조성 사이에 온도계수가, 즉 직선의 기울기가 0이 되는 조성이 있음을 알 수 있다. 앞에서 기술한 유전율과 전기계결합계수에 대한 실험결과는 모포트로픽 상경계 Zr/Ti=53/47 부근임을 보여주었다. 이와 같이 모포트로픽 상경계 부근에서 정방정상에서 능면체상으로 결정구조가 바뀌게 될 때 공진주파수의 온도계수가 +에서 -으로 바뀌는 현상은 여러 논문에서 보고되고 있다[8, 13].

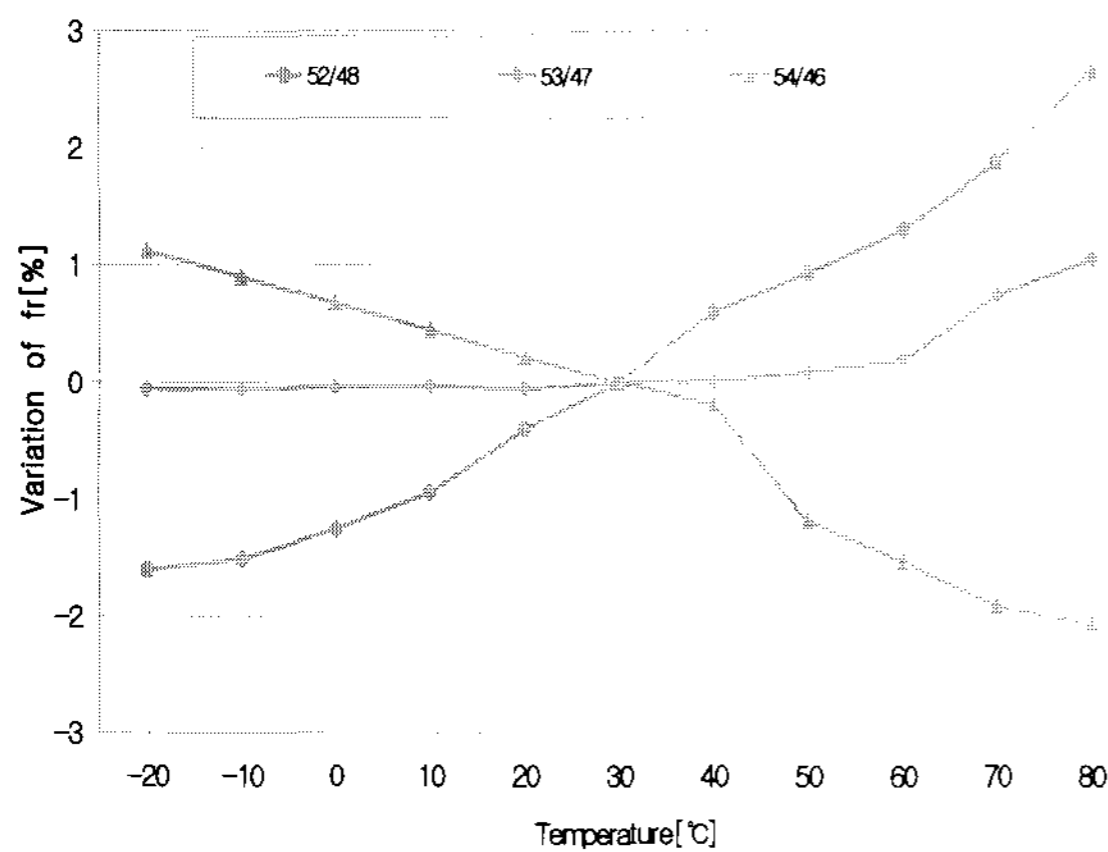


그림 7 조성비에 따른 공진주파수의 온도의존성(시편은 3.5 [kV/mm]의 전계로 분극됨)

Fig. 7 Temperature dependence of resonance frequency of the specimens with respective composition ratio(specimens poled at 3.5[kV/mm])

그림 8에 Zr/Ti=53/47 조성 시편에 대해 분극전계가 공진주파수의 온도의존성에 미치는 영향을 조사하여 나타내었다. 이 실험결과로부터 분극전계가 높아질수록 공진주파수의 온도계수가, 즉 직선 기울기가 작아져 0에 접근함을 보여준다. 이는 조성상에서 Zr의 비율이 증가하는 것과 같은 효과이다. 본 논문에서는 의도적으로 공진주파수의 온도계수가 급변하는 조성 즉 모포트로픽 상경계 조성 Zr/Ti=53/47을 선택하여 분극전계의 크기가 공진주파수의 온도계수에 미치는 영향을 조사하였다. 실험결과는 분극전계에 따른 분명한 경향성을 보여주었다.

분극공정은 앞에서 언급한 바와 같이 소성된 세라믹스에 압전활성을 부여하는 공정처리로서 동작주파수가 섬세하게 제어되어야하는 공진자나 필터로의 응용에 있어서는 분극공정이 수율을 크게 좌우한다. 최근의 기술동향이 이들 소자들에 대해 동작주파수의 허용오차 범위를 줄여가고 있으므로, 본 논문에서 밝힌 분극전계를 증가시키는 것이 조성상에서

Zr 성분을 증가시키는 것과 동일한 효과가 있다는 점은 공정관리에 활용할 수 있으리라 판단된다.

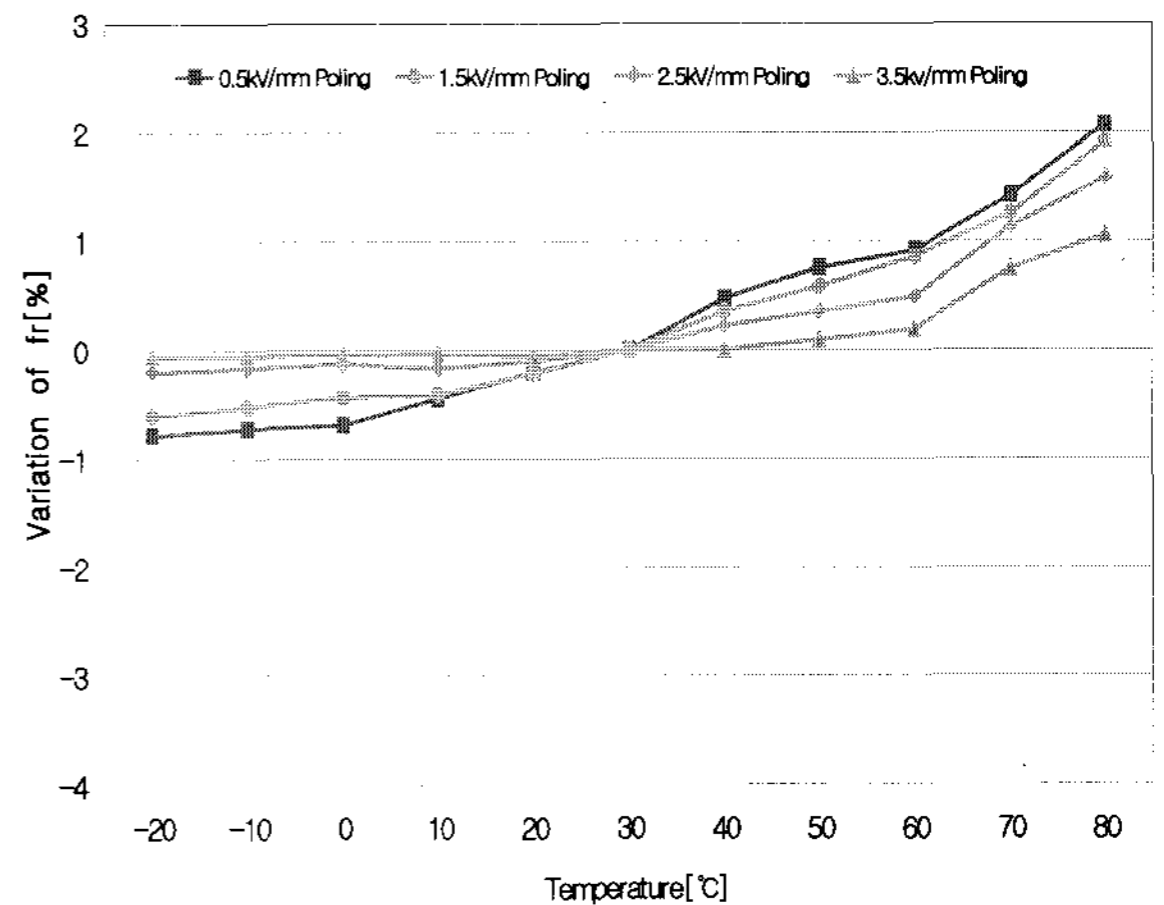


그림 8 분극전계에 따른 Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ 조성 시편의 공진주파수의 온도의존성

Fig. 8 Temperature characteristics of resonance frequency of the specimens with Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ composition according to the poling strength

4. 결 론

분극공정은 압전세라믹스 소자를 제작함에 있어 압전 활성을 부여하는 핵심적인 공정 중의 하나이다. 본 논문에서는 모포트로픽 상경계 영역을 갖는 이성분계 PZT세라믹스 시편에 대해 분극전계의 크기가 공진주파수의 온도의존성에 어떤 영향을 미치는 지를 조사하였다.

상경계에 가까운 Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ 세라믹스를 보통소성법으로 제작하였으며, 분극전계를 4단계 0.5, 1.5, 2.5, 3.5 [kV/mm]로 선택하였고 고온 분극처리하여 시편을 준비하였다. 유전율은 0.5[kV/mm]로 분극하였을 경우 분극전보다 감소하였고, 분극전계를 높일수록 증가하였다. 덩어리 시료에 대한 X-ray 회절실험결과는 분극전계가 높아갈수록 (002) 피크가 높아짐을 보여주었다. 시편의 측정온도를 높일수록 시편의 공진주파수가 상승하였고, 즉 공진주파수의 온도에 대한 변화기울기인 온도계수가 양(+)의 값이었다. 또 분극전계가 높아갈수록 이 온도계수가 점차 감소하여 영(0)에 접근하였다. 이는 시편의 조성식에서 Zr물 비율을 높이는 것과 같은 효과이다. PZT 세라믹스 소자의 공진주파수의 온도의존성을 조정하는데 분극전계를 제어하는 방법이 사용될 수 있으리라 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2005년도 제주대학교 발전기금 연구교수 지원계획에 의하여 연구되었다

참 고 문 헌

- [1] B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo, "Piezoelectric properties lead zirconate lead titanate solid solution ceramics", J. Appl. Phys. 25 pp. 809-810, 1954
- [2] S. Zhang, R. Xia and T. R. Shrout, "Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT", IEEE ISAF 2006, pp. 612-615, 2006
- [3] R. Zuo, C. Ye and X. Fang, "Na_{0.5}K_{0.5}Nb₃-BiFeO₃ lead-free piezoelectric ceramics", J. of Phys. and Chem. of Solids 69, pp. 230-235, 2008
- [4] M. Yamada, "Ceramic resonators drive jitter away from in-car LANs", AEI(Asia Electronics), pp. 30-34, 2005
- [5] M. Hirose, M. Takata, H. Oka and K. Miyabe, "Relationship between poling condition and heat resisting properties in lead zirconate titanate", Jpn. J. of Appl. Phys. Vol. 33, Part 1, No. 9B, pp. 5345-5347, 1994
- [6] S. Y. Chu, T. Y. Chen and I. t. Tsai, "Effects of poling field on piezoelectric and dielectric properties of Nb additive PZT-based ceramics and their applications on SAW devices", Materials Letters 58, pp. 752-756, 2004
- [7] T. M. Kamel and G. With, "Poling of hard ferroelectric PZT ceramics", J. Eur. Ceram. Soc. 28, pp. 1827-1838, 2008
- [8] H. Banno and T. Tsunooka, "Piezoelectric Properties and Temperature Dependences of Resonant Frequency of WO₃-MnO₂-Modified Ceramics of Pb(Zr-Ti)O₃", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 6, No. 8, pp. 954-962, 1967
- [9] 일본전자재료공업회, "壓電セラミック振動子の試験方法", EMAS-6004, pp. 1-28, 1982
- [10] 田中哲郎, 岡崎清 and 一ノ昇, "壓電セラミック材料", 學獻社, pp. 160-168, 1973
- [11] A. Yamada, T. Ogawa and Y. K. Chung, "Crystal orientation of tetragonal lead zirconate titanate ceramic surface and its aging behavior", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36, Part 1, No. 9B, pp. 5958-5962, 1997
- [12] A. Endriss, M. Hammer, M. J. Hoffmann, A. Kolleck and G. A. Schneider, "Microscopic and macroscopic ferroelectric-ferroelastic and piezoelectric behavior of PZT ceramics", J. European Ceramic Society 19, pp.1229-1231, 1999
- [13] H. Chen, J. Long and Z. Meng, "Effect of Zr/Ti ratio on the properties of PMMN-PZT ceramics near morphotropic phase boundary", Material Science and Engineering B99, pp. 433-436, 2003

저 자 소 개



양 완 석 (梁完碩)

1981년 4월 26일생. 2007년 제주대학교 전기공학과 졸업. 2008년 현재 제주대학교 대학원 전기공학과 석사과정.



양 정 보 (梁正普)

1979년 12월 7일생. 2005년 제주대학교 전기공학과 졸업. 2008년 제주대학교 대학원 전기공학과 석사. 현 한국전기안전공사 근무



이 개 명 (李開明)

1961년 8월 19일생. 1990년 연세대학교대학원 전기공학과 공학박사. 1991~현재 제주대학교 전기공학과 교수. 2007~현재 제주대학교 정보통신원 원장. 2007~현재 한국대학정보화협의회 이사. 2007~국공립대학정보기관협의회 운영위원. 2008~현재 대한전기학회 제주지회장