

# Pb(Zr<sub>0.56</sub>Ti<sub>0.44</sub>)O<sub>3</sub> + x[wt%]Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 길이진동에 대한 온도안정성

## Temperature stability for length extensional vibration of Pb(Zr<sub>0.56</sub>Ti<sub>0.44</sub>)O<sub>3</sub> + x[wt%]Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics.

현덕수\*, 한성훈\*, 이개명\*\*

(Duk-Su Hyun\*, Seong-Hun Han\*, Gae-Myoung Lee\*\*)

### Abstract

Recently mobile communication fields need piezoelectric ceramic resonators and filters as possible as small. The length-extensional vibration mode of a rectangular piezoelectric ceramic plate has the advantage of the small size, but the mode has not been studied sufficiently because it was not used extensively until now. In this paper, PZT + x[wt%] Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics with rhombohedral phase were fabricated. And temperature stability for the mode of the ceramic specimen was investigated. Contrary to our expectations, addition of the stabilizer, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> did not promote the temperature stability for the mode in the PZT ceramic specimen with rhombohedral phase.

**Key Wards(중요용어)** : Piezoelectric ceramics(압전 세라믹스), Length-extensional vibration(길이진동), Temperature stability(온도 안정성)

### 1. 서 론

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 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 경우의 제작의 어려움이 있는 반면에 부품의 소형화에는 오히려 장점이 되었다. 압전세라믹스의 길이진동은 일부 400[kHz] 미만의 저주파 영역에서 이용되었던 탓에 연구가 거의 진행되지 않았었다.<sup>[1]</sup>

한편, 압전세라믹스 기판을 필터나 공진자와 같은 전기 신호의 주파수 특성처리에 관계된 기능 소자 분야로의 응용에 있어서는, 요구되는 중요한 특성 중의 하나가 소자의 동작주파수 즉 기판의 공진주파수나 반공진주파수가 시간 경과와 온도변화에 대해 변화가 작아야 한다는 것이다. 앞선 압전세라믹스의 길이진동의 온도안정성 연구에서 2성분계 상경계 조성 Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub>에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가함으로써 온도안정성이 향상되었고, 열에이징 처리에 의해서 온도안정성이 더 좋아졌다.<sup>[2]</sup> 또 2성분계 PZT의 상경계 조성 과 그 부근의 정방정계와 능면체정계에 대한 길이진

\* 제주대학교 대학원

\*\* 제주대학교 전기공학과, 산업기술연구소, 정보통신연구소

동의 온도안정성 조사에서 기존의 윤곽진동이나 두께진동에 대한 결과와는 반대로 오히려 능면체정제 조성의 시편이 길이진동에 대한 온도안정성이 뛰어나고 열에이징 처리에 의해서도 온도안정성을 더 향상시킬 수 있었다.<sup>[3]</sup>

본 연구에서는 이러한 연구를 바탕으로 제일 온도안정성이 좋았던 능면체 조성에 안정화제인 Cr의 첨가를 통해 길이진동에 대한 온도안정성이 더 개선되었는지 조사하고자 한다. 이를 위해 능면체정의 결정구조를 갖는 조성인  $Pb(Zr_{0.56}Ti_{0.44})O_3 + x[wt\%]Cr_2O_3$  에서 x의 값을 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1로 변화시킨 세라믹스 시편을 제작하였고 x의 변화량에 따른 시편기호를 표 1에 표시 하였으며, 이들 시편의 공진주파수에 대한 온도계수, 전기기계결합계수 등의 값을 측정하여 비교·분석하고자 한다.

Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 의 첨가량	시편기호
0 wt%	A
0.1 wt%	B
0.3 wt%	C
0.5 wt%	D
0.7 wt%	E
0.9 wt%	F
1.1 wt%	G

표 1. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 시편의 기호

## 2. 실험

### 2.1 시편의 제작.

$Pb(Zr_{0.56}Ti_{0.44})O_3 + x[wt\%]Cr_2O_3$ 의 조성을 가지는 세라믹스 기판을 산화물 혼합법으로 제조 하였다. 분쇄된 하소분말에 5[wt%] PVA 수용액을 5[wt%] 정도 혼합하여 과립으로 만든 후 1[ton/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 press하여 사각형 시편을 제작하였다. 성형체를 650[°C]에서 2시간 동안 유지하여 결합제를 제거하였고, 4[°C/min]의 승온속도로 1200[°C]에서 2시간 유지하여 소결을 행하였다. 열처리가 모두 완료된 시편은 압전세라믹스의 길이진동에 대한 일본의 EMAS-6004 규격에 맞는 표준시편으로 가공하였다.<sup>[4]</sup> 표면을 충분히 연마한 후 기판 양면에 전면 전극을 형성하였으며 분극은 100[°C]의 silicone oil 내에서 3.5[kV/mm]의 직류 전계를 가하여 30분간 고온 분극하였다. 열에이징 처리는 분극후 24시간이 경과된 후 시편의 윗면과 아랫면을 단락시킨 상태

로 200[°C]에서 1시간 동안 열에이징 처리를 하였다

### 2.2 측 정

준비된 시편의 밀도, 비유전율, 공진주파수에 대한 온도계수, 히스테리시스 곡선이 측정되었다. RLC미터로 시편의 정전용량을 측정하여 비유전율을 계산하였고, 항은 항습조와 HP사의 E5100a Network-Analyzer를 사용하여 길이진동에 대한 전기기계 결합계수, 공진주파수에 대한 온도계수를 측정하였다. 온도계수의 측정은 항습조의 온도를 -20[°C]에서 80[°C]까지 2~3[°C/min]의 속도로 변화시키면서 측정하였다. 열에이징 처리를 한 시편은 처리 후 24시간이 경과된 뒤 측정을 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 밀도의 변화

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따른 밀도의 변화가 그림 1에 나타나 있다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 0.3[wt%]일 때까지는 밀도가 커졌고 첨가량이 0.5[wt%]일 때부터는 점차 작아졌다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 적은 시편들에 있어서는 입자의 크기가 작아짐에 따라 세라믹스가 치밀하게 소결되어 시편의 밀도가 증가하였고, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 많은 시편들에 있어서는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가가 고용한계를 벗어남에 따라 격자결함등에 기인하여 시편의 밀도가 감소한 것으로 판단된다.

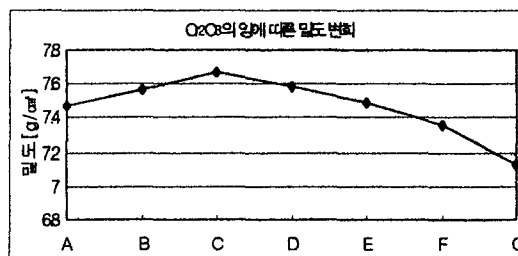


그림 1. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 밀도

### 3.2 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 비유전율의 변화

그림 2에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 비유전율의 변화가 나타나 있다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 0.1[wt%]일 때는 비유전율이 감소하였으나 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 더 증가함에 따라 증가함을 보여 준다.

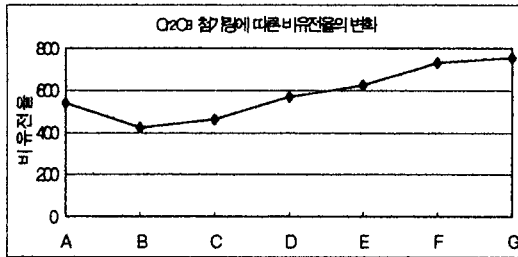


그림 2. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 비유전율

### 3.3 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 히스테리시스 곡선

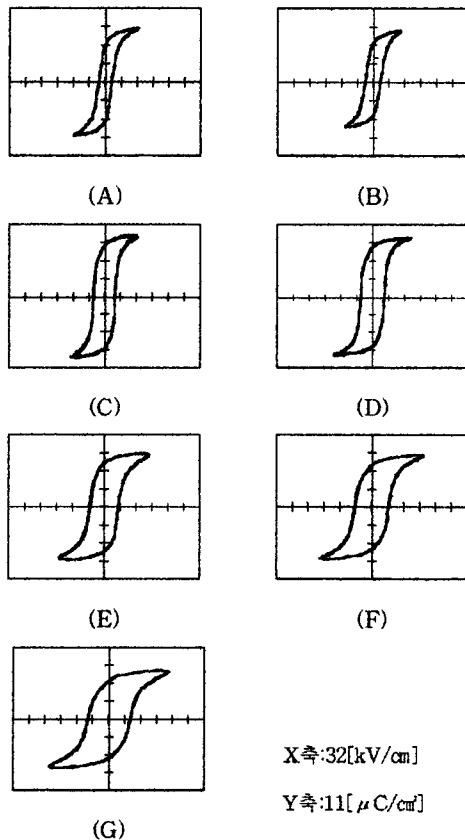


그림 3. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가량에 따른 히스테리시스 곡선

그림 3에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 히스테리시스 곡선이 나타나 있다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 약 0.3[wt%]일 때까지는 잔류분극이 점차 증가하였고 0.5[wt%]보다 첨가량이 많아질수록 점차 감소하였다. 또한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가할수록 항전계는 계속적으로 증

가하였다.

### 3.4 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 열에이징 전후의 전기기계 결합계수비유전율의 변화

열에이징 전후의 전기기계 결합계수의 비교가 그림 4에 나타나 있다. 열에이징 처리에 의해 전 조성의 시편에서 열충격에 기인한 전기쌍극자의 원위치에 따라 전기기계 결합계수가 감소하였다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 0.1, 0.3[wt%]인 시편에 있어서는 열에이징에 기인한 전기기계 결합계수의 감소가 작은 점은 특이하다.

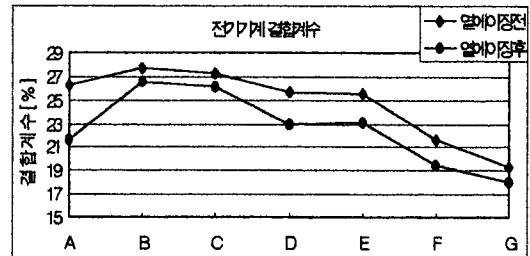


그림 4. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 열에이징 전·후의 전기기계 결합계수

### 3-5 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 열에이징 전후의 공진주파수에 대한 온도계수

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 공진주파수의 온도계수의 변화를 그림 5에 나타내었다. 기대했던 바와는 달리 안정화제인 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가함에도 온도계수가 증가, 즉 온도안정성이 나빠졌다. 단 열에이징 처리에 의해서는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 관계없이 전 시편들의 온도안정성이 향상되었다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 1.1[wt%]인 조성의 시편에서는 온도계수가 매우 낮아졌으나 길이방향의 전기기계 결합계수가 너무 낮아서 큰 의미가 없다.

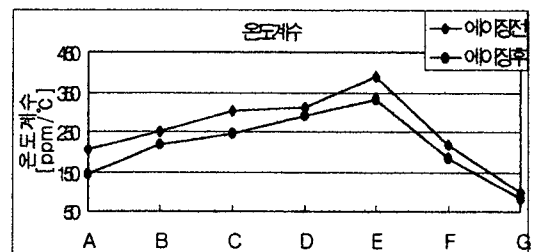


그림 5. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 열에이징 전·후의 공진주파수에 대한 온도계수

#### 4. 결 론

2성분계 능면체정계 조성인  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3$ 에 안정화제인  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 를 첨가함에 따른 길이진동에 대한 온도안정성의 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 를 첨가량이 0.1, 0.3[wt%]첨가된 조성의 시편은 첨가되지 않은 조성의 시편보다 길이진동에 대한 전기기계 결합계수가 증가하였다.
- (2) 열에이징 처리에 의해 전기기계 결합계수가 감소함에 있어  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가가 0.1, 0.3[wt%]인 시편은 그 감소 폭이 상대적으로 작았다.
- (3) 기대했던 바와는 달리 안정화제인  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가가 능면체정계 시편에서는 길이진동에 대한 온도안정성을 향상시키지 못했다.
- (4) 열에이징 처리를 하면  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가 유무나 첨가량에 관계없이 길이진동에 대한 공진주파수의 온도안정성이 향상되었다.

#### 참고 문헌

- [1]. 塩崎 忠 外, “新壓電材料製造應用”, CMC, pp.161-163, 1987.  
이개명 외, “ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + x[\text{wt}\%]\text{Cr}_2\text{O}_3$ ”
- [2]. 세라믹스의 공진주파수 온도안정성 및 열에이징효과”, 한국전기전자재료학회 춘계학술대회 논문집, pp.37 - 40, 1998.
- [3]. 현원석, “Zr/Ti 비에 따른 PZT계 압전세라믹스의 온도안정성”, 석사학위논문, 1999.
- [4]. 일본전자재료공업회, EMAS-6004, 昭和57.