

고주파 레조네이터용 변성 PbTiO₃ 계 세라믹스의 공진특성

Resonant Properties of Modified PbTiO₃ System Ceramics for High Frequency Resonator

민석규*, 류주현*, 박창엽*, 김종선**, 윤현상***, 정희승****

(S. K. Min, J. H. Yoo, C. Y. Park, J. S. Kim, H. S. Yoon, H. S. Jung)

Abstract

In this study, $Pb_{0.88}(La_{\alpha}Nd_{1-\alpha})_{0.08}(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.02}Ti_{0.98}O_3$ system ceramics were manufactured for 20 MHz class resonator application. Electromechanical coupling factor, mechanical quality factor and dynamic range of 3rd overtone thickness vibration mode were measured as the variations of La and Nd molar ratio. Mechanical quality factor and dynamic range at $\alpha=0.6$ composition ceramics showed the highest value of 2,691 and 52.37 dB, respectively. The temperature coefficient of resonant frequency measured from $-20^{\circ}C$ to $80^{\circ}C$ showed an excellent value of 5ppm/ $^{\circ}C$ at $\alpha = 1$ composition ceramics

Key Words : 20 MHz resonator, Mechanical quality factor, dynamic range, third overtone, temperature coefficient of resonant frequency(TCFr)

1. 서 론

압전 세라믹스중 세라믹필터는, 주파수 관련 전자기기(무선통신기기, Audio, TV/VTR 등)의 방송주파수를 받는 수신기 기단의 핵심부품으로 활용되고 있으며, 정보통신기술의 발달에 따라 다양한 주파수 대역의 필터개발이 요구되고 있다. 또한, 레조네이터는 마이크로프로세서, 디지털신호처리(DSP)를 위한 Clock 발생 오실레이터등에 사용되어지고 있으며, 15MHz의 종래 한계를 넘어 50MHz까지 동작주파수를 높아지는 추세이고, SMD 타입으로 전환됨에 따라 이에 관한 연구가 필요하게 되었다. 레조네이터는 일반적으로 높은 주파수 대역을 이용하기 때문에

두께진동모드를 이용해야 하며 두께진동모드는 기본진동모드(1차모드), 3차진동모드, 5차진동모드등이 있으나 높은 주파수 대역을 이용하기 위해서는 세라믹 가공의 문제상 3차 이상의 진동모드를 이용하는 것이 이로우며, 안정성인 발전을 위하여 임피던스 특성의 척도인 높은 D.R(Dynamic range)값과 온도안정성이 좋아야 한다. 또한 두께진동모드를 이용해야 하므로 두께가 얇아짐에 따라 가공을 용이하게 하기 위하여, 고밀도, 고강도의 특성을 갖어야 한다.

Pb(Zr,Ti)O₃계 세라믹스는 고주파에서의 두께방향 진동모드로 이용할 때 경방향 전기기계결합계수 k_p 가 두께방향 전기기계결합계수 k_t 와 거의 같기 때문에 k_p 에 의해 불요진동이 발생하여 우수한 두께방향진동 진동자를 만들기가 어려우므로 전기기계결합계수의 이방성이 크고, 큐리온도가 높고 경시변화율이 작은 PbTiO₃세라믹스가 각광을 받기 시작 하였다. 그러나, 이 조성은 소성시에 고온에서 Curie온도를 지나 하강시 결정의 이방성이 커서 Crack이 발생

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

** 삼성전기, *** 경문대 전기과

****주성대 전기과

하여 소결하기가 매우 어렵기 때문에 이방성을 완화하고자 치환제인 La와 Nd를 Pb자리에 Mn, Sb등을 Ti자리에 치환시키고 불순물을 첨가하여 제작하여 20MHz 급 레조네이터로서의 응용가능성을 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1 시편의 제조

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

$Pb_{0.88}(La_{\alpha}Nd_{1-\alpha})_{0.08}(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.02}Ti_{0.98}O_3 + 0.1wt\%$ excess $PbO + 0.1wt\%$ MnO_2 (단 $\alpha = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 1$) 조성에 따른 시료의 정확한 물비를 $10^{-4}g$ 까지 평량하였고, 24시간 동안 혼합 분쇄한 후 건조하여 850 [°C]에서 2시간 동안 하소하였다. 하소가 끝난 시료를 재분쇄한 후 PVA (5wt% 수용액)을 5wt% 첨가하여 직경 21 mm 몰더로 1 ton/cm²의 압력을 가하여 성형하였고, 승하강 온도 180[°C/h]로 하여 1225°C에서 2시간 동안 소결하였다. 소결된 시편들은 특성 측정을 위해 0.32 mm 두께로 정밀 가공한 후 표면에 Ag powder를 증착하였다. 전극이 형성된 시편은 130[°C] 실리콘유 속에서 50[kV/cm]의 전계를 10분 동안 인가하여 분극하였다.

2.2 시편의 특성 측정

조성변화(α variation)에 따른 결정구조의 변화를 조사하기 위하여 X선 회절기로 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ 인 CuK α 를 사용하여 회절각 $2\theta \sim 70^\circ$ 사이에서 측정하였으며, 또한 미세구조를 조사하기 위하여 시편들의 표면을 연마하여 10% HCl용액에 소량의 HF를 첨가한 용액내에서 화학적 에칭을 하여 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰하였다.

공기중에서의 질량과 물속에서의 질량을 측정하여 밀도를 구하였다.

제작한 시편의 압전특성은 HP5100 Network analyzer를 이용하여 공진주파수와 반공진주파수 및 공진임피던스와 반공진 임피던스를 아래 식에 의하여 계산하였다.

$$k_{33} = \frac{\pi}{2} \frac{f_r}{f_a} \tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{f_a - f_r}{f_a}\right) \dots\dots\dots(1)$$

$$Q_{m3} = (2\pi f_r |Z_m| C_0 \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2})^{-1} \dots\dots\dots(2)$$

$$D.R(\text{Dynamic Range}) = 20 \text{Log}(Z_{\text{max}}/Z_{\text{min}}) \dots\dots\dots(3)$$

여기서, k_{33} 와 Q_{m3} 는 각각, 3차 진동모드에서의 전기기계 결합계수와 기계적 품질계수이다. f_r , f_a 는 공진주파수와 반공진주파수, Z_m 은 공진주파수에서의 임피던스, C_0 는 정전용량이다.

-20~80°C의 온도범위에서 공진주파수를 측정하여 공진주파수 온도계수(TCf_r[%])를 다음식으로 계산하였다.

$$TCf_r = \frac{f_r(T^\circ\text{C}) - f_r(25^\circ\text{C})}{f_r(25^\circ\text{C})} \times 100 [\%] \dots\dots\dots(4)$$

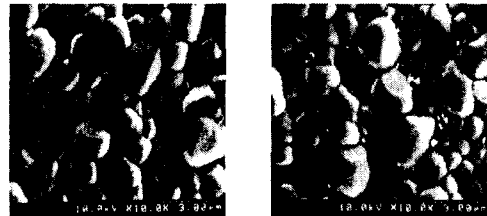
여기서, $f_r(T^\circ\text{C})$: 온도 T[°C]에서의 공진주파수,
 $f_r(25^\circ\text{C})$: 25[°C]에서의 공진주파수

또한 -20~80°C의 온도범위에서 공진주파수의 온도계수(ppm/°C)는 다음식으로 계산하여 나타내었다.

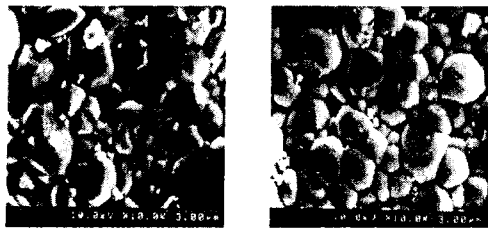
$$TCf_r = \frac{f_r(\text{max}) - f_r(\text{min})}{f_r(25^\circ\text{C})} \times \frac{1}{100} [\text{ppm}/^\circ\text{C}] \dots\dots\dots(5)$$

3. 결과고찰

그림1에 1225°C에서 소결한 $Pb_{0.88}(La_{\alpha}Nd_{1-\alpha})_{0.08}-(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.02}Ti_{0.98}O_3$ 세라믹의 표면 미세구조를 나타내었다. α 가 1일 때 그레인 사이즈 1.16 μm 로 가장 작은 입경 값을 갖었으며, 밀도는 $\alpha=0$ 일 때 7.66으로 가장 높은 값을 나타내었다. α 의 변화에 따른 밀도와 그레인 사이즈의 값을 그림 2에 나타내었다.

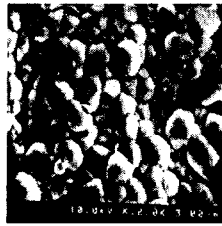


(a) $\alpha=0$ (b) $\alpha=0.2$



(c) $\alpha=0.4$

(d) $\alpha=0.6$



(e) $\alpha=1$

그림 1. α 의 변화에 따른 시편의 미세구조

Fig.1 Micro structure of the specimens as a function of α variation.

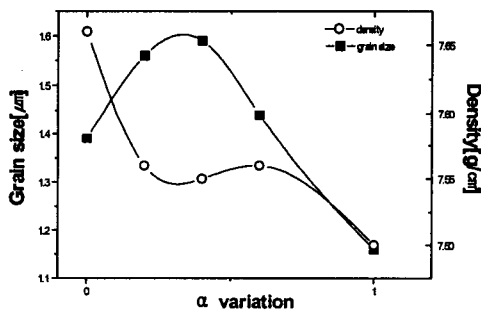


그림 2. α 의 변화에 따른 밀도 및 그레인 사이즈

Fig.2 Density and grain size as a function of α variation

정방성은 α 의 값이 증가할수록 미소하나마 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 그림 3과 표1에 제반 특성을 정리하여 나타내었다. 그림 4는 α 의 변화에 따른 3차에서의 Q_{m3} 값을 도시한 것이다. $\alpha=0.6$ 일 때 2691로 최대값을 나타내었는데 이러한 현상은 domain wall이동이 용이해짐에 따라 최대 분극의 양이 비례되는 것과 함께 전기적 비저항의 변화에 의한 분극조건의 개선에 의한 것으로 생각되어진다.

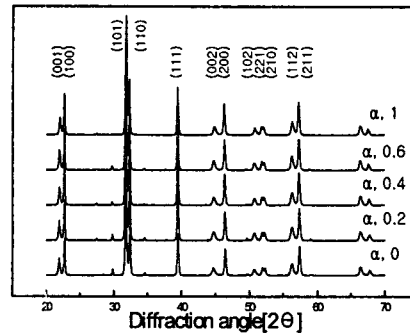


그림 3. α 의 변화에 따른 XRD 회절분석

Fig.3 XRD diffraction pattern as a function of α variation

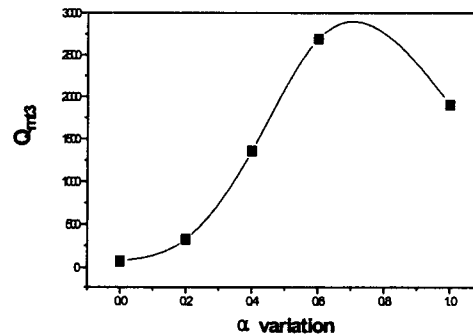


그림 4. α 의 변화에 따른 3차에서의 기계적품질계수

Fig.4 Mechanical quality factor third overtone mode as a function of α variation.

그림 5에 -20°C 에서 80°C 까지의 공진주파수의 온도계수를 나타내었다. $\text{TCF}_r[\%]$ 은 조성비와 분극전계 및 분극과 소성온도의 조건에서 변화[5][6]될 수 있으나, 본 실험에서는 α 의 양이 늘어갈수록 $\text{TCF}_r[\%]$ 이 점점 positive에서 negative로 변화하고 있음을 알 수 있었다. $\alpha=1$ 일 때 $5\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 로 가장 우수한 특성을 나타내었으며 α 의 변화에 따른 특성의 변화를 그림 7에 나타내었다.

그림 6은 α 의 변화에 따른 k_{33} 값의 변화를 나타내었다. PbTiO_3 세라믹스는 두계진동모드를 이용할 경우 전기기계결합계수 이방성(kt/kp)이 커야 면적진동 모드등의 불요진동을 억제할수 있다. $\alpha=0$ 일 때 k_{33} 0.21로 가장 높은 값을 나타내었다

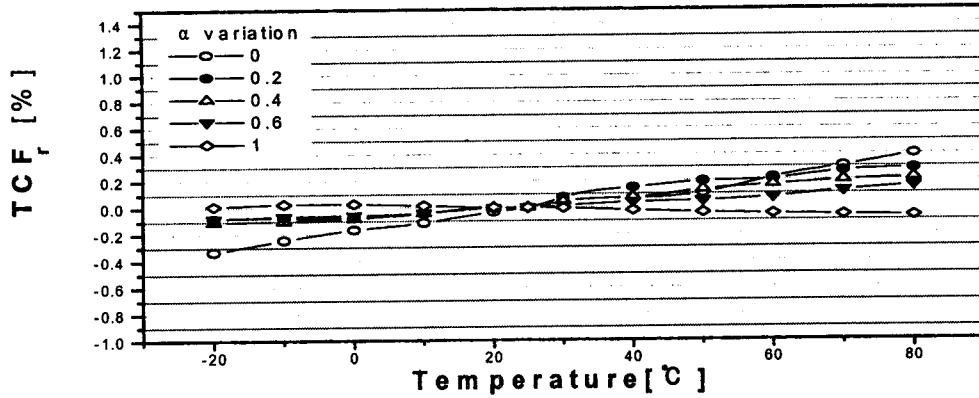


그림 5 α 의 변화에 따른 공진주파수의 온도계수 TCF_r [%]

Fig.5 Temperature coefficient of resonant frequency TCF_r [%] as a function of α variation

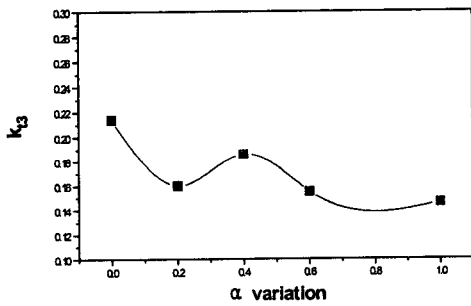


그림 6. α 의 변화에 따른 3차에서의 전기기계결합계수

Fig.6 Electromechanical coupling factor of third overtone mode as a function of α variation

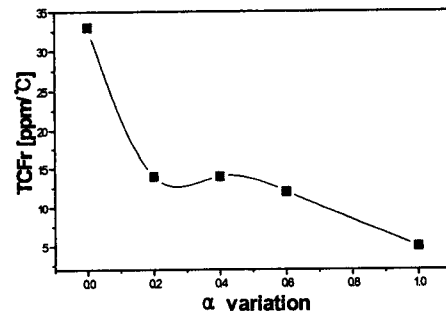


그림 7. α 의 변화에 따른 공진주파수의 온도안정성

Fig.7 Temperature coefficient of resonant frequency TCF_r [ppm/°C] as a function of Nd molar ratio α

그림 8에 α 의 변화에 따른 3차 D.R(Dynamic Range)값을 나타내었다. 안정적인 발진을 위해서는 임피던스 비의 척도인 D.R이 높아야 한다.

가에 따라 점차 증가하다 감소하는 경향을 나타내었으며, $\alpha=0.6$ 에서 52.37dB로 최대값을 나타내었다.

이상의 실험결과를 요약하여 표 1에 나타내었다

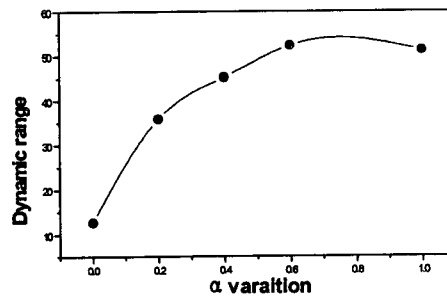


표 1 α 의 변화에 따른 3차에서의 유전 및 압전특성

Table 1 Characteristics of third overtone vibration mode as a function of α variation

| α variation | f_r [MHz] | f_a [MHz] | Z_r [Ω] | Z_a [Ω] | DR_3 [dB] | Q_{m13} | k_{t13} | ϵ_r | c/a | N_{13} | TCF _f [ppm/°C] | Density [g/cm ³] |
|--------------------|----------------|----------------|-----------------------|-----------------------|----------------|-----------|-----------|--------------|-------|----------|------------------------------|---------------------------------|
| 0 | 23.255 | 23.705 | 1.66 | 7.20 | 12.75 | 69 | 0.21 | 265 | 1.030 | 7,348 | 33 | 7.66 |
| 0.2 | 24.035 | 24.290 | 0.65 | 40.27 | 35.87 | 324 | 0.16 | 253 | 1.029 | 7,481 | 14 | 7.56 |
| 0.4 | 24.005 | 24.350 | 0.11 | 20.85 | 45.24 | 1359 | 0.18 | 255 | 1.027 | 7,548 | 14 | 7.55 |
| 0.6 | 24.675 | 24.920 | 0.08 | 32.40 | 52.37 | 2691 | 0.15 | 263 | 1.027 | 7,600 | 12 | 7.56 |
| 1 | 23.810 | 24.020 | 0.13 | 46 | 51.32 | 1907 | 0.14 | 270 | 1.025 | 7,566 | 5 | 7.50 |

그림8. α 의 변화에 따른 3차 D.R(Dynamic Range)
Fig.8 Dynamic range of third overtone vibration mode as a function of α variation

4. 결론

본 연구에서는 $Pb_{0.88}(La_{\alpha}Nd_{1-\alpha})_{0.08}(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.02}Ti_{0.98}O_3+0.1wt\%$ excess $PbO+0.1wt\%$ MnO_2 세라믹스의 A site에 치환되는 La와 Nd비에 따른 유전 및 압전특성과 공진주파수의 온도안정성을 조사하였다. XRD분석에 의하면 Nd의 치환량이 많으면 격자이방성과 밀도가 증가하였으나, 온도안정성은 $\alpha=1$ 에서 5ppm/°C로 가장 우수한 값을 나타내었으며 La양이 그이상 증가하면서 온도안정성이 좋아지는 경향을 확인하였다. 또한 $\alpha=0.6$ 일 때 k_{t3} , Q_{m3} , DR_3 각각 0.15, 2691, 52.37dB 로서 레조네이터에 적용하기 적합한 특성을 보였다

감사의글

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

참고문헌

[1] S. Fujishima, J. Merlina and J. Miyazaki, "Piezo Electric Ceramic Resonator and Filters",

pp184-189, 38th Annual Frequency Control Symposium, 1994

- [2] Y. Yamashita, S. Sakano and I. Toba, "TE Harmonic Overtone Mode Energy-Traped Ceramic Filter with Narrow Frequency Tolerance," Jpn. J. Appl. Phys., 36, 6096-6102, 1997
- [3] Seiji Ikegami, Ichiro Ueda, Takahashi Nagata, "Electromechanical Properties of $PbTiO_3$ Ceramics Containing La and Mn", Journal of the Acoustical Society of America, Vol. 50, pp. 1060, 1972.
- [4] J. H. Liao, S. Y. Cheng and C. M. Wang, Ferroelectrics, Vol. 106, p.357, 1991.
- [5] Long Wu. and Yi-Yeh Lee "Piezoelectric HF Resonator with Zero Temperature Coefficient", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32, pp. 5024-5028, 1993.