

## 압전레조네이터용 PLT 세라믹스의 유전 및 압전특성

이창배, 윤중락, 명재옥, 우병철  
삼화콘덴서공업(주)

### Dielectric and piezoelectric properties of PLT ceramics for piezoelectric resonator

Chang-Bae Lee, Jung-Rag Yoon, Jae-Ok Myoung, Byung-Chul Woo  
Samwha Capacitor Co. Ltd.

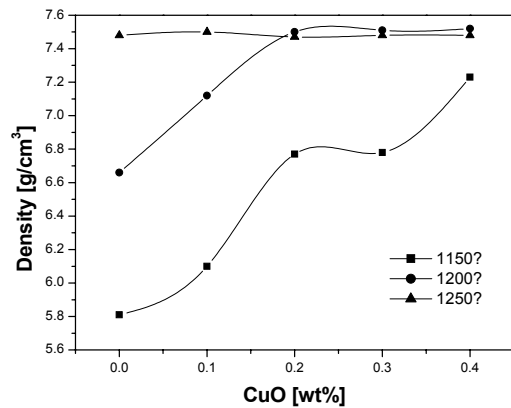
**Abstract** - SMD type 압전레조네이터 제작을 위한 압전 조성물을 찾 고자 PLT 세라믹스에 B-site Ti 자리에 Mn을 치환시키고 소결첨가제 로서 CuO를 첨가하였다. 0~0.4wt% CuO를 첨가하여 1150, 1200, 1250°C 로 각각 소결한 후 소결온도 및 CuO 첨가량에 따른 압전 및 유전특성 을 관찰하였다. CuO 첨가량에 따라 1150, 1200°C 소결시 밀도가 증가하 였고, 1250°C 소결시 기계적 품질계수가 증가하였다. 소결온도 1250°C, 0.1wt% CuO 첨가시 밀도, 전기기계 결합계수(kp), 유전상수, 기계적 품 질계수는 7.5[g/cm<sup>3</sup>], 0.1, 253, 1776을 각각 나타내었다.

### 3. 본 론

그림 1은 각각의 소결온도에서 CuO의 첨가량에 따른 밀도의 변화를 나타낸 것이다. 1150°C 소결시 CuO의 첨가량에 따라 밀도가 증가하였 지만, 상대적으로 낮은 소결온도로 인해 소결이 완전히 이루어지지 않아 밀도가 전체적으로 낮게 나타났다. 1200°C 소결시 CuO의 첨가량에 따라 밀도가 증가하였고, 0.3wt% 이상 첨가시 큰 변화가 나타나지 않았다. 1250°C 소결시 CuO의 첨가량에 상관없이 모두 높은 밀도를 나타내었는 데, 이 결과로 보아 1250°C 소결시 CuO 첨가량과 상관없이 상대적으로 높은 소결온도 때문에 시편이 치밀화 된 것으로 보인다.

### 1. 서 론

최근들어, 사용이 확대되고 있는 무선통신기기, CD-RW, 무선 키보드, HDD, 리모콘, CD-Rom, DVD-Rom, 자동차의 전자부품 등에는 디지털 회로의 기준주파수를 발생시켜주는 레조네이터가 사용되고 있다. 압전레 조네이터는 수정에 비해 가격이 저렴할뿐만 아니라 Rising time이 빠르 며, 강도면에서 2~3배 강하고, LC 발진자에 비해 신뢰성이 뛰어나다는 장점을 가지고 있어 그 사용이 점차 확대되고 있다. 이러한 전자 기기들 의 정보량이 많아짐에 따라 레조네이터의 사용주파수가 점차 고주파화 되어지고 있다. 압전세라믹의 두께에 반비례하여 주파수가 높아지지만, 압전세라믹의 두께를 얇게 가공하는데에는 한계가 있기 때문에 두께 진 동모드의 고차진동모드를 이해해야하며, 압전 세라믹의 두께가 얇아짐에 따라 압전특성이 감소하는 어려움이 있다.[1] 따라서, 고주파화되고 소형 화된 공진기를 제조하기 위해 보다 우수한 압전특성을 갖는 조성이 필 요하다. Jaffe등에 의해 보고된 PbTiO<sub>3</sub> 압전세라믹스는 큰 격자이방성과 490°C 부근의 높은 상전이 온도를 가져 순수한 조성으로는 소결체를 얻 기가 어렵다. 그러나, Pb 자리에 La를 치환한 (Pb,La)TiO<sub>3</sub>는 격자이방성 이 감소하여 소결성이 향상되고, 두께 종진형 모드에서 우수한 압전특성 을 나타낸다고 보고 되어있다.[2] 또한, 고차진동모드에서의 공진 및 반 공진입피턴스비의 척도인 Dynamic Range가 크며, 고강도의 특성을 가 지고 있어 고주파용으로의 적용에 이롭다. 따라서, 본 연구에서는 PLT 세라믹스의 기계적 품질계수를 높이고자 B-site인 Ti 자리에 Mn을 치 환시켰으며, 소결성을 촉진시키고자 소결첨가제로서 CuO를 첨가하여 그 에 따른 압전 및 유전특성을 관찰하였다.

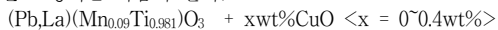


<그림 1> CuO 첨가 및 소결온도에 따른 밀도변화

### 2. 실험

#### 2.1 실험 방법

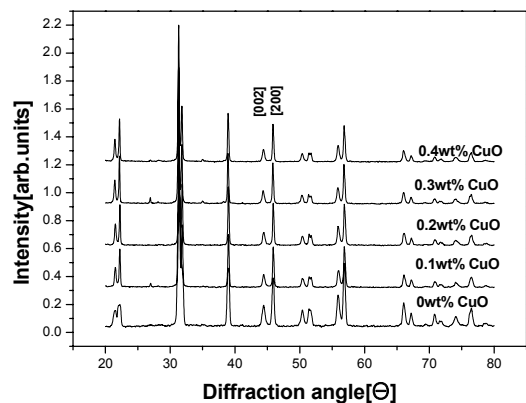
본 실험에서는 산화물 혼합법을 이용하여 시편을 제조하였으며, 실험 에 사용된 조성식은 다음과 같다.



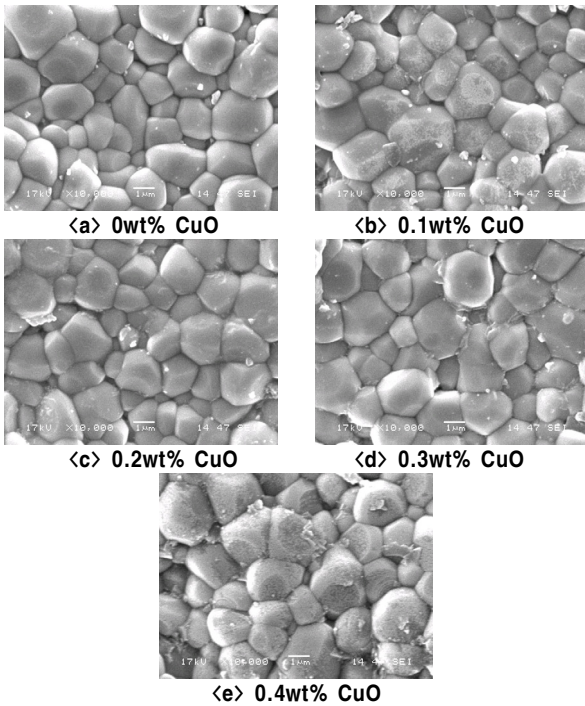
전자 천평을 사용하여 10<sup>-4</sup>[g]까지 평량하였으며, 지르코니아 볼을 사용 하여 24시간동안 혼합/분쇄하였고, 850°C에서 2시간동안 하소하였다. CuO를 첨가한 후 2차 혼합/분쇄하여 PVA(12wt%)를 첨가하여 15.5Φ 물더에서 2ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다. 성형한 시편은 600°C에서 Binder burn out 공정을 거쳤으며 1150~1250°C의 온도구간에서 2시간동 안 소결한 후 특성측정을 위해 Ag 전극을 도포하여 650°C에서 10분간 열처리 하였다. 전극이 형성된 시편은 120°C 실리콘오일에서 30[kV/cm]의 전계를 15분동안 인가하여 분극하였다.

#### 2.1.1 특성 측정

24시간이 지난후에 공진 및 반공진법에 따라 Impedance analyzer (4194A)를 사용하여 유전 및 압전특성을 측정하였다. 미세구조를 관찰 하기 위해 주사전자현미경(SEM) 사용하였으며, 시편의 결정구조를 알 아보기 위해 X-ray diffraction을 사용하였다



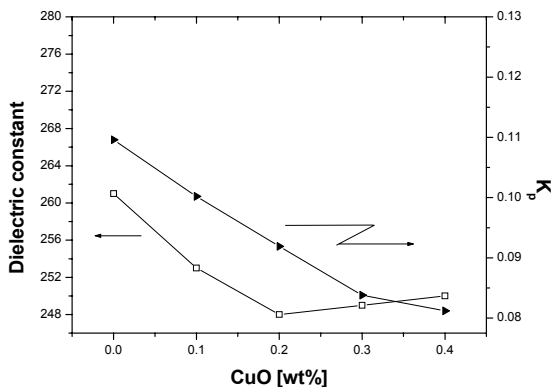
<그림 2> CuO 첨가에 따른 X-ray 회절모양<1250°C>



〈사진 1〉 CuO 첨가에 따른 시편의 미세구조<1250℃〉

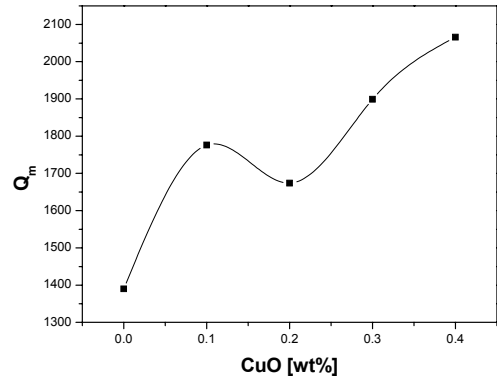
그림 2는 1250℃ 소결온도에서 CuO의 첨가량에 따라 제작된 시편의 소결상태와 결정구조를 알아보기 위하여 X-ray 회절분석을 나타낸 것이다. 결정 구조의 변화를 관찰하기 위해 정방정계의 이방성이 잘 나타나는 (002)면과 (200)면의 피크가 발생하는 회절각(2θ) 43~46° 사이를 관찰하였다. 모든 시편이 (002), (200)면이 분리된 Tetragonal phase를 나타냈으며, 상전이는 나타나지 않았다. CuO 첨가시 미반응 물질에 의한 피크가 관찰되었으며, 0.2wt% CuO 첨가시 Unknown phase가 관찰되지 않은 것으로 보아 0.2wt% CuO 첨가시 최적의 소결상태를 갖는 것으로 보인다. 각 시편의 정방성은 1.304~1.320으로 순수한 PbTiO<sub>3</sub>의 1.064보다 상당히 감소하였다. 이러한 결과는 A-site의 Pb자리에 La가 치환됨에 따라 Pb-vacancy가 형성되어 격자가 이완되기 때문이라는 종래의 연구결과와 일치한다.

사진 1은 CuO 첨가에 따른 시편의 미세구조 사진이다. 그레인 사이의 변화는 크게 나타나지 않았지만, 0.4wt% CuO 첨가시 그레인 성장이 일어나고 기공이 다소 증가한 것을 볼 수 있다.



〈그림 3〉 CuO 첨가에 따른 유전상수 및 K<sub>p</sub><1250℃〉

그림 3은 CuO 첨가에 따른 시편의 유전상수 및 전기기계 결합계수 (k<sub>p</sub>)를 나타낸 것이다. 유전율과 전기기계 결합계수는 큰 변화를 나타내지는 않았지만 CuO 첨가량이 증가함에 따라 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 CuO 첨가량이 증가함에 따라 혼합시 680℃의 공융점 (Eutectic point)을 갖는 PbO와의 반응으로 인하여 액상이 입계내에 형성되어 유전율과 전기기계 결합계수를 다소 감소시킨 것으로 사료된다. 그림 4는 CuO 첨가량에 따른 기계적 품질계수를 나타낸 것이다. 기계



〈그림 4〉 CuO 첨가에 따른 기계적 품질계수<1250℃〉

적 품질계수는 공진시 기계적 진동의 효율성을 의미하고 회로의 발진 안정성에 영향을 준다. CuO 첨가량에 따라 기계적 품질계수가 증가하였는데, 기계적 품질계수는 유전율, 전기기계 결합계수와 상반되는 특성을 갖는다는 경향을 따르고 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 (Pb,La)TiO<sub>3</sub> 세라믹스에서 B-site의 Ti 자리에 Mn을 치환시키고 소결첨가제로 CuO를 첨가하여 Mn의 치환효과와 CuO 첨가량에 따른 압전 및 유전특성을 관찰하였다. 1150, 1200℃ 소결시 CuO 첨가량에 따라 밀도가 증가하였고, 1250℃ 소결시 충분한 소결 온도로 인하여 모든 시편이 밀도가 높게 나타났다. 680℃의 공융점을 갖는 PbO와 Cu의 반응으로 인해 입계내에 액상이 존재해 유전상수 및 전기기계 결합계수가 다소 감소하였으며, X-ray 회절분석 결과 Unknown phase가 나타났는데, 이것은 잔류 PbO와 Mn에 기인한 것으로 보인다. 또한, Ti 자리에 Mn이 치환되어 Acceptor로서 작용하여 Q<sub>m</sub>을 증가시킨 것으로 보인다. 0.2wt% CuO가 첨가되었을 때 그레인이 균일해지고 치밀화가 이루어졌으며, 0.1wt% CuO 첨가시 상반되는 값을 갖는 전기기계 결합계수와 기계적 품질계수 모두 양호한 값을 가지므로 압전레조네이터 제작에 가장 적당한 조성으로 보인다.

#### [참 고 문 헌]

- [1] 민석규, 오동언, 윤광희, 류주현, 박창엽, 김중선 "Pb(La,Ce)TiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 길이와 두께비(l/t)에 따른 공진특성", 전기전자재료학회, 14 권 9호, p720, 2001
- [2] B. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, 121-123, 154-159, 1971