

열에이징에 의한 PZT세라믹스의 내열특성 개선

Improving Thermal Resisting Property of PZT Ceramics by Thermal Aging

이개명^{1,a}, 김병효²

(Gae-Myung Lee^{1,a} and Byung-Hyo Kim²)

Abstract

Temperature stabilities of resonance frequencies of the substrates are very important in piezoelectric ceramics oscillators and filters. In this study, it was investigated thermal resisting property of the length-extensional vibration mode of PZT ceramics. The mode can be utilized in fabricating ultra-small 455 kHz IF devices. We fabricated the ceramic specimens with $x = 0.51, 0.52, 0.53, 0.54,$ and 0.55 in the $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ system. And their resonance frequencies were measured before 1st thermal aging, after 1st and 2nd thermal aging. In order to investigate the influence of thermal aging on thermal resisting properties, thermally aged specimens were once more thermally aged. Before 1st thermal aging, the specimens of the compositions with morphotropic phase, $x = 0.53$ and rhombohedral phase, $x = 0.54$ have weak thermal resisting property of resonance frequency, while tetragonal phase, $x = 0.51$ has robust thermal resisting property of resonance frequency. 1st thermal aging improved thermal resisting property of resonance frequency in all specimens.

Key Words : PZT, Thermal resisting property, Temperature stability, Resonance frequency, Resonator

1. 서론

PZT 압전세라믹스를 기판으로 사용하는 세라믹 필터, 세라믹공진자, 세라믹디스크리미네이터 등의 소자는 핸드폰, PDA 등 개인 휴대통신 기기가 보급됨에 따라 수요가 크게 늘었으며, 소형화, 경량화, SMD화의 요구를 받고 있다. 여기서 소형화와 SMD화 된 소자는 기판과 소자 외부 전극과의 거리 단축에 따라 회로기판에 실장 시에 기판이 열에 쉽게 노출되게 되므로 소자의 기판이 열충격에 내성을 가질 필요가 있다[1-4]. 아울러 압전세라믹스 소자의 양산과정에는 분극공정 후 소자용 전극

부착공정, 절단공정 및 패키지공정 등에서 기판이 열충격을 받을 가능성이 있다. 따라서 기판의 내열성의 향상은 이들 소자의 전기적 특성의 안정성 향상과 수율의 증진에 직결되어 진다.

2성분계 PZT에 Cr_2O_3 의 첨가가 압전특성의 온도안정성을 개선한다는 보고가 있는 후[5], Cr_2O_3 의 첨가에 따른 결정구조의 변화와 원판상 윤탁진동모드의 공진주파수의 온도안정성과 경시 안정성이 조사되었고[6], 2성분계 PZT에서 Zr/Ti 비와 열에이징에 따른 원판상 윤탁진동모드의 온도안정성의 변화가 고찰되었으며[7], 3성분계 PZT에 Cr_2O_3 의 첨가에 따른 원판상 윤탁진동모드의 공진주파수의 온도안정성이 조사되었다[8]. 또 2성분계 PZT에서 Zr/Ti 비와 Cr_2O_3 의 첨가가 길이진동모드의 공진주파수의 온도안정성에 미치는 영향이 조사되었다[9].

PZT계 세라믹스의 응용에는 대부분 압전특성이 우수한 능면체정계와 정방정계의 상정계(morpho-

1. 제주대학교 전기전자공학부 (제주시 아라동 산 1)
2. 서귀포산업과학고등학교 전자계산기과
a. Corresponding Author : myounglk@cheju.ac.kr
접수일자 : 2004. 10. 1
1차 심사 : 2004. 10. 12
심사완료 : 2004. 11. 18

tropic phase boundary) 부근의 조성이 선택된다. 본 연구에서는 상경계 부근의 2성분계 PZT의 내열특성을 조사하고자 한다. 열에이징 전 기관의 공진주파수를 측정하고 1차 열에이징 후 공진주파수의 변화를 측정하고, 또 2차 열에이징의 온도를 1차 열에이징보다 낮게, 같게, 높게 설정하였을 때 각각의 경우에 기관의 공진주파수 변화를 측정하고자 한다. 이와 같은 실험을 통하여 상경계 부근 조성 PZT 세라믹스의 공진주파수에 관한 내열특성과 1차 열에이징이 기관 공진주파수의 열에 대한 안정성에 어떠한 영향을 주었는지 규명하고자 한다. 여기서 열에이징 처리가 분극(poling)된 세라믹스의 결정상과 분극(polarization)의 재배열에 영향을 주게 되어 단순히 실내온도에서 기관의 공진주파수만을 측정하여서는 열 처리에 의한 영향을 정확히 분석하기가 어려우므로 $-20 \sim +80 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 공진주파수의 변화를 측정한다.

2. 실험

본 실험에서는 상경계 부근의 5가지 조성, 즉 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 에서 x 값을 0.51, 0.52, 0.53, 0.54, 0.55로 갖는 조성의 세라믹스를 산화물 혼합법과 보통소성법으로 제작하였다.

원료분말을 각각의 조성에 맞게 전자천평을 사용하여 10^{-3} g 까지 평량하였으며, 혼합은 소원료, 불(옥석)과 아세톤을 중량비로 1 : 1 : 1이 되도록 배합하여 nalgene병에 넣고 볼밀로 150 rpm의 속도로 20시간 습식혼합 하였다. 이 혼합된 원료는 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 온도에서 10시간 건조하였으며 건조된 분말을 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2시간 하소하였다. 하소된 분말은 건식혼합법으로 10시간 분쇄하였다.

분쇄된 시료에 5 %의 PVA액을 5 wt% 첨가하여 사각 몰드에 넣고 0.8 ton/cm^2 의 압력으로 성형하였으며, 밀폐된 도가니에 성형체를 넣어 전기로에서 $200 \text{ }^\circ\text{C/h}$ 의 승온속도로 온도를 상승시켰다. $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2시간동안 유지하여 바인더를 제거하였고, $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2시간 유지한 후 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 $200 \text{ }^\circ\text{C/h}$ 로 강온하고, 그 이후로는 전기로 안에서 자연 냉각시켜 2차 열처리를 하였다.

열처리가 모두 완료된 시편은 일본 EMAS-600 규정 [$L/w \geq 4, w/t \geq 3, L \geq 12$]에 맞도록 1 mm 두께로 연마하여 온전극을 도포하였고[10], 시편은 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 실리콘유 속에서 4 kV/mm 의 직류전계로 고온 분극하였다. 이 때 분극 직후 열에 의한 영향을 받지 않도록 시편에 직류전계가 인가된 상태에서 상온

까지 온도를 낮춘 다음 직류전계를 제거하였다[7].

분극 후 24시간 경과 후 PC, Network Analyzer (HP5100A), 항온조를 사용하여 기관의 공진주파수 온도특성 측정회로를 구성하였으며, 항온조의 온도를 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $+80 \text{ }^\circ\text{C}$ 상승시킨 후 다시 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 하강시키며 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 간격으로 시편의 공진주파수를 측정하였다. 이 때 온도 상승 및 하강의 최고 속도는 $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 이었다. $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 1차 열에이징 처리를 한 후 24시간 경과 후 다시 똑같은 측정을 행하였고, 1차 열에이징 된 시편을 각각 $180 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 2차 열에이징 처리시킨 뒤 24시간 경과 후 또 다시 똑같은 측정을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

외부 첨가물이 없는 순수 PZT인 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 조성에서 $x = 0.51$ 에서 $x = 0.55$ 범위는 정방정계에서 상경계를 지나 능면체정계의 결정구조를 갖는다. $x = 0.51, x = 0.52, x = 0.53, x = 0.54, x = 0.55$ 인 다섯 가지 조성에 대해 열에이징 처리 전, 1차 열에이징 후, 2차 열에이징 후 온도에 따른 시편의 공진주파수 추이를 그림 1, 그림 2, 그림 3, 그림 4, 그림 5에 나타내었다. 각 그림에서 (a), (b), (c)는 3개의 다른 시편을 사용하여 각각 2차 열에이징 온도가 1차 열에이징 온도 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 보다 낮은 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 인 경우, 같은 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 인 경우와 높은 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 인 경우의 실험결과이다. 각 그림의 그래프에서 세로축은 공진주파수이며, 가로축은 온도를 나타낸다. 온도축은 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 시작하여 $+80 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 증가한 후 다시 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 감소하고 있다.

각 조성 별로 결과를 고찰한 후 최종적으로 종합 고찰한다.

3.1 1차, 2차 열에이징 처리에 따른 $x = 0.51$ 조성 기관의 공진주파수 온도특성의 변화

그림 1에서 (a), (b), (c)는 서로 다른 시편이므로 소성, 가공, 분극에서의 미세한 차이로 인해 특정 온도에서 공진주파수가 약간 다르다. 그리고 그림 1의 (a), (b), (c) 시편 모두는 열에이징 전과 200 에서 1차 열에이징 된 다음의 시편 상태에서는 -20 에서 $+80$ 까지 온도가 증가함에 따라 공진주파수가 약 5 kHz 가 증가하였으며, 2차 열에이징 후의 시편 상태에서는 -20 에서 $+80$ 까지 온도가 증가함에 따라 공진주파수가 약 4 kHz 정도 증가하였다. 따라서 그림 1의 3개 시편 모두는 온도 증가에 따라 공진주파수가 증가하는 양의 온도계수를 가

짐을 보여준다. $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 에서 $x = 0.51$ 조성은 정방정계 구조를 갖으며, 그림 1의 결과는 정방정계 결정구조를 갖는 PZT 압전세라믹스의 전형적인 특징이다[7,9].

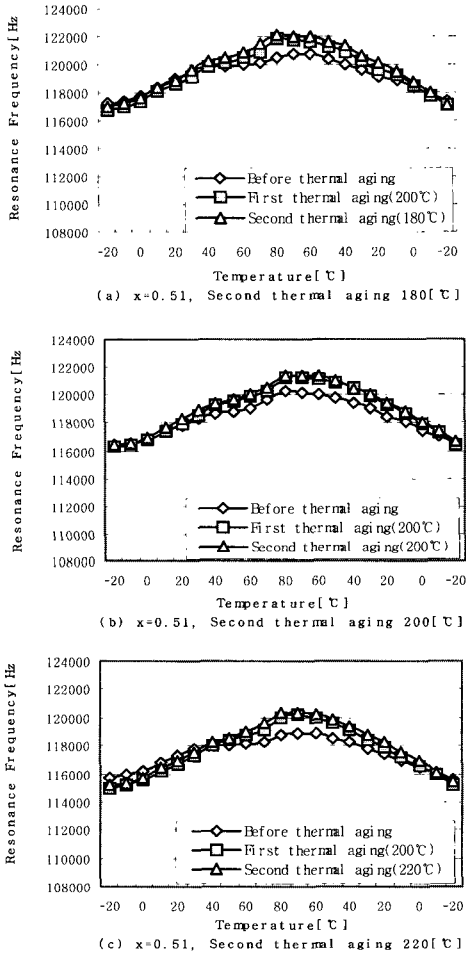


그림 1. 1차, 2차 열에이징 처리에 따른 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 시스템에서 $x = 0.51$ 조성을 갖는 기판의 공진주파수의 온도특성의 변화.

Fig. 1. The change of temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with $x = 0.51$ composition in the $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ system according to first and second thermal aging.

1차 열에이징된 시편의 공진주파수는 열에이징 처리전보다 60 °C ~ 80 °C 영역에서 약간 증가하였으며, 2차 열에이징에 의해서는 크게 변화되지

않았다. 1차 열에이징 온도보다 낮거나 높은 2차 열에이징 처리 온도에 따른 차이는 보이지 않는다.

따라서, $x = 0.51$ 조성의 시편은 1차 열에이징 처리에 의해 분극 구조가 안정화되어 추가적인 열충격에 영향을 거의 받지 않음을 알 수 있다.

3.2 1차, 2차 열에이징 처리에 따른 $x = 0.52$ 조성 기판의 공진주파수 온도특성의 변화

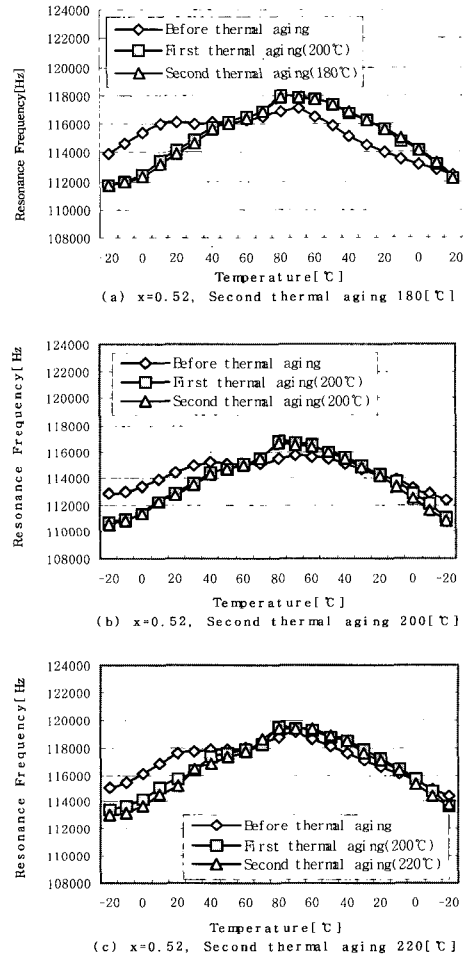


그림 2. 1차, 2차 열에이징 처리에 따른 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 시스템에서 $x = 0.52$ 조성을 갖는 기판의 공진주파수의 온도특성의 변화.

Fig. 2. The change of temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with $x = 0.52$ composition in the $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ system according to first and second thermal aging.

$x = 0.52$ 조성은 상경계 쪽으로 약간 치우친 정방정계 구조를 갖으며, 그림 2는 $x = 0.51$ 조성에서와 같이 공진주파수의 온도계수가 양임을 보여준다. 1차 열에이징 처리 후 온도 상승 시에 $-20^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 범위에서 공진주파수가 감소하였음을 분명히 알 수 있으며, 2차 열에이징 처리에 의해서는 공진주파수가 열에이징 온도에 관계없이 전 온도 영역에서 변화가 없다. 이로부터 열 자극에 대해 안정되지 못했던 공진주파수가 1차 열에이징 처리에 의해 열 자극에 대해 내성을 갖게 되었음을 알 수 있다. 이는 $x = 0.51$ 조성과 마찬가지로 1차 열에이징 처리에 의해 분극구조가 안정화되었음을 보여 주는 것이다.

3.3 1차, 2차 열에이징 처리에 따른 $x = 0.53$ 조성 기관의 공진주파수 온도특성의 변화

상경계 조성인 $x = 0.53$ 의 경우 일반적으로 온도에 대한 공진주파수의 안정성이 우수하다고 알려져 있다. 그림 3에서 열에이징 처리 전의 공진주파수 그래프를 보면 전 온도 구간에서 거의 일정하게 측정되어 온도변화에 대해 공진주파수의 변동이 적은 아주 작은 온도계수를 가짐을 알 수 있다. 반면 1, 2차 열에이징 처리 후의 경우 공진주파수는 온도가 상승함에 따라 약 4 kHz 정도 증가하는 정방정계 시편의 특성을 보여준다. 이는 열에이징 처리 전의 상경계가 열충격에 의해 정방정계 쪽으로 이동한다는 보고와 일치됨을 보여준다 [5]. 한편, 1차 열에이징 처리 전의 공진주파수는 1차 열에이징 처리에 의해 상온(30°C)에서 약 3 kHz 정도 감소하였다. 반면에 2차 열에이징 처리에 의해서는 공진주파수가 거의 변화하지 않았다. 이는 정방정계 결정구조를 갖는 $x = 0.51$, $x = 0.52$ 조성의 경우와 같이 1차 열에이징 처리에 의해 분극구조가 안정화되어 공진주파수가 열에 대해 내성을 갖게 되었음을 보여주는 것이다.

3.4 1차, 2차 열에이징 처리에 따른 $x = 0.54$ 조성 기관의 공진주파수 온도특성의 변화

$x = 0.54$ 조성은 능면체정계의 결정구조를 갖는데 이 조성에 대한 실험 결과는 그림 4에 나타나 있다. 1차 열에이징 처리 전에는 시편의 공진주파수가 온도 증가에 따라 감소하는 음의 온도계수를 갖는 능면체정계 시편의 특성을 보여 주고 있다. 1차 열에이징 처리에 의해 온도변화에 따라 공진주파수 변화가 거의 없는 영(zero)에 가까운 공진주파수 온도계수를 갖는 상경계 시편의 특성을 나타

내고 있다. 이는 열에이징 처리에 의해 결정구조가 능면체에서 상경계로 이동하였음을 보여주는 것이다.

한편 1차 열에이징 처리에 의해 상온(30°C)에서 약 5 kHz 정도의 큰 폭으로 공진주파수가 저하하였다.

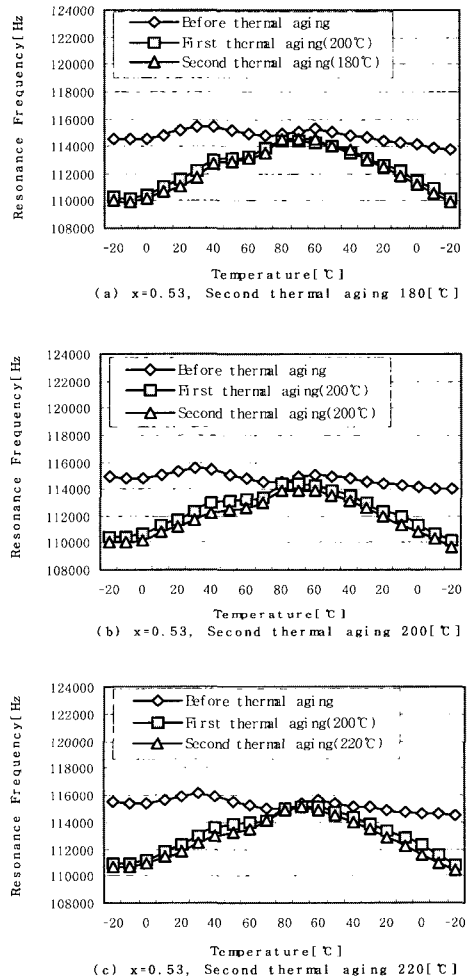
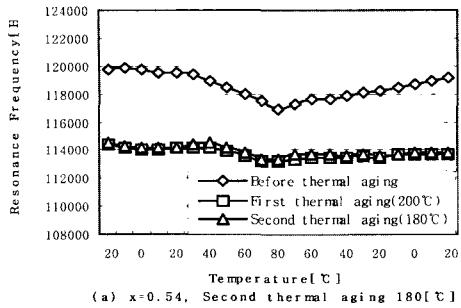
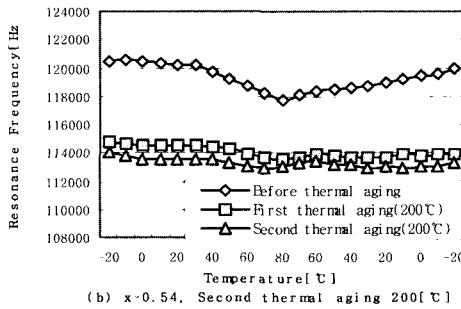


그림 3. 1차, 2차 열에이징 처리에 따른 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 시스템에서 $x = 0.53$ 조성을 갖는 기관의 공진주파수의 온도특성의 변화.

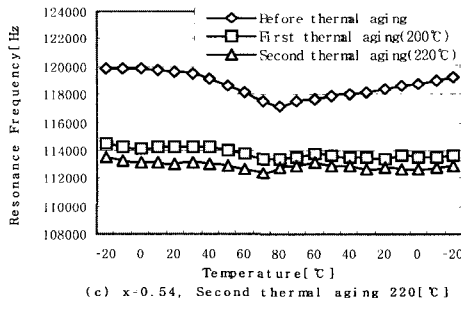
Fig. 3. The change of temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with $x=0.53$ composition in the $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ system according to first and second thermal aging.



(a) $x=0.54$, Second thermal aging 180[$^{\circ}$ C]



(b) $x=0.54$, Second thermal aging 200[$^{\circ}$ C]



(c) $x=0.54$, Second thermal aging 220[$^{\circ}$ C]

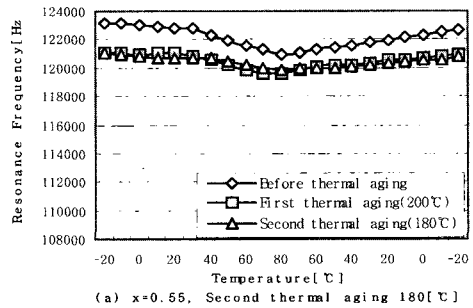
그림 4. 1차, 2차 열에이징 처리에 따른 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 시스템에서 $x=0.54$ 조성을 갖는 기판의 공진주파수의 온도특성의 변화.

Fig. 4. The change of temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with $x=0.54$ composition in the $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ system according to first and second thermal aging.

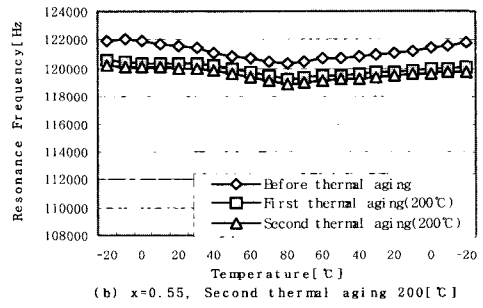
또 2차 열에이징 처리에 의해서는 1차에 비해 공진주파수의 저하폭이 현저하게 줄어들었고, 2차 열에이징 처리온도 별로 자세히 살펴보면 2차 열에이징 처리온도가 1차보다 낮은 경우에는 공진주파수의 변화가 없으며, 2차 열에이징 처리온도가 1차와 같거나 1차보다 높은 경우는 온도가 높을수

록 공진주파수가 더 큰 폭으로 저하하였다. 따라서 1차 열에이징 처리 전 시편의 공진주파수는 열충격에 대단히 취약하며, 1차 열에이징 처리된 시편의 공진주파수는 1차 열에이징보다 약한 열충격을 받을 경우만 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

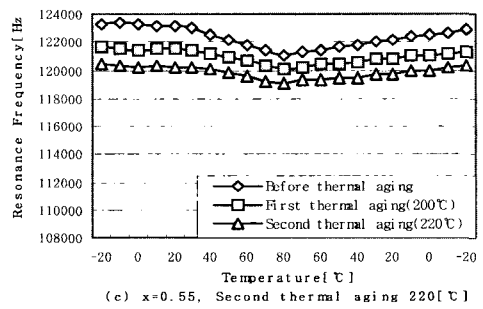
3.5 1차, 2차 열에이징 처리에 따른 $x = 0.55$ 조성 기판의 공진주파수 온도특성의 변화



(a) $x=0.55$, Second thermal aging 180[$^{\circ}$ C]



(b) $x=0.55$, Second thermal aging 200[$^{\circ}$ C]



(c) $x=0.55$, Second thermal aging 220[$^{\circ}$ C]

그림 5. 1차, 2차 열에이징 처리에 따른 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 시스템에서 $x=0.55$ 조성을 갖는 기판의 공진주파수의 온도특성의 변화.

Fig. 5. The change of temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with $x=0.55$ composition in the $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ system according to first and second thermal aging.

$x = 0.55$ 조성은 $x = 0.54$ 조성보다 상경계에서 능면체정계 쪽으로 치우친 결정구조를 갖는다. $x = 0.55$ 조성의 실험결과인 그림 5를 $x = 0.54$ 조성 즉 그림 4와 비교해 보면 $x = 0.55$ 조성의 경우 1차 열에이징 후 공진주파수가 분명한 음의 온도계수를 갖는다는 점과 1차 열에이징 처리에 의한 공진주파수의 저하폭이 $x = 0.54$ 의 경우보다 대폭 감소하였다는 점 이외에는 두 결과가 똑같은 경향을 보여주고 있다. 상경계에서 $x = 0.54$ 보다 멀리 떨어진 $x = 0.55$ 조성이 1차 열에이징 처리에 의해 공진주파수의 감소가 적은 것은 상경계에서 멀어질수록 분극(poling) 후 분극(polarization) 배열 상태가 안정됨을 보여준다.

3.6 종합고찰

압전세라믹스 기관의 공진주파수는 분극(poling) 조건의 정량적인 제어에는 한계가 있으므로 같은 조성의 시편들도 편차를 갖게 되며, 측정 시 주변 온도와 습도 및 기관에 가해지는 압력에 의해 똑같은 시편의 측정에서도 매년 편차가 발생할 수 있다. 또 앞의 데이터에서 보여주듯이 열처리에 의해 분극(poling)된 시편의 결정구조가 변동하게 되고 이에 따라 공진주파수가 크게 변동될 수 있다. 따라서 상온에서의 기관 공진주파수만을 측정하여서는 측정 오차를 수반하게 되고 열처리에 따른 영향을 충분히 파악하기 어렵다. 본 연구에서는 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 간격으로 공진주파수의 변화를 측정하여 실험 변수에 따른 공진주파수 온도특성의 추이를 살핌으로써 이러한 문제를 극복하였다.

1차 열에이징에 따른 시편의 공진주파수의 변동을 조성별로 비교하여 열에이징 처리 전 각 시편의 열충격(1차 열에이징)에 대한 내성을 살펴보자. 상경계 $x = 0.53$ 과 상경계에 가까운 능면체정계 $x = 0.54$ 조성 시편의 경우가 공진주파수가 상대적으로 크게 변동하였고 정방정계와 능면체정계 쪽으로의 조성 시편일수록 작게 변동하였으며 $x = 0.51$ 조성의 경우는 변동이 거의 없다. 이는 1차 열처리에 의해서 결정구조가 바뀌는 즉 $x = 0.53$ 조성의 시편은 상경계에서 정방정계로, $x = 0.54$ 조성의 시편은 능면체정계에서 상경계로 바뀌므로 공진주파수 변동이 커진 것으로 판단된다. 1차 열에이징 처리 전 시편 공진주파수는 상경계와 능면체정계, Zr이 많아지는 조성 쪽의 시편이 내열성이 취약함을 알 수 있다.

다음은 2차 열에이징에 따른 시편의 공진주파수

의 변동을 조성별로 비교하여 1차 열에이징 처리 후 각 시편의 열충격(2차 열에이징)에 대한 내성을 살펴보자. $x = 0.51$, $x = 0.52$, $x = 0.53$ 경우의 1차 열에이징 처리 후 시편 공진주파수는 2차 열에이징 온도와 관계없이 2차 열에이징 처리에 의해서 변동하지 않았다. $x = 0.54$, $x = 0.55$ 조성의 시편 공진주파수는 2차 열에이징 온도가 1차 열에이징 온도보다 낮은 경우에는 변동이 없으나 같거나 높은 경우에는 변동이 있으며 2차 열에이징 온도가 높을수록 변동폭이 커짐을 보여준다. 모든 조성 시편에서 2차 열에이징 온도가 1차보다 낮은 경우에는 공진주파수의 변동이 없는 것으로 보아 1차 열에이징 처리에 의해 내열성이 현저하게 개선됨을 알 수 있다.

4. 결 론

외부 첨가물이 없는 순수 PZT 압전세라믹스에 있어 상경계 부근의 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 조성식에서 $x=0.51$, $x=0.52$, $x=0.53$, $x=0.54$, $x=0.55$ 인 조성 시편들에 대해 열에이징 처리전과 1, 2차의 열에이징 처리후의 공진주파수의 온도특성의 변화를 비교 분석하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 1차 열에이징 처리 전의 경우에는 상경계 $x = 0.53$ 과 상경계에 가까운 능면체정계 $x = 0.54$ 조성을 갖는 시편은 공진주파수의 내열성이 아주 취약하며, 정방정계 쪽으로의 조성 시편일수록 공진주파수의 내열성이 우수하다.
2. 1차 열에이징 처리 된 $x = 0.51$, $x = 0.52$, $x = 0.53$ 조성 시편의 공진주파수는 2차 열에이징 온도와 관계없이 2차 열에이징 처리에 의해서 변동하지 않았다. $x = 0.54$, $x = 0.55$ 조성의 시편 공진주파수는 2차 열에이징 온도가 1차 열에이징 온도보다 낮은 경우에는 변동이 없으나 같거나 높은 경우에는 변동이 있으며 2차 열에이징 온도가 높을수록 변동폭이 커짐을 보여준다.
3. 1차 열에이징 처리에 의해 상경계 영역 조성을 갖는 시편에 있어서 공진주파수의 내열성이 개선되었다.

참고 문헌

[1] S. Roberts, "Dielectric Properties of Lead Zirconate Barium", Phys. Rev, 71, p. 890, 1947.

- [2] H. H. Schuessler, "Ceramic filters and resonators", IEEE Trans. on Sonics and Ultrasonics, Vol. su-21, No. 4, p. 257, 1974.
- [3] 이개명, "압전세라믹스 주파수 소자의 소개와 개발 동향", 전기전자재료학회지, 10권, 2호, p. 172, 1997.
- [4] K. Takahashi, M. Nishida, and H. Hase, "Effect of Y and Mn doping in Pb(Ti,Zr)O₃ piezoelectric ceramics on the resonant frequency and capacitance changes and aging by thermal shock tests", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, part 1, No. 9B, p. 5285, 1998.
- [5] F. kulsar, United States Patent, 3,006,857, 1961.
- [6] N. Uchida and T. Ikeda, "Studies on Pb(Zr-Ti)O₃ ceramics with addition of Cr₂O₃", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 6, No. 11, p. 1293, 1967.
- [7] 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, p. 954, 1967.
- [8] 이개명, 백동수, 윤석진, 홍재일, 박창엽, "고주파 소자의 기관용 Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃+PZT 세라믹스의 압전특성에 Cr₂O₃의 첨가가 미치는 영향", 전기전자재료학회지, 5권, 1호, p. 14, 1992.
- [9] 이개명, 현덕수, "PZT세라믹스에 있어서 길이진동모드의 온도안정성", 전기전자재료학회논문지, 14권, 9호, p. 726, 2001.
- [10] 日本電子材料工業會標準規格, "壓電セラミックス振動子の試験方法", EMAS-6004, 1982.