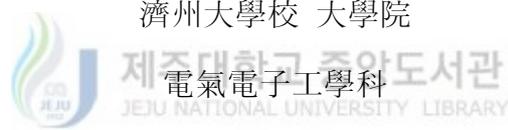


碩士學位論文

# PZT세라믹스의 내열특성에 관한 연구



姜 贊 豪

2004年 6月

# PZT세라믹스의 내열특성에 관한 연구

指導教授 李 開 明

姜 贊 豪

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2004年 6月



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

姜贊豪의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 \_\_\_\_\_ 印

委 員 \_\_\_\_\_ 印

委 員 \_\_\_\_\_ 印

濟州大學校 大學院

2004年 6月

A Study on Thermal Resisting Property of  
PZT Ceramics

Chan-Ho Kang

(Supervised by professor Gae-Myoung Lee)



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF ENGINEERING

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC  
ENGINEERING GRADUATE SCHOOL  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

2004. 6.

# 목 차

LIST OF FIGURES .....	iii
LIST OF TABLES .....	v
SUMMARY .....	vi
I. 서 론 .....	1
II. PZT 세라믹스의 이론적 고찰 .....	3
1. 세라믹스의 전기분극에 의한 압전현상 .....	3
2. 2성분계 PZT 세라믹스의 상도 .....	4
3. 압전세라믹스의 공진주파수 온도변화 특성 .....	6
III. 실 험 .....	8
1. 시편의 제작 .....	8
2. 측정 및 계산 .....	10
1) 유전율 측정 및 계산 .....	10
2) 비유전율의 변화율 .....	11
3) 온도안정성의 측정 .....	11

IV. 실험결과 및 고찰 .....	12
1. 1, 2차 열에이징 처리 전과 후 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 조성의 x값에 따른 길이진동모드의 공진주파수의 변화 .....	12
1) x=51 조성의 1, 2차 열에이징 처리 전과 후의 공진주파수 ....	12
2) x=52 조성의 1, 2차 열에이징 처리 전과 후의 공진주파수 ....	14
3) x=53 조성의 1, 2차 열에이징 처리 전과 후의 공진주파수 ....	14
4) x=54 조성의 1, 2차 열에이징 처리 전과 후의 공진주파수 ....	17
5) x=55 조성의 1, 2차 열에이징 처리 전과 후의 공진주파수 ....	17
2. 1, 2차 열에이징 처리 전과 후 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 조성의 x값에 따른 비유전율의 변화율 비교 .....	20
V. 결  론 .....	24
참고문헌 .....	26



## LIST OF FIGURES

Fig. 1 Poiling of ferroelectric ceramics .....	4
Fig. 2 $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ sub-solidus phase diagram .....	5
Fig. 3 Temperature coefficient of resonance frequency in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ -based ceramics .....	6
Fig. 4 Fabrication process of piezoelectric ceramics .....	8
Fig. 5 The aspect of the standard piezoelectric ceramic specimen for the length extensional vibration .....	10
Fig. 6 Measuring system of temperature characteristics .....	11
Fig. 7 The change of temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with $x=51$ composition in the $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ system according to first and second thermal aging .....	13
Fig. 8 The change of temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with $x=52$ composition in the $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ system according to first and second thermal aging .....	15
Fig. 9 The change of temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with $x=53$ composition in the $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ system according to first and second thermal aging .....	16

Fig. 10	The change of temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with x=51 composition in the $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ system according to first and second thermal aging .....	18
Fig. 11	The change of temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with x=51 composition in the $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ system according to first and second thermal aging .....	19
Fig. 12	Comparison of relative dielectric constants of not, first and second thermally aged specimens with x=51 composition in the $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ system .....	20
Fig. 13	Comparison of relative dielectric constants of not, first and second thermally aged specimens with x=52 composition in the $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ system .....	21
Fig. 14	Comparison of relative dielectric constants of not, first and second thermally aged specimens with x=53 composition in the $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ system .....	21
Fig. 15	Comparison of relative dielectric constants of not, first and second thermally aged specimens with x=54 composition in the $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ system .....	22
Fig. 16	Comparison of relative dielectric constants of not, first and second thermally aged specimens with x=55 composition in the $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ system .....	22

## LIST OF TABLES

Table 1 Grade and the manufacturers of starting materials ..... 9



## SUMMARY

Temperature stabilities of dielectric constants and 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 455kHz IF devices.

We fabricated the ceramic specimens with  $x=51, 52, 53, 54, 55$  in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  system. And their resonance frequencies and dielectric constants were measured before and after thermal aging. In order to investigate the influence of thermal aging on thermal resisting properties, thermally aged specimens were once more thermally aged and then their resonance frequencies and dielectric constants were measured.

Domain orientation after poling was shown to be stabilized by thermal aging, but resonance frequencies of the specimen with  $x=54, 55$  were changed by second thermal aging whose temperature was higher than first thermal aging temperature.

The specimen with  $x=54$  which is in M.P.B after thermal aging has the smallest temperature coefficients of resonance frequency but, the highest temperature coefficients of dielectric constant.

# I. 서론

압전효과는 1880년 프랑스의 Curie형제에 의해 처음 발견되었다. 1940년 까지는 수정, 로셀염 등의 단결정만이 압전재료로 사용되다가 1947년 미국의 S. Roberts가 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스를 발견한 이후 세라믹스계 압전재료의 역사는 새롭게 시작되었다.

그후 1950년 B. Jaffe에 의해 압전특성이 우수하고 온도, 습도의 변화와 시간경과에 대해 안정된 특성을 보이는 PZT계 압전세라믹스가 발견됨에 따라 세라믹 필터, 공진자, 디스크리미네이터 등의 주파수 특성 제어 소자가 본격적으로 개발되기 시작하였다(B.Jaffe et al, 1955). 이들 소자와 밀접한 관련이 있는 재료특성은 전기기계결합계수, 유전율, 기계적 품질계수, 온도특성, 경시변화특성 등이 있으며, 압전세라믹스 시편 소성시 각각의 분역(domain)내 존재하는 자발분극(spontaneous polarization)이 분극(poling)과정을 거치면서 재배열 하게 되고 이때 내부입자(grain)간에 스트레스가 발생한다(B. Jaffe, W. R. Cook, Jr. and H. Jaffe, 1971) 이러한 내부스트레스와 결정의 불완전성, 첨가물 등에 의해 발생하는 공간전하 분극이 압전세라믹스가 시간경과와 온도변화에 대해 갖는 특성의 안정성에 영향을 미치는 것으로 보고되었다(N. Uchida, 1971), (M. Takahashi, 1970).

초음파기기, 음향기기, 통신기기, 계측기, 발전소자 등 광범위한 분야에 응용되고 있는 압전세라믹스 소자는(노동택, 장민수, 한국경제신문사, 2001), 개인 휴대통신 기기가 보급됨에 따라 소형화, 경량화, SMD화, 온도에 대한 안정성 등이 요구되며, 이러한 요구를 충족시키기 위해 적층형 길이진동모드와 같은 새로운 진동모드의 창안(T.Unami et al, 1999), 효과적인 패키지의 고안, 재료의 개발, 제작방법의 개선 등이 진행되고

있다.

최근 이동통신 산업의 급성장으로 인해 부품소자에 대한 경제성 및 내구성을 비롯한 양산의 용이성에 대한 관심이 커지면서, SAW(surface acoustic wave)필터, 공진자 등 기존에 주로 사용되어 왔던 단결정(crystal)계의 재료에 대한 재검토와 함께 압전세라믹스를 이용한 응용 Device 개발이 활발히 이루어지고 있다.

본 연구에서는 2성분계 PZT 세라믹스에 있어 압전특성이 우수한 모포트로픽 상경계 부근의 능면체정계(rhombohedral) 및 정방정계(tetragonal) 구조를 갖는  $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$  압전세라믹스에 대해 분극 후 1, 2차 열에이징 처리온도에 따른 공진주파수와 비유전율의 내열특성을 조사하였다.



## II. PZT 세라믹스의 이론적 고찰

### 1. 세라믹스의 전기분극에 의한 압전현상

고체인 무기물은 원자와 이온의 배열이 3차원의 규칙적 배열로 되어 있는 결정(crystal)과 불규칙적으로 배열되어 있는 비정질(amorphous)로 분류되는데, 결정은 수정처럼 하나의 입자로 이루어진 단결정과 이러한 단결정들의 집합으로 이루어진 다결정으로 나뉘며 세라믹스는 다결정의 구조를 갖는다.

결정체는 장력, 압력, 또는 응력(stress)을 받게되면 비틀림(strain)이 생기며 결정체내에 유기분극(polarization)을 발생하거나 압전을 발생하는데, 역으로 결정체에 전계를 가해 분극을 일으키면 결정체는 비틀리거나 응력을 갖게된다. 이러한 결정체는 기계에너지로서의 응력, 비틀림 또는 전기 에너지로서의 분극 및 전위차로 변화되는데, 이것을 압전현상이라고 한다.

PZT 세라믹스는 소성시 자발분극이 존재하지만 각각의 방향이 랜덤하기 때문에 서로 상쇄되어 전체적으로 보면 분극이 존재하지 않는 결과를 나타내고 압전성도 띠고 있지 않다.

소성된 세라믹스에 강한 직류전계를 일정 시간 가하는 분극(poling) 처리를 함으로써 압전성질은 부여된다. 강유전체 세라믹스에 강한 직류전계를 가하는 분극과정을 통해 각각의 결정 입자 내에 있는 분극의 방향은 가해진 전계 방향으로 배열되게 되며, 이 상태는 전계를 제거하더라도 거의 그대로 보존되게 되어 전체적인 분극의 크기는 전계 방향으로 배열된 각 성분크기의 합으로 되어 Fig. 1 과 같이 매우 큰 분극이 존재하게 된다.

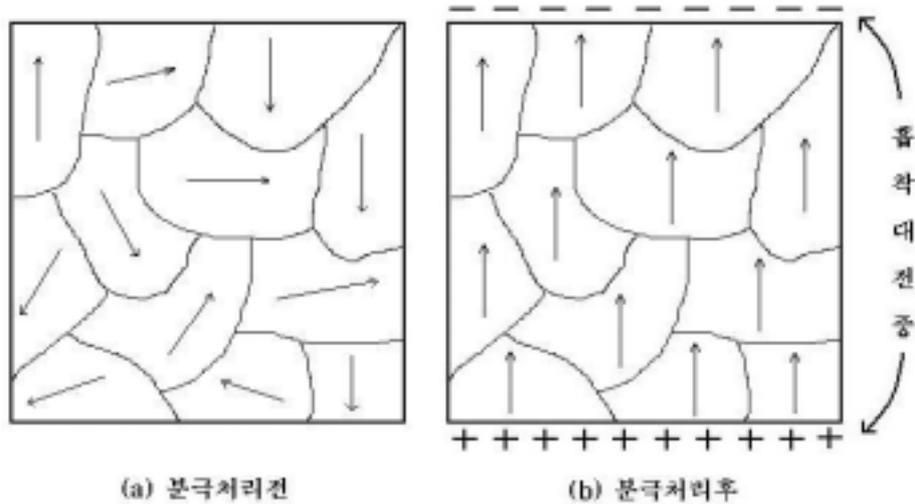


Fig. 1 Poling of ferroelectric ceramics

분극이 완료된 압전세라믹 기판에 외부 미소 전계가 가해졌을 경우 이 전계의 방향이 내부 전계의 방향과 일치하면 신장하고, 반대 방향이면 수축하게 되는데, 이것이 압전현상이다.

## 2. 2성분계 PZT 세라믹스의 상도

Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>계 고용체 세라믹스는 정방정계의 PbTiO<sub>3</sub>와 사방정계의 PbZrO<sub>3</sub>의 완전고용체이며 Zr/Ti의 비율에 의해 강유전상과 반강유전상으로 존재한다. Fig. 2 와 같이 강유전상의 영역에서도 Ti와 Zr의 특정 비율을 경계로 결정계가 변하는데 이 상경계를 Morphotropic Phase Boundary(MPB)라하고, 온도보다는 조성에 의해 결정계가 변하는 것을 morphotropic transformation이라 한다. 일반적으로 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>를 Pb의 P, Zr의 Z, Ti의 T를 합쳐서 PZT라 부른다.

PZT세라믹스는 Zr/Ti비가 약 0.525/0.475인 조성에서 강유전 정방정상(ferroelectric tetragonal phase)과 강유전 능면체정상(ferroelectric

rhombohedral phase)의 상경계(MPB)가 존재하며, 상경계조성에서 유전, 압전특성은 최대값을, 탄성계수와 주파수정수는 최소값을 갖는다(B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, 1971). 이러한 종류의 상전이는 온도에 거의 의존하지 않기 때문에 고유전율, 고결합계수가 넓은 온도영역에 걸쳐 지속되므로 압전세라믹 재료로 응용하기에 적합하다.

약간의 조성변화에 의해서 특성이 크게 변하는 특징이 있어 여러 용도에 적합한 세라믹스가 제작되어 진다. 예를 들면, 온도의존성과 경시변화가 매우 작은 재료, 전기기계결합계수가 매우 큰 재료, 기계적 손실이 매우 작은 재료 등을 얻을 수 있어 PZT 세라믹스의 출현으로 압전세라믹스의 응용분야가 크게 확대되었다.

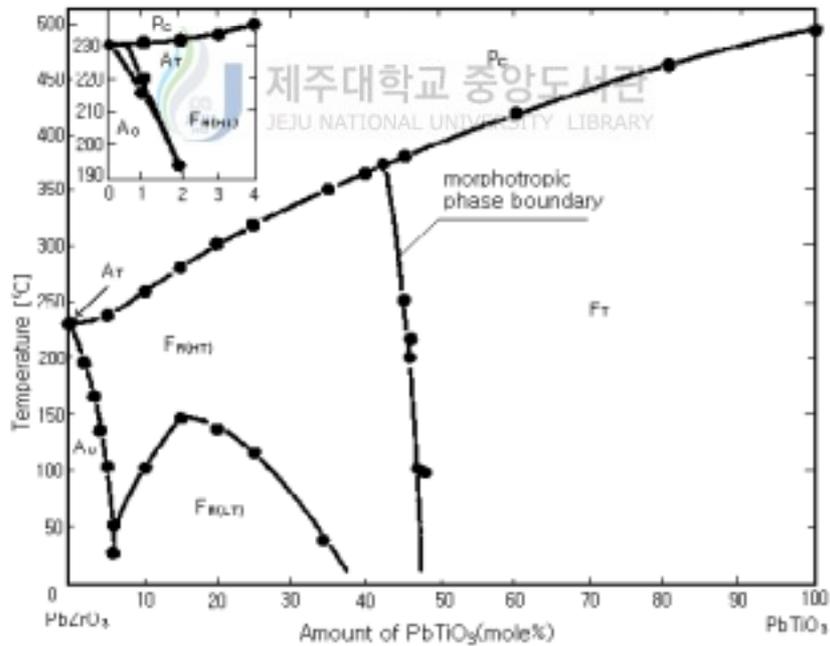


Fig. 2  $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$  sub-solidus phase diagram

### 3. 압전세라믹스의 공진주파수 온도변화 특성

PZT 세라믹스가 세라믹 필터로 이용되기 위해서 요구되는 특성중 가장 중요한 것 중의 하나가 온도에 따른 공진주파수의 변화가 작아야 한다는 것이다. 길이진동을 이용하는 공진자의 공진주파수  $f_r$ 은 재료 특성인 주파수 정수  $N_r$ 과 시편의 치수에 의해 결정되며 다음과 같은 관계가 있다.

$$N_r = f_r \cdot l = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad (1)$$

여기서,  $l$ 은 시편의 길이,  $\rho$ 는 밀도,  $c$ 는 탄성계수

위 식으로부터 온도에 따른 공진주파수의 변화는 재료의 탄성특성과 열팽창에 의하여 영향을 받을 수 있으며, 재료의 이방성, 분역의 재배열등에 의해서도 영향을 받는다.

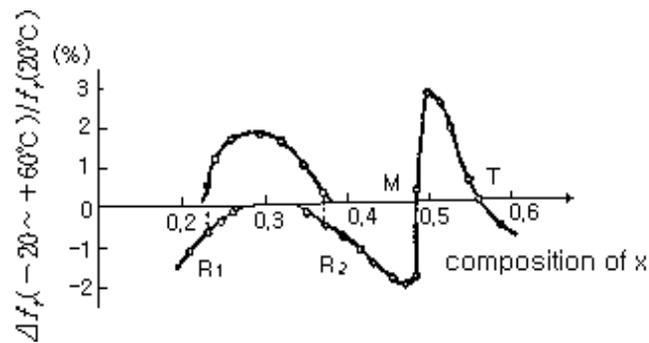


Fig. 3 Temperature coefficient of resonance frequency in  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ -based ceramics

또한, 공진주파수의 온도계수( $TCf_r$ , temperature coefficient of resonance frequency)에 가장 큰 영향을 주는 인자는 탄성계수의 온도에 따른 변화이다.

PZT계 세라믹스의 공진주파수의 온도계수를 결정하는 가장 중요한 요인은 Zr/Ti비이다. Fig. 3에서 볼 수 있는 것과 같이 Zr/Ti비가 증가함에 따라 공진주파수의 온도계수는 음에서 양으로 다시 음으로 변화하며, 정방정상(tetragonal phase)영역과 MPB영역에서 '0'이 되는 조성점이 존재한다. MPB영역의 '0'이 되는 조성점 근처에서는 Zr/Ti비에 따른 온도계수( $TCf_r$ )의 변화가 매우 급격하기 때문에 정방정상영역에서 공진주파수의 온도계수가 '0'이 되는 조성이 실제 많이 응용된다(H. Banno and T. Tsunooka, 1967).



### Ⅲ. 실험

#### 1. 시편의 제작

본 논문에 사용된 압전세라믹 기판을 보통소성법으로 제작하였고, 제작과정은 Fig. 4와 같다.

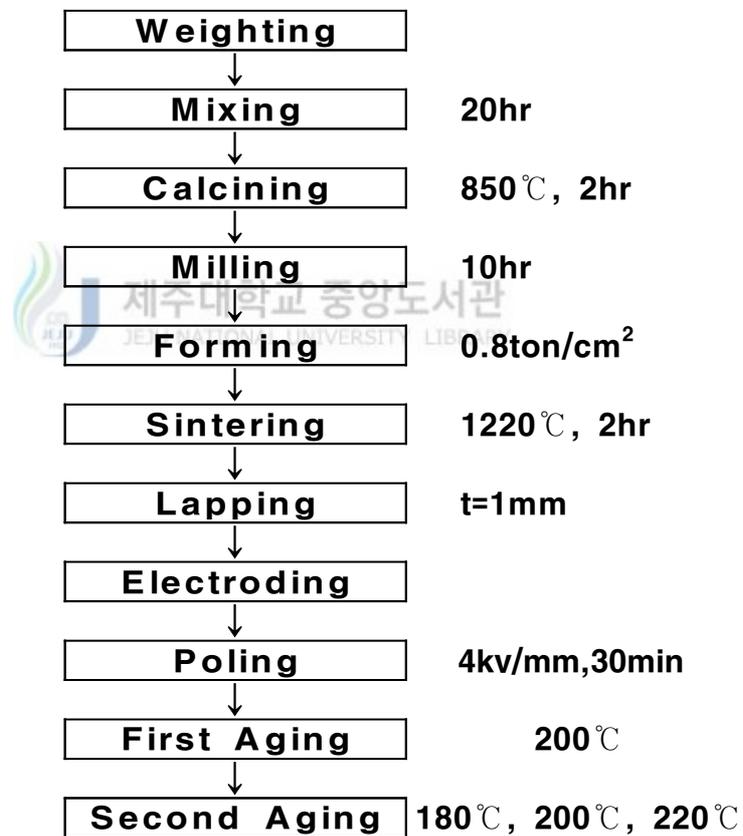


Fig. 4 Fabrication process of piezoelectric ceramics

Table 1 Grade and the manufacturers of starting materials

Raw material	Purity [%]	Manufacturer
PbO	98.0	Hayashi Pure Chemical Industries. LTD.
TiO <sub>2</sub>	97.0	Hayashi Pure Chemical Industries. LTD.
ZrO <sub>2</sub>	99.9	Sigma Chemical Co.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97.5	Osaka Hayashi Pure Chemical Industries LTD.

본 실험에서는 PZT계 조성에서 압전특성이 우수한 상경계 부근의 5가지 조성, 즉 Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> 에서 x값을 0.51, 0.52, 0.53, 0.54, 0.55로 택하여 Zr/Ti 비가 51/49, 52/48, 53/47, 54/46, 55/45를 갖는 조성의 세라믹스를 산화물 혼합법으로 제작하였다.

사용된 원료 분말의 순도와 제작회사를 Table 1에 나타내었고, 이 원료분말을 각각의 조성에 맞게 전자천평를 사용하여 10<sup>-3</sup>[g]까지 평량 하였으며, 혼합은 소원료, 볼(옥석)과 아세톤을 중량비로 1:1:1이 되도록 배합하여 nalgene병에 넣고 볼밀로 150[rpm]의 속도로 20시간 습식혼합 하였다. 이 혼합된 원료는 150[°C] 온도에서 10시간 건조하였으며 건조된 분말을 850[°C]에서 2시간 하소하였다. 하소된 분말은 건식혼합법으로 10시간 분쇄하였다.

분쇄된 시료에 5[%]의 PVA액을 5[wt%] 첨가하여 사각 몰드에 넣고 0.8[ton/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 성형하였으며, 성형체를 650[°C]에서 2시간동안 유지하여 바인더를 제거하였고, 200[°C/h]의 승온속도로 1200[°C]에서 2시간 유지한 후 400[°C]까지 200[°C/h]로 강온하고, 그 이후로는 전기로 안에서 자연 냉각시켜 2차 열처리를 하였다.

열처리가 모두 완료된 시편은 Fig. 5와 같은 EMAS-6004(日本電子材料工業會, 1982) 규정[L/w≥4, w/t≥3, L≥12]에 맞도록 1[mm]두께로 연마하여 은전극을 도포하였고, 시편은 80[°C] 실리콘유 중에서 4[kV/mm]의 직류전계로 고온 분극하였다.

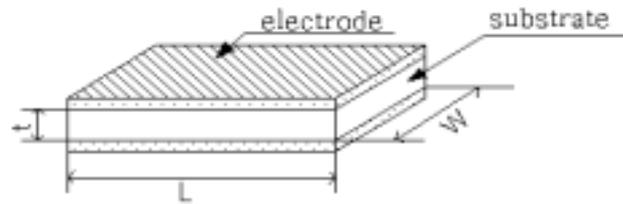


Fig. 5 The aspect of the standard piezoelectric ceramic specimen for the length extensional vibration

분극 24시간 경과 후 열에이징 처리 전의 시편을 Network Analyzer를 사용하여 측정 한 뒤, 다섯 가지 조성에서 밀도가 비슷한 시편 각각 3개씩 15개를 200[°C]에서 1시간동안 열에이징 처리를 한 후 측정하고, 다시 각 조성의 3개의 시편에 대해 각각 180[°C], 200[°C], 220[°C]에서 1시간 동안 2차 열에이징 처리시킨 뒤 24시간 경과 후 측정 하였다.

## 2. 측정 및 계산



### 1) 유전율 측정 및 계산

LCR미터로 시편의 정전용량을 측정한 후 다음 식을 사용하여 비유전율  $\epsilon_r$ 을 계산하였다.

$$\epsilon_r = \frac{C_0 \cdot t}{S \cdot \epsilon_0} \quad (2)$$

여기서,

$C_0$  : 시편의 커패시턴스[F]

$S$  : 시편의 면적[mm<sup>2</sup>]

$t$  : 시편의 두께[mm]

$\epsilon_0$  : 공기중의 유전율 ( $8.854 \times 10^{-12}$ [F/m]) 이다.

## 2) 비유전율의 변화율

비유전율의 변화율 계산은 열에이징 처리 전 30[°C]에서 측정된 비유전율의 값을 기준으로 1, 2차 열에이징 처리 후의 비유전율값을 빼고 다시 기준된 값으로 나누어 백분율로 환산하여 계산하였다.

$$\text{Variation rate} [\%] = \frac{\epsilon_{r(\text{after})} - \epsilon_{r(\text{before})}}{\epsilon_{r(\text{before})}} \times 100 \quad (3)$$

여기서,  $\epsilon_{r(\text{after})}$  : 1, 2차 열에이징 처리 후의 각 온도에서의 비유전율

$\epsilon_{r(\text{before})}$  : 열에이징 처리 전 30[°C] 에서의 비유전율이다

## 3) 온도안정성의 측정

공진주파수와 유전율의 온도특성의 측정은 항온조의 온도를 -20 [°C]~80[°C] 범위에서 2~3[°C/min]의 속도로 상승시키면서 10[°C]간격으로 이들 값의 변화를 측정하였다.

측정회로는 PC, Network-Analyzer(HP5100A), 항온조를 사용하여 Fig. 6과 같이 구성하였다.

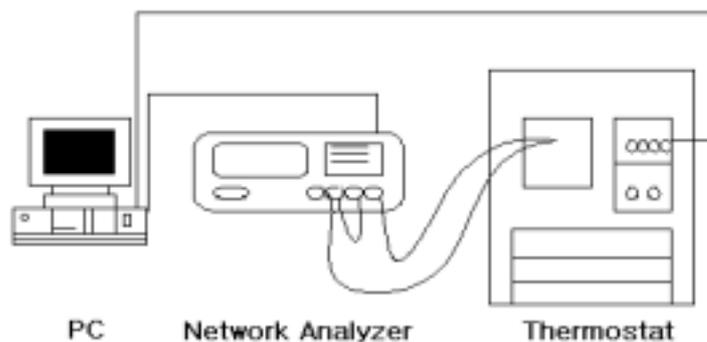


Fig. 6 Measuring system of temperature characteristics

## IV. 실험결과 및 고찰

### 1. 1, 2차 열에이징 처리 전과 후 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 조성의 $x$ 값에 따른 길이진동모드의 공진주파수의 변화

외부 첨가물이 없는 순수 PZT로 정방정계와 능면체정계의 상경계 결정구조를 갖는  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  조성에서 Zr/Ti의 비가 51/49, 52/48, 53/47, 54/46, 55/45인 조성의 시편을 대상으로 분극 후 200[°C]에서 1차 열에이징 처리를 하였고, 1차 열에이징 처리된 각 조성별 3개의 시편을 각각 180[°C], 200[°C], 220[°C]에서 2차 열에이징 처리를 하였다.

열에이징 처리 전과 1, 2차 열에이징 처리 후의 각 시편의 공진주파수에 대한 온도특성 그래프는 조성별로 각각 Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10, Fig. 11에 나타내었다.

#### 1) $x=51$ 조성의 1, 2차 열에이징 처리 전과 후의 공진주파수

51/49 조성은 정방정계 구조를 갖는 PZT로 열에이징 처리 전과 1,2차 열에이징 처리 후 공진주파수에 대한 온도특성 그래프는 Fig. 7과 같다.

온도가 증가함에 따라 공진주파수가 증가하는 공진주파수에 대해 양의 온도계수를 갖는다. 1차 열에이징된 시편의 공진주파수는 열에이징 처리 전보다 60[°C]~80[°C] 영역에서 약간 증가하였으며, 2차 열에이징에 의해서는 크게 변화되지 않았다.

따라서,  $x=51$  조성의 시편은 1차 열에이징 처리에 의해 분극 구조가 안정화되어 추가적인 열충격에 영향을 거의 받지 않음을 알 수 있다.

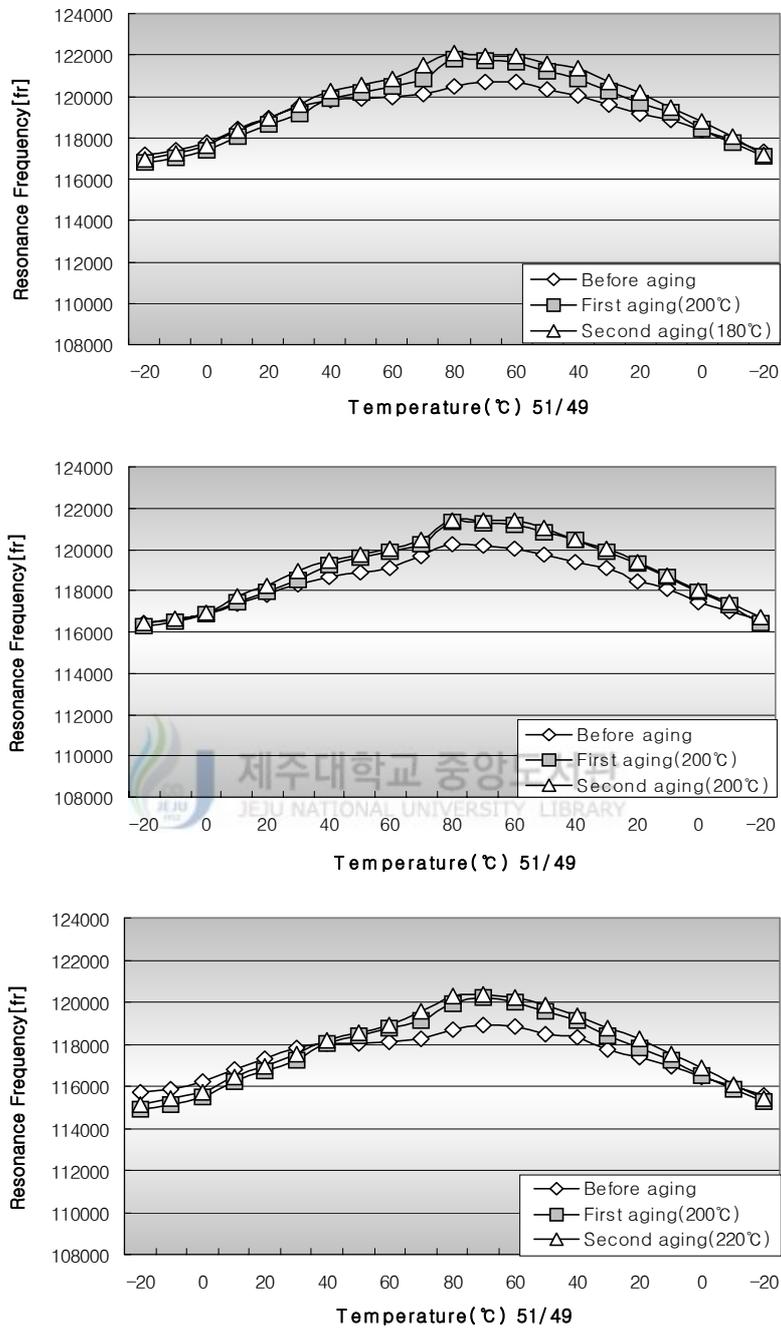


Fig. 7 The change of temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with  $x=51$  composition in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  system according to first and second thermal aging

2)  $x=52$  조성의 1, 2차 열에이징 처리 전과 후의 공진주파수

$52/48$  조성은 상경계 쪽으로 약간 치우친 정방정계 구조를 갖으며, 열에이징 전과 후 온도에 대한 공진주파수의 변화는 Fig. 8에 나타내었다.

1차 열에이징 처리 후 공진주파수의 온도계수가 열에이징 처리 전보다 커진 것으로 보아 이는 정방정계 결정구조가 강화되었음을 알 수 있으며  $x=51$  조성과 마찬가지로 1차 열에이징 처리에 의해 분극구조가 안정화되었음을 보여준다.

3)  $x=53$  조성의 1, 2차 열에이징 처리 전과 후의 공진주파수 변화

상경계 조성인  $53/47$  의 경우 일반적으로 온도에 대한 안정성이 우수하다고 알려져 있다(H. Ouchi, 1968). Fig. 9에서 열에이징 처리 전의 공진주파수 그래프를 보면 거의 일정하게 측정된 반면 1, 2차 열에이징 처리 후의 경우 공진주파수는 온도변화에 대해 약  $3\sim 4$ [kHz] 정도의 변화를 보여주는 정방정계 시편의 온도특성을 보여준다. 이는 열에이징 처리 전의 상경계가 열충격에 의해 능면체정계 쪽으로 이동한다는 H.Banno의 논문의 주장과 일치됨을 보여준다.

한편, 1차 열에이징 처리 후의 공진주파수와 2차 열에이징 처리 후의 공진주파수는 거의 변화가 없음을 알 수 있는데, 이는 정방정계 결정구조를 갖는  $x=51$ ,  $x=52$  조성의 경우와 같이 1차 열에이징 처리에 의해 분극구조가 안정화되었음을 보여주는 것이다.

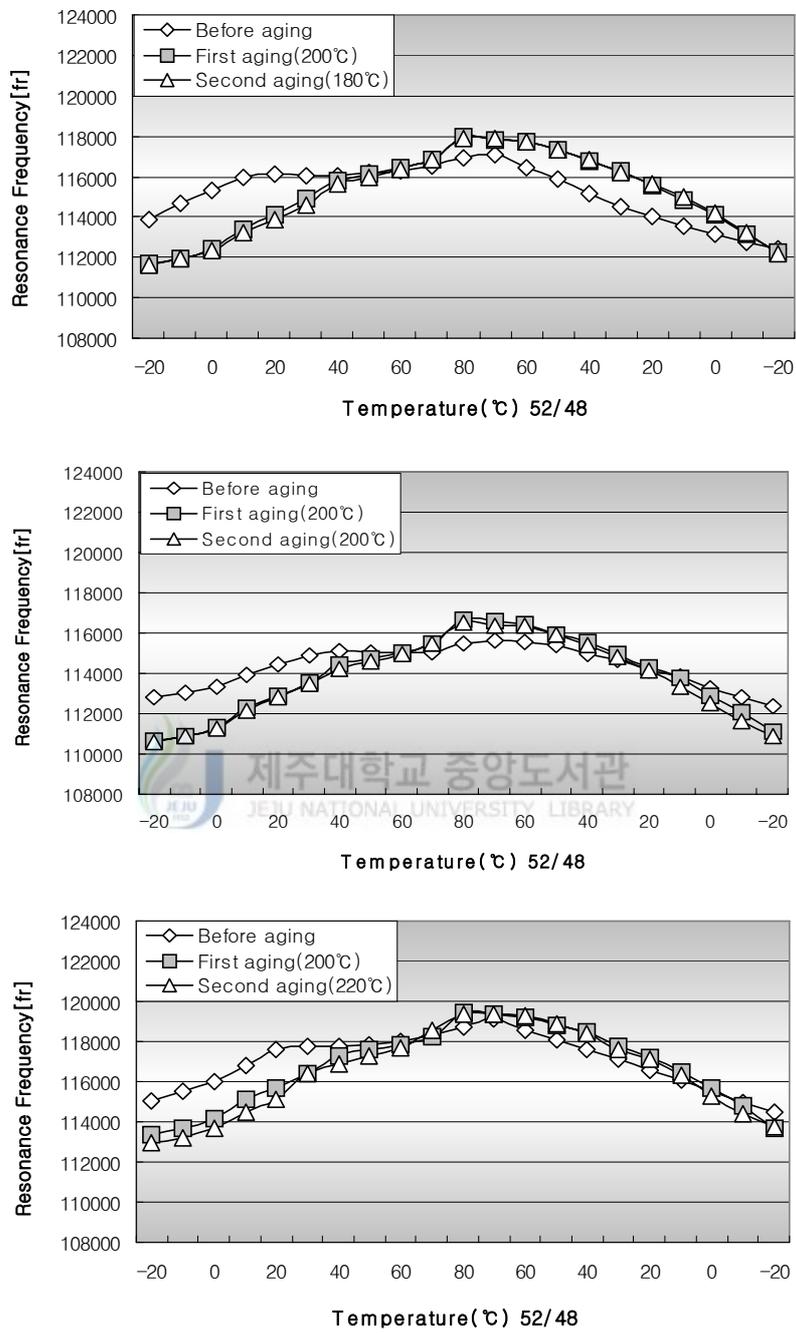


Fig. 8 The change of temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with  $x=52$  composition in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  system according to first and second thermal aging

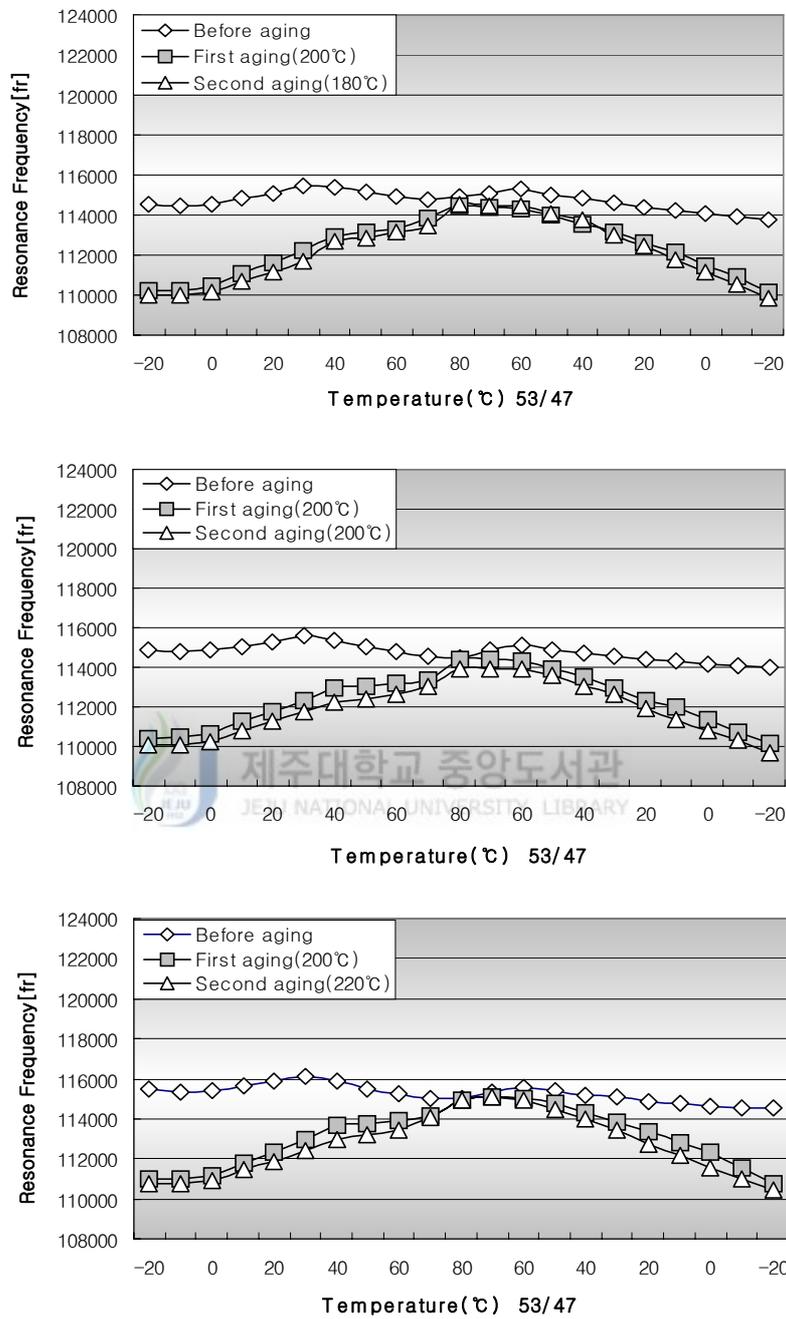


Fig. 9 The change of temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with x=53 composition in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  system according to first and second thermal aging

4)  $x=54$  조성의 1, 2차 열에이징 처리전과 후의 공진주파수

Fig. 10에  $x=54$  조성의 1, 2차 열에이징 처리전과 후의 온도에 대한 공진주파수 변화를 그래프로 나타내었다.

$x=54$  조성은 능면체정계의 결정구조를 갖는데 1차 열에이징 처리에 의해 온도변화에도 불구하고 공진주파수 변화가 없는 영(zero)에 가까운 공진주파수 온도계수를 갖음을 알 수 있다. 2차 열에이징 처리온도가 1차보다 낮은 경우에는 공진주파수의 변화가 없지만, 2차 열에이징 처리온도가 1차와 같거나 1차보다 높은 경우는 온도가 높을수록 공진주파수가 저하함을 알 수 있다.

따라서 1차 열에이징보다 약한 열충격을 받을 경우만 시편의 공진주파수에 영향을 미치지 않는다.

5)  $x=55$  조성의 1, 2차 열에이징 처리전과 후의 공진주파수

Fig. 11에  $x=55$  조성의 1, 2차 열에이징 처리전과 후의 온도에 대한 공진주파수의 변화를 그래프로 나타내었다.

$x=54$  조성의 경우와 같이 2차 열에이징이 1차 열에이징보다 약한 경우에만 시편의 공진주파수 변화가 없음을 보여준다.

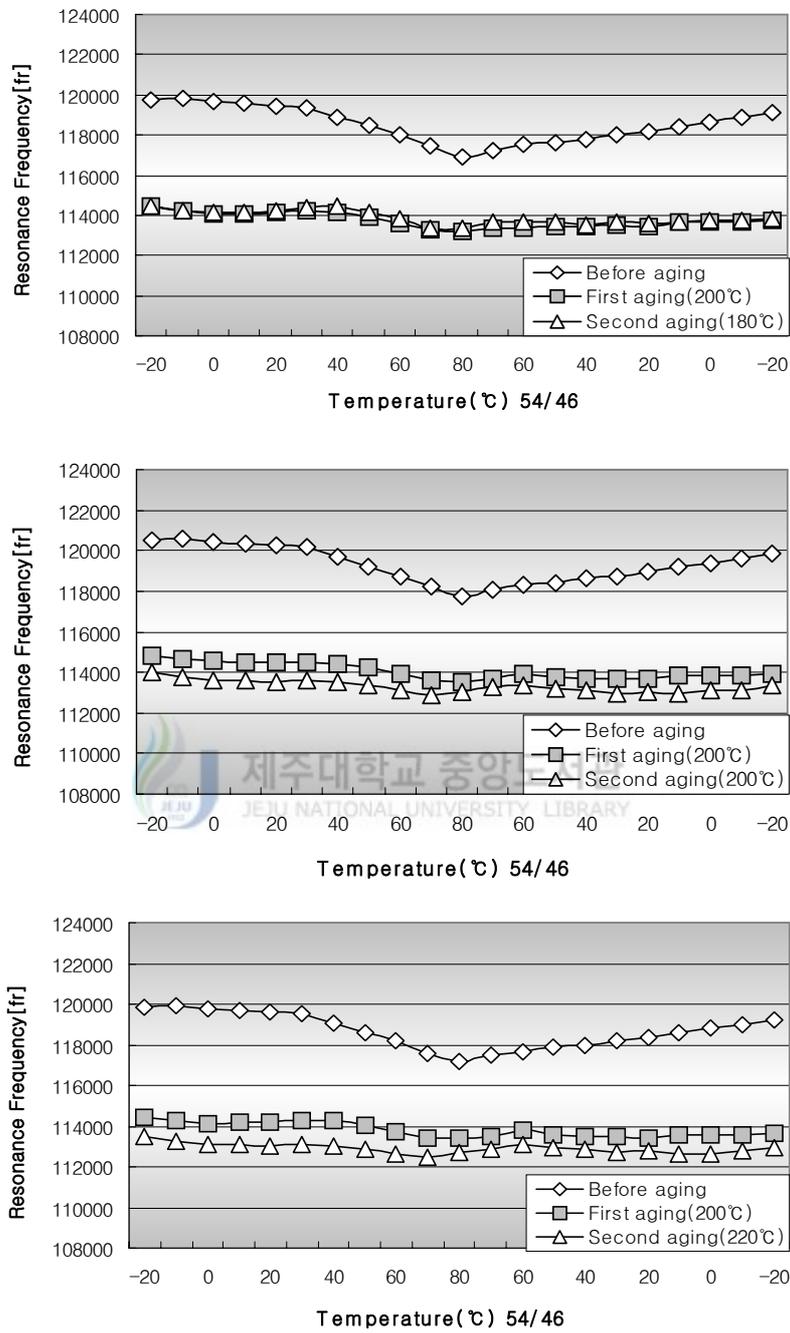


Fig. 10 The change of temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with  $x=54$  composition in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  system according to first and second thermal aging

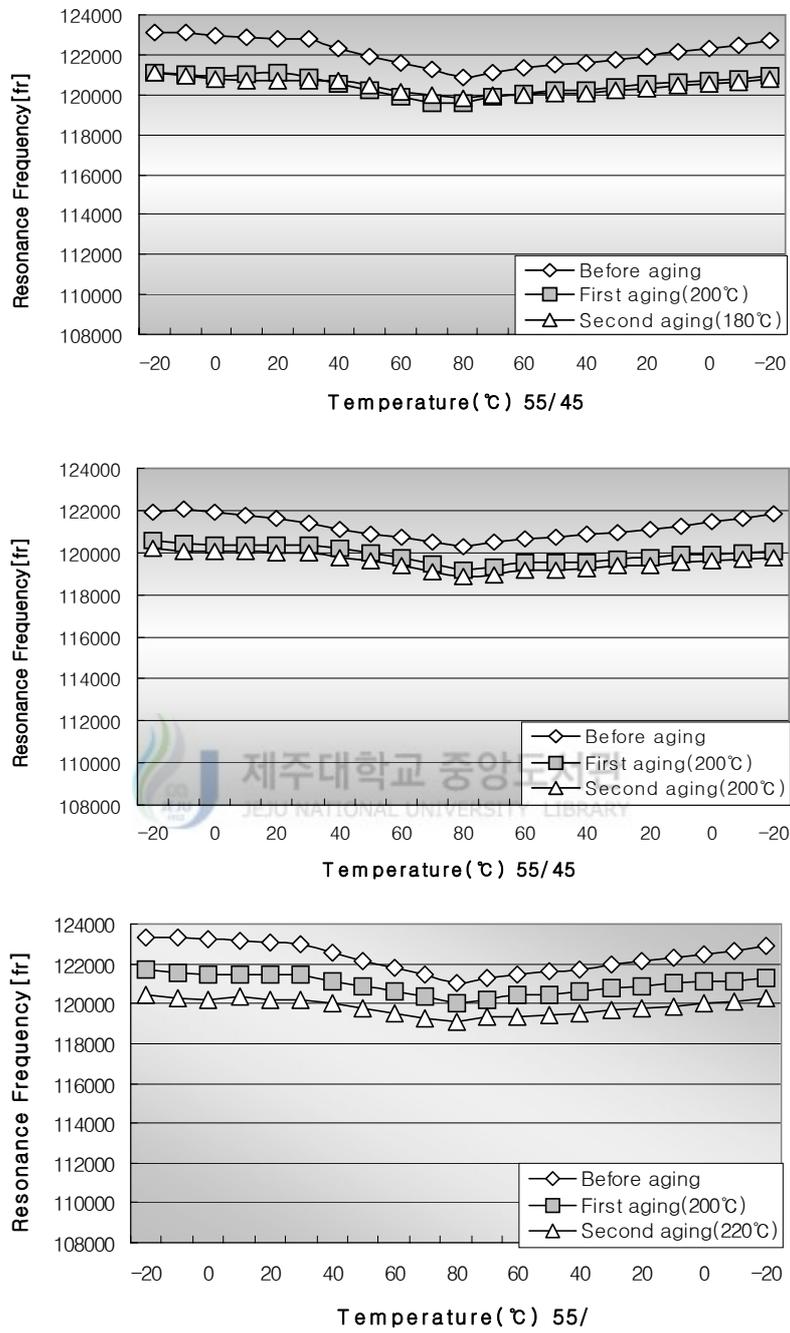


Fig. 11 The change of temperature characteristics of resonance frequency of the specimen with  $x=55$  composition in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  system according to first and second thermal aging

## 2. 1, 2차 열에이징 처리 전과 후 Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> 조성의 x 값에 따른 비유전율의 변화율 비교

PZT 압전세라믹스가 발진자, 필터 등의 소자의 기관으로 사용함에 있어 소자의 임피던스 크기 특성은 매우 중요하다(H. Thomann, 1972). 이것은 기관이 가지는 비유전율의 크기에 의해 영향을 받는다. 특히, 비유전율의 크기에 영향을 주는 외적 요인중 온도에 의한 비유전율의 변화는 매우 중요하다. Fig. 12, Fig. 13, Fig. 14, Fig. 15, Fig. 16은 1, 2차 열에이징 처리온도를 200[°C]로 하였을때, 각 조성의 비유전율의 변화율을 나타내는데 이것은 열에이징 처리 전과 후의 비유전율의 변화율과 각 조성 시편이 가지는 비유전율의 열에대한 내열특성을 나타낸다.

Fig. 12와 Fig. 13의 51/49, 52/48은 정방정계 구조를 갖는데 열에이징 처리 전과 후를 비교했을때 10~20[%]의 변화로 큰 변화를 보이지 않았고 각 온도변화에 따른 변화율의 기울기도 거의 일정하게 나타났다.

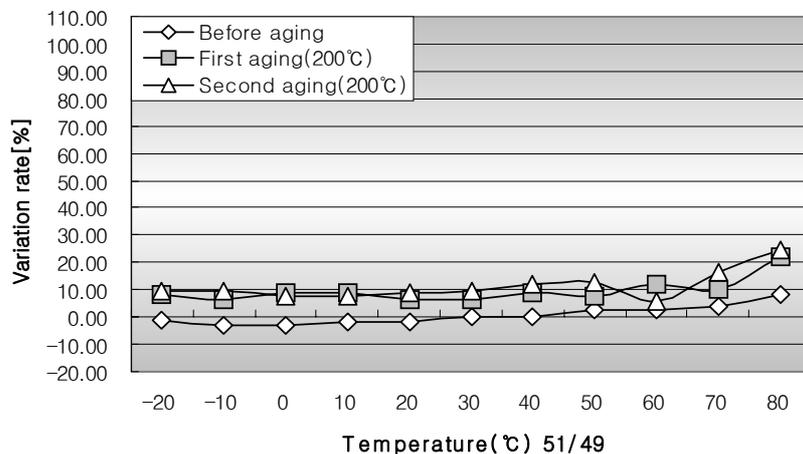


Fig. 12 Comparison of relative dielectric constants of not, first and second thermally aged specimens with x=51 composition in the Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> system

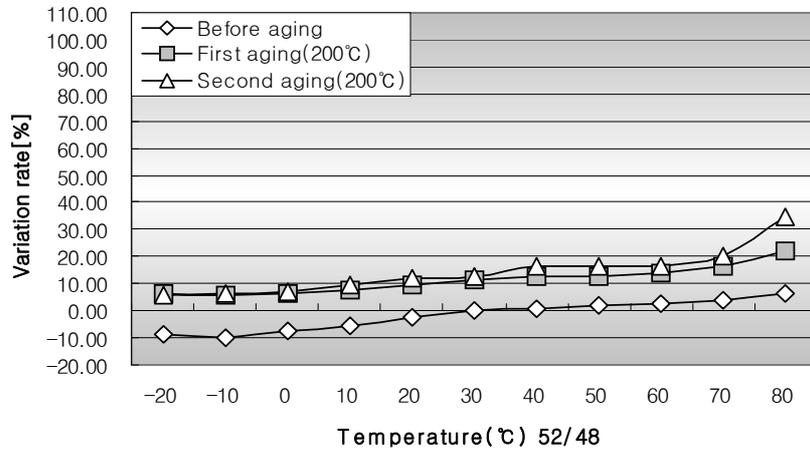


Fig. 13 Comparison of relative dielectric constants of not, first and second thermally aged specimens with x=52 composition in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  system

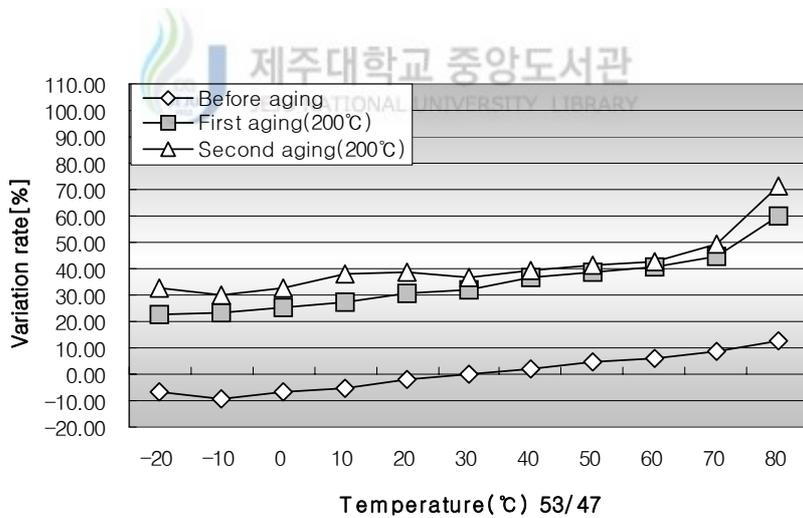


Fig. 14 Comparison of relative dielectric constants of not, first and second thermally aged specimens with x=53 composition in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  system

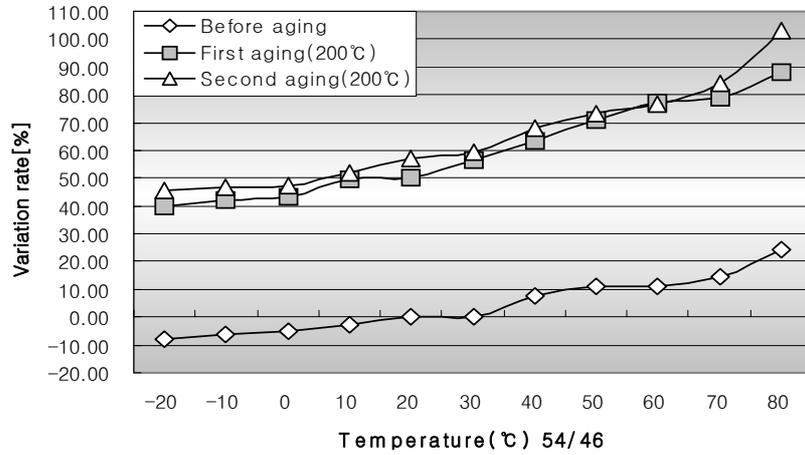


Fig. 15 Comparison of relative dielectric constants of not, first and second thermally aged specimens with x=54 composition in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  system

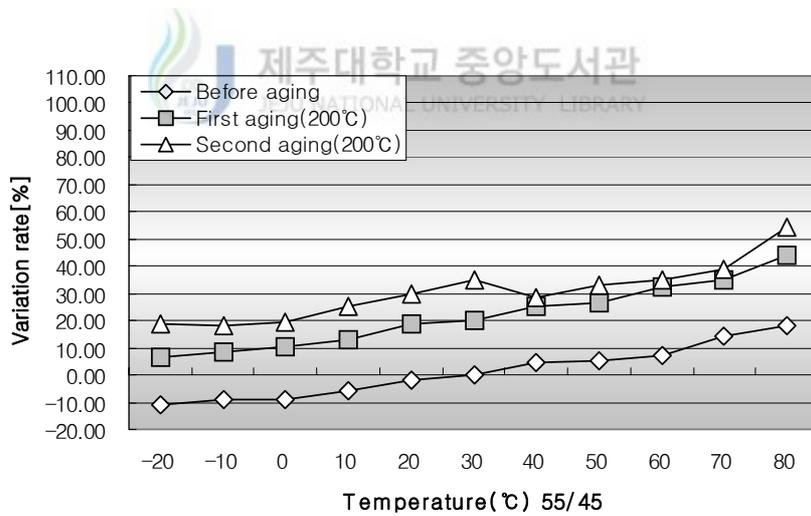


Fig. 16 Comparison of relative dielectric constants of not, first and second thermally aged specimens with x=55 composition in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  system

상경계 조성인 53/47 시편의 열에이징 처리 전과 후 비유전율의 변화율을 나타내는 Fig. 14를 보면, 열에이징 처리 후가 열에이징 처리 전에 비해 약 40~50[%]로 비교적 큰 폭으로 변화되었고, 각 온도변화에 대한 변화율의 기울기도 커졌음을 알 수 있다. 이는 상경계 조성에서 분극후 열처리에 의해 유전율이 증가한다는 H. Banno의 연구결과(H. Banno and T. Tsunooka, 1967)와도 일치한다.

Fig. 15는 능면체정계의 구조를 갖는 54/46 시편의 비유전율의 변화율을 나타내는데, 열에이징 처리 전과 후의 비유전율의 변화가 상경계 구조인 53/47보다 더 크다는 것을 볼 수 있다. 이는 앞에서 언급 했던 상경계 구조가 열에이징 처리 과정을 통해 능면체정계 쪽으로 옮겨진다는 사실과 일치함을 보여준다.

Fig. 16에서는 능면체 결정구조를 갖는 55/45 조성으로 열에이징 처리 전과 후의 비유전율의 변화율이 54/46 조성보다 소폭 감소했음을 보여준다.

한편, Fig. 12, Fig. 13, Fig. 14, Fig. 15, Fig. 16에서 각 조성의 열에이징 처리전과 후의 비유전율의 변화율 변화를 비교해보면,  $x=51$  조성 즉, 정방정계에서 상경계로 갈수록 열에이징 처리에 의한 유전율의 변화폭이 증가하여  $x=54$  조성에서 최대가 되었다가,  $x=55$  조성 즉, 능면체정계가 되면 다시 감소함을 보여준다. 또한 온도의 변화에 따른 유전율의 변화도 1차 열에이징 처리후 상경계 조성이 된  $x=54$ 에서 최대가 되고  $x=51$  조성에서 최소가 되는 비슷한 경향을 보여준다.

그러나, 2차 열에이징 처리에 의해서는 유전율의 변화가 없는 것으로 보아 1차 열에이징 처리에 의해 분극 구조는 안정화됨을 알 수 있다.

이는 PZT 압전세라믹스의 각 조성의 비유전율이 열에이징 처리과정을 통해 열에 대한 내열성이 생겼다고 볼 수 있으며, 앞에서 살펴본 공진주파수의 변화를 함께 고려했을때, 소자에 1차 열에이징 처리를 함으로써 기판이 내열특성을 갖는 것으로 판단된다.

## V. 결 론

외부 첨가물이 없는 순수 PZT 압전세라믹스에 있어 모포트로픽 상경계 부근의  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  조성에서 Zr/Ti의 비가 51/49, 52/48, 53/47, 54/46, 55/45인 시편에 대해 열에이징 처리전과 1, 2차의 열에이징 처리 후의 온도변화에 따른 각각의 공진주파수의 변화와 비유전율의 변화율 비교 분석을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 정방정계 결정구조를 갖는 Zr/Ti비가 51/49, 52/48 조성의 시편은 1차 열에이징 처리에 의해 분극 구조가 안정화되어 추가적인 열충격에 영향을 거의 받지 않는다.

2. 1차 열에이징 처리에 의해 상경계가 능면체정계 쪽으로 옮겨가게 됨으로써 상경계 구조를 갖었던 Zr/Ti=53/47 조성의 온도 변화에 따른 공진주파수 변화는 정방정계 조성의 변화와 비슷하게 나타난다.

3. 능면체정계의 결정구조를 갖는 Zr/Ti비가 54/46, 55/45 조성의 시편에서 Zr/Ti=54/46 조성은 1차 열에이징 처리에 의한 온도변화에도 불구하고 온도에 따른 공진주파수의 변화가 거의 없으며, 2차 열에이징 처리 온도가 1차와 같거나 1차보다 높은 경우는 온도가 높을수록 공진주파수가 저하한다. 따라서, 1차 열에이징보다 약한 열충격을 받을 경우에만 시편은 공진주파수에 대해 내열성을 갖는다.

4. 정방정계에서 상경계로 갈수록 열에이징 처리에 의해 유전율의 변

화폭이 증가하며  $x=54$  조성에서 최대가 되었다가  $x=55$  즉, 능면체정계가 되면 다시 감소한다.

5. 각 조성의 시편은 1차 열에이징 처리에 의해 분극 구조가 안정화 되어 2차 열에이징 처리에 의해서는 유전율의 변화가 거의 없다. 따라서 시편에 가해지는 1차 열에이징 처리온도보다 낮은 온도의 열충격에 대해 시편은 내열성을 갖는다.



## 참 고 문 헌

S. Roberts, 1947, phys. Rev, 71, pp. 890-895

塩崎忠 外, 1987, 新·壓電材料の製造と應用, CMC, pp. 150-163.

이개명, 1997. 2, 압전세라믹스 주파수 소자의 소개와 개발 동향, 전기전자재료학회, 10권 2호, pp. 172-178.

J. Inoue and T. Unami, May 1999, Multilayer Ceramic Resonators using the Piezoelectrically Stiffened Length Mode Vibration, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, part 1, No. 5B, pp. 3237-3238.

T.Unami et al, 1999, United State Patent, 5,900,790.

日本電子材料工業會標準規格, 1982, EMAS-6004.

이개명, 한성훈, 김병효, 2000. 11, 사각기판의 길이진동을 이용하는 초소형 공진자에 있어서 사각기판의 세변의 길이비가 공진특성에 미치는 영향, 전기전자재료학회논문지, 13권 11호, pp. 932-937.

K. Takahashi, M. Nishida and H. Hase, Sep. 1998, Effect of Y and Mn Doping in  $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$  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, pp. 5285-5287.

B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, 1971, Piezoelectric Ceramics, Academic Press.

H. Ouchi, Mar. 1968, Piezoelectric Properties and Phase Relations of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  Ceramics with Barium or Strontium Substitutions, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 51, No. 3, pp. 169-176.

田中哲郎 外, 1973, 壓電セラミックス材料, 學獻社, pp. 110-132.

F. Kulcsar, 1959, Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics Modified with Certain Three- or Five-Valent Additions, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 42, No. 7, pp 343-349.



F. Kulcsar, 1961, Ferroelectric Ceramic Bodies, United States Patent, 3,006,857.

N. Uchida and T. Ikeda, Oct. 1967, Studies on  $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$  Ceramics with Addition of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 6, No. 11, pp. 1293-1298.

H. Banno and T. Tsunooka, Aug. 1967, Piezoelectric Properties and Temperature Dependences of Resonant Frequency of  $\text{WO}_3\text{-MuO}_2\text{-Modified}$  Ceramics of  $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ , Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 6, No. 8, pp. 954-962.

- J. H. Liano, S. Y. Cheng and C. M. Wang, 1990, Influence Factor for the Temperature Characteristics of Piezoelectric Properties, *Ferroelectrics*, Vol. 106, pp. 357-362.
- C. K. Liang, L. Wu and T. S. Wu, 1991, Temperature Stability of Resonant Frequency of Ternary PZT Ceramics at the MPB by Variation of Sintering and Poling Treatment, *Ferroelectrics*, Vol.120, pp. 185-195.
- H. Thomann, 1972, Stabilization Effects in Piezoelectric Lead Titanate Zirconate Ceramics, *Ferroelectrics*, Vol.4, pp. 141-146.
- R. R. Zeyfang, 1976, Temperature coefficients of Sound Velocity in Piezoelectric Ceramics, *Ferroelectrics*, Vol.14, pp. 743-748.
- W. Wersing, 1981, Temperature Coefficient of Resonance Frequencies and Permittivity in PZT Ceramics Near the Morphotropic Phase Boundary, *Ferroelectrics*, Vol.37, pp. 611-614.
- A. Yoneda, T. Takenaka and K. Sakata, 1990, Temperature Dependence of Piezoelectric Constants of (Li<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)-Modified PZT Ceramics in the Vicinity of Morphotropic Phase Boundary, *日本セラミックス協会學術論文集*, Vol.98, No.8, pp. 890-894.
- 尾上, 1964. 5, *日本音響學會講演論文集*, 十文字, p.11.

## 감 사 의 글

“또 다른 시작은 또 다른 배움의 시작”이라고 누군가 얘기했었던 것처럼 저에게 있어 전 기재료 연구실에서의 생활은 또 다른 배움터였습니다. 많은 사람들이 학교라는 테두리에서 많은 배움을 갈구하고 얻어 가는데, 저에게 있어 학교는 단지 배움의 욕구를 충족시키기 위한 곳이 아닌 인생을 좀 더 넓게 보고, 생각을 좀 더 깊게 할 수 있게 했던 곳입니다.

무엇보다도 2년여 동안 그런 시간들을 이개명 교수님 및 김병호 선생님, 황충구 선생님, 고승우 선생님, 대관이형, 성훈이형, 덕수형, 민철이를 비롯한 여러 선생님들과 공유 할 수 있었다는 사실에 다시 한번 기쁨과 고마움을 느낍니다.

2년여의 학부생활을 함께하시고 지도해주셨던 오성보 교수님 그리고 자동제어연구실 식구들, 유럽여행 갔을 때 공짜로 기숙사에 묵게 했던 근택이형 ... 저의 학교생활의 추억에서 빠질수 없는 부분이며 이 모든 분들께 고마움과 축복을 전합니다.

항상 넉넉한 웃음과 진지함으로 제자들을 인도해 주시는 좌종근 교수님, 대학원의 중간고사는 꼭 Paper Test 하시는 김세호 교수님, 강의 시간에 항상 열심인 김호찬 교수님, R,L,C를 항상 기본으로 하시고 강조하셨던 지금은 미국에 계시는 김일환 교수님 ... 다시 한번 머리 숙여 고마움을 전합니다.

교수님들이 계셨기에 저의 대학원생활은 막마르지 않았고 많은 다양한 추억으로 가득할 수 있었습니다.

특히, 이개명 교수님이 저에게 늘 말씀하셨고 강조하셨던 “주변을 항상 단순하게 만들어라!”, “인생은 새옹지마다 너무 기뻐하거나 슬퍼하지 마라!”, “잠을 충분히 자두어 항상 머리를 fresh하게 만들어라!” 등등... 교수님의 이러한 가르침들은 제가 늘 기억하고 실천하도록 최선을 다할 것을 교수님께 다시 한번 말씀드리고 싶습니다.

“교수님... 늘 기억하고 실천해하도록 최선을 다하겠습니다. \*^^”

가끔 교수님과 함께했던 Tea Time은 저의 생각을, 가치관을, 인생을 기쁨지게 하는 거름이며 잊지 못할 추억입니다.

끝으로, 저의 논문을 끝까지 도와주시고 지적해주셨던 김병호 선생님께 다시 한번 고마움 말씀을 드리며, 저의 대학원 생활을 끝까지 지켜보시고 지지해 주셨던 부모님과 원장님 그리고 선형이 누나와 미선이 그리고 묵묵히 응원해 주었던 경미에게 고마움과 축복을 전합니다.

내가 알고 있는 모든 분들의 만복과 건승 그리고 건강함을 기원합니다.

석사논문을 마무리하며..  
2004. 7. 강 찬 호 올림