

## 고주파 필터용 PSN-PMN-PZT 세라믹스의 Sr 치환효과

### Effects of Sr Substitution on the PSN-PMN-PZT Ceramics for High Frequency

오동언\*, 민석규\*, 류주현\*, 박창엽\*, 김종선\*\*, 윤현상\*\*\*

(T. U. Oh, S. K. Min, J. H. Yoo, C. Y Park, J. S. Kim, H. S. Yoon )

#### Abstract

In this study, the temperature coefficient of resonant frequency(TCF<sub>r</sub>), dielectric and piezoelectric properties of Pb<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>[(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)<sub>0.035</sub>(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.065</sub>(Zr<sub>0.49</sub>Ti<sub>0.51</sub>)<sub>0.90</sub>]O<sub>3</sub> ceramics were investigated with the Sr substitution to Pb site. The dielectric constant was increased according to the increase of Sr substitution and electromechanical coupling factor(k<sub>t</sub>) also showed the highest values of 0.485 when the Sr substitution was 5 mol%. Moreover, the mechanical quality factor(Q<sub>m</sub>) showed the highest value of 233 when the Sr substitution was 2 mol%.

**Key Words(중요 용어)** : Temperature coefficient of resonant frequency(TCF<sub>r</sub>)(공진주파수 온도계수), Dielectric constant(유전상수), Mechanical quality factor(기계적 품질계수)

#### 1. 서 론

최근 들어, 핸드폰이 수요가 폭발적으로 급증함에 따라 국내에서 이 제품에 소요되는 핵심부품개발이 활발히 이루어지고 있다. 핵심 부품 중에 IF필터도 점점 종래의 10.7MHz보다도 높은 고주파화가 요구되고 있다. 이들은 주파수가 높기 때문에 두께진동모드를 이용해야 한다. 두께진동모드는 기본진동모드(1차모드), 3차진동모드, 5차진동모드 등이 있으며, 주파수를 더욱 높이기 위해서는 고차진동모드를 이용해야 한다.

고주파소자가 갖추어야 할 조건은 두께방향의 전

\* : 세명대학교 전기공학과(충북 제천시 신월동 21-1, E-mail ; juhyun57@venus.semyung.ac.kr)

\*\* : 삼성전기 종합연구소

\*\*\* : 경문대 전기과

기기결합계수 kt가 커야하고, 고주파에서 손실이 작고 선택도를 높이기 위해 기계적품질계수 Q<sub>m</sub>이 커야한다. 또한 두께진동모드를 이용해야 하므로 두께가 얇아짐에 따라 가공을 용이하게 하기 위하여, 고밀도, 고강도의 특성을 갖아야 한다. 또한, 필터가 SMD 타입화 됨에 따른 두께와 사이즈가 감소됨에 따라 soldering이 진행되는 동안 상당히 높은 온도로 노출되므로 열적인 충격에서 공진주파수의 변화가 되지 않는 세라믹 조성이 되어야 한다. 따라서 소자의 공진주파수의 온도계수가 ±20[ppm/°C] 이내인 것이 중요하다. Takshashi 등[1]에 의해 처음 보고된 Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 3성분계는 적당한 전기기계결합계수(k<sub>p</sub>) 및 매우 높은 기계적 품질계수(Q<sub>m</sub>)를 가지므로, 본 연구에서는 Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 3성분계 세라믹스에 Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>계 세라믹스가 grain 성장을 억제하는데 효과적이라고 보고한 C. Tapaonoi[2]의 연구 결과를 토대로 Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>를 고용시킨 Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>계

세라믹스에 Pb자리에 Sr를 치환시킴에 따라 시편을 제작하였다. 그에 대한 제반 결정구조, 공진 주파수의 온도계수, 유전 및 압전 특성 등을 분석하여 세라믹필터용 조성으로서의 응용가능성을 고찰하고자 한다.

## 2. 실험

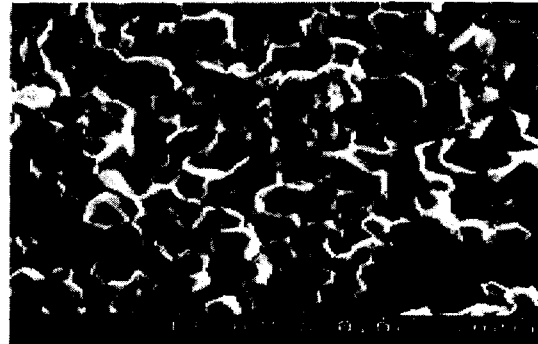
본 실험에서 사용된 조성식은 다음과 같다.

$Pb_{1-x}Sr_x[(Sb_{1/2}Nb_{1/2})_{0.035}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.065}(Zr_{0.49},Ti_{0.51})_{0.90}]O_3$   
 여기서,  $x = 0.00, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$ 이다. 조성에 따른 시료는 알루미늄 도가니로 850[°C]에서 2시간 유지하여 하소하였고, 1275[°C]에서 2시간 동안 소결하였다. 시편들은 특성 측정을 위해 1[mm] 전극처리를 한 다음 120[°C] 실리콘유 속에서 30[kV/cm]의 전계를 인가하여 분극 처리하였고 24시간 경과한 후 제특성을 측정하였다.

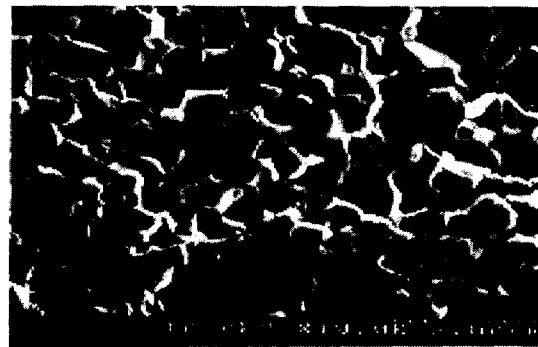
미세구조는 시편의 파단면을 10,000배로 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 시편의 큐리온도는 20~400[°C]의 온도 범위에서 LCR meter(ANDO AG-4304)로 1[kHz]에서 정전용량 변화로 측정하였다. 항전계를 측정하기 위하여 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 P-E 이력곡선을 관찰하였고, 압전 특성을 조사하기 위하여 전기기계 결합계수 및 기계적 품질계수 등은 Impedance Analyzer(HP4194A)로 공진 및 반공진 주파수를 측정하여 산출하였다. 또한 공진주파수의 온도안정성을 고찰하기 위하여 항온조내에서 -20°~90°의 온도 범위에서 공진주파수를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

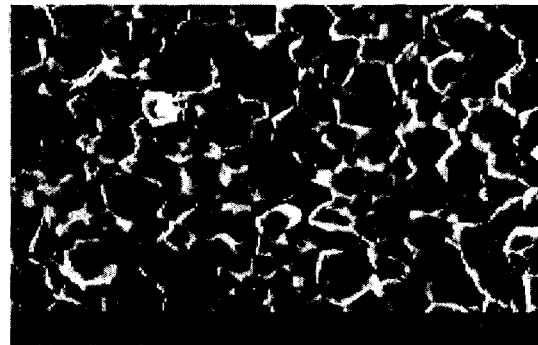
조성변화에 따른 미세구조를 관찰한 SEM 사진은 그림 1에 나타내었다. Sr 치환에 따라 그레인 크기는 크게 변화되지 않았다. 표 1에서 알 수 있는 것처럼 Sr치환에 따른 소결밀도는 3mol%까지 증가하다가 그 이후에는 다소 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 Sr이 Pb자리에 소량 치환되면 PbO휘발을 억제함에 따라 소결을 촉진시키기 때문이며 과잉치환되면 고용한계를 초과하기 때문이라 생각된다.



(a) Sr 0mol%



(b) Sr 3mol%



(c) Sr 6mol%

그림 1. Sr 치환에 따른 미세구조(SEM)  
 Fig. 1. Microstructure(SEM) with Sr substitution

그림 2는 Sr 치환에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. Sr 치환량이 증가함에 따라 유전상수는 약간씩 증가하는 경향을 나타내었다.

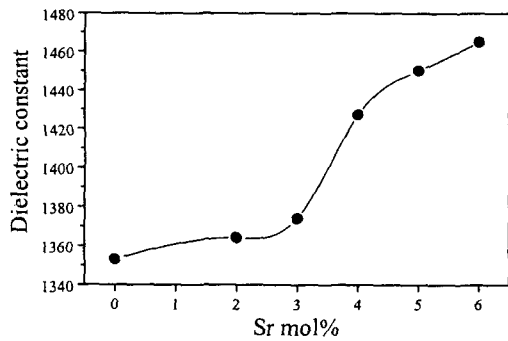


그림 2. Sr 치환에 따른 유전상수  
Fig. 2. Dielectric constant with Sr substitution

그림 3은 Sr 치환에 따른 상전이 온도를 나타낸 것으로 Sr 치환량이 증가함에 따라 상전이 온도는 감소하고 있는데, 이는 Sr 치환에 따라 이방성이 감소하기 때문이다.

그림 4는 Sr 치환에 따른 히스테리시스 커브를 나타낸 것으로, Sr 치환량이 증가함에 따라 상전이 온도 및 이방성의 감소에 따라 항전계도 다소 감소하는 경향을 나타내었다.

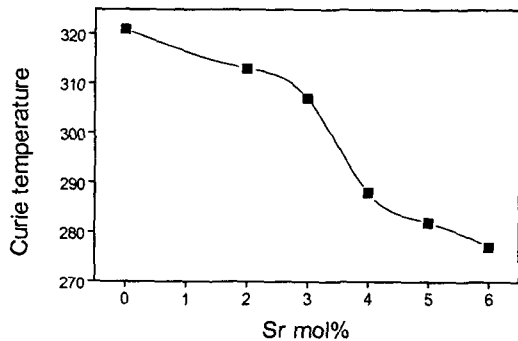
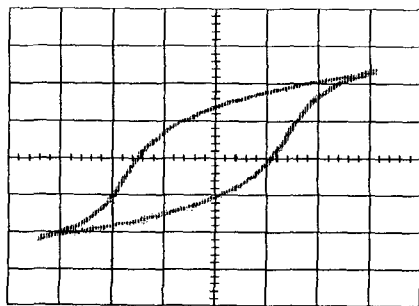
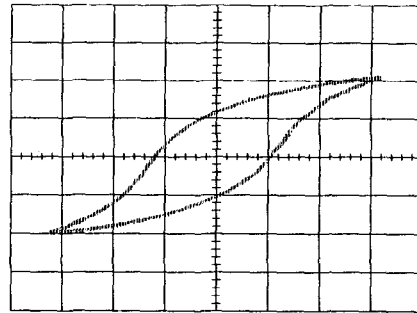


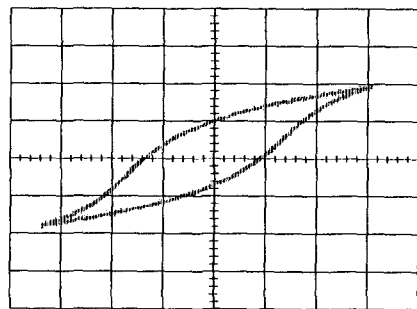
그림 3. Sr 치환에 따른 상전이 온도  
Fig. 3. Curie temperature with Sr substitution



(a) Sr 0 mol%



(b) Sr 3 mol%



(c) Sr 6 mol%

그림 4. Sr 치환에 따른 히스테리시스 커브(X축 (E)=7.5kV/cm/div, Y축(P) = 9.63  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>/div)

Fig. 4. Hysteresis curve with Sr substitution

그림 5와 6은 Sr 치환에 따른 전기기계결합계수  $k_t$ 와 두께방향의 기계적 품질계수  $Q_{mt}$ 을 나타낸 것이다. Sr 치환량이 증가함에 따라  $k_t$ 가 점차 증가하는 경향을 나타냈는데, 이는 경방향 전기기계결합계수  $k_p$ 와 대조를 보였다. 또한,  $Q_{mt}$ 은 Sr 2mol%에서 가장 증가하였는데, 이는  $Q_{mp}$ 와 비슷한 경향을 나타내었다. 본 실험에서  $Q_{mt}$  비교적 낮은 값을 나타내었는데, 이는 분극전계를 30[kV/cm]를 인가하여 얻은 데이터이므로 분극전계를 변화하면 다소 변동이 있으리라 생각되며 추후에 이를 보완할 예정이다.

-20~90 $^{\circ}$ C의 온도범위에서 경방향진동모드의 공진주파수를 측정하여 공진주파수를 계산하여 그림 7에 나타내었다. Sr치환량이 증가함에 따라 점차 공진주파수의 온도계수가 양(+)에서 부(-)로 이동하고 있음을 알 수 있었으며, 이는 Sr이 Pb자리에 등가 치환됨에 따라 상경계(MPB)가 Zr Rich쪽으로 이동되기 때문이다. 따라서 Sr치환량이 3mol%와 4mol%사이에서 공진주파수의 온도계수가 거의 0인 조성이 존재하리라 생각된다. 고주파용 필터는 두께

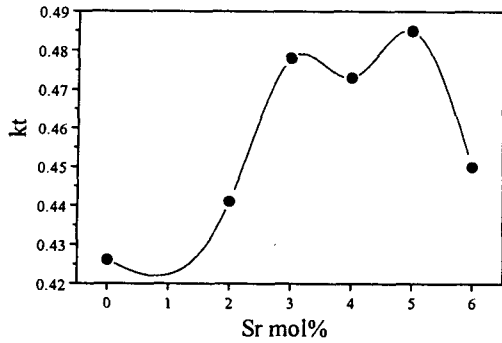


그림 5. Sr 치환에 따른 전기기계결합계수  $k_t$   
 Fig. 5 Electromechanical coupling factor  $k_t$  with Sr substitution

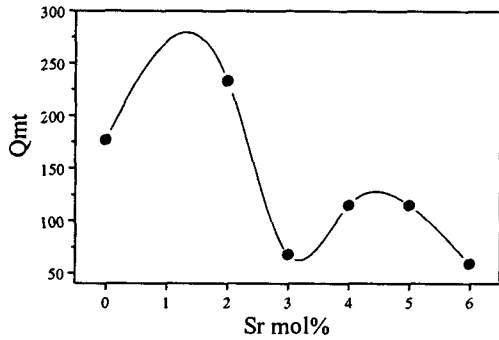


그림 6. Sr 치환에 따른 기계적 품질계수  $Q_{mt}$   
 Fig. 6. Mechanical quality factor  $Q_{mt}$  with Zr/Ti ratio

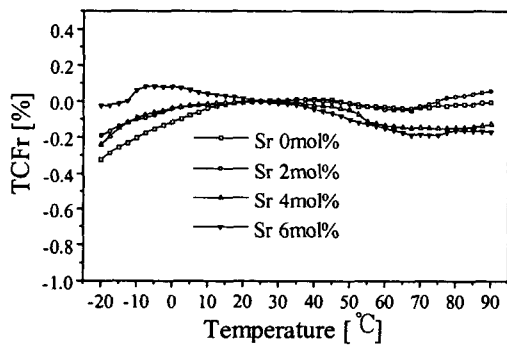


그림 7. Sr 치환량에 따른 경방향진동모드의 공진 주파수의 온도계수  $TCF_r$ [ppm/°C]  
 Fig. 7. Temperature coefficient of resonant frequency  $TCF_r$ [ppm/°C] in planar mode with Sr Substitution

진동모드의 공진주파수의 온도계수가 중요하므로 추후에 이를 측정분석하고자 한다.

이상의 실험 결과를 요약하여 표 1과 2에 나타내었다.

표 1. Sr치환에 따른 시편의 물성 및 압전특성  
 Table 1. Physical and piezoelectric properties of specimens with Sr substitution

Sample No.	Sr mol%	Dielectric constant	Density [g/Cm <sup>3</sup> ]	$k_p$	$Q_{mP}$
S1	0.00	1353	7.7989	0.546	915
S2	0.02	1364	7.9505	0.538	972
S3	0.03	1374	8.089	0.530	933
S4	0.04	1427	7.7781	0.527	916
S5	0.05	1450	7.616	0.515	893
S6	0.06	1465	7.6942	0.490	900

(a)

Sample No.	$k_t$	$Q_{mt}$	$E_c$ [kV/cm]	$T_c$ [°C]	Grain size [ $\mu$ m]
S1	0.426	177	10.1	321	0.993
S2	0.441	233	9.80	313	1.025
S3	0.478	68	9.75	307	0.97
S4	0.473	115	9.3	288	0.882
S5	0.485	115	9.0	282	0.812
S6	0.450	59	8.48	277	0.876

(b)

표 2. PSN-PMN-PZT 세라믹스의 공진주파수 온도계수  $TCF_r$ [ppm/°C]

Table 2. Temperature coefficient of resonant frequency  $TCF_r$ [ppm/°C] of PSN-PMN-PZT ceramics

Sample No.	Sr mol%	TCF <sub>r</sub> [ppm/°C]
S1	0	47
S2	2	22
S3	3	33
S4	4	-24
S5	5	-25
S6	6	-27

#### 4. 결 론

Pb(Sb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>계 세라믹스에 Pb자리에 Sr를 치환시킴에 따라 시편을 제작하여, 그에 대한 제반 결정구조, 공진 주파수의 온도계수, 유전 및 압전 특성 등을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Sr 치환량이 증가함에 따라 상전이 온도는 감소하고 유전상수는 증가하였다.
2. Sr 치환량이 증가함에 따라 kt가 점차 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 경방향 전기기계 결합계수 k<sub>p</sub>와 대조를 보였다.
3. Q<sub>mt</sub> 는 Sr 2mol%에서 가장 증가하였는데, 이는 Q<sub>mp</sub>와 비슷한 경향을 나타내었다.
4. 경방향진동모드의 공진주파수의 온도계수 (TCF<sub>r</sub>)는 Sr 치환량이 2mol%에서 22[ppm/°C]으로 우수하였다.

#### 감사의 글

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2000-042-E00023)

#### 참고문헌

- [1] M. Takahashi, N. Tsubochi and M. Yonezawa, T. Ohno and T. Akashi, NEC. Res. and Develop. Japan, Vol. 35, p. 57, 1978.
- [2] C. Tapaonoi, S. Tashiro and H. Igarashi, Jpn. J. Appl. Phys., Vol 33, p. 5336, 1994.
- [6] EMAS-6001, 日本 電子材料 工業會, 1977.
- [7] E. Sawaguchi, J. Phys. Soc. Jap., Vol. 8, p. 615, 1953.
- [8] 田中哲郎, 岡崎清, 壓電 세라믹스 材料, 學獻社, p. 50, 1973.
- [9] J. H. Liao, S. Y. Cheng and C. M. Wang, Ferroelectrics, Vol. 106, p. 357, 1991.