

레조네이터용 Pb(La,Ce)TiO₃ 계 세라믹스의 공진특성 Resonant Properties of Pb(La,Ce)TiO₃ System Ceramics

민석규*,오동언*,윤광희*,류주현*,홍재일**,김종선***,윤현상****

(S. K. Min*, D. U. Ohe*, K. H. Yoon*, J. H. Yoo*, J. I. Hong**, J. S. Kim***, H. S. Yoon****)

Abstract

In this study, (Pb)(La Ce)TiO₃ composition ceramics were manufactured for 20 MHz resonator application. Electromechanical coupling factor, mechanical quality factor and dynamic range of thickness vibration mode were measured as the variations of L/T(length/thickness) ratio of ceramic substrats. Mechanical quality factor and dynamic range of third overtone thickness vibration mode showed the highest value of 2,773 and 52.22 dB at specimen S4(l/t=12), respectively. The excellent temperature stability of resonant frequency suitable for resonator application was shown, regardless of thermal shock.

Key Words : 20 MHz resonator, Mechanical quality factor, dynamic range, third overtone

1. 서 론:

최근들어, 고주파 세라믹 레조네이터는 일반목적의 마이크로프로세서, 디지털신호처리(DSP)를 위한 Clock 발생 오실레이터에 사용되고 있는데, 15MHz의 종래의 한계를 넘어 50MHz까지 동작주파수를 높이고 있으며 SMD(surface mount type) 타입으로 전환되고 있다. 레조네이터의 동작주파수를 MHz대로 하기 위해서는 두께진동모드를 이용해야 한다. 두께진동모드는 기본진동모드(1차모드), 3차진동모드, 5차진동모드등이 있으며, 주파수를 더욱 높이기 위해서는 고차 진동모드쪽을 이용해야 한다. 레조네이터가 갖추어야 할 요건으로서는 두께방향의 전기기계

결합계수 k_t 가 커야하고, 고주파에서 손실이 작고 선택도를 높이기 위해 기계적품질계수 Q_m 이 커야한다. 또한 두께진동모드를 이용해야 하므로 두께가 얇아짐에 따라 가공을 용이하게 하기 위하여, 고밀도, 고강도의 특성을 갖어야 한다. 현재 적용되는 레조네이터 및 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. 압전 세라믹스중에서 전기기계결합계수의 이방성(k_t/k_p)가 큰 조성물질은 두께방향으로 동작하는 압전트랜스포머나 필터, 레조네이터에 이롭다.

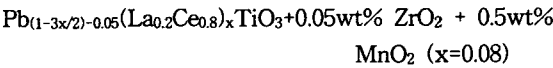
Pb(Zr,Ti)O₃ 세라믹스는 고주파에서의 두께방향진동모드로 이용할 때 경방향 전기기계결합계수 k_p 가 두께방향 전기기계결합계수 k_t 와 거의 같기 때문에 k_p 에 의해 불요진동이 발생하여 우수한 두께방향진동 진동자를 만들기 어려우므로 전기기계결합계수의 이방성이 크고, 큐리온도가 높고 경시변화율이

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

작은 PbTiO₃세라믹스가 각광을 받기 시작 하였다. 그러나, 이 조성은 소성시에 고온에서 Curie온도를 지나 하강시 결정의 이방성이 커서 Crack이 발생하여 소결하기가 매우 어렵기 때문에 이방성을 완화하고자 치환제인 La Ce를 Pb자리에 MnO₂등을 불순물을 첨가하여 제작하고자 한다. 또한, 레조네이터의 고차진동모드를 이용시 그 진동모드의 안정한 진동을 유기하기 위해서는 공진주파수와 반공진주파수의 임피던스비의 척도인 D.R(Dynamic Range)이 높아야한다. 따라서 본 연구에서는 3차 진동모드에서 D.R이 크다고 알려진 (Pb)(La,Ce)/TiO₃ 시스템에 기계적품질계수를 높이고자 MnO₂를 첨가하여 시편을 제조하고, 열적인 충격시험 및 시편의 크기에 따른 제반 전기적 및 공진 특성을 조사하여 20MHz용 레조네이터로의 응용가능성을 조사하고자 한다.

2. 실험

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



조성에 따른 시료의 정확한 몰비를 10⁻⁴g까지 평량하였고, 아세톤을 분산매로 불밀를 사용하여 24시간 동안 혼합 분쇄한 후 건조하였다. 건조된 시료는 알루미늄 도가니로 900[°C]에서 4시간 동안 하소하였다. 하소가 끝난 시료를 재분쇄한 후 PVA (5wt% 수용액)을 5wt% 첨가하여 직경 21 mm 몰더로 1 ton/cm²의 압력을 가하여 성형하고, 승하강 온도 180[°C/h]로 하여 1200[°C]에서 2시간 동안 소결하였다. 소결된 시편들은 특성 측정을 위해 0.38 mm 두께로 연마한 후 두께(t)와 길이(l)에 대하여 각각 1/t = 6, 8, 10, 12, 15(이후 S1, S2, S3, S4, S5)의 비로 정밀 가공한 다음 표면에 실버 페이스트를 도포하고 600[°C]에서 10분간 열처리하였다. 전극이 형성된 시편은 130[°C] 실리콘유 속에서 50[kV/cm]의 전계를 10분 동안 인가하여 분극하였다.

소결된 시편의 조성변화에 따른 소결성을 판단하기 위하여 공기중에서의 질량과 물속에서의 질량을 측정하여 밀도를 구하였다. 또한 미세구조를 관찰하기 위해 주사전자 현미경(SEM, RJ Lee Instruments)으로 시편의 파단면을 관찰하였다. 유전상수의 온도에 따른 특성을 조사하기 위해서 20~400[°C]의 온도 범위내에서 LCR meter (ANDO AG-4304)로 1[kHz]에서 정전용량을 측정하여 유전상수를 구하였고, 압전 특성을 나타내는 전기기계결합계수, 기계적 품질계수 등은 IRE 규정에 따라

Network Analyzer(HP5100)로 공진 및 반공진 주파수를 측정하여 산출하였다.

2.1 시편의 특성측정

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

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

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

$$k_B = \frac{\pi}{2} \frac{f_r}{f_a} \tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{f_a - f_r}{f_a}\right) \dots\dots\dots(3)$$

$$Q_{mB} = (2\pi f_r |Z_m| C_0 \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2})^{-1} \dots\dots\dots(4)$$

$$\text{D.R(Dynamic Range)} = 20\text{Log}(Z_{\text{max}}/Z_{\text{min}}) \dots\dots\dots(5)$$

여기서, k_t 와 Q_{mt} 는 각각 기본모드에서의 전기기계 결합계수와 기계적 품질계수이며 k_B 와 Q_{mB} 는 각각, 3차 진동모드에서의 전기기계 결합계수와 기계적 품질계수이다. f_r , f_a 는 공진주파수와 반공진주파수, Z_m 은 공진주파수에서의 임피던스, C_0 는 정전용량이다.

소재의 열적인 충격실험은 두가지 조건에서 측정되었다. 첫째는 150[°C]에서 30분간 (Condition I), 230[°C]에서 1분(Condition II) 동안 각각 오븐에서 충격을 준 뒤 바로 알루미늄 판에 올려 놓았으며 다음식에 의하여 공진 $f_c(t)$, 반공진 주파수 $f_a(t)$ 와 정전용량 C(t)의 값으로 열충격에 대한 안정성을 평가되었다.

$$V_f(t) = \frac{f_r(t)}{f_0} \dots\dots\dots(6)$$

$$V_c(t) = \frac{C(t)}{C_0} \dots\dots\dots(7)$$

또한, 에이징 특성은 식(6)과 (7), (8), (9)로서 계산되어 평가하였다.

$$\Delta V_f = V_f(24h) - V_f(0.3h) \dots\dots\dots(8)$$

$$\Delta V_c = V_c(24h) - V_c(0.3h) \dots\dots\dots(9)$$

여기서, C_0 , f_0 는 각각 열충격을 가하기전에 정전용

량 및 공진주파수이다.

3.결과고찰

PbTiO₃계 세라믹스를 이용한 두께진동모드의 레조네이터는 입력측에 교류전압을 가하면 전기기계 결합계수 K_t에 의해 두께 확산 진동이 발생되며, 두께방향 진동모드중 1,3,5차 공진모드가 발생되며 1차에서는 poisson ratio가 1/3보다 작기 때문에 Energy Trap이 생기지 않아 1차모드를 사용하려면 정전용량을 연결해야하나, 3차에서는 Energy Trap이 생기기 때문에 3차모드에서 공진과 반공진 임피던스의 차의 척도인 Dynamic Range(D.R)가 큰 조성세라믹스이어야 한다. D.R이 크게되면 기계적품질계수가 높게 되며, 공진시의 임피던스가 낮게되어 결국 낮은 전압으로 공진구동이 가능해지는 잇점을 갖고 있다. 또한, 3차진동모드를 이용할 때에 이 주파수에서의 Q_{m3}가 높으면 반공진 임피던스가 높아지며, 이는 공진과 반공진 임피던스의 비가 더욱 증가하여 진동을 더욱 안정하게 할 수 있으므로 50dB 이상의 높은 dynamic range를 갖게 되면 훌륭한 레조네이터로 응용이 가능하다. 본실험에서는 변성된 PbTiO₃시스템인 Pb(La,Ce)TiO₃를 제작하였다. La³⁺Ce³⁺이온이 Pb자리에 치환됨에 따라 Ce³⁺La³⁺이온 2개에 Pb²⁺이온 1개가 빠져 나가기 때문에 ABO₃ 구조에서 A자리 공백이 발생되어, diffusion flux가 증가하여 소결촉진 효과가 이루어지며, 더불어 stiffniss가 증가하여 고주파에서의 기계적 강도가 증가하는 원인으로 생각할 수 있으며, 또 다른 원인으로서는 저주파에서는 도메인 벽 마찰로 인한 Qm이 감소하여 D.R이 감소하지만 두께진동의 고주파에서는 오히려 점성효과로 인하여 도메인 회전이 용이치 못하여 도메인 state와 도메인 free-state가 공존하는 큐리온도가 상승하며 Qm이 증가한 것이라고 생각된다. 또한, 본 실험에서의 조성이 화학양론적이 아닌 Pb 조성의 결핍을 시켰는데, 이는 Pb를 결핍시키면 그레인 성장이 억제되어 그레인 사이즈가 감소하게 되므로 이로 인하여 고차진동에서의 탄성파의 흡수나 분산에 의한 진동감쇄를 일으키는 큰 기공이나 크랙이 작아지게 되어 고차에서의 손실이 작아져 Qmt 및 D.R이 커지게 된다.

시편의 파단면의 미세구조를 그림 1에 나타내었다. 파단면이라 잘 알아볼수 없지만 약 1 - 1.5 μm

정도를 나타내었으며, 파단면은 transgranular fracture의 특성을 나타내었다.

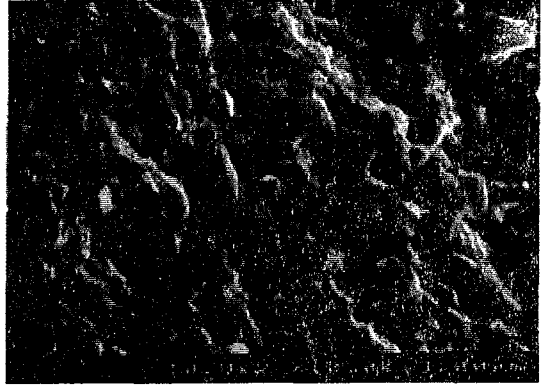
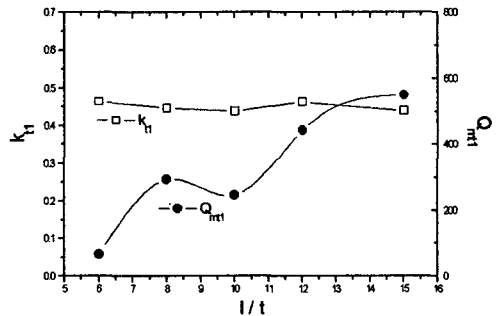


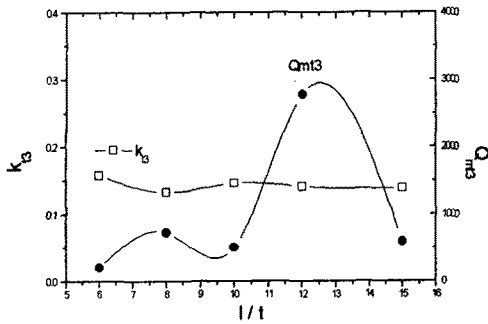
그림 2. XRD 모양 및 미세구조

Fig.2 XRD diffraction pattern and scanning electron micrography

본 실험에서는 최종적인 제품은 20MHz 레조네이터이므로 3차에서의 압전특성이 중요하며, 일단 부분 전극구조로 하기전에 기관의 최적사이즈를 결정해야하므로 크게 기관을 제작하여 일정크기로 절단한 전면전극상태로서의 압전특성을 고찰하였다.



(a) 1차에서의 kt1 및 Qmt1



(b) 3차에서의 k_{t3} 및 Q_{mt3}

그림2. 세라믹스 기판의 크기에 따른 1차, 3차 기계적품질계수 및 전기 기계결합계수

Fig.2 Mechanical quality factor & electromechanical coupling factor of fundamental and third overtone mode with the size of ceramic substract

그림 2는 세라믹스 기판의 크기에 따른 1차, 3차 기계적품질계수 및 전기 기계결합계수를 나타내었다. 1차와 3차 모두 k_t 의 값은 거의 일정하였으나 두께 방향의 기계적 품질계수는 기본모드에서는 S5 샘플에서 549.82 으로 가장 컸으나, 3차모드에서는 S4 샘플에서 2,773으로 최대치를 나타내었다. 그 이유는 기판의 사이즈가 증가함에 따라 전극면적이 넓어져 공진시의 공진저항이 감소하게 되므로 기계적 품질

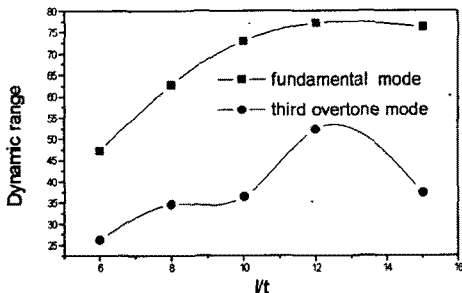


그림4. 세라믹스 기판의 크기에 따른 1차,3차 D.R(Dynamic Range)

Fig.4 Dynamic range of fundamental and third overtone vibration mode with the size of ceramic substract

계수가 증가하게 된다. 그러나 3차모드에서는 S5 샘플에서 다소 감소하고 있는 데 이는 공진저항의 증가 때문이다

세라믹스 기판의 크기에 따른 1차,3차 D.R(Dynamic Range)의 변화는 그림 4에 나타내었으며 1차 3차 모두 S4 샘플에서 각각 77.19, 52.22 dB로 가장 우수한 특성을 나타내었는데, 이는 두께와 길이의 비가 IRE Standard의 두께의 직경비가 10이상에 해당하는 것과 유사한 형상에서 최적조건이 나왔으며, 이는 면적진동모드의 고차모드가 사라져 불요잡음이 제거되었기 때문이다.

세라믹 레조네이터를 실용화 하기 위해서는 큐리 온도가 높고 열충격에 따른 에이징 특성이 적어야 한다. 이는 최근에 레조네이터가 SMD타입으로 전환됨에 따라 실장시 납땜의 부착 때문에 230 - 280°C 정도의 열충격에 수초간 노출되기 때문이다. 본 실험에서는 2가지 조건으로 실험을 하여 표1에 나타내었다. 표1에 나타난 것 처럼 공진주파수와 유전상수의 열충격에 따른 변화는 크게 나타나지 않아 레조네이터에 요구하는 특성을 만족하였다.

Seige Ikegami등은[4] 큐리온도보다 조금 낮은 온도에서 k_{33} 및 g_{33} 등의 압전정수 값이 급격히 하강한다고 보고 하였으며 조성마다 약간의 차이는 있겠지만 안정성을 고려한다면 납땜되는 온도보다 약 50°C 이상 높은 큐리온도를 갖는 것이 좋다. 그림5는 Pb(La,Ce)TiO₃ 조성의 온도에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. 유전상수는 온도의 증가에 따라 서서히 증가하다 큐리온도 부근에서 급격한 상승으로 334°C에서 최대값을 보였다.

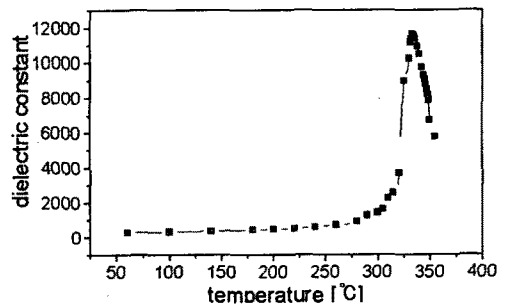


그림 5. Pb(La,Ce)TiO₃ 세라믹스의 온도에 따른 유전상수

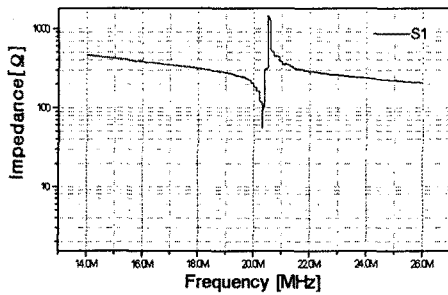
Fig.5 Temperature dependence of dielectric constant of Pb(La,Ce)TiO₃ ceramics

표 1 제작된 Pb(La,Ce)TiO₃ 세라믹스의 온도안정성
 Table 1 Temperature stability of manufactured Pb(La,Ce)TiO₃ ceramics

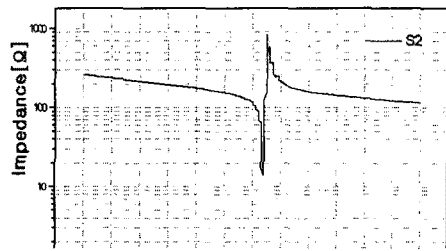
Condition I				Condition II			
Vf(0.3)	Vc(0.3)	ΔVf(0.3)	ΔVc(0.3)	Vf(0.3)	Vc(0.3)	ΔVf(0.3)	ΔVc(0.3)
1.003	1.005	0.003	-0.05	1.0006	1.0002	0.012	-0.47

표 2 세라믹스 기판의 크기에 따른 1차,3차에서의 특성
 Table 2 Characteristics of fundamental and third overtone vibration mode with the size of ceramic

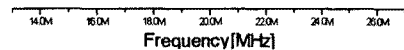
Sample No	N ₁₃ f _r	k _{t1}	Q _{mt1}	k ₃	Q _{mt3}	DR ₁	DR ₃	Tc[°C]
S1	7924	0.464	65	0.158	210	47.22	26.23	334
S2	7938	0.446	293	0.133	729	62.77	34.59	
S3	7958	0.438	246	0.146	510	73.03	36.45	
S4	7946	0.463	442	0.141	2773	77.19	52.22	
S5	7941	0.439	549	0.139	588	76.21	37.28	

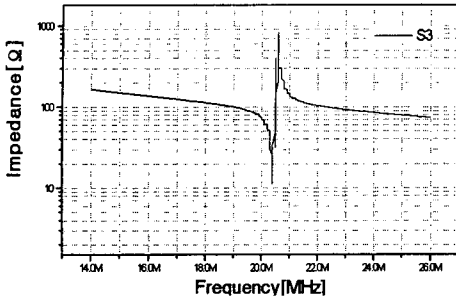


(a) S1

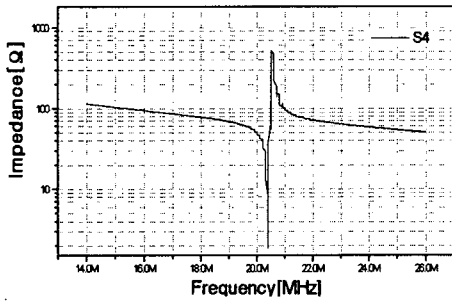


(b) S2

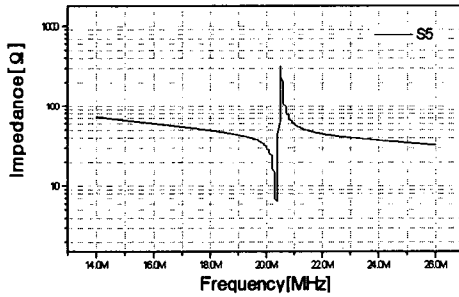




(c) S3



(d) S4



(e) S5

그림 6 기판의 사이즈에 따른 3차의 공진 특성
Fig.6 Resonant characteristics of third overtone vibration mode with the size of ceramic substract

4. 결론

본 연구에서는 (Pb)(La Ce)TiO₃ 시스템의 조성 세라믹스로 3차 두께방향진동을 이용하여 20 MHz 대역의 세라믹 레조네이터로 응용하기 위한 시편을 두께(t) 0.38 mm로 제작하여 길이(l)에 대한 비율을 증가 시킴에 따른 열충격특성 전기기계결합계수 및 기계적품질계수와 더불어 D.R(Dynamic range)특성을 조사한 결과 시편의 파단면은 transgranular fracture의

특성을 나타내었으며, 세라믹스기판에 따라 1차와 3차 모두 k_t 의 값은 거의 일정하였으나 두께 방향의 기계적 품질계수는 기본모드에서는 $1/t$ 이 15배인 S5 샘플에서 549.82 으로 가장 컸으나, 3차모드에서는 $1/t$ 이 12배인 S4 샘플에서 2,773으로 최대치를 나타내었다. 또한, 1차 3차 모두 $1/t$ 이 12배일 때인 S4 샘플에서 각각 77.19, 52.22 dB로 가장 우수한 특성을 나타내었으며, 공진주파수와 유전상수의 변화를 열적인충격과 에이징 특성을 조사한 결과 소폭의 변동으로 필터나 레조네이터에 응용하기 적합한 조성임을 밝혀내었다

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 PbTiO₃ Ceramics Containing La and Mn", Journal of the Acoustical Society of America, Vol. 50, pp. 1060, 1971