

CuO가 (Pb)(La,Nd)TiO₃ 세라믹스에 첨가시 미세구조와 전기적 특성에 미치는 영향

Effect of CuO on the Microstructural and Electrical Properties of (Pb)(La,Nd)TiO₃ Ceramics

민석규*, 류주현*, 박창엽*, 윤현상*
(J. H. Yoo*, S. K. Min*, C. Y. Park*, H. S. Yoon*)

Abstract

In this study, microstructural and electrical properties of (Pb)(La,Nd)TiO₃ ceramics were investigated as a function of CuO addition. Taking into consideration T_c of 325°C, dynamic range of 49dB (at the wafer form) and density of 7.71g/cm³, it can be concluded that the specimen S2 sintered at 1200°C is the best for the resonator application.

Dynamic characteristics of energy-trapped 20MHz SMD type resonator as a function of internal dot size variation were also investigated. Dynamic range characteristics showed the highest value of 60.72dB at S2-4(dot size 1.13mm).

Key Words : SMD, Dynamic range, Third overtone, 20MHz resonator, Piezoelectric ceramics

1. 서론

최근들어, 압전세라믹 레조네이터는 주로 각종 전자기기에 사용되는 마이크로 프로세서의 기준 clock 발생 발진자로서 수정레조네이터를 많이 대체하고 있다.

수정은 높은 Q값으로 안정된 주파수 발진특성 등의 장점이 있으나, 세라믹 레조네이터는 수정의 것과 비교하여, 약 1/2이상 가격이 싸고, 발진 상승 시간이 빨라 빈번한 발진상승을 하는 마이크로컴퓨터나 리모컨트럴에 매우 적합하다. 세계적으로 인터넷이 보급됨에 따라 네트워크 관련기에서의 수요가 급증하고 있다. 유선계 기기에의해 고속인 데이터 통신이 요구되고 있어 수십~수백 MHz 이상의 고주파 발진기가 필요하게 되었으며 압전체의 두께진동모드를 이용할 경우 고차진동모드 쪽을 이용하면 우수한 특성의 레조네이터의 구현이 가능하다. 또한, 레조네이터는 고차진동모드를 이용시 그 진동모드의 안정한 진동을 유지하기

위해서는 공진주파수와 반공진주파수의 임피던스 비의 척도인 D.R(Dynamic range)이 높아야 한다.[1][2] 더불어, 현재 적용되는 레조네이터 및 필터가 SMD 타입화 됨에 따라 두께와 사이즈가 감소하고 있으며 soldering이 진행되는 동안 상당히 높은 온도로 노출되므로 열적인 충격에서 공진주파수의 변화가 되지 않는 세라믹 조성이 되어야 한다.[3]

따라서, 본 연구에서는 PbTiO₃ 세라믹스에 이방성을 완화하고자 치환제인 La와 Nd를 Pb자리에 Mn, Sb등을 Ti자리에 치환시키고 CuO등의 불순물을 첨가하여 제작하여 SMD(Surface Mounted Device)형 20MHz 레조네이터를 구현하였으며, 제반 전기적 특성 및 공진특성등을 측정하여 20MHz용 레조네이터로서의 응용가능성을 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1 시편의 제작

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

$Pb_{0.88}(La_{0.6}Nd_{0.4})_{0.08}(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.02}Ti_{0.98}O_3 + 0.1wt\% \text{ excess PbO} + 0.1wt\% MnO_2$

* : 세명대학교 전기공학과
(제천시 신월동,
Fax: 043-648-0868
E-mail : juhyun57@venus.semyung.ac.kr)
** : 경문대학 전기과

조성에 따른 시료의 정확한 물비를 $10^{-4}g$ 까지 평량하였고, 24시간 동안 혼합 분쇄한 후 건조하여 850[°C]에서 2시간 동안 하소하였다. 하소가 끝난 시료에 CuO를 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 wt%별로 첨가하여 재분쇄한 후 PVA (5wt% 수용액)을 8wt% 첨가하여 직경 30 mm 몰더로 성형밀도 5.1g/cm³로 맞추어 성형하였으며, 승하강 온도 180 [°C/h]로 하여 1180, 1200, 1220°C에서 각각 2시간 동안 소결하였다. 소결된 시편들은 0.385mm로 정밀가공한후 성막, 분극, 사이즈별(dot size : 0.95, 0.98, 1.1, 1.13, 1.25 mm) 포토레지스터인쇄, 에칭, 포토레지스터제거 등의 공정을 거친후 완성되었으며, 에칭술루션 및 가공웨이퍼 사이즈를 표1과 표2, 그림1에 나타내었다.

표 1. 샘플번호

Table 1. Sample No. (웨이퍼직경 18mm)

Sample No	S1	S2	S3	S4	S5
CuO 첨가량	0	0.25	0.5	0.75	1

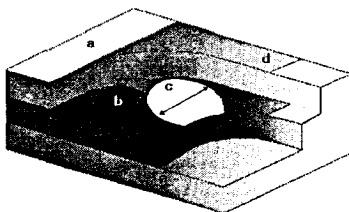
(SMD type resonator)

Sample No	s2-1	s2-2	s2-3	s2-4	s2-5
Dot size	0.95	0.98	1.1	1.13	1.25

표 2. 에칭 용액및조건.

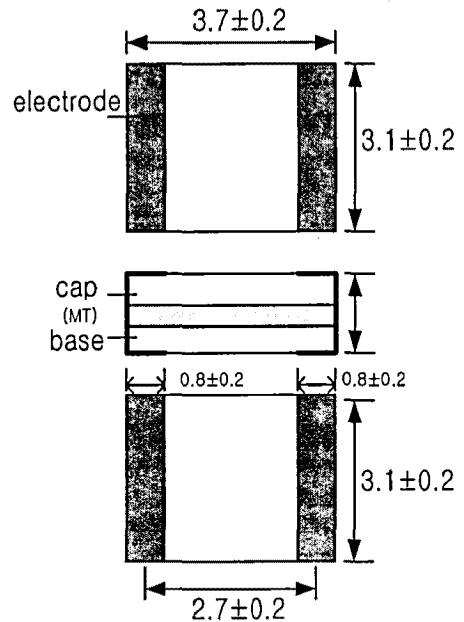
Table 2. Etching solution & condition.

Etching	용액 CrO ₂ + H ₂ SO ₄ (aq.) 2min
Photo Resist 제거	NaOH ₃ 10min, 170°C 10분 건조



(a:전극, b:세라믹기판, c:부분전극, d:cap, e:base)

(a) 내부구조



(b) 레조네이터의 치수

그림 1. 세라믹 레조네이터의 치수 및 구조

Fig. 1. Dimension and structure of SMD type ceramic resonator

3. 결과 및 고찰

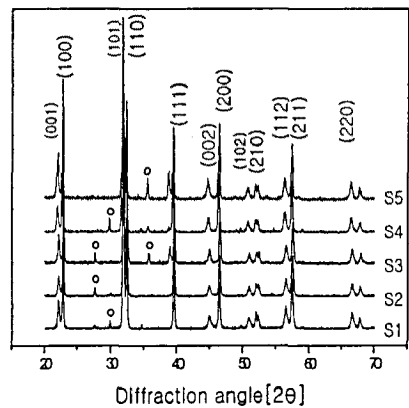


그림 2. X 선 회절 패턴.

Fig. 2. X-ray diffraction pattern.

그림2는 제작된 시편의 X-rd회절분석을 나타낸

것이다. (002), (200) peak의 분리로 보아 정방정계 구조이며, 각시편의 정방성은 1.02869~1.03026으로 순수한 $PbTiO_3$ 의 1.064보다 상당히 감소하였다. 그러나 CuO 첨가시 무첨가시의 것보다 큰 intensity로 파이로클로상이 관찰되어 이에 관한 분석이 좀 더 필요할 것으로 생각되어진다.

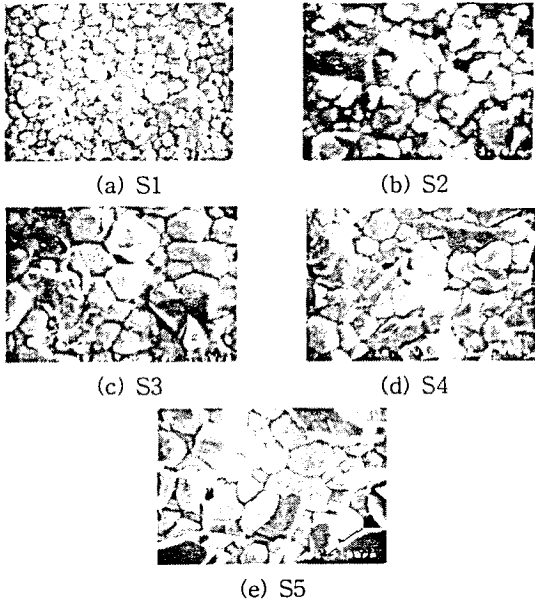


사진 1. 시편의 미세구조.

Photo.1 Microstructure of the specimens as a function of CuO addition.

사진1은 CuO첨가에 따른 시편의 미세구조 사진이다. 그레인 사이즈는 무첨가시부터 1wt% 첨가시 까지 0.67, 1.18, 1.48, 1.49, 1.87 μm 로 각각 나타났으며, CuO의 첨가에 따른 정방성과 그레인사이즈의 변화를 그림3에 나타내었다. 정방성은 S3시편을 경계로하여 감소하다가 증가하는 특성을 나타내었다. 표 3에 CuO 첨가에 따른 유전상수의 변화를 그레인 사이즈 및 큐리온도의 변화와 함께 정리하였다. 유전상수는 S4시편을 경계로 하여 감소하다 증가하였는데 이는 약 1.7 μm 를 단분역 구조로 볼때 단분역 구조와 다분역구조를 경계로 하여 유전상수가 감소하다 증가하는 경향과 일치한다. 본 실험의 유전상수변화의 경향도 이러한 분역구조에 기인한 것으로 사료되어진다. 그림 4는 CuO첨가에 따른 소성온도별 Dynamic range의 값을 나타낸 것이다.

표 3. CuO 첨가에 따른 유전상수와 큐리온도

의 변화.

Table 3. Variation of dielectric constant and curie temp.as a function of CuO addition.

Sample No.	S1	S2	S3	S4	S5
Dielectric constant	220	211	184	185	204
Grain size [μm]	0.67	1.18	1.48	1.49	1.87
Tc	329	325	323	318	325

CuO를 하소시에 첨가할 때에는 압전 세라믹스의 주성분과 반응하기 때문에 상기 세라믹스 조성물의 소결시에 액상이 결정입계에 존재하기 곤란하고, 소결성 향상의 효과가 약해지기 때문이다.

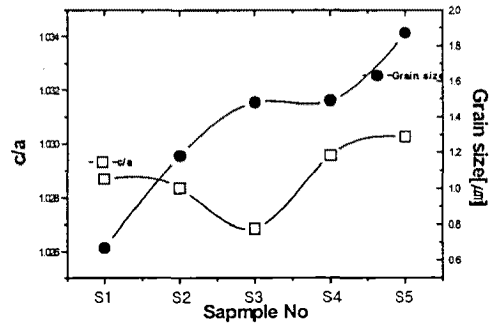


그림 3. CuO 첨가에 따른 정방성과 그레인 사이즈의 변화.

Fig. 3. Variation of grain size and c/a as a function of CuO addition.

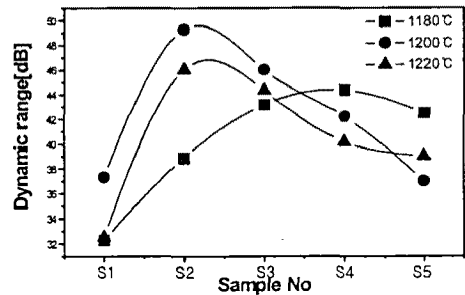


그림 4. 소결온도에 따른 Dynamic range.

Fig. 4. Dynamic range with the sintering temperature.

따라서, 본 실험에서는 CuO를 분쇄시에 첨가하

였다. 분쇄시에 첨가하면 소결시에 미반응한 PbO가 CuO와 액상을 형성하여 소결성을 촉진시키게 되며, 고밀도, 고강도의 세라믹을 제조할 수 있다. 단, 액상소결을 위해 첨가되는 첨가제는 그레인 경계에 존재하여 최종소결체의 전기, 자기적 특성을 저하시키는 요인으로 작용할 수 있기 때문에 액상소결시 액상량은 최소한으로 제한되어야 한다. 그림 4와 5에서 나타난 것처럼, 소결밀도와 Dynamic range는 매우 밀접한 관계가 있다. 따라서 최소한의 액상량을 통한 고밀도의 세라믹 소결체를 얻는 것은 높은 Dynamic range를 얻을 수 있는 레조네이터 샘플구현의 기본조건이다. 고밀도의 세라믹은 높은 성형밀도 및 소성조건, 분위기등과 매우 밀접한 관계에 있으며, 이는 실험 조건을 통하여 최적 조건을 선정하여야 하는 중요한 factor이다. 본 실험에서는 1200°C에서 소성한 S2 샘플에서 밀도 7.72, Dynamic range 49dB로 우수한 웨이퍼 특성을 얻을 수 있었다.

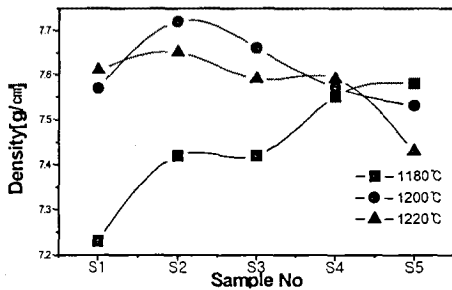


그림 5. 소결온도에 따른 밀도.
Fig. 5 Density with the sintering temperature.

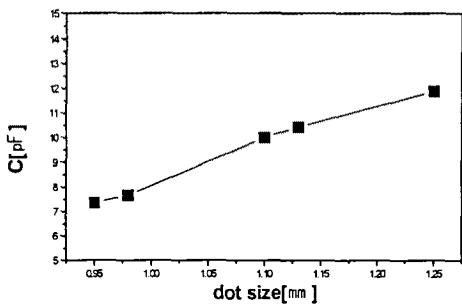


그림 6. Dot size 따른 C값의 변화.
Fig. 6 Variation of C with dot size.

그림 6에 3차 두께진동모드를 이용한 20MHz SMD형 세라믹의 내부전극 Dot size의 변화에

따른 C 값의 변화를 나타내었다. 전극의 크기를 바꾸었을 때 그림 7과 같은 Dynamic range값의 변화를 가져왔는데 이는 Dot size의 변화로 인한 샘플의 C값의 변화에 기인한 것으로 사료되어진다. 가장 높은 Dynamic range의 값은 s2-4(dot size 1.13mm)에서 60.72[dB]로 가장 우수한 특성을 나타내었다.

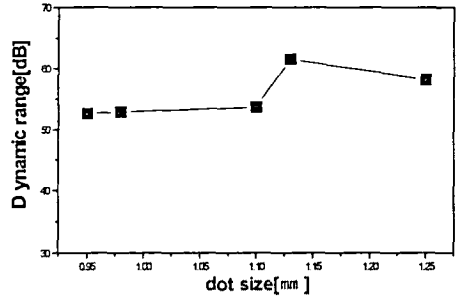


그림 7. Dot size에 따른 Dynamic range값의 변화.

Fig. 7 Variation of dynamic range with dot size

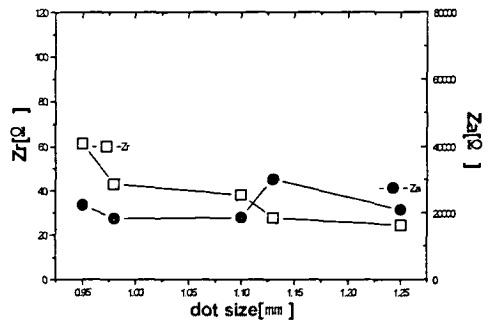


그림 8. Dot size 따른 Zr, Za 값의 변화.
Fig. 8 Variation of Zr and Za with dot size

Dynamic range는 다음식과 같이 정의 되어지므로 공진주파수와 반공진주파수에서의 각각의 임피던스 값의 함수라고 할 수 있다.

$$\text{Dynamic range} = 20 \log \frac{Z_{\max}}{Z_{\min}} [\text{dB}]$$

본 실험결과, Dot size가 커질수록 샘플의 공진 저항은 작아지며 Dot size가 1.13mm 일 때 가장 높은 Za값을 얻을 수 있었다.

에너지 트랩을 이용한 SMD type의 레조네이터의

공진 및 압전특성을 표4에 요약 정리하였다.

표 4. Dot size변화에 따른 압전 및 공진특성.

Table 4. Piezoelectric and resonant characteristics of sample as a function of dot size variation.

dot size [mm]	Fr	Zr	Fa	Za	D.R	t	C (pF)	Q _m	k _t
0.95	19.94	61.30	20.05	22365.0	51.24	0.385	7.45	1528	11.9
0.98	19.92	48	20.03	18290.0	51.62	0.385	8	1955	11.7
1.1	19.92	36	20.03	18531.0	54.23	0.385	10	2097	11.3
1.13	19.92	27.75	20.03	30158.0	60.72	0.385	11	2587	11.3
1.25	19.92	24.30	20.03	20863.0	58.68	0.385	12	2621	11.3

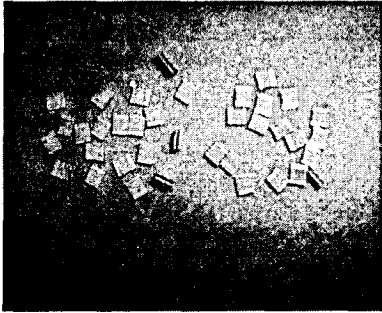


그림 9. SMD형 레조네이터.

Fig. 9 SMD type resonator.

그림 9는 SMD형으로 제작된 두께진동모드를 이용한 20MHz 레조네이터를 나타낸 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 PbTiO₃ 계 세라믹스에 CuO를 첨가하여 제작하여, SMD(Surface Mounted Device)형 20MHz 레조네이터를 구현하였으며, 제반 미세구조적, 전기적 특성 및 공진특성등을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CuO를 첨가함에 따라 그래인 사이즈는 점차 증가하였다.

2. 1200℃에서 소성한 S2샘플에서 밀도 7.72, 큐리 온도 325℃, Dynamic range 49dB로 우수한 웨이퍼 특성을 얻었다.
3. 가장높은 Dynamic range의 값은 S2-4(dot size 1.13mm)에서 60.72[dB]로 나타났다.
4. 레조네이터의 Dot size가 커질수록 샘플의 공진저항은 작아지며 Dot size가 1.13mm 일 때 가장 높은 Za값을 얻을수 있었다

감사의 글

본 논문은 2000년도 학술진흥재단 협동연구과제(과제번호:KRF-2000-042-E00023)로 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] Yi-Yeh Lee and Long Wu, "The Effect of PbO Content on the Properties of Modified Lead Titanate Ceramic Resonator", *Ferroelectrics Letters*, Vol. 16, pp. 103-111, 1993.
- [2] 中尾類, 日本特許 8-133831 (日本特許廳 1994).
- [3] K. Takahashi, M. Nishida and H. Hase, "Effect of Y and Mn Doping in Pb(Zr,Ti)O₃ Piezoelectric Frequency and Capacitance Changes and Aging by Thermal Shock Tests", *Jpn. J. Appl. Phys*, Vol. 37, pp. 5285-5287, 1998.