

# Pb(Sn<sub>1/2</sub>Sb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 탄성 표면파 특성

## Surface Acoustic Wave Characteristics of Pb(Sn<sub>1/2</sub>Sb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> Ceramics

홍재일\*\* · 김준한\* · 유주현\*\*\* · 강진규\* · 위규진\*\*\*\* · 박창엽\*

Jae-Il Hong · Jun-Han Kim · Ju-Hyun Yoc · Jim-Kyu Kang · Gyu-Jin Wi · Chang-Yub Park

### 요 약

본 연구에서는 핫프레스법으로 제작된 0.05Pb(Sn<sub>1/2</sub>Sb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-0.60PbZrO<sub>3</sub>-0.35PbTiO<sub>3</sub>+x [wt %]MnO<sub>2</sub> 세라믹스에 대해 구조적, 전기적 특성 및 탄성 표면파 특성을 조사하였다.

x가 0.4인 조성을 1150[°C]에서 45분간 소성한 시편의 경우 탄성 표면파의 전기 기계 결합 계수 k<sub>s</sub><sup>2</sup>가 2.8[%], 기계적 품질 계수 Q<sub>m</sub>이 1976으로 탄성 표면파 소자용 기관으로서 응용 가능함을 보였다.

### ABSTRACT

In this study, structural, electrical, surface acoustic wave characteristics of 0.05Pb(Sn<sub>1/2</sub>Sb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-0.60PbZrO<sub>3</sub>-0.35PbTiO<sub>3</sub>+x[wt %]MnO<sub>2</sub> Ceramics fabricated by Hot press method were investigated.

The specimens of x=0.4 sintered at 1150[°C] for 45 minutes were suitable for the substrates for surface acoustic wave devices, of which electromechanical coupling coefficient of surface acoustic wave k<sub>s</sub><sup>2</sup> was 2.8[%] and mechanical quality factor Q<sub>m</sub> 1976.

\* 연세대학교 전기공학과

\*\* 대우공업전문대학 전기과

\*\*\* 세명대학교 전기공학과

\*\*\*\* 동양화학(주) 중앙연구소

## 1. 서 론

고체의 표면 위를 전파하는 탄성 표면파는 1885년 영국의 Reyleigh 경에 의해 발견된 이후 1967년 미국의 Coquin이 interdigital 형태의 전극을 quartz위에 설치하여 전기적인 신호를 기계적인 변위로 바꾸고 또한 그 역기능도 수행할 수 있음을 밝힌 이래 전기 및 전자 소자로의 응용에 관한 연구가 활발히 진행되었다.<sup>1)</sup>

현재에는 TV IF Filter, 지연선, 변조기, 복조기, 발진기 등으로 응용이 되고 있으며 여기에 사용되는 압전 기관으로는 주로 단결정인 LiNbO<sub>3</sub>, LiTaO<sub>3</sub>등을 사용하여 왔으나 온도 계수가 크고 제조 가격이 비싸며 기관의 크기에도 제한이 있다는 결점이 있다.

따라서 이러한 결점을 보완할 수 있는 ZnO 박막이나 압전 세라믹스 기관에 관한 연구가 진행되고 있다.

압전 세라믹스를 SAW(surface acoustic wave)소자로서 사용할 경우 요구되는 조건으로서는 온도 안정성이 좋아야 하며 표면과 전기 기계 결합 계수k<sub>s</sub><sup>2</sup>가 2.25%이상, 유전율이 1000이하, 표면 평활도가 1~2[ $\mu$ m]이어야 하고<sup>2)</sup> 또한 기계적 품질 계수가 큰 hard재료가 적합하다.<sup>3)</sup> 따라서 본 연구에서는 Pb(Sn, Sb)O<sub>3</sub>-P(Zr, Ti)O<sub>3</sub>계 세라믹스에 MnO<sub>2</sub>를 첨가하여 기계적 품질 계수를 높이고 핫프레스법을 사용하여 기공이 적은 치밀한 시편을 제조한 후 구조적, 전기적 특성을 고찰하였으며 이 기관위에 지연선 IDT를 설치하여 탄성 표면과 특성에 대해 연구하였다.

## 2. 실 험

### 2-1. 시편의 제작

본 실험에서는 핫프레스법으로 시편을 제

작하였으며 0.05Pb(Sn<sub>1/2</sub>Sb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-0.60PbZrO<sub>3</sub>-0.35PbTiO<sub>3</sub>+x[wt%]MnO<sub>2</sub>의 조성식에서 x를 0, 0.2, 0.4, 0.6으로 변화시킨 조성을 전자천평(C3-200MD Chyo Corp.)으로 10<sup>-5</sup>[g]까지 평량하였다.

표 1. 첨가량과 소성온도, 소성시간에 따른 시편의 분류

Table 1. Classification of the specimens with additives, sintering temperature and duration.

Sample	Mn[wt%]	T[°C]	t[min]
M1	0.0	1150	45
M2	0.2	1150	45
M3-2B	0.4	1150	45
M4	0.6	1150	45
M3-1B	0.4	1100	45
M3-3B	0.4	1200	45
M3-2A	0.4	1150	30
M3-2C	0.4	1150	60

첨가량과 소성 온도, 소성 시간에 따른 분류는 표 1과 같다. 평량된 시료는 증류수를 분산매로 지르코니아 볼을 사용하여 30시간 분쇄 및 혼합한 후 100[°C]오븐에서 20시간 건조하였다. 건조된 분말을 900[°C]에서 2시간 하소 후 다시 5시간 불밀로 분쇄하여 건조시켰으며 100mesh체로 조립한 다음 600[kg중/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 30 $\phi$ ×15[mm]크기의 원판으로 성형하였다. 성형체를 알루미늄 몰드 속에 넣고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 이형제로 밀봉 한 후 핫프레스(NHP-10T, NISHIMURA KOGYO Corp.)를 이용하여 진공(10<sup>-1</sup>[torr])중에서 핫프레스하였다. 소성 온도와 소성 시간을 결정하기 위해서 온도는 1100, 1150, 1200[°C]로 소성 시간은 30, 45, 60분으로 변화시키며 소성하였으며 압력은 800[°C]에서부터 소성 온도가 끝날 때까지 200[kg/cm<sup>2</sup>]을 가했다. 측정용 시편은 소성된 시편을 다이아몬드 커

터로 절단하여 가공한 후 Ag전극을 스크린 인쇄법으로 도포한 후 80[°C]의 실리콘유 속에서 40[kv/cm]의 전계로 30분간 분극하여 준비하였다.

2-2. 시편의 구조적, 전기적 특성 측정

밀도는 액체 수은을 이용하여 측정하였으며 소성된 시편의 구조 변화를 측정하기 위해 x선 회절기(GD/MAX, Rigaku)를 사용해 얻은 x선 회절 패턴을 분석하여 격자 상수 a, α와 이른 밀도를 구했다. 미세 구조를 관찰하기 위해 15[%]HCl에 5~7방울의 HF를 첨가한 용액에서 8~12초 에칭한 시편의 표면을 전자 현미경(SEM)으로 관찰하였으며 Lineal Intercept Technique<sup>4)</sup> 방법으로 입자의 크기를 결정하였다. 비유전율 ε, 전기 기계 결합 계수 k<sub>p</sub>, 기계적 품질 계수 Q<sub>m</sub>의 측정은 Impedance Analyzer(HP4192), Network Analyzer(HP337A), 항온 항습조를 사용하여 측정하였다.<sup>5)</sup>

2.3. 탄성 표면과 특성 측정

거울 연마(mirror polishing)하고 전극을 도포하여 분극시킨 시편의 표면에 Al을 증착한 후 그림 1과 같은 지연선 IDT(Interdigital Transducer)마스크를 사용하여 사진식각법(photolithography)으로 IDT패턴을 형성하였다.

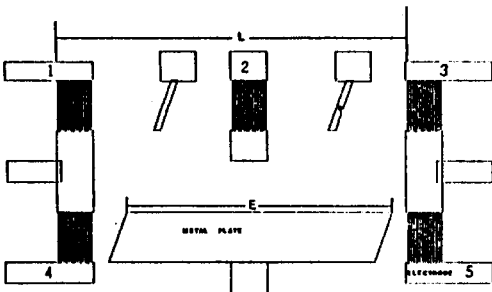


그림 1. 설계된 탄성 표면과 지연선 IDT  
Fig.1. Designed IDT of SAW delay line.

탄성 표면과의 속도는 그림 2의 회로를 구성하여 오실로스코프(Tektronix 468), 펄스 발생기(HP8601A)로 측정하였다.

그림 1의 1번과 4번 IDT에 임펄스 파를 동시에 인가하여 Al증착된 금속판이 덮힌 부분을 전파하여 5번 IDT에서 출력될 때까지의 시간 τ'와 자유 표면을 전파하여 3번 IDT에서 출력될 때까지의 시간 τ를 각각 측정하여 다음 식<sup>6)</sup>에 의해 자유 표면에서의 속도 V<sub>∞</sub>와 금속 표면에서의 속도 V<sub>m</sub>를 구하였다.

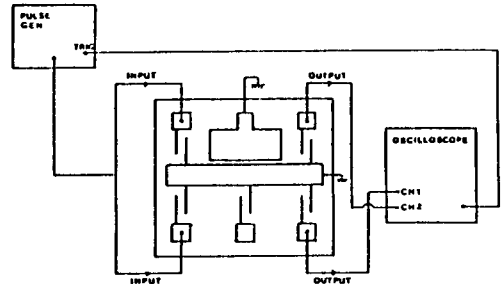


그림 2. 탄성 표면과 속도 측정 회로  
Fig.2. Circuit for measurement of SAW velocity.

$$\tau = (A + B + C) / V_m + (L - D - (A + B + C)) / V_\infty$$

$$\tau' = (E + C) / V_m + (L - (A + B + C)) / V_\infty$$

여기서

- A : 2번 IDT의 금속 부분의 합(25μm × 10 = 250μm)
- B : 차폐용 전극의 합(500μm × 2 = 1000μm)
- C : 전파 거리(D + λ)에서 λ에 해당하는 전극 부분의 합(25μm × 2 = 50μm)
- D : 1번 및 4번 IDT에서 λ를 뺀 길이(400μm)
- E : 금속판 길이(800μm)
- L : 측정하려는 IDT사이의 거리(10000μm)

또한 탄성 표면과의 전기 기계 결합 계수는 다음 식<sup>7)</sup>에 의해 구하였다.

$$k_s^2 = (2|\Delta V|)/V_0$$

그리고 항은 항습조를 이용하여 온도에 따른 속도 변화를 측정하였고 Network Analyzer(HP337A)를 이용하여 지연선의 주파수 특성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. X선 회절 분석 및 미세 구조

그림 3은 Mn첨가량에 따른 X선 회절 패턴을 나타낸 것이며 이로부터 계산된 격자 상수 a 및  $\alpha$ 를 표 2에 나타내었다. 모든 소결 시편의 X선 회절 패턴의 회절각  $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$  사이에서 (200)면만 관찰되는 것으로 보아 삼방 정계(rhombohedral system)임을 알 수 있었다. 또한 보통 소성법으

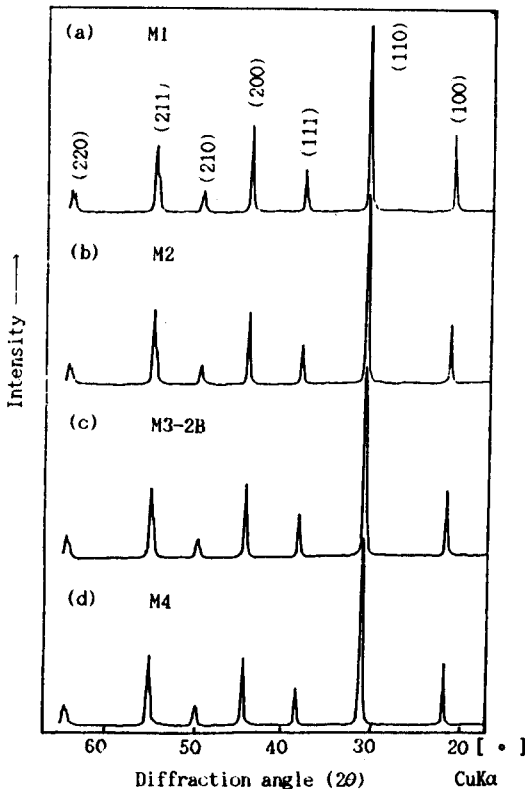


그림 3. Mn 첨가량에 따른 X선 회절 패턴  
Fig.3. XRD patterns according to Mn additives.

#### 표 2. X선 회절 분석 결과

Table 2. Results of XRD analysis.

Sam-ple	a[Å]	$\alpha$ [°]	Unit Cell Volume[Å <sup>3</sup> ]	d [g/cm <sup>3</sup> ]
M1	4.070	89.86	67.402	8.197
M2	4.078	89.86	67.838	8.144
M3-2B	4.074	89.91	67.634	8.169
M4	4.081	89.91	67.978	8.127

로 PSS-PZT를 제작시 나타나는 pyrochlore상<sup>8)</sup>은 확인되지 않았다. 불순물 Mn첨가량이 증가함에 따라서 a와  $\alpha$ 가 증가하였으며 이론 밀도는 감소하였다. 이는 rhombohedral distortion angle( $90 - \alpha$ )이 불순물 첨가로 인해 감소하여 점차 cubic상으로 이동하는 경향이 있기 때문이며<sup>9)</sup> 이로 인해 unit cell volume이 증가하여 이론 밀도가 감소한 것으로 사료된다.

그림 4는 Mn첨가량에 따른 미세 구조이며 표3은 시편의 입경을 나타낸 것이다. 불순물을 첨가하지 않은 시편의 입경은 약 10[ $\mu$ m]정도 이었으나 Mn의 첨가에 따라 2[ $\mu$ m]이하로 급격히 감소하였으며 Mn 0.4[wt%]이후 다소 증가를 보이고있다. 이는 Mn이온이 전하 보상을 위해 생긴 산소 공격자(vacancy)와 정전기적 인력에 의해 결합하여 결정립 경계에 존재함으로써 소결 시 결정립 경계의 이동도를 억제하기 때문<sup>10)</sup>이라고 생각된다. 또한 Mn 0.4[wt%]첨가한 시편에서 소성 온도를 1100[°C]에서 1200[°C]로 증가함에 따라 입경이 2배이상으로 증가하였고 소성 시간을 30분에서 60분으로 증가함에 따라 입경이 다소 증가하였다.

#### 3-2. 압전 및 유전 특성

핫프레스 소성 온도와 소성 시간 및 Mn 첨가량에 따른 제 특성을 표 3에 나타내었

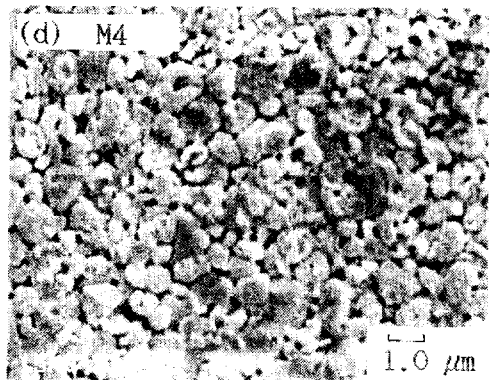
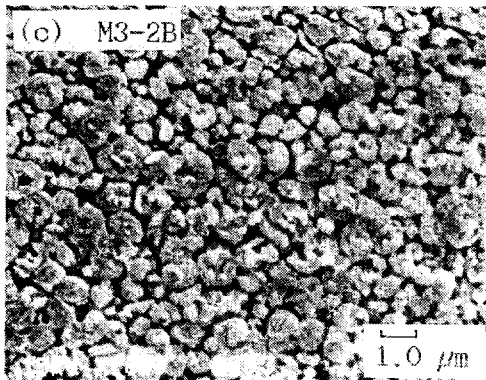
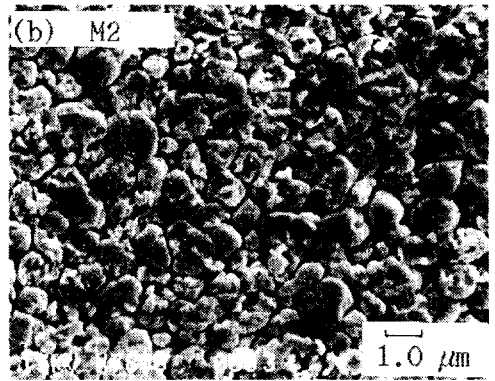
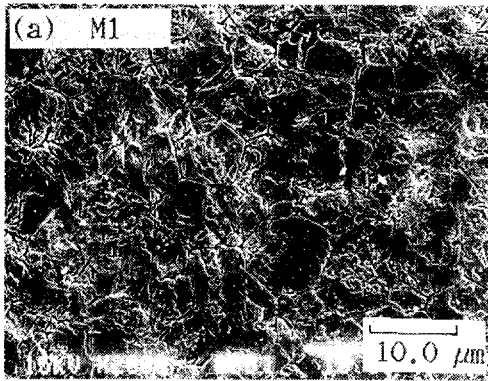


그림 4. Mn 첨가량에 따른 미세 구조

Fig.4. Microstructure according to Mn additives.

으며 그림 5에는 소성 온도에 따른  $Q_m$ 과 밀도변화를, 그림 6에는 Mn첨가량에 따른  $Q_m$ 과 유전율 변화를 나타내었다. 소성온도에 따른 특성에서  $Q_m$ 과 밀도는 서로 비례하며 1150[°C]에서 최고값을 보였고, Mn

첨가량이 많아질수록 유전율은 감소하고  $Q_m$ 은 Mn 0.4[wt%]첨가시 최고값을 보였다. 이는 Mn 첨가에 따라 전하 보상을 위해 생성된 산소 공극자가 Mn-Vo associate에 의한 internal bias field가 증가하여 do-

표 3. 제작 조건과 첨가량에 따른 시편의 특성

Table 3. Characteristics of specimens according to fabrication condition and additives.

Sample	d[g/cm <sup>3</sup> ]	$\epsilon_r$ (1kHz)	$k_t$ [ % ]	$k_i$ [ % ]	$Q_m$ (1kHz)	Grain Size[ $\mu m$ ]
M1	8.05	487	39	40	126	9.88
M2	8.06	410	31	36	1418	1.52
M3-2B	8.05	347	34	44	1976	1.27
M4	8.06	334	32	40	1730	1.40
M3-1B	8.02	362	31	45	1745	1.14
M3-3B	8.02	317	35	46	1483	2.28
M3-2A	7.68	325	32	40	1526	1.20
M3-2C	8.05	322	33	41	1860	1.35

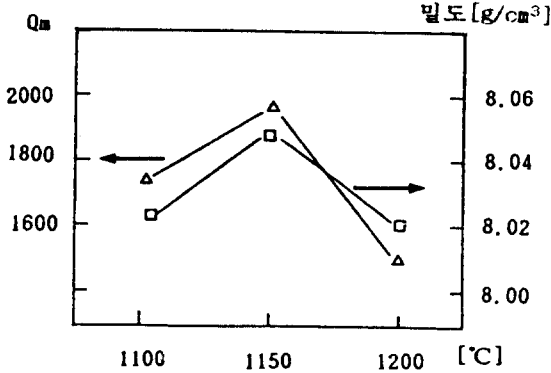


그림 5. 소성온도에 따른 Q<sub>m</sub>과 밀도 (Mn 0.4[wt%], 소성시간 45분)

Fig.5. Q<sub>m</sub> and density according to sintering temperature.

main wall의 이동을 억제함<sup>12)</sup>으로써 Mn 0.4[wt%]까지 증가하다가 감소한 것으로 생각된다.

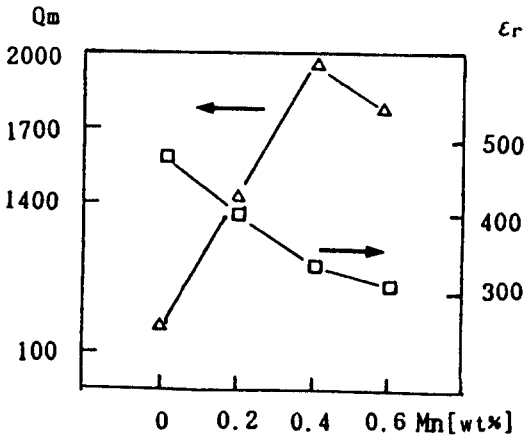


그림 6. 1150°C 45분 소성된 시편의 Mn 첨가량에 따른 Q<sub>m</sub>과 유전률

Fig.6. Q<sub>m</sub> and permittivity according to Mn additives in the specimens sintered at 1150 for 45°C minutes.

### 3-3. 탄성 표면파 특성

핫프레스법으로 제작된 시편중 구조적, 전기적 특성이 우수한 시편을 선택하여 표면을 거울 연마하여 지연선 IDT를 설치하였다. 그림 7은 연마된 시편의 평활도를 DEKTAK II로 측정된 것이다. 연마된 표

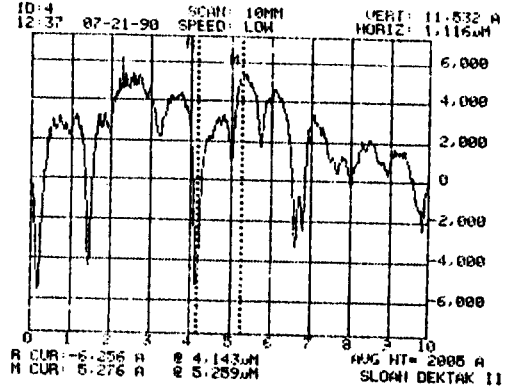


그림 7. 연마된 시편의 표면 평활도

Fig.7. Surface flatness of the specimen.

면의 TTV(Total Thickness Variation)가 1.153[μm]으로 본 연구에서 사용된 finger 폭 25[μm]의 지연선 IDT가 단절됨이 없이 잘 형성될 수 있었다.

지연선 IDT의 출력은 입력과 convolution을 이루게 된다. 그림 8(a)에서 입력 IDT에 펄스가 인가되면 동시에 점선으로 표시한 표면파가 여기된다. 이 표면파는 기관을 전파하여 출력 IDT에 입사되는 순간 convolution에 의해 그림 8(b)의 응답 중 첫번째 파형이 발생되기 시작하고 표면파가 출력 IDT에 전부 입사되면 응답이 피크치에 이르게 된다. 이 때 지연 시간은 펄스 발생 시간으로부터 임펄스 응답의 첫 파형

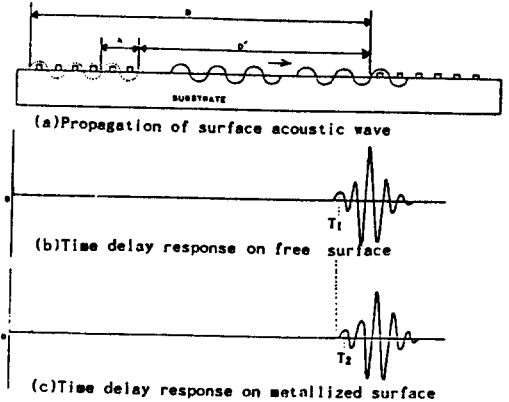
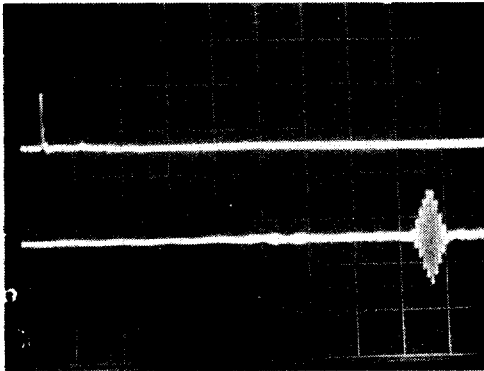


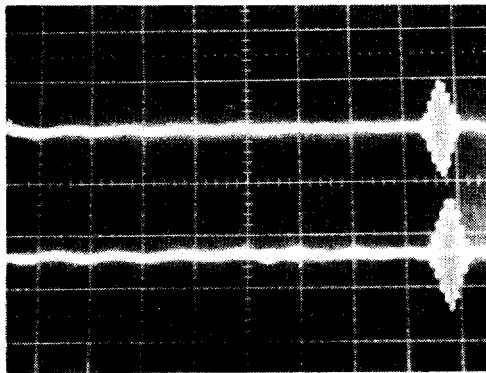
그림 8. 탄성 표면파의 전파와 시간 지연 응답

Fig.8. Propagation of SAW and its time delay response.

의 피크치  $T_1$ 까지이며 탄성 표면과의 전파 거리는  $D' + \lambda$ 로 계산되어야 한다. 그림 8 (c)는 금속막이 도포된 표면에서의 임펄스 응답으로 자유 표면에서보다 응답이 늦게 나타나는 것을 나타내고 있다. 그림 9는 이



(a) 입력 펄스와 시간 지연된 임펄스 응답



(b) 자유 표면 상의 응답과 금속 표면 상의 응답

그림 9. 탄성 표면과 지연선의 임펄스 응답  
Fig.9. Impulse response of SAW delay line.

와같이 지연된 임펄스 응답을 오실로스코프로 측정할 사진이다.

오실로스코프 상의 지연 시간  $\tau$ 와  $\tau'$ 를 이용하여 구한 자유 표면에서의 속도  $V_{\infty}$  과 금속 표면에서의 속도  $V_m$ , 그리고 탄성 표면과의 전기 기계 결합 계수  $k_s^2$ 을 표 4에 나타내었으며 특성을 비교하기 위해 탄

표 4. 탄성 표면과의 특성

Table 4. Characteristics of surface acoustic wave.

Sample	$V_{\infty}$ [m/s]	$V_m$ [m/s]	$k_s^2$ [%]	$C_s$ [ $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ ]
M1	2199	2184	1.3	45.3
M2	2235	2220	1.3	35.8
M3-2B	2423	2389	2.8	20.6
M4	2355	2339	1.4	30.4
LiNbO <sub>3</sub>	3540	3467	4.1	98.2

성 표면과 소자용 기관으로 널리 쓰이는 LiNbO<sub>3</sub> 단결정도 동일한 방법으로 측정하였다. 측정 결과 제작한 세라믹스 시편 모두가 LiNbO<sub>3</sub>보다 온도 특성이 우수하였고, 그 중에서 M3-2B가 2.8[%]로서 가장 우수한 전기기계 결합 계수를 나타내어 앞에서 고찰한 구조적, 전기적 특성과 잘 일치하였다. 즉, 유전율이 347로 비교적 낮고  $Q_m$ 이 1976으로 가장 높은 시편이 손실이 적어서 탄성 표면과 특성도 우수하다는 결론을 얻었다.

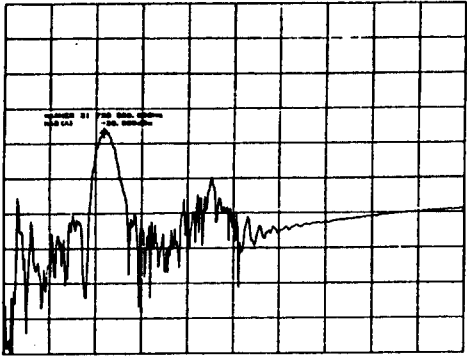
-20[ $^\circ\text{C}$ ]~80[ $^\circ\text{C}$ ]범위에서 온도 변화에 따른 지연 시간을 측정하여 속도를 계산하고 20[ $^\circ\text{C}$ ]일 때의 속도를 기준으로 하여 계산한 온도 계수를 표 4에 나타내었다. 온도 계수가 가장 작은 시편은 M3-2B으로 20.6[ $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ ]이었다.

그림 10은 탄성 표면과 지연선의 주파수 특성이며 이는 출력 IDT에서 관찰된 임펄스 시간 응답의 Fourier변환에 해당된다.<sup>13)</sup>

주파수 응답을 통하여 각 시편의 중심 주파수와 삽입 손실을 알 수 있었으며 중심주파수를  $V_s = f_0 \lambda$ 의 식에 대입하여 계산한 속도와 큰 차이가 없었고 주파수 응답 특성중 삽입 손실이 가장 적은 시편은 M3-2B으로 -27[dB]이었다.

Pb(Sn<sub>1/2</sub>Sb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 탄성 표면과 특성

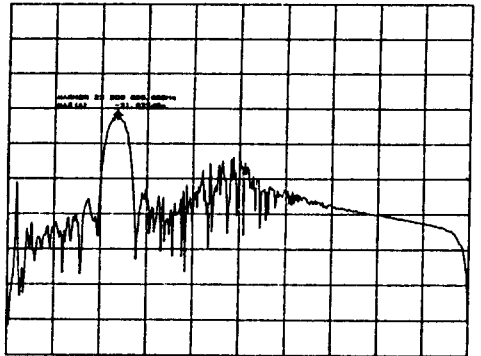
REF LEVEL 0.000dBm /DIV 10.000dB MARKER 21 750 000.000Hz MAG (A) -36.633dBm



START 0.000Hz STOP 100 000 000.000Hz AMPTD 10.0dBm

(a) M1 : 0.0[wt%] MnO<sub>2</sub>

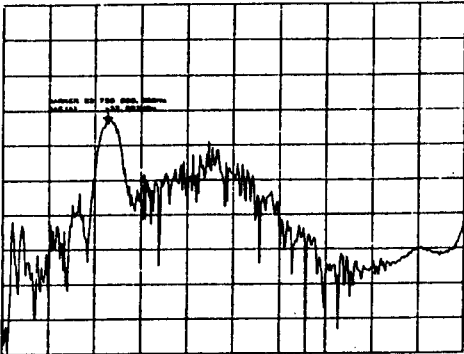
REF LEVEL 0.000dBm /DIV 10.000dB MARKER 23 500 000.000Hz MAG (A) -31.669dBm



START 0.000Hz STOP 100 000 000.000Hz AMPTD 0.0dBm

(d) M4 : 0.6[wt%] MnO<sub>2</sub>

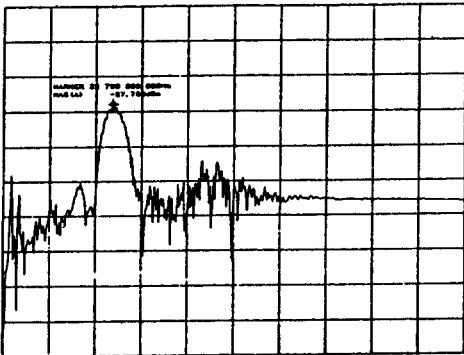
REF LEVEL 0.000dBm /DIV 10.000dB MARKER 22 750 000.000Hz MAG (A) -32.070dBm



START 0.000Hz STOP 100 000 000.000Hz AMPTD 0.0dBm

(b) M2 : 0.2[wt%] MnO<sub>2</sub>

REF LEVEL 0.000dBm /DIV 10.000dB MARKER 23 750 000.000Hz MAG (A) -27.727dBm



START 0.000Hz STOP 100 000 000.000Hz AMPTD 0.0dBm

(c) M3-2B : 0.4[wt%] MnO<sub>2</sub>

그림 10. 탄성 표면과 지연선의 주파수 특성  
Fig.10. Frequency characteristics of SAW delay lines.

#### 4. 결 론

핫프레스법을 제작된 0.05Pb(Sn<sub>1/2</sub>Sb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-0.60PbZrO<sub>3</sub>-0.35PbTiO<sub>3</sub>+x[wt%]MnO<sub>2</sub> 세라믹스의 구조적, 전기적 특성과 탄성표면과 특성에 대한 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Mn 첨가에 따라 rhombohedral distortion angle(90-α)이 감소하였다.
- 2) Mn 첨가에 따라 입자의 크기가 2.5 [μm]이하로 감소하였으며 이에 따라 유전율도 감소하였다.
- 3) Mn 0.4[wt%] 첨가한 M3-2B의 경우 탄성 표면과 속도의 온도 계수가 20.6 [ppm/°C]으로 가장 우수하였다.
- 4) 연마한 표면의 평활도는 약 1[μm]로 양호하였다.
- 5) Mn 0.4[wt%] 첨가한 M3-2B시편이 탄성 표면과의 전기 기계 결합 계수 k<sub>s</sub><sup>2</sup>이 2.8[%], 기계적 품질 계수 Q<sub>m</sub>이 1976으로 탄성 표면과 소자용 기관으로서 적합하였다.



본 연구는 1989년도 과학기술처 연구비  
지원에 의해 수행 되었음

참 고 문 헌

- 1) R.M.White ; *IEEE proc.*, **58**, (8),  
1238~1276,(1970)
- 2) 一ノ瀬昇 ; 表面皮デバイスとその  
材料に関する調査報告書, p.25, 電子  
材料工業會, 東京(1977)
- 3) 稱村, 小高, 吉川 ; 電子通信學會論文  
誌, **J59-A**, (12). 1080,(1976)
- 4) J.C.Wurst and J.A.Nelson ; *J.Am.*  
*Ceram.Soc.*, **2**, 109,(1972)
- 5) EMZS 6001 in Japan(19 )
- 6) 위규진, "PbTiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 단성  
표면과 특성에 관한 연구", 박사학위  
논문, 연세대학교,(1988)
- 7) D.P.Morgan ; *Ultrasonics*, **11**, 121  
~131,(1973)
- 8) T.Ogawa, K. Wakino ; *Yogyo-*  
*Kyokai-shi* **92**(9), 510~519,(1984)
- 9) E.T.Kere and K.L.Bye ; *J. Appl.*  
*Phys.*, **46**, 810,(1975)
- 10) R.B.Atkin and R.M.Fulrath ; *J.Am.*  
*Ceram.Soc.*,**54**(5), 265~270,(1971)
- 11) D. Hennings and H.Pomplum ;  
*J.Am.Ceram.Soc.*,**57**(1), 527,(1974)
- 12) R.Gerson ; *J.Appl.Phys.*,**31**(1),  
188~194,(1960)s
- 13) H.Matthews ; *Surface wave filters*,  
111~115, John Wiley & Sons,(1977)  
(1990년 11월 20일 접수)