

PbWO₄-TiO₂-CuO-B₂O₃ 세라믹의 고주파 유전특성

Microwave Dielectric Properties of PbWO₄-TiO₂-CuO-B₂O₃ Ceramics

이경호, 최병훈

(Kyoung-Ho Lee, Byung-Hoon Choi)

Abstract

PbWO₄ can be densified at 850°C and it shows fairly good microwave dielectric properties; dielectric constant(ϵ_r) of 21.5, quality factor($Q \times f_0$) of 37,224 GHz, and temperature coefficient of resonant frequency(τ_f) of -31ppm/°C. Due to its low sintering temperature, PbWO₄ can be used as a multilayered chip component at microwave frequency with high electrical performance by using high conductive electrode metals such as Ag and Cu. However, in order to use this material for microwave communication devices, the τ_f of PbWO₄ must be stabilized to near zero with high $Q \times f_0$. In present study, PbWO₄ was modified by adding TiO₂, B₂O₃, and CuO in order to improve the microwave dielectric properties without increasing the sintering temperature. The addition of TiO₂ increased the τ_f and ϵ_r due to its high τ_f (200ppm/°C) and ϵ_r (100). However, the addition of TiO₂ reduced the $Q \times f_0$ value. When the mol ratio of PbWO₄ and TiO₂ was 0.913:0.087, near zero τ_f (0.2ppm/°C) was obtained with $\epsilon_r=22.3$, and $Q \times f_0=21,443$ GHz. With this composition, various amount of B₂O₃ and CuO were added in order to improve the quality factor. The addition of B₂O₃ decreased the ϵ_r . However, increased $Q \times f_0$ and τ_f . When 2.5 wt% of B₂O₃ was added to the 0.913PbWO₄-0.087TiO₂ ceramic, $\tau_f = 8.2$, $\epsilon_r=20.3$, $Q \times f_0=54784$ GHz. When CuO added to the 0.913PbWO₄-0.087TiO₂ ceramic, τ_f was continuously decreased. And ϵ_r and $Q \times f_0$ were increased up to 1.0 wt% then decreased. At 0.1 wt% of CuO addition, the 0.913PbWO₄-0.087TiO₂ ceramic showed $\epsilon_r=23.5$, $\tau_f=-4.4$ ppm/°C, and $Q \times f_0=32,932$ GHz.

Key Words : PbWO₄, TiO₂, B₂O₃, CuO, Low sintering temperature, Microwave dielectric properties,

1. 서론

최근 들어 개인 휴대용 단말기, GPS 등 개인 휴대 통신기기의 수요가 증가됨에 따라 마이크로파를 이용한 소자의 응용 및 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 통신주파수의 고주파화와 더불어 개인 휴대의 편의를 위해 휴대 기기의 소형화가 진행되고 있다. 현재 사용되는 단말기내의 수동

소자 부품들은 회로기판에서 큰 부피를 차지하고 있어 개별부품의 소형화로 통신부품의 소형화를 이루는데는 한계가 있다. 따라서 이들 부품을 적층일체형 소자로 구현하는 것이 해결책으로 대두되고 있다.[1-4] 그러나 마이크로파 대역에서 적층일체형 소자를 구현하기 위해서는 유전특성이외에 마이크로파 대역에서 전기적 특성이 우수한 Ag 또는 Cu 전극과의 동시소결이 가능한 재료의 개발이 필수적이다.

현재까지 저온소결용 유전체 재료 개발에 대한 연구는 보통 기존에 개발된 고유전율 및 저손실 특성을 갖는 재료에 glass frit, CuO, V₂O₅ 등을 소량 첨

순천향대학교 신소재·화학공학부

(충청남도 아산시 신창면 읍내리 646번지,

Fax: 041-530-1494

E-mail : khlee@sch.ac.kr)

가하여 반응액상소결을 유도하는 방법과 저융점 유리에 유전체를 충전재로 첨가하여 유리의 점성유동을 이용하여 점성소결하는 방법으로 구분할 수 있는데 두 방법 모두 높은 품질계수를 얻지 못하고 있다. Kagata 등은 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 계에 CuO 와 V_2O_5 를 첨가하여 소결온도 875°C 에서 유전율(ϵ_r) 43, 품질계수($Q \times f_0$) 18000, 공진주파수 온도계수(τ_f) $+38\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 의 특성을 얻었다.[5] Mandai 등은 CaZrO_3 계 유전체에 borosilicate glass를 첨가하여 소결온도를 1300°C 에서 980°C 로 낮추었으며 이때 유전특성은 유전율(ϵ_r) 25, 품질계수($Q \times f_0$) 3500, 공진주파수 온도계수(τ_f) $\pm 10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 이었다.[6]

본 연구에서는 마이크로파 적층형 수동소자 구현을 위한 저온소결 유전체 조성개발을 목적으로 비교적 소결온도가 낮은 PbWO_4 를 이용하여 여기에 TiO_2 , B_2O_3 , CuO 를 첨가하여 PbWO_4 가 갖는 낮은 소결온도를 유지하면서 우수한 품질계수와 안정된 공진주파수 온도계수를 얻을 수 있는 가능성을 타진하고자 하였다.

2. 실험 방법

순도 99.9%를 갖는 PbO 및 WO_3 를 이용하여 이들을 1:1 몰비로 평량 후 탈이온수(DI water)와 지르코니아 불을 이용하여 습식밀링을 20시간 하였다. 밀링이 끝난 슬러리를 건조하고 550°C 에서 5시간 하소하여 PbWO_4 분말을 합성하였다. 얻어진 PbWO_4 분말에 순도 99.9%의 TiO_2 (rutile상), CuO , B_2O_3 를 일정량 첨가한 후 이를 다시 습식 밀링하였다. 건조과정을 거친 후에 $\phi 15\text{ mm}$ 의 원형 mold를 이용하여 각 조성분말을 100 MPa의 압력으로 일축가압 성형하고, 이들 시편을 850°C 에서 1.5시간 소결하였다.

소결된 각 조성의 시편들에 대해 평행도체판법(parallel plate method)[7-8]를 이용하여 유전상수 및 품질계수를 측정하고, 공동 공진기법(cavity method)[9]으로 공진주파수 온도계수를 측정하였다.

또한 각 조성의 소결된 시편에 대해 XRD 및 EDX 분석을 하여 이차상 형성여부를 알아보았고, 열에칭시킨 시편을 전자현미경(SEM)으로 미세조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 PbWO_4 의 소결특성 및 유전특성

출발조성인 PbWO_4 에 대한 소결온도에 따른 밀도 변화와 그에 따른 유전상수 및 품질계수 변화를 그

림 1과 2에 각각 보였다. 결과 그림들에서 알 수 있듯이 800°C 의 이상에서 1.5시간 소결한 경우 상대 밀도 97%이상의 치밀화를 얻을 수 있었으며 850°C 의 소결이 800°C 보다 균일한 미세구조를 보였다. 소결온도가 900°C 인 경우에는 Pb의 휘발과 급격한 결정립 성장에 따라 소결밀도가 감소되었다. 유전율과 품질계수도 소결밀도 및 미세구조의 균일성의 증가와 함께 증가하는 경향을 보였다.

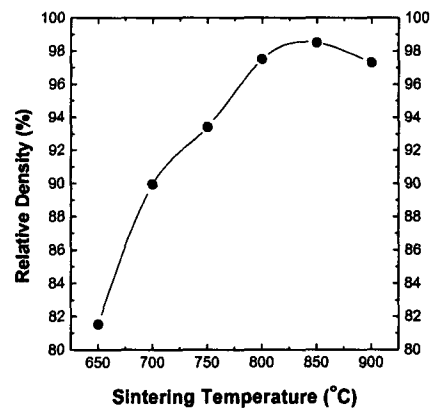


그림 1. PbWO_4 소결밀도 변화.

Fig. 1. Sintering density change of PbWO_4 .

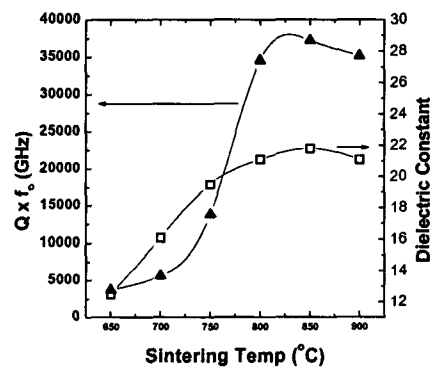


그림 2. 소결온도에 따른 PbWO_4 의 유전상수 및 품질계수 변화.

Fig. 2. Dielectric constant and quality factor of PbWO_4 as a function of sintering temperature.

850°C 에서 1.5시간 소결된 PbWO_4 시편의 유전특

성은 유전율(ϵ_r) 21.5, 품질계수($Q \times f_0$) 37,224 GHz, 공진주파수 온도계수(τ_f) -31ppm/°C이었다.

3.2 TiO₂ 첨가에 따른 유전특성변화

PbWO₄의 공진주파수 온도계수는 -31ppm/°C로 큰 음(-)의 값을 보였다. 고주파 유전재료의 공진주파수 온도계수 개선을 위한 대표적인 방법은 두 종류 이상의 양(+)과 음(-)의 온도계수를 갖는 물질들을 혼합하여 복합상을 제조하거나, 고용체를 만들어 유전특성을 개선하는 방법이 있다.[10-12]

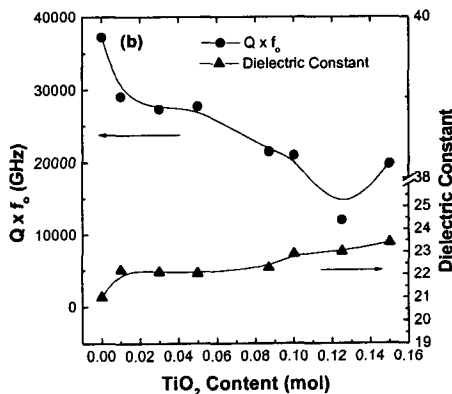
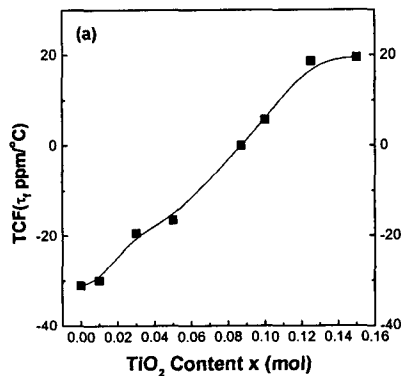


그림 3. (1-x)PbWO₄-xTiO₂계 유전체의 유전특성 변화; (a) 공진주파수 온도계수, (b) 품질계수 및 유전상수.

Fig. 3. Dielectric properties of the (1-x)PbWO₄-xTiO₂ ceramics; (a) Temperature coefficient of resonant frequency, (b) Dielectric constant and quality factor.

두 방법 모두 유전특성의 변화를 해석함에 있어 혼합법칙을 흔히 이용하고 있다. 그러나 좀더 엄밀하게 분석을 하면 복합상의 경우는 구성하는 상들의 부피분율 및 상 계면에 의해 특성변화가 어느 정도 쉽게 예측이 된다. 그러나 고용체의 경우는 그 예외가 많아 예측에 벗어나는 경우도 있다.[13-14]

본 연구에서는 PbWO₄에 큰 양(+)의 온도계수값(200ppm/°C)을 갖는 TiO₂를 첨가시켜 850°C에서 1.5시간 소결하여 (1-x)PbWO₄ + xTiO₂계 복합상을 제조한 후 TiO₂ 첨가량에 따른 공진주파수 온도계수의 안정화 가능성과 그때의 유전상수 및 품질계수 값을 측정하였고 그 결과를 그림 3에 나타내었다. +200ppm/°C의 온도계수 및 100 정도의 유전율을 갖는 TiO₂의 첨가는 복합체의 온도계수와 유전율의 증가를 가져왔다. 그러나 TiO₂의 함량의 증가는 품질계수의 감소를 가져왔는데 이는 PbWO₄와 TiO₂가 복합상을 이루면서 증가되는 계면에 의한 감쇄계수의 증가에 기인한 것으로 보여진다. TiO₂의 양이 0.087 mol인 경우 공진주파수 온도계수가 0에 근접하는 +0.2 ppm/°C를 얻을 수 있었고 이때의 유전율은 22.3, 품질계수값은 21,443 GHz 이었다.

3.3 CuO 첨가에 따른 0.913PbWO₄-0.087TiO₂계 유전체의 유전특성 변화

PbWO₄와 TiO₂가 0.913:0.087 mol비로 이루어진 복합체의 공진주파수 온도계수는 0에 근접하는 값을 가졌다. 따라서 이 조성을 기본조성으로 하고 CuO를 다양한 중량비로 첨가하면서 CuO 첨가량에 따른 유전특성의 변화를 알아보았다. 이때 소결조건은 PbWO₄ 소결조건과 같은 850°C에서 1.5시간이었다.

그림 4에 CuO에 첨가량에 따른 유전특성변화 결과를 보였다. CuO의 첨가는 온도계수를 음(-)의 값으로 변화하게 하였다. CuO의 첨가에 따른 0.913PbWO₄-0.087TiO₂계의 유전율과 품질계수는 CuO가 0.1 wt% 첨가까지 증가하다 감소하는 결과를 보였다. XRD 및 EDX 분석결과 CuO의 첨가는 PbWO₄ 및 TiO₂와 반응하여 새로운 상을 형성하는 증거는 보이지 않았다. 그러나 CuO 입자 주위의 PbWO₄ 결정립과 계면에서 Cu 성분이 검출되는 것으로 미루어 Cu가 결정입계를 통해 PbWO₄ 결정립 안으로 확산해 들어감을 알 수 있었다. 또한 CuO가 첨가되기 전보다 결정립의 크기가 조대해짐을 알 수 있었다. CuO의 첨가량이 0.1 wt%일 때 가장 높은 유전율 23.3, 품질계수 32,932 GHz, 공진주파수 온도계수 -4.4 ppm/°C를 보였고 그 이상의 CuO 첨가는 유전율, 품질계수 및 온도계수를 감소시켰다.

Cu의 확산에 따른 계면특성의 변화 및 미세구조 변화가 유전특성에 영향을 주는 것으로 보여진다.

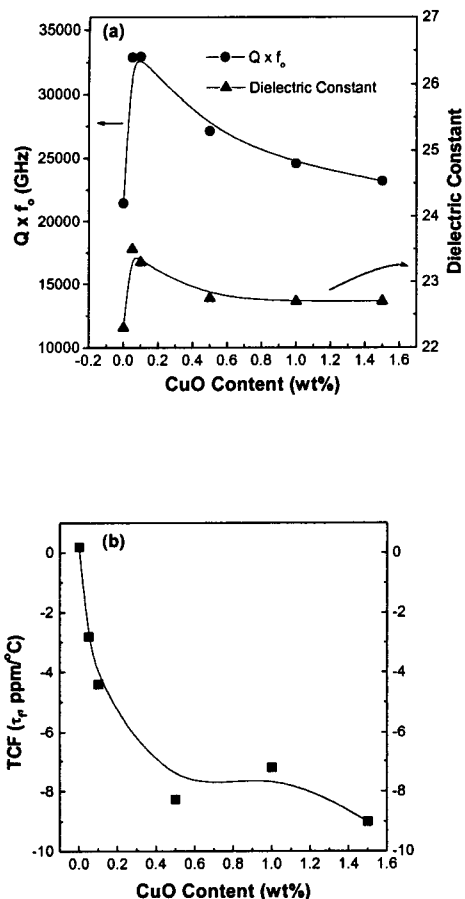


그림 4. CuO 첨가에 따른 0.913PbWO₄-0.087TiO₂계 유전체의 유전특성 변화; (a) 유전율 및 품질계수, (b) 공진주파수 온도계수.

Fig. 4. Dielectric properties change of the 0.913PbWO₄-0.087TiO₂ ceramic as a function of CuO addition; (a) dielectric constant and quality factor, and (b) temperature coefficient of resonant frequency.

3.4 B₂O₃ 첨가에 따른 0.913PbWO₄-0.087TiO₂계 유전체의 유전특성 변화

XRD 분석결과 B₂O₃의 첨가도 PbWO₄ 및 TiO₂와 반응하여 새로운 이차상을 형성하지 않았음을 알 수

있었다. 그림 5에 B₂O₃의 첨가에 따른 유전특성 변화 측정 결과를 보였다. B₂O₃의 첨가는 유전율을 감소시키고 공진주파수 온도계수를 양(+)의 값으로 증가시켰다. B₂O₃ 첨가에 따른 공진주파수 온도계수 증가에 대한 효과는 ZnTiO₃-TiO₂계에서도 발견되고 있다.[15]

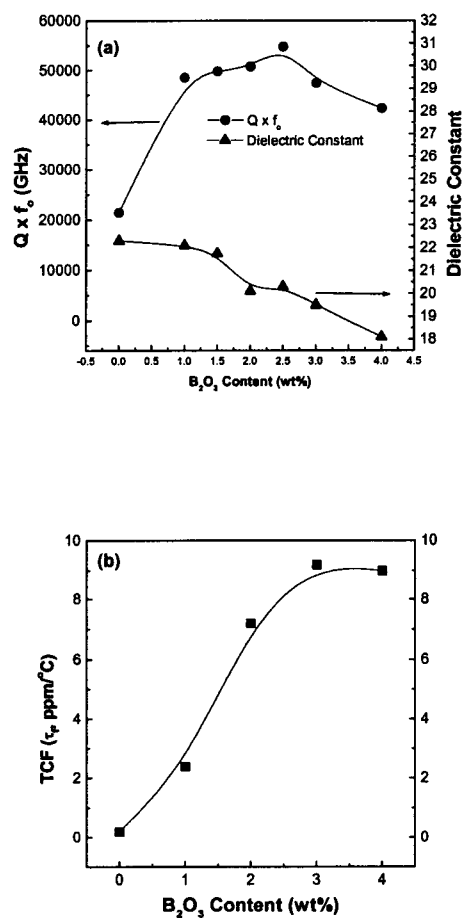


그림 5. B₂O₃ 첨가에 따른 0.913PbWO₄-0.087TiO₂계 유전체의 유전특성 변화; (a) 유전율 및 품질계수, (b) 공진주파수 온도계수.

Fig. 5. Dielectric properties change of the 0.913PbWO₄-0.087TiO₂ ceramic as a function of B₂O₃ content; (a) dielectric constant and quality factor, and (b) temperature coefficient of resonant frequency.

0.913PbWO₄-0.087TiO₂계에 B₂O₃ 첨가의 가장 두드러진 효과는 품질계수의 증가에 있다. B₂O₃의 첨가량이 2.5 wt%까지 품질계수의 증가를 가져와 품질계수가 B₂O₃ 첨가전보다 약 2.5배 증가하는 결과를 보였다. B₂O₃의 첨가량이 과도하게 많으면(3 wt% 이상) 품질계수값이 다시 감소하였다. 미세조직 관찰결과 B₂O₃ 첨가는 CuO의 경우와 달리 결정립의 크기가 매우 미세하면서 균일하였다. 또한 결정립이 round 형태를 보이는 것으로 미루어 액상소결이 진행되었음을 알 수 있었고 입계에 과량의 B₂O₃가 존재하는 경우 품질계수값을 감소시킨다고 생각된다.

3.5 CuO 및 B₂O₃ 첨가에 따른 0.913PbWO₄-0.087TiO₂계 유전체의 유전특성 변화

지금까지 연구결과를 종합해 보면 PbWO₄에 0.087 mol의 TiO₂의 첨가는 온도계수를 0에 근접시킬 수 있었다. 그러나 TiO₂의 첨가는 품질계수의 급격한 저하를 가져왔으며 이를 보정하기 위해 B₂O₃ 및 CuO를 첨가시킨 결과 B₂O₃와 CuO를 특정량 이하로 첨가시키는 경우 품질계수를 증가시킬 수 있음을 알았다. 또한 CuO 및 B₂O₃의 첨가에 따른 공진주파수 온도계수의 변화는 두 첨가물이 서로 상반된 결과를 보였으므로 CuO와 B₂O₃의 적절한 조합은 0.913PbWO₄-0.087TiO₂계 유전체의 공진주파수 온도계수의 안정화를 유지하면서 품질계수값을 높힐 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다.

이를 확인하기 위해 0.913PbWO₄-0.087TiO₂ 조성 에 CuO와 B₂O₃를 동시에 첨가하면서 유전특성을 측정하였고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1. CuO 및 B₂O₃ 첨가에 따른 0.913PbWO₄-0.087TiO₂계 세라믹의 유전특성.

Table 1. Dielectric properties of 0.913PbWO₄-0.087TiO₂ ceramics with CuO and B₂O₃ addition.

	ϵ_r	τ_f (ppm/°C)	$Q \times f_0$ (GHz)
1wt%B ₂ O ₃ + 0.1wt% CuO	21.4	+0.235	39370.5
2wt% B ₂ O ₃ + 0.2wt% CuO	20.1	-2.51	35677.3
2.5 wt% B ₂ O ₃ + 0.3wt% CuO	19.3	7.5	48501.5

4. 결론

저온에서 소결성이 우수한 PbWO₄의 마이크로파 적층형 수동소자로의 응용을 위해 소결특성은 변화 없이 유전특성의 향상시키고자 하였다. PbWO₄에 TiO₂, B₂O₃ 및 CuO를 첨가하여 PbWO₄의 소결성을 유지하면서 우수한 유전특성을 갖는 최적의 첨가제의 양을 조사하였다.

850°C에서 1.5시간 소결된 PbWO₄ 시편의 유전특성은 유전율(ϵ_r) 21.5, 품질계수($Q \times f_0$) 37,224 GHz, 공진주파수 온도계수(τ_f) -31ppm/°C이었다.

+200ppm/°C의 온도계수 및 100 정도의 유전율을 갖는 TiO₂의 첨가는 복합체의 공진주파수 온도계수와 유전율의 증가를 가져왔다. 그러나 TiO₂의 함량의 증가는 품질계수의 감소를 가져왔다. TiO₂의 양이 0.087 mol인 경우 공진주파수 온도계수가 0에 근접하는 +0.2 ppm/°C를 얻을 수 있었고 이때의 유전율은 22.3, 품질계수값은 21,443 GHz 이었다.

CuO의 첨가는 0.913PbWO₄-0.087TiO₂계의 온도계수를 음(-)의 값으로 변화게 하였고 유전율과 품질계수는 CuO의 첨가량이 0.1 wt%까지 증가하다 감소하는 경향을 보였다. CuO의 첨가량이 0.1 wt%일 때 가장 높은 유전율 23.3, 품질계수 32,932 GHz, 공진주파수 온도계수 -4.4 ppm/°C를 보였다.

B₂O₃의 첨가는 유전율을 감소시키고 공진주파수 온도계수를 양(+)의 값으로 증가시켰다. B₂O₃의 첨가량이 2.5 wt% 까지 품질계수의 증가를 가져와 품질계수가 B₂O₃ 첨가전보다 약 2.5배 증가하는 결과를 보였다. B₂O₃의 첨가량이 2.5 wt% 일때, 유전율 20.3, 품질계수 54,784 GHz, 공진주파수 온도계수 +8.2 ppm/°C를 얻었다.

CuO 및 B₂O₃의 첨가에 따른 공진주파수 온도계수의 변화는 두 첨가물이 서로 상반된 결과를 보였으므로 CuO와 B₂O₃의 적절한 조합은 0.913PbWO₄-0.087TiO₂계 유전체의 공진주파수 온도계수의 안정화를 유지하면서 미세구조를 균일하게 하여 품질계수값을 높힐 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다.

참고 문헌

- [1] R.C. Frye, "The Impact of Passive Component Integration in Mixed-Signal Application," 1996 IEEE EPEP Digest, pp.181-183, 1996
- [2] J. Rector, "Economic and technical Variability of Integral Passive," 1998 IEEE ETCT Digest, pp.218-224, 1998.

- [3] R.L. Brown, P.W. Polinski, "The Integration of Passive Components Into MCMs Using Advanced Low-Temperature Cofired Ceramics," *International Journal of Microcircuit and Electronic Packaging*, Vol. 16, No. 4, pp.328-338, 1993.
- [4] W. Eurskens, "Design and Performance of UHF band Inductors, Capacitors and Resonators Using LTCC Technology for Mobile Communication Systems," *IEEE MTT-S Digest 3*, pp.1285-1288, 1998.
- [5] H. Kagata, T. Inoue, J. Kato, and I. Kameyama, "Low-Fire Bismuth-Base Dielectric Ceramics for Microwave Use," *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 31, No. 9B, pp.3152-3155, 1992.
- [6] H. Mandai, S. Okubo, "Low Temperature Fireable Dielectric Ceramic Material," *Am. Ceram. Soc. Trans.*, No. 32, pp.91, 1993.
- [7] B.W. Hakki and P.D. Colemann, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range," *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, Vol. MTT-8, pp.401-410, 1960.
- [8] W. E. Courtney, "Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability of Microwave Insulators," *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, Vol. MTT-18, No. 8, pp.476-485, 1970.
- [9] Y. Jing and Y. Kobayashi, "Calculation of Resonant Frequency and Unloaded Q for Dielectric Loaded Cavity Resonator Used in Permittivity Measurement in UHF Band," *IEICE Japan*, Vol. MW 93-57, pp.161-166, 1993.
- [10] V. M. Ferreira, F. Azough, R. Freer and J. L. Baptista, "The Effect of Cr and La on MgTiO₃ and MgTiO₃-CaTiO₃ Microwave Dielectric Ceramics," *J. Mater. Res.*, Vol. 12, No. 12, pp.3293-99, 1997.
- [11] D.H. Yeo, "A Study on the Microwave Dielectric Properties of CaTiO₃-La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ and CaTiO₃-LaAlO₃ Systems for Mobile Communication," *Sungkyunkwan Univ.*, Ph. D. Thesis, 1996.
- [12] M. Onoda, "Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Solid Solution Ceramics with Temperature Stable, High Dielectric Constant and Low Microwave Loss," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 21, No. 12, pp.1707-1710, 1982.
- [13] H. Takahashi, Y. Baba, K. Ezaki, Y. Okamoto, K. Shibata, K. Kuroki and S. Nakano, "Dielectric Characteristics of (A¹⁺_{1/2}A³⁺_{1/2})TiO₃ Ceramics at Microwave Frequencies," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 30, No. 9B, pp.2339-2342 1991.
- [14] H. Kagata and J. Kato, "Dielectric Properties of Ca-based Complex Perovskite at Microwave Frequencies," *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 33, No. 9B, pp.5463-5465, 1994.
- [15] H. T. Kim, S. H. Kim, S. Nahm, J. D. Byun, and Y. H. Kim, "Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of Zinc Metatitanate-Rutile Mixtures Using Boron," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, No. 11, pp.3043-3048, 1999.