

PCFN-PZW계의 마이크로파 유전 특성에 미치는 Pb계 Flux의 영향

Effect of Pb based Flux on the Microwave Dielectric Properties of PCFN-PZW System

강동현*, 설총의*, 차훈주*, 김영호*, 길상근**, 조봉희***

(D. H. Kang*, C. E. Seol*, H. J. Cha*, Y. H. Kim*, S. K. Gil**, and B. H. Cho***)

Abstract

(Pb_{0.4}Ca_{0.6})(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ system was modified by 10 mol% Pb(Zn_{1/2}W_{1/2})O₃ addition and their sinterability and microwave properties were investigated as a function of the amount of flux (0.975PbO-0.025SnO₂). With increasing flux content, single perovskite phase was maintained up to 3 wt% flux addition and further addition led to the presence of Pb-rich second phase which was confirmed by EDS analysis. The apparent densities of PCFN-PZW specimen increased and showed maximum values at 2.5 wt% flux addition for the Ts=1000°C and 2.0wt% flux addition for the Ts=1050°C, respectively. The dielectric constant and Q·f values strongly depended on the variation of density and microstructure, where the optimum values of ε_r = 91.95, Q·f = 5938GHz, TCF = +8.15ppm/°C were obtained for the 2.5wt% flux added PCFN-PZW specimen sintered at 1000°C for 4h.

Key Words : Microwave dielectric property, (Pb_{0.4}Ca_{0.6})(Fe_{1/2}Nb_{1/2})-Pb(Zn_{1/2}W_{1/2})O₃, 0.975PbO-0.025SnO₂, Flux

1. 서론

전자 산업과 휴대 통신의 발달에 따라 마이크로파를 이용하는 각종 이동 통신 기기나 정보 시스템 보급이 급속히 증대되고 있으며 이에 따라 이 대역에서 동작하는 부품의 중요성이 부각되고 있다. 유전체 공진기(Dielectric resonator)로 구성되어 있는 유전체 필터나 듀플렉서, 발진기 등은 동작 출력이 크고 높은 주파수에서도 쉽게 필터를 제작할 수 있을 뿐만 아니라 다른 소자로 구성되

는 경우보다 우수한 주파수의 온도 안정성, 저손실, 고신뢰성 등의 특징에 기인하여 현재 셀룰러 이동 통신용 단말기의 핵심 부품으로 많이 이용되고 있다. 공진기의 소형화가 큰 관심의 대상이 되면서 저 유전율 공진기보다 손실값은 비교적 더 크지만 유전상수를 높이는 데 주력하고 있기 때문에 연구개발은 고 유전율(ε_r>70) 유전체 공진기 개발 쪽으로 진행되면서 (Pb,Ca)(Me,Nb)O₃계, (Pb, Ca, Me)ZrO₃계 BaO-Ln₂O₃-TiO₂계가 집중적으로 연구되었다[1-3]. Dual Band 혹은 Multi-Band RF 부품에 대한 수요가 증가하면서 소형화가 강력히 요구되어지고 이에 따라 능동 부품들의 IC화의 가속화는 물론 수동 부품들의 경우에도 단품의 칩 소형화 혹은 블록화 함으로써 기판 내부에 수동소자를 넣고 그 위에 여러 칩들을 올려놓는 복합 소자 또는 복합 모듈화 기술이 도입되고 있다. 이러한 복합화 공정 관점에서 주요한 저온

* : 수원대학교 전자재료공학과
(경기도 화성군 봉담읍 와우리 수원대학교
Fax: 031-220-2699
E-mail: dhkang@suwon.ac.kr)

** : 수원대학교 전자공학과
*** : 수원대학교 전기공학과
2002년 9월 24일 접수, 2002년 10월 15일 1차 심사완료,
2002년 10월 29일 최종 심사완료

동시 소결에 연계된 유전체 조성, 전극 조성 및 공정에 관한 연구가 활발히 진행되고있다[4]. 그 중 핵심적인 내용인 LTCC 기술은 낮은 유전율(6~8)을 가지고 있어 필터 등을 구현했을 경우 크기가 매우 길어지는 문제가 있다. ($\lambda/4$ 공진기 경우, 1GHz에서 2.5cm) 따라서 RF디바이스의 뚜렷한 소형화는 LTCC 기술에서 800℃~900℃에서 소결되는 중유전율(20~30, 60~70)을 갖는 유전체의 개발과 이들 서로 다른 유전율을 가지는 재료들 사이에 화학적, 열기계적 친화성을 갖게 함으로써 모노리틱 다중 유전체 적층을 이룸으로써 가능할 것으로 예상된다. 이러한 유전체로서 Pb계 마이크로파 재료는 (Pb,Ca) ZrO₃ 재료가 있는데 이 재료의 마이크로파 특성은 $k=160$, 1MHz에서 $\tan \delta = 0.005$ 이며 이는 다른 perovskite 마이크로파 유전체보다 특성 면에서 떨어지는 결과를 나타내었다. 그러나 최근 들어 1000℃부근에서 소결 가능한 재료 개발에 대한 관심이 높아지면서 Kato등[5]에 의해 일반식 (Pb,Ca)(Me,Nb)O₃ 대한 재료의 마이크로파 특성 연구가 진행되어 (Pb_{0.45}Ca_{0.55})(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 세라믹스는 $k=91$, $Q \cdot f=4950$, $TCF=+2.6\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 의 특성을 갖고 1100℃에서 소결이 가능하다고 보고하였다. 이밖에 Nakano등[6]은 이 (Pb,Ca)(Fe,Nb)O₃ 계에 PFW등의 소결 조제를 첨가하여 소결 온도를 낮추려고 시도하였으나 마이크로파 특성이 저하되는 결과를 초래하였다.

본 연구에서는 (Pb, Ca)(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃에 Pb(Zn_{1/2}W_{1/2})O₃를 고용시킨 기본 site에 액상 소결을 유도하기 위하여 낮은 용융점을 가진 Pb계 flux(0.975PbO-0.025SnO₂)를 첨가하여 첨가량 및 온도에 따른 소결 거동 및 마이크로파 대역에서의 유전특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시편준비

출발 물질로 고순도의 PbO, CaCO₃, Fe₂O₃, Nb₂O₅, ZnO, WO₃, SnO₂를 사용했으며 분말 합성은 일반적인 산화물 혼합법으로 행하였다. 표 2-1의 기본 조성식에 따라 전자 천평을 사용하여 평량하여 ball mill에서 ethyl alcohol을 mixing agent로 하여 습식 분쇄 하였다. 혼합된 시료를 건조한 후 900℃에서 4시간 동안 합성하였다. 합성된 분말에 Pb계 flux(0.975PbO-0.025SnO₂)를 혼합, 분쇄 및 체거름을 하여 원료분말을 조립하였다. 조립된

분말을 5wt% PVA를 사용하여 $\phi 12\text{mm}$ 의 원반형으로 일축 가압 성형하였다. 이렇게 성형한 시편은 PbO의 휘발을 방지하기 위하여 이중 도가니[7] 및 PbZrO₃ 분위기 분말을 사용하여 1000~1150℃에서 4시간 동안 소결하였다.

표 2-1. PCFN-PZW 조성.

Table 2-1. Compositions of PCFN-PZW.

0.9(Pb _{0.4} Ca _{0.6})(Fe _{1/2} Nb _{1/2})-0.1Pb(Zn _{1/2} W _{1/2})O ₃	
flux	0.975PbO-0.025SnO ₂
content (wt%)	0, 1, 2, 2.5, 3, 4, 5

2.2 측정 및 분석

각 조성별로 1000℃~1150℃에서 소결한 시편들을 X-선 회절 분석기(Rigaku Co., Japan)를 사용하여 각 조성 및 소결 온도의 변화에 따른 상변화를 조사하였고 시편을 소결 시편의 결정립 크기와 2차상 생성 여부 등을 관찰하기 위해서 거울면으로 연마 후 850℃~950℃범위에서 30분간 thermal etching하여 EDS가 장착된 SEM(R J Lee, USA)으로 분석하였다. 마이크로파 유전 특성은 Hakki 와 Coleman[8]에 의해 제시되고 Kobayashi 와 Tanaka[9]가 보정한 resonant post method를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD 분석결과

그림 3-1은 0.9(Pb_{0.4}Ca_{0.6})(Fe_{1/2}Nb_{1/2})-0.1Pb(Zn_{1/2}W_{1/2})O₃계(이하 0.9PCFN-0.1PZW)에 용융점이 850℃인 0.975PbO-0.025SnO₂(이하 PS)를 5.0wt%까지 첨가, 1000℃에서 4시간 소결한 시편의 X-선 회절 분석 결과이다. PCFN에 10mol%까지 PZW 치환한 경우 pyrochlore상이 없는 단일상의 perovskite상을 유지하였으며 PS가 3wt%까지 첨가시 perovskite 단일상을 계속 유지하였으나 5.0wt% 첨가되었을 때에는 perovskite상과 함께 PbO상이 함께 나타났다. 이는 flux로부터 과잉 첨가된 PbO에 의한 결과라 생각되며 SnO₂가 상대적으로 낮은 flux 조성에 기인하여 SnO₂에 연계된 이차상은 XRD 측정 한계 내에서 확인되지 않았다.

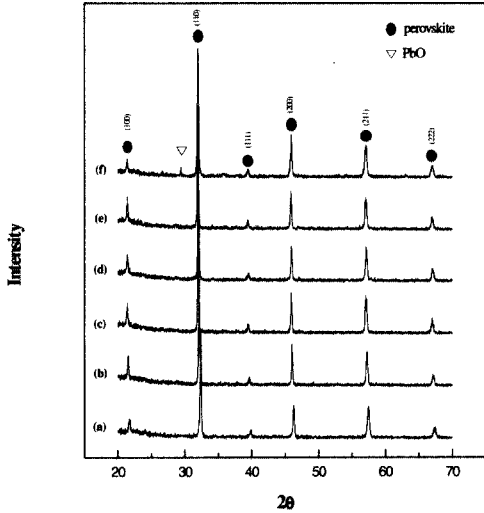


그림 3-1. 1000℃에서 4시간 소결한 0.9PCFN-0.1 PZW 시편의 0.975PbO-0.025SnO₂ 첨가량에 따른 XRD 패턴
(a) 0wt%, (b) 1wt%, (c) 2wt%, (d) 2.5wt%, (e) 3wt% and (f) 5wt%.

Fig. 3-1. XRD patterns of 0.9PCFN-0.1PZW specimens sintered at 1000℃ for 4h with 0.975PbO-0.025SnO₂ ;
(a) 0wt%, (b) 1wt%, (c) 2wt%, (d) 2.5wt%, (e) 3wt% and (f) 5wt% .

3.2 Density and Microstructure

예비실험결과 PZW가 치환되지 않은 순수한 PCFN은 1050℃에서 열처리하였을 때 밀도가 4.108 g/cm³(상대밀도 64%)정도로 거의 소결되지 못하였으나 PZW를 고용한계량인 10mol%를 첨가하여 동일온도에서 열처리시 밀도가 6.194 g/cm³(상대밀도 96%)정도로 높은 소결성을 보였다.

그림 3-2는 0.9PCFN-0.1PZW에 PS를 5.0wt%까지 첨가시켜 1000℃와 1050℃에서 각 4시간 소결한 시편의 밀도 변화를 나타낸 것이다. 1050℃ 소결시편의 경우 10mol% PZW 첨가 효과와 더불어 2.0wt% PS조성에서 밀도 최대치를 보이고 그 이상 첨가시 약간 감소하였으나 반면 1000℃ 소결시편의 경우, PS첨가에 따라 전형적인 액상 소결 효과에 기인, 밀도 급증 현상을 보이며 2.0~2.5wt% PS조성에서 1050℃ 소결 시편 최대치와

유사한 우수한 소결효과를 나타내었다.

그림 3-3은 PS를 5.0wt%까지 첨가한 0.9PCFN-0.1PZW계 세라믹스를 1000℃에서 4시간 소결한 시편의 미세구조 사진이다. 일반적으로 소결 후 시편의 결정립의 크기를 결정하는 요인은 소결 과정 중의 소결 구동력인데 이를 구성하는 인자로는 하소 분말의 입도, 소결 온도, 소결시 유지시간, 그리고 액상 소결일 경우에는 액상을 형성하는 flux의 양과 종류 등을 들 수 있다[10].

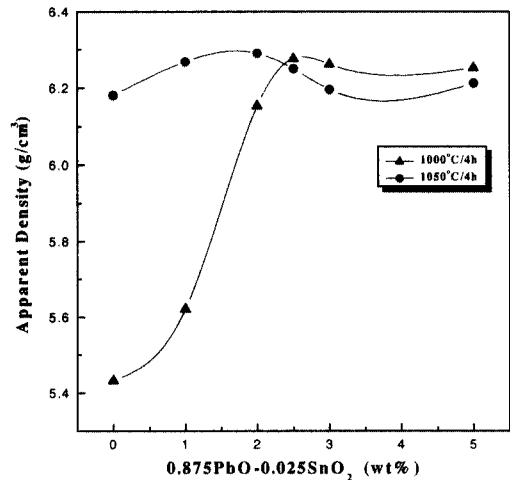


그림 3-2. 0.975PbO-0.025SnO₂ 첨가량에 따른 0.9PCFN-0.1PZW 시편의 겉보기 밀도.

Fig. 3-2. Apparent density of 0.9PCFN-0.1PZW specimens as a function of 0.975PbO-0.025SnO₂ contents.

PS를 2.0wt%이상 첨가 시, 1.0wt% 첨가했을 때 보다 두드러진 입자 성장 및 치밀한 표면을 확인할 수 있으며, 첨가량이 증가함에 따른 과잉 첨가에 따라 불균일한 입자 성장이 관찰되었으며 특히 5.0wt%이상 첨가시에는 입계 부피 증대, 기공 생성현상 및 입계를 중심으로 생성된 이차상이 존재함을 확인하였고 이러한 이차상의 조성은 EDS분석을 통해 Pb-rich 2nd phase임을 확인할 수 있다.

3.3 Dielectric Properties

PCFN에 10mol% PZW 치환한 경우 1050℃ 소

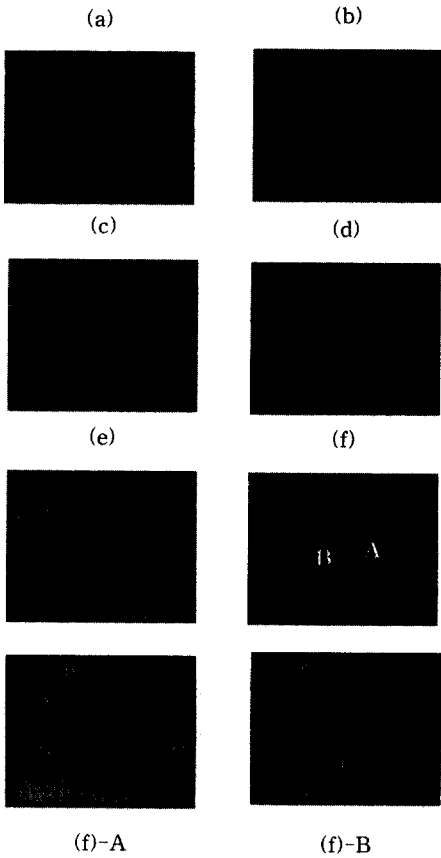


그림 3-3. 1000°C에서 4시간 소결한 0.9PCFN-0.1PZW 시편의 0.975PbO-0.025SnO₂ 첨가량에 따른 미세구조 사진 ; (a) 0wt%, (b) 1.0wt%, (c) 2.0wt%, (d) 2.5wt%, (e) 3.0wt%, (f) 5.0wt% (bar = 2 μm).

Fig. 3-3. SEM photographs of 0.9PCFN-0.1PZW specimens sintered at 1000°C for 4h with 0.975PbO-0.025SnO₂ ; (a) 0wt%, (b) 1.0wt%, (c) 2.0wt%, (d) 2.5wt%, (e) 3.0wt%, (f) 5.0wt% (bar = 2 μm)

결시 유전상수가 약 51%정도 증가한 반면 Q·f 증진 효과는 그다지 높지 않았다. 1000°C 소결 시 PZW를 치환하지 않은 PCFN시편의 미소결에 기인, 마이크로파 특성을 측정할 수 없었다.

그림 3-4는 0.9PCFN-0.1PZW계에 PS를 첨가하

여 1000°C와 1050°C에서 소결시킨 시편의 유전 상수와 Q·f 특성을 나타낸 것이다. 1000°C 소결 조건을 보면 첨가량이 3.0wt%까지는 유전 상수 역시 증가 하였고 그 이상 첨가시 약간 감소하였다. 또한 Q·f는 2.5wt%까지는 첨가량과 함께 증가하여 최고값을 나타내었으며 그 이상 첨가시 감소하였다. 일반적으로 유전 상수는 조성에 의존하여 결정되지만 동일 조성에서는 밀도가 높을 수록, 이차상 등이 입계에 존재하지 않을 수록 높은 유전 상수를 나타내는 것으로 알려져 있다[11,12]. PS 첨가량에 비례하여 유전 상수가 증가하는 원인은 유전 상수가 밀도 변화에 관계하여 0.9PCFN-0.1PZW보다 낮은 용융점을 갖는 PS를 첨가함으로써 액상 소결을 유발, 결정립 성장과 함께 밀도가 증가하게 되며 이에 비례하여 유전 상수가 증가하게 된다고 생각된다.

또한 1000°C 소결 시편의 경우 3wt% 이상에서 유전상수 저하가 비교적 낮았는데 이는 그림 3-2에서 보여주는 밀도 변화와 관련된 것으로 사료된다.

Q·f 변화는, 미세구조 사진에서 볼 수 있듯이 2.5wt% 첨가까지는 액상 형성에 의한 결정립 성장과 치밀화에 의해 나타나는 결과라 생각되어지며 그 이상의 첨가 시에는 과잉 첨가에 의한 이차상

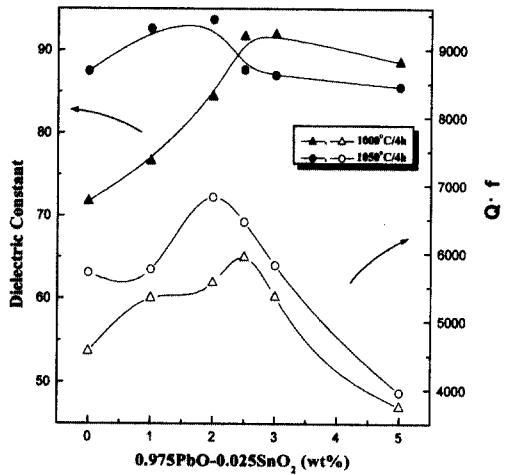


그림 3-4. 0.975PbO-0.025SnO₂ 첨가량에 따른 0.9PCFN-0.1PZW 시편의 유전특성.

Fig. 3-4. Dielectric properties of 0.9PCFN-0.1PZW specimens as a function of 0.975PbO-0.025SnO₂ contents.

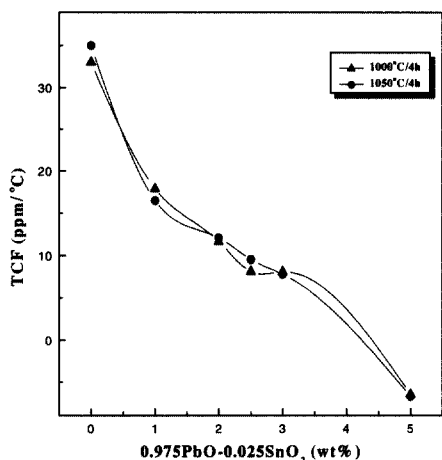


그림 3-5. 0.975PbO-0.025SnO₂ 첨가량에 따른 0.9PCFN-0.1PZW 시편의 공진주파수 온도계수.

Fig. 3-5. TCF of 0.9PCFN-0.1PZW specimens as a function of 0.975PbO-0.025SnO₂.

과 기공 형성에 의한 유전손실의 증가에 의해 감소현상을 보였다고 생각된다. 이러한 현상은 그림 3-2 밀도-조성-소결온도 결과와 비교를 통해 확인할 수 있었다.

그림 3-5는 0.9PCFN-0.1PZW 계에 PS를 첨가, 0wt%~5wt%범위에서 변화하면서 1000°C와 1050°C에서 소결, 측정된 TCF 변화 특성이다. TCF값은 PS 첨가량이 증가 할수록 음의 방향으로 커졌는데 이는 Sergey 등[13]이 보고한 (Pb_{1-x}Ca_x)((Fe_{1/2}Nb_{1/2})_{1-y}Sn_y)O₃계 세라믹스에서 Sn양이 증가할수록 TCF가 음의 방향으로 커지는 경향과 일치하였다. PS를 2.5wt%첨가하여 1000°C와 1050°C에서 소결한 경우, TCF가 +8.15ppm/°C와 +9.56ppm/°C, 그리고 5.0wt% 첨가 시 -6.54ppm/°C와 -6.76ppm/°C로 조성에 따른 변화가 관찰되었으나 소결 온도 변화에 따른 TCF값은 큰 차이가 없었다.

4. 결론

복합 perovskite 0.9(Pb_{0.4}Ca_{0.6})(Fe_{1/2}Nb_{1/2})-0.1Pb(Zn_{1/2}W_{1/2})O₃계 세라믹스에 저 용융점을 갖는 Pb계 flux인 0.975PbO-0.025SnO₂를 첨가 시 나타나

는 시편 소결성과 마이크로파 유전 특성에 대하여 연구하였다.

1. 0.9PCFN - 0.1PZW계에 PS 첨가시 3.0wt%까지는 단일상의 perovskite상을 얻었고 그 이상의 첨가 시에는 과잉 첨가에 의해 perovskite상과 함께 PbO-rich 상이 함께 나타났다.
2. PS첨가에 따라 입성장 및 치밀화가 이뤄졌고 각각 2.5wt%(1000°C소결, 6.276g/cm³), 2wt%(1050°C소결, 6.29g/cm³) 첨가시 밀도최대치를 나타냈다.
3. 마이크로파유전성은 밀도 및 미세구조특성에 의존하였으며 PS를 2.5wt% 첨가하여 1000°C, 4h 소결시 유전율은 91.65, Q·f는 5938이었고 그 이상 첨가 시에는 기공과 이차상등의 생성에 의한 밀도 저하에 기인하여 감소하였다.

참고 문헌

- [1] H. Kagata and J. Kato, "Dielectric properties of Pb-based perovskite substituted by Ti for B-Site at microwave frequencies", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, No. 9B, p. 4332, 1993.
- [2] 윤중락, 이현용, "(Pb_(1-x)Ca_x)ZrO₃ 및 (Pb_{0.63}Ca_(0.37-x)M_x)ZrO₃ (M=Mg, Sr)세라믹스의 고주파 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 10권, 6호, p. 533, 1997.
- [3] 이용석, 김준수, "BaO-Nd₂O₃-TiO₂계 및 BaO-(Sm,Nd)₂O₃-TiO₂계 마이크로파 유전체의 합성 및 제특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 10권, 8호, p. 819, 1997.
- [4] J. Y. Hsu and W. S. Ko, "LTCC materials for high density multilayer interconnect", International Journal of Microcircuit and Electronic Packaging, Vol. 23, No. 3, p. 280, 2000.
- [5] J. Kato and H. Kagata, "Dielectric properties of (PbCa)(MeNb)O₃ at microwave frequencies", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, p. 3144, 1992.
- [6] M. Nakano, K. Suzuki, and T. Miura, "Low-temperature-fireable dielectric material Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃-(PbCa)(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ for micro wave", Use Jpn. J. Phys., Vol. 32,

No. 9B, p. 4314, 1993.

- [7] K. Okazaki, "Ceramic Engineering for Dielectrics", Gakken-sha, 1978.
- [8] B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacitance in the millimeter range", IRETrans. Microwave Theory Tech., Vol. 8, p. 402, 1960.
- [9] Y. Kobayashi and S. Tanaka, "Measurement of Complex Dielectric Constant by Columnar Dielectric Resonator", Institute of Electron & Communication Engineers of Japan, CPM, p. 72, 1972.
- [10] 김효태, "CuO의 첨가가 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ 세라믹스의 유전특성에 미치는 영향", 고려대학교, 1994.
- [11] R. Kudesia and A. E. Michale, "Effect of La_2O_3/ZnO additives on microstructure and microwave dielectric properties of $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$ ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 77, No. 12, p. 3215, 1994.
- [12] 이기태, 남효덕, "PNN-PT-PZ계 압전세라믹스의 저온소결에 미치는 Flux의 영향", 전기전자재료학회논문지, 6권, 6호, p. 537, 1993.
- [13] S. Kucheiko, J. W. Choi, and H. J. Kim, "Microwave Characteristics of $(Pb,Ca)(Fe,Nb,Sn)O_3$ Dielectric Materials", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, No. 11, p. 2937, 1997.