

# V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가되어 저온 소결된 (Pb,Ca)ZrO<sub>3</sub>세라믹의 마이크로파 유전특성에 대한 연구

## A Study on the Microwave Dielectric Properties of Low-Temperature Sintered (Pb,Ca)ZrO<sub>3</sub> ceramics with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Additives

정 영\* , 박정흠\* , 윤광희\* , 윤현상\* ,  
이두희\* , 김규수\*\* , 박창엽\*

\* 연세 대학교 전기공학과  
\*\* 울산전문대학교 전자공학과

Young Jeong\* , Jung-Hum Park\* , Kwang-Hee Yoon\* , \* Dept. of Electric Eng., Yonsei UNIV.  
Hyun-Sang Yoon\* , Doo-Hee Lee\* , Kyu-Soo Kim\*\* , \*\* Dept. of Electronic Eng., Woolsan Col.  
Chang-Yub Park\*

### Abstract

In this study, the microwave dielectric properties, such as dielectric constant( $\epsilon_r$ ), unloaded quality factor multiplied with resonant frequency( $Q_u \cdot f$ ), and temperature coefficient of resonant frequency( $\tau_f$ ), were investigated for the low-temperature sintered (Pb,Ca)ZrO<sub>3</sub> with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additives as well as structural properties.

As a result, (Pb,Ca)ZrO<sub>3</sub> with 0.2 wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additive, sintered at 1200°C, showed good properties like  $\epsilon_r$  109,  $Q_u \cdot f$  2736 GHz, and  $\tau_f$  - 2.94 ppm/°C.

Especially  $\tau_f$  was much better than (Pb<sub>0.63</sub>Ca<sub>0.37</sub>)ZrO<sub>3</sub> of which  $\tau_f$  was known to be + 13.4 ppm/°C, so it seems to be applied in microware device components.

## 1. 서 론

## 2. 실 험

마이크로파 유전체 공진기가 처음으로 1939년 Richtmyer에 의해서 소개된 이후[1], 현재까지 TiO<sub>2</sub>, BaO-TiO<sub>2</sub>, BaO-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, Pb계 페로브스카이트 구조 및 복합 페로브스카이트 구조의 세라믹스 등, 마이크로파 디바이스로서의 활용에 적합한 우수한 특성을 가진 여러가지 유전체 공진기용 물질이 계속 개발되고 있다[2].

본 연구에서는 유전율( $\epsilon_r$ ) 110, 무부하 품질계수( $Q_u \cdot f$ ) 3300 GHz, 공진 주파수의 온도계수( $\tau_f$ )가 +13.4 ppm/°C인 (Pb<sub>0.63</sub>Ca<sub>0.37</sub>)ZrO<sub>3</sub>[3]에 소결 과정에서 액상을 형성하여 소결성을 개선시켜 저온 소결을 가능케 해 주는 소결 조제로 알려진 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를[4] 0, 0.2, 0.4, 0.7, 1.0 wt% 첨가시키고, 동시에 소결 온도를 1050, 1100, 1150, 1200°C로 변화시켜 가면서 마이크로파 유전체 공진기를 제작, 마이크로파 유전 특성을 고찰하였다.

### 2.1 시편의 제조

시편의 조성은 (Pb<sub>0.63</sub>Ca<sub>0.37</sub>)ZrO<sub>3</sub> + x wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>으로서 그림 2.1에 나타난 제조 과정으로 각각의 시편을 제조하였다. 또 제조된 시편의 분류는 표 2.1과 같다.

### 2.2 구조적 특성 측정

전자 평량계를 이용해서 시편의 밀도를 측정하였고, CuK $\alpha$  선으로 20° ≤ 2 $\theta$  ≤ 70° 사이에서 X선 회절 분석을 하였다. 또 제조된 시편의 표면을 잘 연마한 후 화학 에칭하여 전자 주사 현미경으로 결정립을 살펴보았다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 구조적 특성

$V_2O_5$ 가 첨가되지 않은 조성의 시편의 밀도는 소결 온도가 증가함에 따라 커져 1200°C의 소결 온도에서 6.64 g/cm<sup>3</sup>으로 최대치를 보이는 반면,  $V_2O_5$ 가 첨가된 경우 0.2, 0.4 wt% 첨가된 시편은 1150°C에서 각각 6.90, 6.94 g/cm<sup>3</sup>, 0.7, 1.0 wt%첨가된 시편은 1100°C의 소결 온도에서 6.56, 6.54 g/cm<sup>3</sup>으로 최대치를 보이는 소결 온도가 낮아지는 경향을 보였다.

그림 3.1의 X선 회절 분석을 보면 제조된 시편은 Cubic 구조였고,  $V_2O_5$ 의 첨가량이 증가하면서 이차상이 형성되는데, 0.4 wt%까지는 lead-vanadate계, 점차 첨가량이 증가하면서 calcium-vanadate계가 추가적으로 더 형성되는 것을 볼 수 있었다.

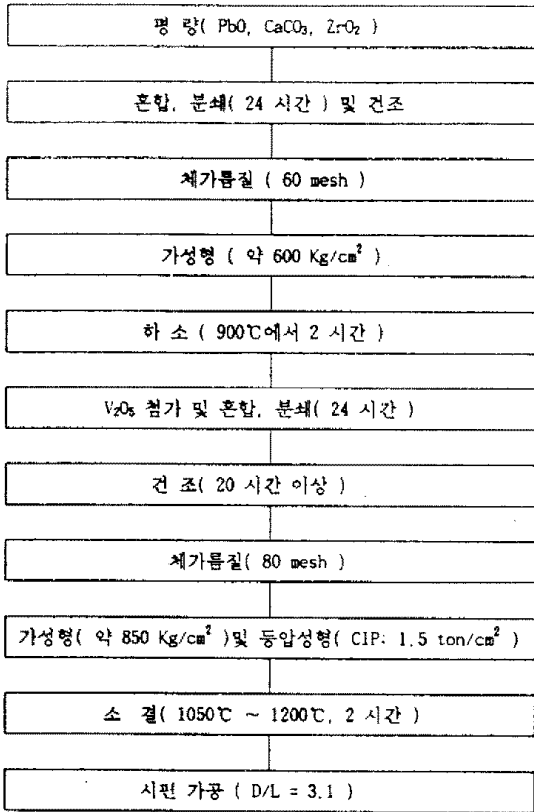


그림 2.1 제조 공정  
Fig. 2.1 Fabrication process

번호	0	0.2	0.4	0.7	1.0
시편 기호	0V	0.2V	0.4V	0.7V	1.0V

표 2.1 시편의 분류  
Table 2.1 Symbols of specimens

#### 2.3 마이크로파 유전특성 측정

Wiltron사의 Vector Network Analyser 360B 기종을 써서 측정하였다.

먼저 표면 저항( $R_s$ )을 최소화 하기위해 은도금한 두개의 평행 금속판을 이용해서 Post Resonator 방법으로 모드 판별이 용이한 TE<sub>011</sub>모드로 4.6 GHz ~ 5.9 GHz의 주파수 사이에서 공진 주파수를 측정하여  $\epsilon_r$ 을 계산하였다[5].

또 열팽창 계수가 0 ppm/°C인 Invar로 공동 공진기를 제작하여, 공동 공진기법(cavity method)으로 3.0 GHz ~ 3.7 GHz의 주파수 사이에서 공진 주파수  $f_0$ 와 3 dB 밴드 폭을 측정하여  $Q_0 \cdot f$ 를 계산하였고, 25°C와 75°C에서 공진 주파수  $f_{25c}$ ,  $f_{75c}$ 를 측정하여  $\tau_f$ 를 계산하였다[6].

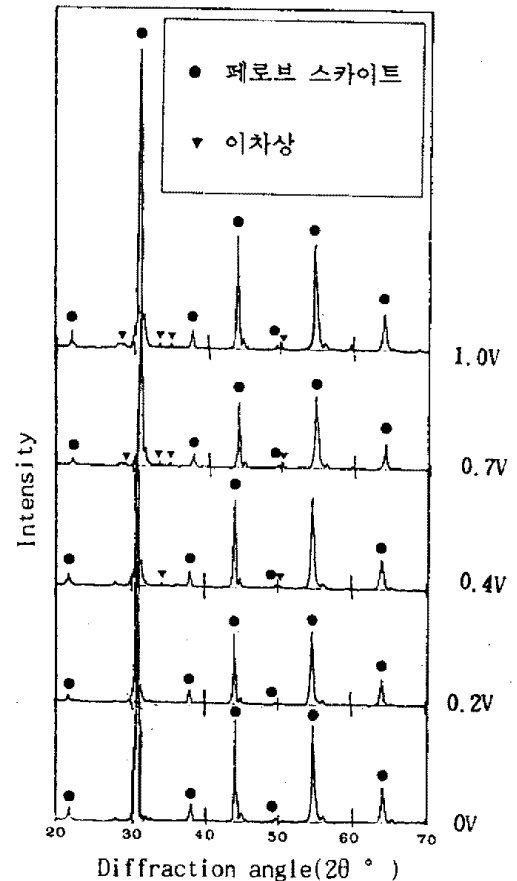
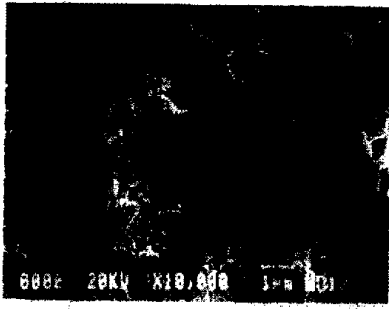
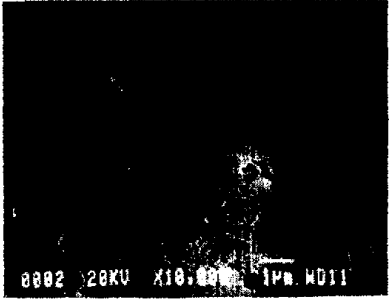


그림 3.1 X선 회절 분석  
Fig. 3.1 X-RD Analysis

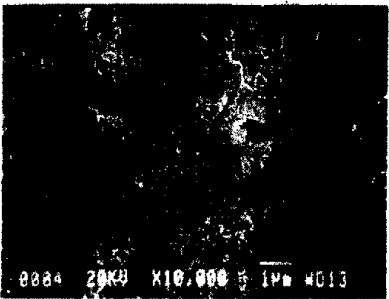
끝으로 그림 3.2에 각 소결된 시편의 결정립의 변화를 나타내었다.



a) 0V



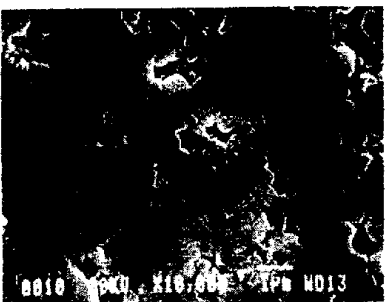
b) 0.2V



c) 0.4V



d) 0.7V



e) 1.0V

그림 3.2 전자 주사 현미경 사진  
Fig. 3.2 SEM photographs

### 3.2 마이크로파 유전특성

Post Resonator 방법으로 측정된 유전율을 그림 3.3에서 살펴 보면, 소결 온도가 커질수록,  $V_2O_5$ 의 첨가량이 증가할수록 유전율이 작아지는 경향을 보였다.

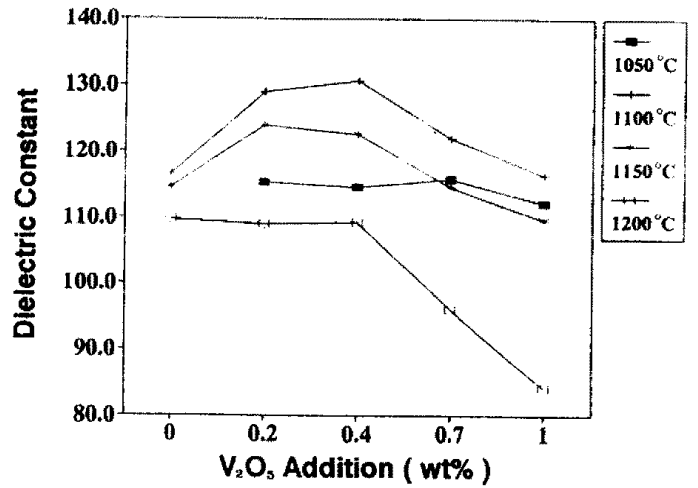


그림 3.3 유전율  
Fig. 3.3 Dielectric constants

일반적으로 Pb계 페로브스카이트 조성의 유전율이 큰 것은 A 자리에 있는 Pb이온의 높은 전자 분극을 때문인데 소결 온도가 증가하면서 이 휘발하기 쉬운 Pb이온이 휘발됨으로써 유전율의 감소가 초래되는 것으로 사료된다[8].

또한 X선 회절분석에서 지적한 입자와 입자 접촉부(neck area)에 존재하는 낮은 유전율을 갖는 이차상이 입자를 점점 둘러싸면서, 절연층(insulating layer)으로 작용하여 유전율의 감소를 초래하는 것으로 생각된다[9].

공동 공진기로 측정된  $Q_u \cdot f$  값을 그림 3.4에서 보면  $V_2O_5$ 의 첨가량은 별 영향을 주지 않는 반면, 소결 온도가 증가하면서 그 값이 커지는 경향을 보였다.

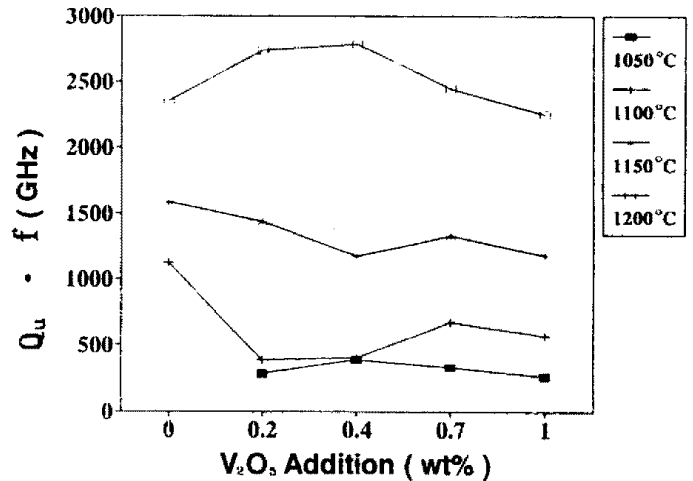


그림 3.4  $Q_u \cdot f$   
Fig. 3.4  $Q_u \cdot f$

마지막으로  $\tau_r$  값의 변화를 그림 3.5에서 살펴보면,  $V_2O_5$ 의 첨가량이 증가하면서  $\tau_r$  값이 (-) 쪽으로 이동, 온도 특성이 나빠지는 반면, 소결 온도가 증가하면서 (+) 쪽으로 이동하여 온도 특성이 좋아지는 경향을 볼 수 있었다.

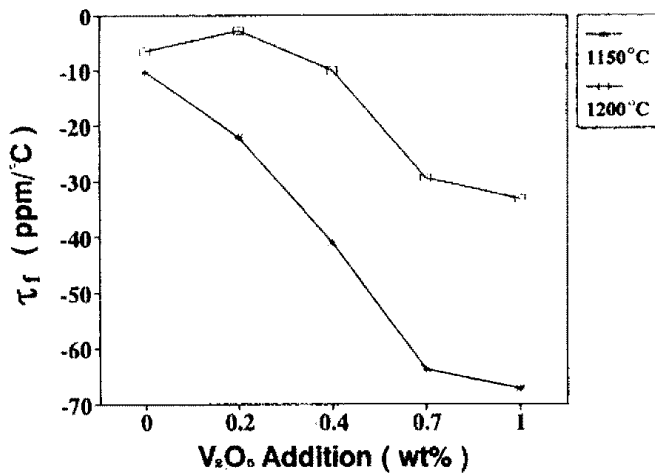


그림 3.5 온도 계수( $\tau_r$ )  
Fig. 3.5 Temperature coefficient( $\tau_r$ )

#### 4. 결 론

( $\text{Pb}_{0.63}\text{Ca}_{0.37}$ ) $\text{ZrO}_3$ 에  $\text{V}_2\text{O}_5$ 를 0, 0.2, 0.4, 0.7, 1.0 wt% 첨가시키고, 동시에 소결 온도를 1050, 1100, 1150, 1200°C로 변화시켜 가면서 마이크로파 유전체 공진기를 제작. 시편의 구조적특성 및 마이크로파 유전 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결 조제로 첨가된  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 첨가량이 증가할수록 최대 밀도값을 보이는 소결 온도가 낮아지는 경향을 보였다.
2.  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 첨가량이 증가하면서 이차상이 나타나는데, 유전율은 이차상의 영향으로 감소하였고, 또 1100°C의 소결 온도까지는 증가하다 그 이상의 온도에서는 급격히 감소하는 경향을 보였다.
4.  $Q_u \cdot f$ 값은  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 첨가량에 의해 크게 영향을 받지 않았고, 소결온도가 올라가면서 증가하는 경향을 보였다.
5.  $\tau_r$ 값은  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 첨가량이 증가하면서 감소하였고 소결 온도가 증가하면서 향상되는 경향을 보였다.  
특히  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 첨가량이 0.2 wt%일 때,  $\tau_r$ 가 -2.95 ppm/°C로 매우 우수한 공진 주파수 온도 특성을 보였다.

위와 같은 결과부터 비교적 저온인 1200°C의 소결 온도에서 소결시켜 제작된 0.2V조성이  $\epsilon_r$  109,  $Q_u \cdot f$  2736 GHz, 특히  $\tau_r$ 값이 -2.95 ppm/°C로 기존 것의 +13.4 ppm/°C보다 훨씬 양호한 마이크로파 특성을 가져 마이크로파 유전체 공진기로의 응용이 유망하다.

#### 참 고 문 헌

[1] R.D. Richmyer, "Dielectric Resonator", J. Appl. Phys., vol. 10, No. 6, pp. 391-398, (1939)

[2] 加藤 純一, "最近のマイクロ波誘電體", Electronic Ceramics-高周波デバイス, Vol. 23, No. 116, pp. 5-11, (1992)

[3] J. Kato, H. Kagata and K. Nishimoto, "Dielectric Properties of Lead Alkaline-Earth Zirconate at Microwave Frequencies", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, No. 9B, pp. 2343-2346, (1991)

[4] B.H. King and L.L. Suber, "Some Properties of the Oxides of Vanadium and Their Compounds", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 38, No. 9, pp. 306-311, (1955)

[5] Y. Kobayashi and S. Tanaka, "Resonant Modes of a Dielectric Rod Resonator Short-Circuited at Both Ends by Parallel Conducting Plates," IEEE Trans. Microwave Theory Tech., MIT-28, pp1077-1084, (1980)

[6] D. Kajfez and P. Guillon, Dielectric Resonator, Artech House Inc., (1986)

[7] 한국 과학 기술 연구원, Duplexer 제조 기술 개발에 관한 연구, 상공부 최종 보고서, (1993)

[8] D.E. Wittmer and R.C. Buchanan, "Low-Temperature Densification of Lead Zirconate-Titanate with Vanadium Pentoxide Additive", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 64, No. 8, pp. 485-490, (1981)