

# Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>가 (Pb<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>)ZrO<sub>3</sub>의 소결과 마이크로파 유전 특성에 미치는 영향

임 상 규, 김 덕 환, 안 칠

서강대학교 전자공학과

서울시 마포구 신수동 1. (121-742)

e-mail : s297032@ccs.sogang.ac.kr

## Effect of Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub> on the Sintering and Dielectric Characteristics of (Pb<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>)ZrO<sub>3</sub>

Sang-Kyu Lim, Duck-Whan Kim, Chul An

Department of Electronic Engineering, Sogang University

1 Sinsoo-Dong, Mapo-Gu, Seoul, Korea

e-mail : s297032@ccs.sogang.ac.kr

### Abstract

In this paper, the microwave dielectric properties of the  $y\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - (1-y)(\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x})\text{ZrO}_3$  system were investigated. It was found that an addition of  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$  promotes the grain growth, the solid solution between the Pb-based perovskite and the Ca-based perovskite and the decreasing of the sintering temperature. Especially, we found that 0.05 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - 0.95(\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x})\text{ZrO}_3$  ceramic has not only lower sintering temperature but also better dielectric properties than those of the (Pb,Ca)ZrO<sub>3</sub> systems.

### I. 서 론

현재 유전체 공진기를 이용한 무선 통신용 부품에 이용되고 있는 마이크로파 유전체의 유전율( $\epsilon_r$ )은 대략  $\epsilon_r = 20 \sim 90$  정도이며, 대표적인 물질들로는  $\epsilon_r = 21$ 인 MgTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> 계,  $\epsilon_r = 38$ 인 (Zr,Sn)TiO<sub>4</sub>, 그리고  $\epsilon_r = 90$ 인 BaO-PbO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 계 등을 들 수 있다. 한편, 기기의 소형화와 경량화를 위해 유전율

이 90 이상인 마이크로파 유전체의 개발이 최근 활발히 이루어지고 있는데, 그 중 가장 대표적인 물질로 강유전체인 PbZrO<sub>3</sub>의 A-site를 Ca<sup>2+</sup> 이온으로 치환하여 상전이점을 상온보다 충분히 낮은 (Pb,Ca)ZrO<sub>3</sub> (이하 PCZ)계<sup>[1]</sup>를 들 수 있다. PCZ계의 유전율은  $\epsilon_r \approx 100$ 으로 이미 알려져 있는 물질들에 비해 높아 그 가치가 인정되지만, 소결 온도가 1450°C 이상으로 매우 높고 소결시 Pb의 휘발에 따른 소결의 어려움이 있다는 단점을 지니고 있다<sup>[2]</sup>. 따라서 이의 해결을 위해 PbO와 낮은 공융점을 형성하는 ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> 및 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등의 첨가제를 이용하여 소결 온도를 낮추려는 다양한 연구가 행해졌으나, 마이크로파 유전체로 응용하기에 지나치게 큰 유전 손실을 나타내어 실효를 거두지는 못하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 PCZ계 마이크로파 유전체의 기본적인 성질을 저하시키지 않으면서 동시에 PCZ계의 소결 온도를 낮추기 위해 PCZ계에 Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub> (PFW)를 첨가하였다. 강유전체인 Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Fe<sub>2/3</sub>Nb<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>의 소결온도가 낮고,<sup>[3]</sup> PCZ계와 같은 Perovskite 구조를 가진다는 점, 그리고 PbO가 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 WO<sub>3</sub>와 낮은 공융점을 형성한다는 사실로부터 PFW를 선택하였으며, PFW의 첨가가 PCZ의 소결 온

도 저하와 유전 특성에 어떠한 영향을 미치는지를 살펴 보았다. 그리고 이를 미세구조 관찰을 통해 고찰하였으며, 소결 온도와 유전 특성 측면에서 마이크로파 유전체를 이용한 응용 재료로서의 그 가능성을 살펴보았다.

## II. 실험 방법

본 실험의 기본적인 조성은 다음과 같은 조성식으로  $y\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - (1-y)(\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x})\text{ZrO}_3$  (1) 나타낼 수 있으며, 여기서  $y$ 는 0.025, 0.05, 0.075, 0.1 이고,  $x$ 는 0.6, 0.55, 0.5, 0.45 이다. 실험에 사용된 시약은 모두 순도 99% 이상의 고순도 시약이며, 시편의 제조는 일반적인 세라믹 제조 방법에 의해  $\text{PbO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  분말을 혼합·분쇄한 후, 알루미나 도가니에 넣어 밀폐시켜  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ 에서 하소하였다. 하소 후 attrition milling 방법에 의해 분말을 미세 분쇄하였고 바인더를 혼합하여 원통형 금형에 넣고 성형하였다. 성형된 시료는  $1050^\circ\text{C}$ 에서  $1300^\circ\text{C}$  까지  $50^\circ\text{C}$  간격으로 소결 온도를 변화시키며 소결하였으며, 이때 시편의 주 성분인  $\text{PbO}$ 의 휘발을 막기 위하여 알루미나 도가니에 중량비가  $\text{PbO} : \text{ZrO}_2 = 9 : 1$  인 혼합 분말을 함께 넣어  $\text{Pb}$  분위기를 형성시켜 소결하였다.

마이크로파 대역에서 유전체의 유전 특성은 Hakki와 Coleman에 의해 제안되고 Courtney와 Kobayashi에 의해 수정 보완된 Dielectric Rod Resonator 방법<sup>[1]</sup>을 이용하여 측정하였고, 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )는  $0^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 에서 측정되었다. 이 때 사용된 관계식은 다음과 같다.

$$\tau_f = \frac{1}{f_0} \frac{df}{dT} = \frac{1}{f_0} \frac{f_{80} - f_0}{80 - 0} \times 10^6 \text{ [ppm/}^\circ\text{C]} \quad (2)$$

( $f_0$  :  $0^\circ\text{C}$ 의 공진주파수,  $f_{80}$  :  $80^\circ\text{C}$ 의 공진주파수)

한편, 각 온도에서 소결된 시편을 grinding 및 polishing 한 후 희석된 25% 질산용액 100ml에 50% 불산용액 2~3 방울을 첨가한 용액으로 에칭하여 이를 JEOL사의 SEM(JSM840A)을 이용하여 미세 구조를 관찰하였다.

## III. 실험 결과

### 1. $y\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - (1-y)(\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x})\text{ZrO}_3$ 의 유전특성

$y\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - (1-y)(\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x})\text{ZrO}_3$ 에서  $x$ 를 0.45, 0.5, 0.55, 0.6으로 변화시키고, 동시에  $y$ 를 0.025, 0.05, 0.075, 0.1로 변화시키면서 전체 16개 시편의 유전 특

성을 측정하여 그 경향성을 살펴보았다. 우선 조성 변화에 따른 유전율의 변화를 그림 1에 나타내었다. 그림 1로부터  $y$ 가 일정한 때,  $x$ 가 증가함에 따라 유전율이 증가하고 있는데, 이는 PCZ계에서 A-site의  $\text{Pb}^{2+}$ ion의 양이 증가함에 따라 유전율이 증가하는 경향과 일치하고 있다. 그리고 PFW의 첨가로 인해 PCZ계보다 더 높은 유전율을 나타내고, 또한  $x$ 가 일정한 때,  $y$ 가 증가함에 따라 즉, PFW의 첨가량이 증가함에 따라 유전율이 증가하고 있다. 이것 또한  $\text{Pb}^{2+}$ ion의 ionic polarizability( $6.21 \text{ \AA}^3$ )<sup>[8]</sup>가  $\text{Ca}^{2+}$ ion의 ionic polarizability ( $3.17 \text{ \AA}^3$ )<sup>[5]</sup>보다 상대적으로 높아 PFW의 첨가량이 증가함에 따라 결국  $\text{Pb}^{2+}$ ion의 총량이 증가하기 때문인 것으로 분석된다. 따라서 유전체의 유전율은 소결체 내부에서 기공이 차지하는 체적비, 이차상의 형성 여부 등 다른 여러 가지 요인에 의해서도 영향을 받겠지만, 이 시스템에서 유전율 변화의 주요 요인은 조성비임을 알 수 있다.

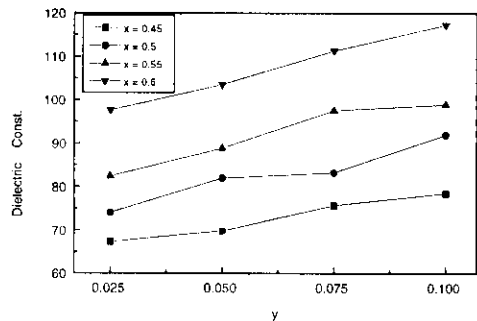


그림 1.  $y\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - (1-y)(\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x})\text{ZrO}_3$ 에서  $x, y$ 의 변화에 따른 유전 상수의 변화

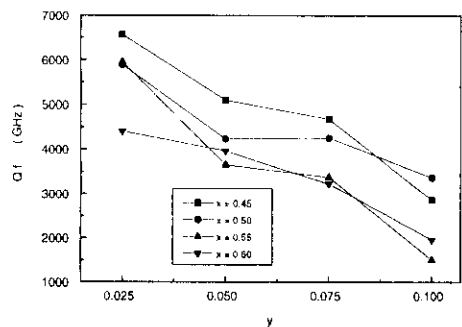


그림 2.  $y\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - (1-y)(\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x})\text{ZrO}_3$ 의  $x, y$ 의 변화에 따른  $Q \cdot f$  값의 변화

한편, 마이크로파 유전체의 응용 가능성을 가늠하는 또 하나의 인자는 Q·f 값이다. 그림 2는 x와 y의 변화량에 따른 Q·f 값의 변화를 나타낸 것으로, y가 일정할 때, x가 증가함에 따라 대체로 Q·f 값이 감소하고 있으며, 이는 PCZ계와 같은 경향을 나타내고 있다. 또한 x가 일정할 때, PFW의 양이 증가함에 따라 Q·f 값이 감소하고 있지만, y ≤ 0.075의 범위에서는 PCZ계 보다 더 높은 Q·f 값을 나타내고 있다. 따라서 유전율과 Q·f 값 측면 모두에서 소량의 PFW 첨가는 유전 특성을 향상시키는데 도움을 주고 있다

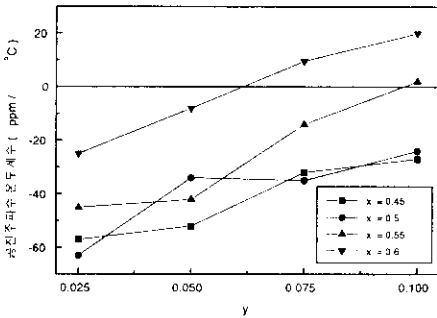


그림 3. yPb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-(1-y)(Pb<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>)ZrO<sub>3</sub>의 x, y 변화에 따른 공진주파수 온도계수의 변화

그림 3은 x와 y의 변화에 따른 공진주파수의 온도계수(τ)를 나타낸 것으로, Pb의 몰비가 증가할수록 그리고 PFW의 첨가량이 증가할수록 공진주파수의 온도계수가 증가하고 있다. 특히 온도에 안정한 유전체의 조성 범위는 x = 0.6일 때 0.05 ≤ y ≤ 0.075, 그리고 x = 0.55일 때 0.09 ≤ y ≤ 0.1인 것을 알 수 있다.

이상의 결과를 유전율과 Q·f 값 및 공진주파수의 온도계수 측면에서 종합해보면, x = 0.6의 조성이 우수한 마이크로파 유전 특성을 갖고 있으며, 실제 응용 가능한 조성으로 판단된다.

2. yPb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-(1-y)(Pb<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>)ZrO<sub>3</sub>

yPb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-(1-y)(Pb<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>)ZrO<sub>3</sub>에서 우수한 마이크로파 유전 특성을 지닌 것으로 여겨지는 x = 0.6일 때의 경우, y를 각각 0.025, 0.05, 0.075, 0.1로 변화시켜 가면서 소결 온도에 따른 밀도의 변화를 살펴 보았다. 그림 4에서 보는 바와 같이 PFW의 첨가로 인해 최대 밀도를 갖는 소결 온도점이 1250°C 이하에서 나타나고 있으며, 첨가량이 증가할수록 소결점이 더욱 낮아지는 경향을 보이고 있다. 이를 통해 PFW의 첨가가 소결 온도 저하에 기여하고 있으며, 이것은 PCZ계

의 경우 1250°C 이상에서, 특히 온도에 안정한 조성인 (Pb<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>)ZrO<sub>3</sub>가 1450°C에서 소결되는 것과 비교해 볼 때, PFW의 첨가는 유리한 소결 조건을 제공하고 있다.

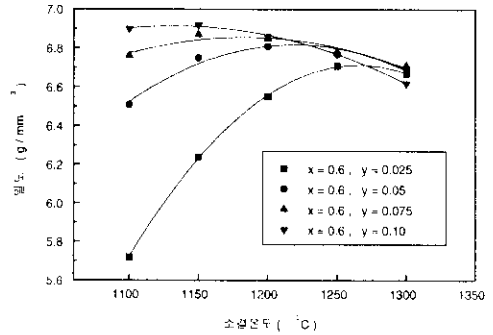


그림 4. yPb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-(1-y)(Pb<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>)ZrO<sub>3</sub>의 소결 온도에 따른 밀도의 변화

또한 소결체의 밀도 변화는 시편의 미세구조 관찰을 통해서도 확인할 수 있다. 그림 5의 (a)는 y=0.025인 경우 1150°C 소결체의 미세구조 사진이고 (b)는 y=0.075인 경우의 1150°C 소결체의 미세구조 사진이다. 그림 5에서도 볼 수 있듯이 PFW의 조성비가 커질수록 입성정이 활발하게 일어나 기공이 감소하고, 입자의 크기가 증가했음이 확인된다. 이러한 결과의 원인으로서는 PbO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 그리고 PbO와 WO<sub>3</sub>의 상평형도를 참고도 했을 때<sup>[6]</sup>, 이들의 공융점이 각각 730°C 정도로 낮아 이 조성이 액상을 형성하여 액상 소결의 메카니즘을 형성하고 있는 것으로 유추해 볼 수 있다.

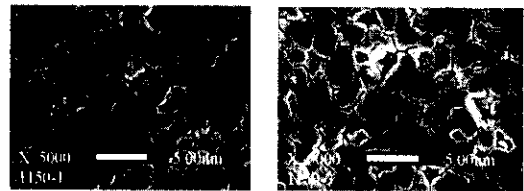


그림 5(a) y=0.025, x=0.6, 1150°C 소결체의 미세구조    그림 5(b) y=0.075, x=0.6, 1150°C 소결체의 미세구조

한편, 이차상의 유무와 PFW 첨가에 따른 상의 변화를 알아보기 위하여 위와 같은 조성에서 1100°C 및 1150°C 소결체의 XRD 분석을 해 보았으며, 이의 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림 6에서 전체적으로 이차상으로 보이는 peak는 관측되지 않았으며, PFW의 조성비가 커질수록 Ca-based perovskite와 Pb-based

perovskite의 peak가 이동하여 단일한 peak를 형성하고 있다. 이는 PFW의 조성비가 증가할수록 보다 낮은 온도에서 완전한 고용체를 형성하는데 유리하다고 볼 수 있다. 따라서 이상의 결과를 종합하여 볼 때, PFW의 첨가는 낮은 온도에서도 입성장을 보다 활발히 진행시키며, 이는 고용을 통한 단일상의 형성에도 기여한다고 할 수 있다.

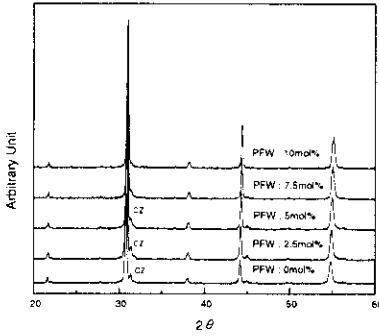


그림 6(a).  $y\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-(1-y)(\text{Pb}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{ZrO}_3$ , 1100°C 소결체의 XRD Pattern

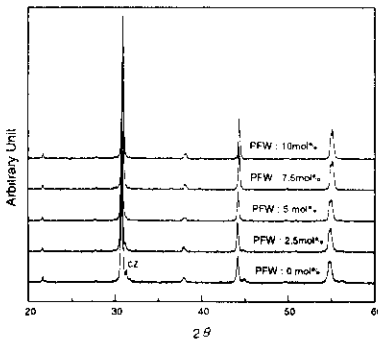


그림 6(b).  $y\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-(1-y)(\text{Pb}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{ZrO}_3$ , 1150°C 소결체의 XRD Pattern

#### IV. 결 론

마이크로파 유전체들중 유전율이 90 이상인  $(\text{Pb,Ca})\text{ZrO}_3$ 계 유전체의 기본적인 유전 특성을 저하시키지 않으면서 동시에 소결 온도를 낮추기 위해 PCZ계에  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$  (PFW)를 첨가한  $y\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-$

$(1-y)(\text{Pb}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{ZrO}_3$  계의 마이크로파 유전 특성 변화에 관해 알아보았다. PFW의 첨가는 보다 낮은 소결 온도에서도 입성장을 촉진시키는 방향으로 작용하며 따라서 PFW의 조성비가 증가할수록 치밀하게 되는 소결 온도가 낮아짐을 확인할 수 있었다. 또한 XRD 분석을 통하여 PFW는 전체적으로 Pb-based perovskite와 Ca-based perovskite의 고용을 촉진시키는 작용을 하고 있음이 확인되었다.

한편, PFW의 첨가량이 증가할수록 유전율은 높아지고  $Q \cdot f$  값은 감소하며, 공진주파수의 온도계수는 양의 방향으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 PFW 조성비를 증가시켜 소결 온도를 낮추는 것은  $Q \cdot f$  값의 감소로 인해 응용성 측면에서 제약을 받는다. 그러나 본 연구를 통해  $0.05\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - 0.95(\text{Pb}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{ZrO}_3$ 의 경우, 기존에 보고되었던 PCZ와 비교해 볼 때, 유사한 유전 특성을 가지면서도 소결 온도를 약 200°C 감소시켜 응용적인 가치가 더 크다는 것을 확인하였다.

#### 참 고 문 헌

- [1] 정 태 석, "(Pb<sub>1-x</sub>Cax)(Zr<sub>1-y</sub>Sny)O<sub>3</sub> 세라믹스에 있어서 결정학적 구조가 고주파 유전 특성에 미치는 영향," 한국과학기술원, 박사학위 논문, 1996.
- [2] 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, Sep. 1991.
- [3] M. Nakano, K. Suzuki, T. Miura, and M. Kobayashi, "Low-temperature-fireable dielectric material  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-(\text{Pb,Ca})(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  for microwave use," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, Part 1, no. 9B, pp. 2343~2346, Sep. 1991.
- [4] Y. Kobayashi and M. Katoh, "Microwave measurement of dielectric properties of low-loss materials by the dielectric rod resonator method," *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, vol. 33, pp. 586~592, July. 1985.
- [5] R. D. Shanon, "Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides," *J. Appl. Phys.*, vol. 73, no. 1, pp 348~366, Jan. 1993.
- [6] R. S. Roth, J. R. Dennis, and H. F. McMurdie, *Phase Diagrams for Ceramists*. The American Ceramic Society, Inc., 1979.