

論文 92-29A-10-3

(Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃계 세라믹스의 고주파 유전 특성

(Dielectric Properties of (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃ Ceramics at Microwave Frequencies)

李相潤*, 崔煥**, 金旺燮*, 金敬龍*

(Sang Yoon Lee, Whan Choi, Wang Sup Kim, and Kyung Yong Kim)

要約

(Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃ 계를 이용하여 고유전율, 유전손실 및 공진주파수의 온도계수가 우수한 고주파용 유전체 세라믹스에 대해 연구하였다. 1350°C 이상의 소결 온도 범위에서 조성에 관계없이 미세구조는 거의 일정하였다. CaO 양이 증가하면서 유전율은 작아지는 반면 유전손실은 감소하였다. 공진주파수의 온도계수는 CaO의 양이 증가함에 따라서 +에서 -로 변화함을 알 수 있었다. X=0.37 일때 유전율이 100, Q 값이 3GHz에서 1200, 공진주파수의 온도계수가 ±3ppm/°C인 우수한 유전특성을 얻을 수 있었다.

Abstract

A (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃ system which has a high dielectric constant, low dielectric loss and temperature coefficient was investigated. For sintering temperatures above 1350°C the microstructures of sintered bodies were unchanged regardless of the amount of CaO. The dielectric constant and dielectric loss decreased and the temperature coefficient varied from positive to negative with the increasing amount of CaO. For the CaO content of 0.37, i. e. (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃, the ceramic showed very good dielectric properties such as $\epsilon_r=100$, $Q > 1200$ at 3GHz, and $T_f = \pm 3\text{ppm}/^\circ\text{C}$.

I. 서론

통신정보의 증가와 더불어 위성통신, 위성방송등 마이크로파를 이용한 통신 시스템의 수요가 급증하고 있다. 특히 자동차 전화기, 휴대용 전화기등 이동통신 및 인공

위성을 이용한 직접 위성방송 등의 뉴미디어의 실용화에 마이크로파 유전체의 응용이 증대되고 있다. 고주파 유전체가 마이크로파 기기에 사용되기 위해서는 다음 조건을 만족해야 한다.

1) 유전율이 커야한다. 공진기기의 유전체내에서의 마이크로파의 파장은 유전율의 1/2승에 반비례하므로 특히 제품의 소형화를 위해서는 필수적이다. 2) 유전손실이 작아야 한다. 유전손실은 주파수에 비례하므로 고주파에서 사용하려면 재료의 유전손실이 작아야 한다. 또한 유전율이 큰 재료는 유전손실이 커지기 때문에 위의 조건을 만족하는 새로운 조성과 공정의 개발이 같이 이루어져야 한다. 3) 유전상수의 온도의존도가 작아야 한다. 특히

*正會員, 韓國科學技術研究院 세라믹스工程研究室
(Ceramic Processing Lab., Korea Institute of Science and Technology)

**正會員, 韓國 雙信電氣株式會社
(Korea Sang Shin Elec. Co., Ltd.)

接受日字: 1992年 3月 19日

휴대용 전자기 및 무선전파와 같이 고주파에서 사용되는 기기의 경우 제품의 소형화와 고기능화를 위하여 높은 유전율과 1000 이상의 Q 값 그리고 공진주파수의 온도계수는 ±5ppm/°C 정도의 안정된 값을 나타내어야 한다.

기존의 세라믹스 유전체의 경우 실용화 된 것은 유전율 90, Q 값이 1200 정도인 BaO-PbO-Nd₂O₅-TiO₂ 계이다.^[1] 본 실험에서는 PbZrO₃ 계에 CaO를 일정량 치환시킨 조성을 이용하여 100 이상의 유전율을 가지면서도 Q 값과 공진주파수의 온도계수가 실용화에 가능한 유전체 조성을 개발하고자 하였다.

II. 실험 방법

실험에 사용된 기본 공정도는 Fig. 1과 같다. 실험을 위하여 사용된 시약은 모두 99% 이상의 일급 시약이며 조성과 순도를 Table 1에 나타내었다. PbZrO₃는 PbO에 비해 휘발성이 상대적으로 적기 때문에 사용하였고 습식분석을 통하여 Pb : Zr의 비가 0.99 : 1임을 확인하였다. 각 분말을 0.001의 오차 범위에서 평량한 후에 24시간 습식 분쇄하였으며 850°C, 900°C에서 2, 4, 6, 시간 하소하여 하소상태를 XRD로 분석하였다. 하소 분말을 다시 24시간 습식 분쇄한 후에 건조시킨 다음 325 mesh 체로 체가름 하였다. 조성에 따른 유전특성과 소결온도에 따른 특성의 변화를 알기 위하여 소결온도는 1300°C~

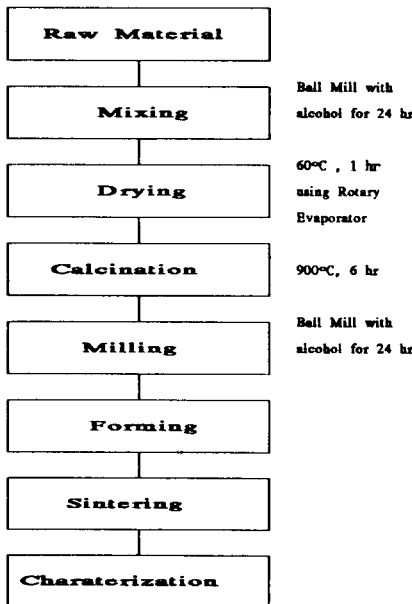


그림 1. 실험 공정도
Fig. 1. Flow chart of experiment.

표 1. 실험 조성

Table 1. Experimental compositions.

Material	Purity (%)	Composition (g)		
		X=0.35	X=0.37	X=0.4
PbZrO ₃	99%	74.209	74.538	69.943
ZrO ₂	99.9%	14.214	15.154	16.586
CaCO ₃	99.9%	11.544	12.258	13.471

1450°C의 온도 범위에서 50°C 단위로 소결하였으며 조성은 Ca가 Pb를 0.3, 0.33, 0.35, 0.37, 0.4mol비 만큼 치환한 조성을 선택하였다. 각 조성의 분말을 원판형으로 가압 성형한 후에 각 온도에서 2시간 동안 소결하였다. 소결시에는 백금상자를 이용하여 소결 시편을 감싸주었으며 주위를 PbO의 분압이 일정한 값을 갖는 것으로 알려진 PbZrO₃+ZrO₂(5wt%)의 분위기 분말을 사용하여 PbO의 휘발을 최대한 방지하고자 하였다.^[2]

소결된 시편의 표면을 잘 연마한 후에 HF를 사용하여 표면을 부식시킨 다음, 전자주사현미경을 사용하여 미세 구조를 관찰하였다. 유전율은 두장의 은판 사이에서 TE₀₁₁ 공진모드를 이용하는 Hakki and Coleman^[3] 방법을 이용하여 측정 하였으며, 같은 지름을 갖는 높이가 3배인 시편 2개를 만들어서 TE₀₁₁과 TE₀₁₃ 공진모드를 측정하여 은판의 표면 저항 R_s를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1) 하소조건의 영향

본 실험에서는 하소온도와 시간의 영향을 알기 위해서

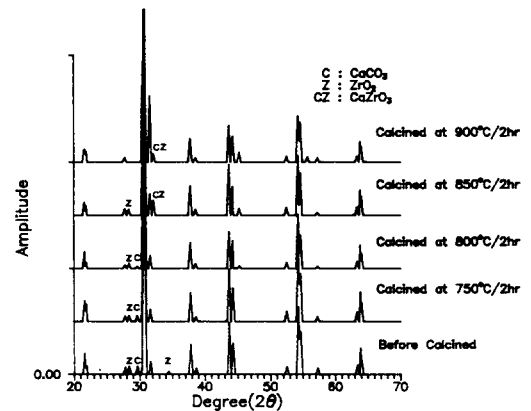


그림 2. 하소온도에 따른 XRD 결과
Fig. 2. Results of XRD as a function of calcined temperature.

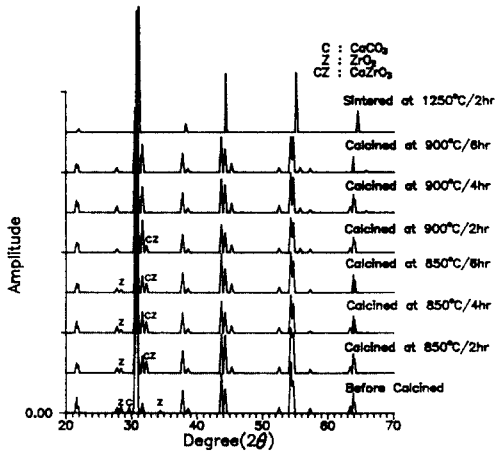


그림 3. 하소시간에 따른 XRD 결과
 Fig. 3. Results of XRD as a function of calcined time.

750°C에서 900°C까지의 온도 범위에서 2, 4, 6 시간씩 하였다. Fig. 2에 온도에 따른 XRD의 결과를 나타내었다. 하소전 분말의 경우 ZrO₂의 peak와 CaCO₃의 peak가 나타나지만 PbZrO₃ peak와 겹쳐서 많이 나타나지 않으며 대개의 경우 PbZrO₃ peak이다. 900°C에서 부터 ZrO₂ peak가 없어지며 CaCO₃ peak는 850°C 부터 나타나지 않는다. 또한 CaZrO₃ peak가 850°C 부터 나타나기 시작한다. Fig. 3에 시간에 따른 XRD 결과를 나타내었다. 900°C, 4시간 부터 CaZrO₃ peak가 사라지며 소결 후에 생기는 peak 부근에 새로운 peak가 생긴다.

이상의 결과들로 부터 (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃의 합성과정을 고찰하면 다음과 같다.

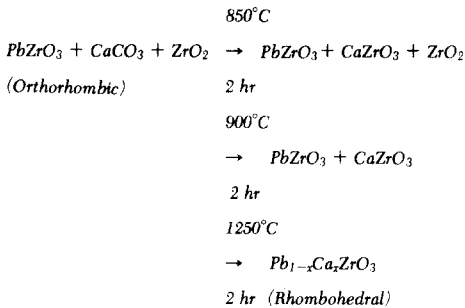
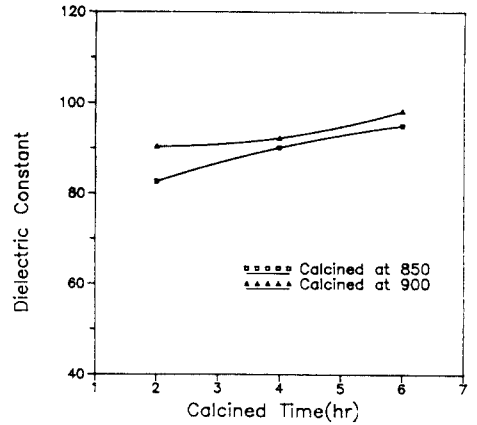
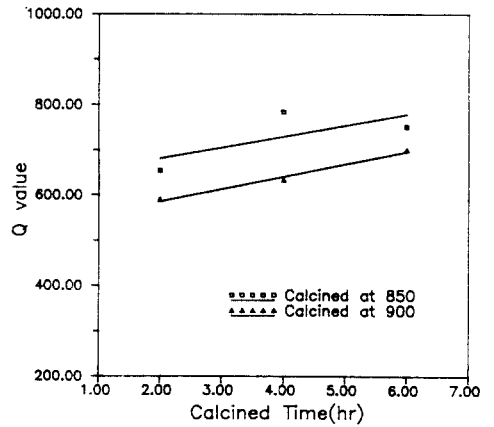


Fig. 4에 각 하소 조건에서 하소한 시료를 1300°C에서 2시간 소결한 후에 측정된 유전특성을 나타내었다. 그림에서 보듯이 유전율은 하소온도와 하소시간이 많아지면서 다소 향상된다. 또한 유전손실 역시 하소시간에 따라



(a)



(b)

그림 4. 1300°C, 2시간 소결시킨 시편의 하소조건에 따른 유전특성

- (a) 하소조건에 따른 유전상수
- (b) 하소조건에 따른 Q값

Fig. 4. Dielectric properties as a function of calcined conditions when sintered at 1300°C, 2hr.

- (a) Dielectric constant as a function of calcined conditions,
- (b) Q value as a function of calcined conditions.

서는 약간씩 감소함을 알 수 있다. 일반적으로 유전율이 큰 재료의 유전손실이 크다. 이는 앞서 고찰한 (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃의 합성반응과 비교하여 볼때 하소 과정에서 미반응한 ZrO₂(ε_r=18-14) 및 CaZrO₃(ε_r=30.5)

가 소결 과정에서도 악영향을 미쳐 유전특성의 저하를 초래하였다고 볼 수 있다. 이러한 사실은 이미 PZT계에서 하소 온도가 높아지고, 하소시간이 길어지면서 밀도 및 압전성이 좋아짐이 보고된 바 있으며^[5] 본 실험에서도 XRD 및 유전특성의 측정 결과로 볼 때 하소온도가 높아지고 하소시간이 커지면서 충분한 합성반응이 이루어져 유전특성의 향상이 나타난 것으로 판단되며 따라서 본 실험에서는 900°C, 6시간을 하소 조건으로 결정하였다.

2) 소결온도의 영향

Fig. 5에 각 조성을 1250~1450°C의 온도에서 소결한 시편의 밀도를 나타내었다. 소결시에는 백금상자를 이용하여 소결용 시편을 덮고 이것을 다시 분위기 분말로 덮어준 후에 전체를 다시 알루미늄 도가니로 감싸주어서 PbO의 분위기를 유지하여 주고자 하였다. 그림에서 보듯이 1350°C 이상이 되면서 밀도가 거의 일정한 값으로 접근하며 따라서 그 온도에서 부터는 열린 기공은 거의 소멸된 것으로 보인다. CaO의 양이 증가해도, 소결온도에 따른 밀도의 변화 양상은 같아서 1350°C 이상이면 본 실험에서 사용한 조성의 경우 치밀화가 진행되었음을 알 수 있다. 그러나 절대 크기는 다소 감소하는데 이것은 합성과정에서 관찰하였듯이 CaO가 ZrO₂와 반응하여 중간 화합물로 CaZrO₃ (d=4.78g/cm³)를 형성하고 다시 PbZrO₃와 (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃와 고용체를 형성함을 알 수 있었으며 따라서 상대적으로 밀도가 낮은 CaZrO₃의 고용량이 증가하기 때문이다. Fig. 6은 각 조성에 따른 전자주사현미경 사진이다. 그림에서 보듯이 소결온도가 높아지면서 기공이 점점 소멸되고 grain의 크기가 점점 커지면서 치밀화된다. Fig. 7은 Ca로 Pb를 0.3과 0.4를 치환하였을 때의 미세구조의 비교이다. 그림에서 보듯이 조

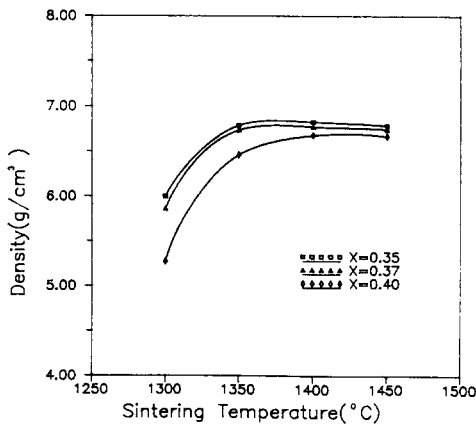
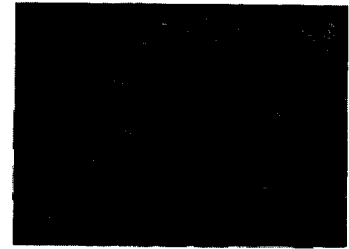
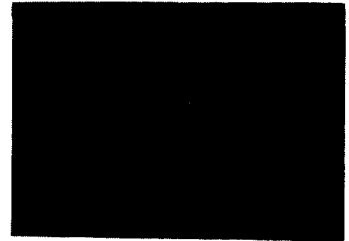


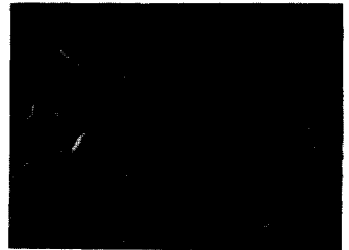
그림 5. 조성과 소결온도에 따른 밀도
Fig. 5. Densities as a function of sintering temperature and composition.



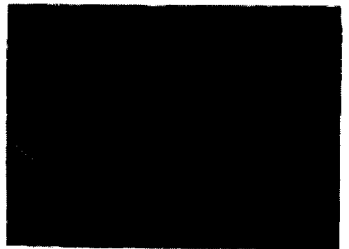
(a) 1300°C, for 2 hr



(b) 1350°C, for 2 hr



(c) 1400°C, for 2 hr

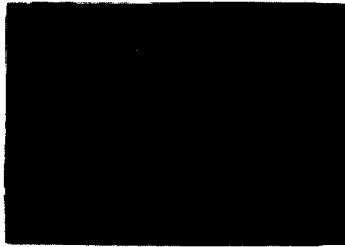


(d) 1450°C, for 2 hr

그림 6. Pb_{0.65}Ca_{0.35}ZrO₃ 조성 소결시편의 전자주사현미경 사진

Fig. 6. SEM photographs of sintered samples in the composition of Pb_{0.65}Ca_{0.35}ZrO₃.

성에 따른 미세구조의 차이는 거의 구별할 수 없다. 미세구조의 사진에서 grain 내부에 줄무늬를 볼 수가 있다. 이것은 PZT계나 barium titanate계의 경우 나타나는 domain wall의 pattern^[6]과 유사한 모양으로 생각되나 정확한 연구 결과는 보고된 바 없으며 이에 대한 연구



(a) $Pb_{0.7}Ca_{0.3}ZrO_3$



(b) $Pb_{0.6}Ca_{0.4}ZrO_3$

그림 7. 1400°C, 2시간 소결시킨 다른 조성의 전자주사현미경 사진
 Fig. 7. SEM photographs of samples with different composition sintered at 1400°C, 2hr.

가 이루어져야 할 것이다. Fig. 8에 CaO가 0.35, 0.37, 0.4로 치환된 조성의 소결온도에 대한 유전율의 변화를 나타내었다. 1350°C 이상에서 일정한 유전율 값을 나타낸다. 0.35으로 치환된 것은 유전율이 약 110 정도, 0.37의 경우는 100~102, 0.4의 경우는 90 정도로 J.Kato, et al.⁽⁸⁾등의 결과와도 잘 일치하고 있다. Fig. 9에 소결온도를 1400°C로 고정시킨 후에 CaO의 양에 따른 유전율을 나타내었다. CaO의 양이 증가하면서 유전율이 계속 감소하고 있으며 0.37 보다 적은 양이 치환되었을 때 유전율이 100 이상을 나타내는 것을 알 수 있다. Fig. 10에 소결온도에 대한 Q값을 나타내었다. 소결온도가 증가하면서 Q값이 점차 증가하며 약 1400°C의 소결온도에서 가장 높은 값을 나타낸 후에 다시 조금 감소하는 추세를 보인다. Fig. 11에 1400°C로 소결온도를 고정시킨 후에 CaO의 양에 따른 Q값의 변화를 나타내었다. CaO의 양이 증가하면서 거의 직선적으로 Q값이 증가함을 알 수 있다. Fig. 8에서 Fig. 11까지의 결과들을 종합해서 고찰하면 다음과 같이 설명할 수 있다.

일반적으로 유전율은 물질상수로서 조성에 따른 함수이나, 유전손실은 각종 결함, 불순물, 그리고 미세구조등

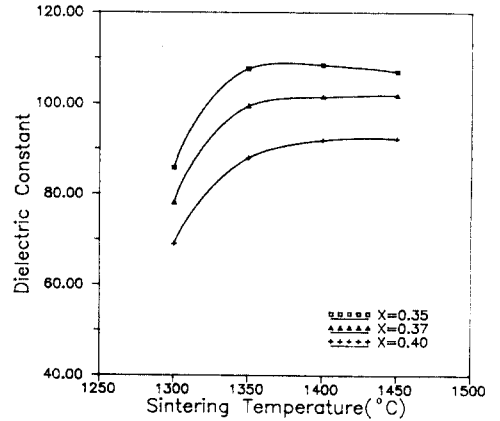


그림 8. 여러 조성의 소결온도에 따른 유전상수
 Fig. 8. Dielectric constant as a function of sintering temperature with various compositions.

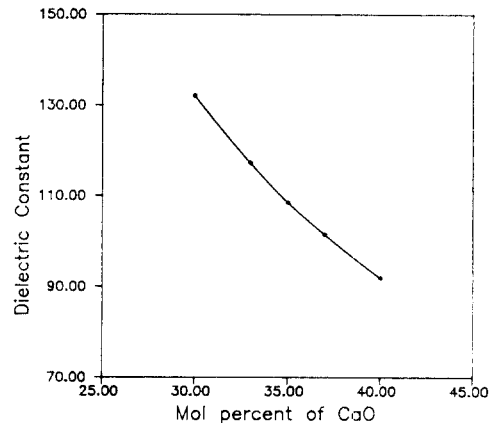


그림 9. 1400°C, 2시간 소결시 CaO 함량에 따른 유전상수
 Fig. 9. Dielectric constant as a function of CaO mol percent sintered at 1400°C, 2hr.

의 영향을 많이 받으며, 특히 기공이 유전체의 내부에 존재하면 유전특성을 크게 악화시키는 것으로 알려져 있다. 소결온도에 따른 유전율 및 Q값의 변화에서 1400°C까지 증가하는 이유는 Fig. 5의 밀도변화와 Fig. 6의 미세구조 관찰 사진에서 보는 바와 같이 기공의 감소에 의한 유전특성의 증진으로 설명할 수 있다. 또한 CaO의 치환량에 따른 유전율 및 Q값의 변화는 물질 특유의 유전특성 변화로 유전율이 170인 $PbZrO_3$ 에 유전율이 30.5인

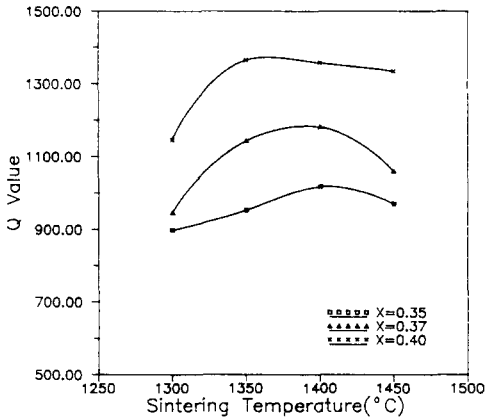


그림 10. 여러 조성의 소결온도에 따른 Q값
Fig. 10. Q values as a function of sintering temperature with various compositions.

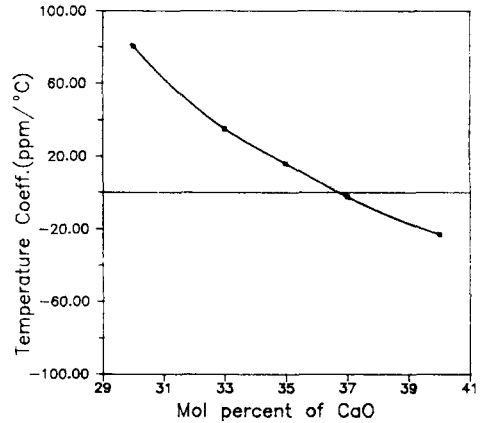


그림 12. 1400°C, 2시간 소결시 CaO 함량에 따른 공진주파수의 온도계수
Fig. 12. Temperature coefficient of resonance frequency with CaO mol percent sintered at 1400°C, 2hr.

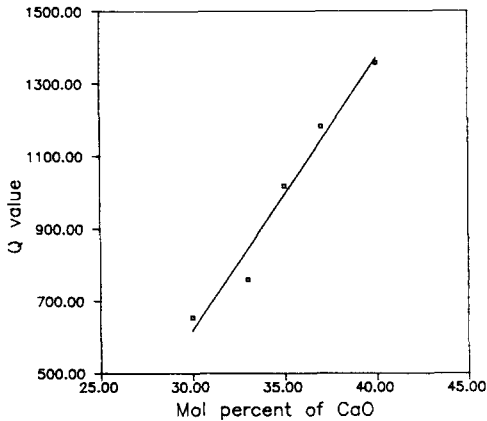


그림 11. 1400°C, 2시간 소결시 CaO 함량에 따른 Q값
Fig. 11. Q values as a function of CaO mol percent sintered at 1400°C, 2hr.

CaZrO₃가 고용되어 들어감에 따라 유전상수가 점차 감소하고 있으며, Q값 또한 2400인 CaZrO₃의 고용량 증가로 직선적으로 증가되었다고 할 수 있다. 한편, 본 실험에서 1450°C의 소결온도에서 유전손실이 증가하는 이유는 과다소결로 인한 것으로 생각되며, 이러한 현상은 Pb_{0.6}Ca_{0.4}ZrO₃ 보다 상대적으로 소결온도가 낮은 Pb_{0.65}Ca_{0.35}ZrO₃에서는 1400°C부터 조금씩 감소하고 있고 Fig. 6의 미세구조 사진에서도 grain이 거대하게 성장되

었음을 볼 수 있다. Fig. 12에 소결온도 및 조성에 따른 공진 주파수의 온도계수를 나타내었다. 일반적으로 유전율 및 Q값이 커도 온도계수가 안정되지 않아서 이용하지 못하는 경우가 많다. 따라서 공진주파수의 온도계수는 매우 중요한 요소이다. CaO의 양이 증가하면서 온도계수가 +에서 -로 변하고 있으며 0.37 조성에서 온도계수가 0에 가깝게 나타난다. 실제로 Ca가 Pb자리를 0.3 만큼 치환하였을 경우에 유전율이 130이상의 값을 갖지만 τ_r가 80ppm/°C 이상으로 실용화 하기가 어렵다. 실제 기기에 사용 가능하려면 약 ±10ppm/°C의 온도계수를 가져야 하며 유전율이나 Q값이 우수하더라도 온도계수가 크면 기기에 사용하기 어렵다.

따라서 본 실험에서는 0.37 만큼 치환된 조성에서 유전율이 100이상으로 기존의 것보다 10가량 높으면서도 유전손실이 비교적 작고 (Q > 1200) 온도계수가 안정된 고주파용 유전체 세라믹스를 개발하였다.

IV. 결 론

본 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃ (X=0.3-0.4) 계에서 기존의 세라믹스 유전체 보다 높은 유전율을 얻을 수 있었다.
2. 하소온도와 시간이 증가할수록 합성반응이 충분히 이루어져 유전특성의 향상을 얻을 수 있었다.

- 3. CaO의 치환량이 늘어 날수록 유전율은 감소하고 Q 값은 증가하며 공진주파수의 온도계수가 +에서 -로 변화 함을 알 수 있었다.
- 4. X=0.37의 경우 소결 온도가 1350°C 이상에서 유전율이 100 이상, Q값이 1200, 온도계수가 ±2ppm/°C의 전기적 특성이 뛰어난 고주파용 유전체를 제조하였다.

參 考 文 獻

- [1] K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, "Microwave characteristics of (Zr, Sn)TiO₄ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ dielectric resonators," *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(4), pp. 278-281(1984).
- [2] A. I. Kingon and J. B. Clack. "Sintering of PZT ceramics : 1. atmospheric control," *J. Am. Ceram. Soc.*, 66(4), pp. 253-256(1983).
- [3] B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacitance in the millimeter range," *IEEE Trans. Microwave Theory and Techniques*, MTT-8, 402(1960).

- [4] Y. Kobayashi and S. Tanaka, "Measurement of complex dielectric constant by columnar dielectric resonator," Institute of Electro and Communication Engineers of Japan, CPM 72-93(1972).
- [5] D. A. Buckner and P. D. Wilcox, "Effects of calcination on sintering of lead zirconate-titanate ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 51(3), pp. 218-222(1972).
- [6] R. Gerson, "Variation in ferroelectric characteristics of lead zirconate titanate ceramics due to minor chemical modification," *J. Appl Phys.*, 31(1), pp. 188-194(1960).
- [7] S. G. Mhaisalkar and W. E. Lee and D. W. Readey, "Processing and characteristics of Ba₂Ti₉O₂₀," *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(11), pp. 2154-58(1989).
- [8] J. Kato, "Material produced small resonators with high dielectric constant," *JEE, Sept.*, pp. 114-118(1991).

著 者 紹 介

李 相 潤 (正會員)
 1966年 10月 20日生. 1988年 서울대 무기재료공학과 학사. 1990年 서울대 무기재료공학과 석사. 1991年 9月~현재 한국과학기술연구원 세라믹 공정연구실 근무중.

金 旺 燮 (正會員) 第28卷 第11號 A編 參照
 현재 한국과학기술연구원 세라믹 공정연구실 근무중.

金 敬 龍 (正會員) 第28卷 第11號 A編 參照
 현재 한국과학기술연구원 세라믹 공정연구실 근무중.

崔 煥 (正會員) 第28卷 第11號 A編 參照
 현재 한국쌍신전기(주) 연구소 대리