

(Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃ 세라믹스의 고주파 유전특성에 미치는 TiO₂의 영향

(Effects of TiO₂ Addition on the Microwave Dielectric Properties of (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃ Ceramics)

洪錫敬*, 孫容培*, 金敬龍*

(Suk Kyung Hong, Yong Bae Son and Kyung Yong Kim)

要約

TiO₂를 첨가하여 1400℃에서 2시간 소결시킨 (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃ (x= 0.33, 0.35, 0.37) 세라믹스의 고주파 유전특성을 조사하였다. (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃ (x = 0.37) 조성에 3 wt%까지 첨가된 TiO₂는 소결후 (Pb,Ca)ZrO₃에 완전히 고용되었으며 결정립의 크기에도 영향을 미치지 않았다. 첨가량 1 wt%까지는 TiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 상대 유전율과 공진주파수의 온도계수는 고용체 형성에 기인하여 증가한 반면 품질계수인 Q값은 직선적으로 감소하였다. 그러나 TiO₂ 첨가량이 2 wt%를 넘으면 유전손실이 매우 컸다. TiO₂가 0.5 wt% 첨가된 (Pb_{1-x},Ca_x)ZrO₃ (x = 0.33, 0.35, 0.37)의 유전특성은 Ca 이온의 함량이 감소할수록 유전상수는 증가하는 반면 Q값은 감소하였다.

Abstract

We have investigated microwave dielectric properties of TiO₂ added (Pb_{1-x},Ca_x)ZrO₃ ceramics with x=0.33, 0.35, and 0.37 sintered at 1400℃ for 2 h. For additions of up to 3 wt% of TiO₂ in (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃ (x = 0.37), TiO₂ was completely soluble in (Pb,Ca)ZrO₃ phase and did not affect the grain size of ceramics. Dielectric constant and temperature coefficient of resonant frequency increased due to the formation of solid solution, whereas Q value decreased linearly as TiO₂ increased up to 1 wt%. However, the dielectric loss was very high as TiO₂ exceeded 2 wt%. It was also shown that as Ca ion content in 0.5 wt% TiO₂ added (Pb_{1-x},Ca_x)ZrO₃ decreased from x=0.37 to x=0.33, dielectric constant increased and Q value decreased.

I. 서론

고주파용 유전체 공진기는 자동차 전화기, 휴대용 전화기, 위성통신 및 위성방송 등의 통신시스템에 널리

응용되고 있으며 핵심소자로서 중요한 역할을 담당하고 있다.^[1] 고주파용 공진기 소자로서 사용되기 위해서는 유전율과 품질계수(Q)가 커야하며, 공진주파수의 온도계수가 작아야 한다.^[2] 이러한 특성들이 고주파 공진기의 크기, 공진주파수, 주파수 안정성, 밴드 폭과 신뢰성을 좌우하게 된다.

TiO₂ 고주파 공진기가 보고된 이래로 많은 재료들이 개발되거나 연구중에 있다. 특히, 유전율이 80~

* 正會員, 韓國科學技術研究院 세라믹 工程研究室
(Dept. of Ceramics Processing Lab. KIST)
接受日字: 1992年 12月 17日

90 정도의 높은 유전율을 갖는 재료로는 BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂계와 (Ba, Sr)O-Sm₂O₃-TiO₂계가 이미 개발 되었다. [3-6] 최근에 Kato는 (Pb, Ca)ZrO₃ 세라믹스가 고주파 영역에서 낮은 유전손실과 함께 110 정도의 높은 유전율을 가지며 공진주파수의 온도계수도 매우 작아 기존의 공진기보다 작은 공진기를 제작할 수 있다고 보고하였다. [7] 한편, 본 실험실에서는 (Pb, Ca)ZrO₃계 세라믹스에서 Ca 치환량, 하소온도, 소결조건에 따른 고주파 유전특성의 변화와 CeO₂ 첨가효과를 연구한 바 있다. [8-9]

본 연구에서는 Ca 이온을 0.33, 0.35 및 0.37 mol 함유한 (Pb, Ca)ZrO₃ 세라믹스에 TiO₂가 갖는 높은 유전율과 Q값을 이용하고자 3 wt%까지 TiO₂를 첨가하였을 때 상대 유전율, Q값 그리고 공진주파수의 온도계수와 같은 고주파 유전특성의 변화에 대해 연구하였다.

II. 실험 방법

본 실험에서 사용한 기본원료는 PbZrO₃, CaCO₃ 및 ZrO₂로서 모두 99% 이상의 순도를 갖는 시약을 사용하였다. 사용원료중 PbZrO₃는 PbO에 비해서 휘발성이 상대적으로 적기 때문에 사용하였으며 습식 분석을 통하여 Pb/Zr 비가 0.99임을 확인하였다. 함유된 불순물을 Table. 1에 나타냈으며 HfO₂가 주된 불순물임을 알 수 있다.

표 1. PbZrO₃ 분말의 불순물

Table 1. Impurities of PbZrO₃ powder.

Impurity	Al	Ca	Cu	Fe	Hf	Mg	Ta	Ti
Content(wt%)	0.005	0.008	0.007	0.03	0.3	0.001	0.03	0.03

각 원료분말들을 (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃ (x= 0.33, 0.35, 0.37)이 되게 평량한 후에 지르코니아 불과 함께 알코올을 매체로하여 24시간동안 습식 혼합과 분쇄를 하였으며, 혼합분말은 demixing 효과를 감소시키기 위해 감압건조기에서 60℃, 1시간동안 건조하였다. 건조된 분말을 900℃에서 6시간 동안 하소하고 XRD 분석으로 합성을 확인하였다. 한편, TiO₂는 첨가했을 때 분산효과를 높이기 위해 TiO₂ sol용액을 사용했다. (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃ 합성분말에서 X=0.37 조성은 0.3.0 wt% 범위에서 TiO₂ 첨가량에 따른 유전특성의 변화를 조사하기 위해 TiO₂ sol 용액의 첨가량을 변화시켰으며 X=0.33과 0.35 조성은 0.5 wt% TiO₂를 첨가했을 때 Ca 이온의 치환량에 따른 유전

특성 변화를 조사하기 위해 TiO₂ sol 용액을 일정량 첨가하였다. TiO₂ sol 용액이 첨가된 PCZ 합성분말은 알콜과 함께 1시간동안 magnetic 교반기로 분산시키고 나서 감압 건조기에서 건조하였다. 이 분말은 500℃에서 열처리하여 잔류 유기물을 완전히 날려 보낸 후 325 mesh 체로 체거름하였다. 각 분말은 직경이 15 mm인 금속제 다이에서 600 Kg/cm²의 압력을 주어 원주형으로 성형하였다. 시편은 소결중에 Pb가 휘발되는 것을 막기 위해 백금상자에 넣었으며 또, PbO 분압을 일정하게 유지하기 위해 백금상자를 알루미늄이나 도가니에 넣고 PbZrO₃ + ZrO₂(5wt%)의 분위기 분말로 덮었다. [10] 소결조건은 1400℃, 2시간으로 하였고 소결된 시편은 직경 약 12.6 mm, 높이 약 5.5 mm였다.

소결시편은 표면을 잘 연마한 후에 XRD분석을 하였으며, HF를 사용하여 표면을 부식시킨 다음 SEM을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 한편, 유전율은 Network analyzer(HP 8510B)를 사용하여 두장의 은판사이에서 TE₀₁₁ 공진모드를 이용한 Hakki-Coleman 방법으로 측정하였으며, 품질계수 Q값은 똑같은 지름을 갖고 높이가 3배 차이가 나는 시편을 만들어 TE₀₁₁과 TE₀₁₃ 공진모드에서 무부하 Q값과 은판의 표면저항(R_s)를 측정하여 유전손실을 계산하는 Kobayashi-Tanaka 방법으로 구하였다. [11-12] 또, 공진주파수의 온도계수는 25℃ 및 65℃ 온도에서 공진주파수를 측정하여 계산하였다. [13]

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃ 조성에서 TiO₂ 첨가량에 따른 상대 유전율과 품질계수 Q값의 변화를 나타낸 그림으로 1 wt%까지는 첨가량이 증가함에 따라 유전율은 증가하고 Q값은 직선적으로 감소하였다. 또, Fig. 2는 TiO₂ 첨가량에 따른 공진주파수의 온도계수를 보여주는 그림으로 첨가량이 증가함에 따라 온도계수는 직선적으로 증가함을 볼 수 있다. 그러나 TiO₂를 2 wt%이상 첨가했을 때는 유전손실이 커 측정이 불가능 하였다.

유전체의 경우 상이 2개이상 존재하는 혼합형 세라믹스의 유전특성은 일반적으로 각 상이 갖고있는 유전특성들의 혼합법칙으로 나타나게 된다. [14-15] 첨가제 TiO₂는 소결공정을 통하여 주상인 (Pb, Ca)ZrO₃와 고용을 이루거나 편석(segregation)을 예상할 수 있는데 이는 Fig. 3의 XRD분석 결과와 Fig. 4의 미세구조 관찰로서 어느정도 확인할 수 있다.

Fig. 3은 TiO₂를 첨가하여 소결한 (Pb, Ca)ZrO₃ 세라믹스의 XRD 분석결과로서 결정상은 rhombohedral 구조

를 가지며, TiO₂를 3 wt% 첨가할 때까지 제 2상의 생성은 물론 회절 peak의 이동도 뚜렷이 관찰할 수 없다.

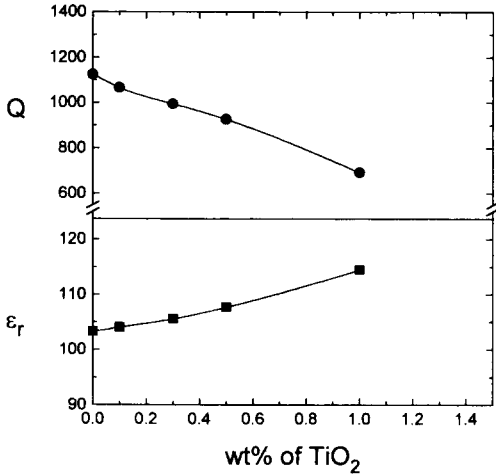


그림 1. 1400°C, 2 시간 소결한 (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃의 TiO₂ 첨가량에 따른 유전상수와 품질 계수 Q값의 변화

Fig. 1. Dielectric constant and quality factor Q vs. TiO₂ content of (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃ sintered at 1400°C for 2 h.

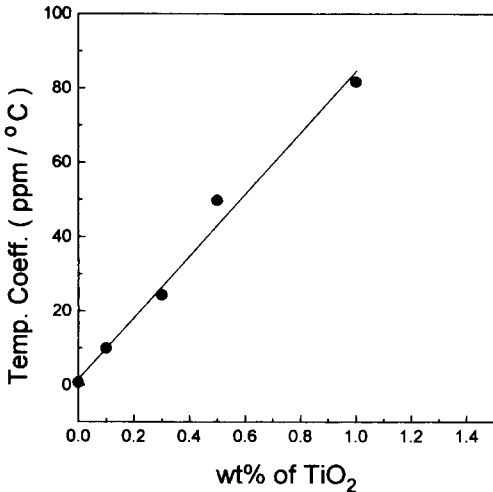


그림 2. 1400°C, 2 시간 소결한 (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃의 TiO₂ 첨가량에 따른 공진주파수의 온도계수의 변화

Fig. 2. Temperature coefficient of resonant frequency vs. TiO₂ content of (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃ sintered at 1400°C for 2 h.

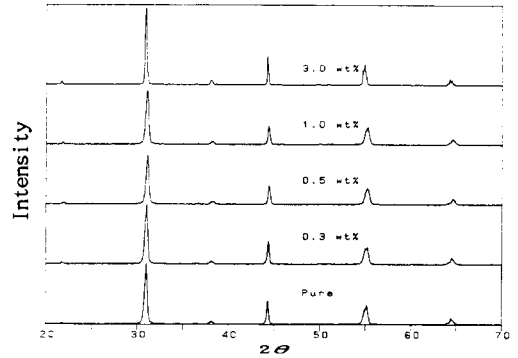


그림 3. 1400°C, 2 시간 소결한 (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃의 TiO₂ 첨가량에 따른 XRD pattern

Fig. 3. XRD patterns vs. TiO₂ content of (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃ sintered at 1400°C for 2 h.

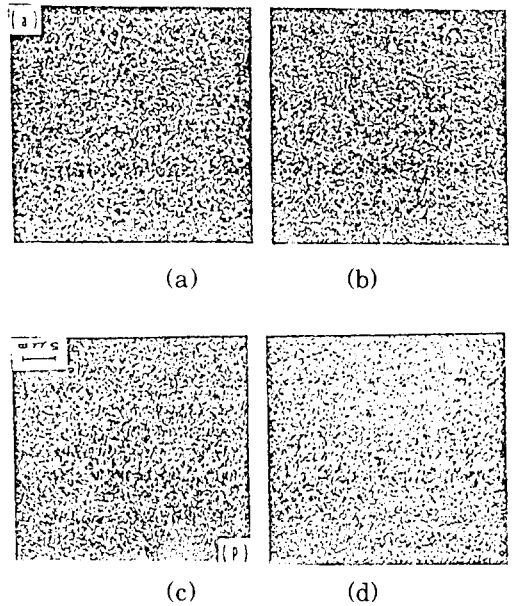


그림 4. 1400°C, 2 시간 소결한 (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃의 TiO₂ 첨가량에 따른 주사전자현미경 사진

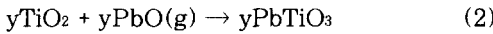
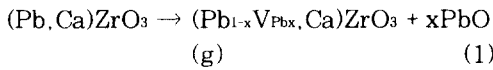
(a) 0 wt% (b) 0.3 wt%
(c) 0.5 wt% (d) 3.0 wt%

Fig. 4. SEM micrographs of (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃ with various TiO₂ content sintered at 1400°C for 2 h.

(a) 0 wt%, (b) 0.3 wt%,
(c) 0.5 wt%, (d) 3.0 wt%.

또, Fig. 4는 TiO₂가 첨가된 (Pb,Ca)ZrO₃ 세라믹스 소결체의 미세구조를 보여주는 주사전자현미경 사진으로 역시 TiO₂ 첨가에 따른 결정립의 변화나 제 2 상으로 예상되는 입자나 액상의 과다 생성등의 변화를 관찰할 수 없다. 따라서 이러한 결과로부터 첨가된 TiO₂는 실험범위인 3 wt%까지 주상인 (Pb,Ca)ZrO₃에 고용되어 고주파 유전특성에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

한편, (Pb,Ca)ZrO₃ 세라믹스는 소결공정을 통하여 PbO 증발과 TiO₂ 첨가에 의해 다음과 같은 결합반응(defect reaction)이 예상된다.



즉, (Pb,Ca)ZrO₃ 세라믹스는 소결중 PbO가 휘발하여 Pb 이온 빈자리를 형성하게 되지만 분위기 분말에 의해 평형을 유지하게 된다.^[10] 또, 첨가된 TiO₂는 휘발된 PbO와 반응하여 PbTiO₃를 형성하게 되고 다시 주상인 (Pb,Ca)ZrO₃에 고용되는 것으로 생각된다. 이러한 사실은 XRD 분석결과 뿐만 아니라 미세구조 관찰에서 결정립의 크기가 크게 변화되지 않는 사실로도 잘 설명된다. ABO₃형 perovskite구조를 갖는 재료에 TiO₂가 격자내에 들어갈 경우 예상되는 A이온 빈자리가 증가된다면 이를 통한 확산이 증가하여 결정립은 성장하게되나 식(2)와 같이 휘발된 PbO의 보상에 의해 A이온 빈자리는 증가되지 않으며, 결정립의 크기는 변화하지 않았다고 할 수 있다.^[16]

이상과 같은 결과로부터 TiO₂첨가에 따른 (Pb,Ca)ZrO₃ 세라믹스의 고주파 유전특성을 고찰하면 다음과 같이 설명할 수 있다. 일반적으로 PZT의 rhombohedral 영역에서 TiO₂ 량이 증가함에 따라 유전율과 유전손실은 크게 증가하게 된다.^[17] 또, 유전율의 온도계수도 분극이 증가할수록 크게 변화하게 된다.^[18] 따라서, 첨가된 TiO₂는 소결공정을 통하여 유전율이 큰 (Pb,Ca)(Zr,Ti)O₃ 고용체를 형성하여 유전율을 증가시키고 Q값을 저하시킨 것으로 생각된다. 이것은 또한 Q값과 공진주파수의 온도계수가 TiO₂ 첨가량이 증가됨에 따라 직선적으로 변화하는 실험결과로부터도 예측할 수 있다.

Fig. 5와 Fig. 6은 (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃에서 Ca 이온의 치환량을 0.37 mol에서 0.35와 0.33 mol로 감소시킨 각 조성에 TiO₂를 0.5 wt% 첨가했을 때와 첨가하지 않았을 때 유전율과 Q값의 변화를 보인 것이다.

TiO₂를 첨가하지 않은 PCZ 조성에서 유전율은 Ca 이온 함량이 감소함에 따라 증가하는 반면 Q값은 감소하며, TiO₂를 첨가한 PCZ 경우도 같은 경향을 나타내고 있다.

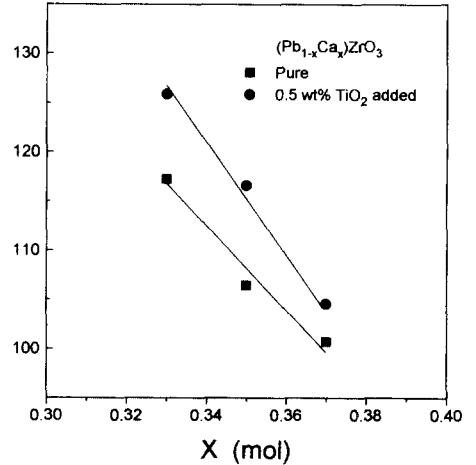


그림 5. 1400°C, 2 시간 소결한 (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃의 CaO 함량에 따른 유전상수의 변화

Fig. 5. Dielectric constant vs. CaO content of (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃ with and without 0.5 wt% TiO₂ additive sintered at 1400°C for 2 h.

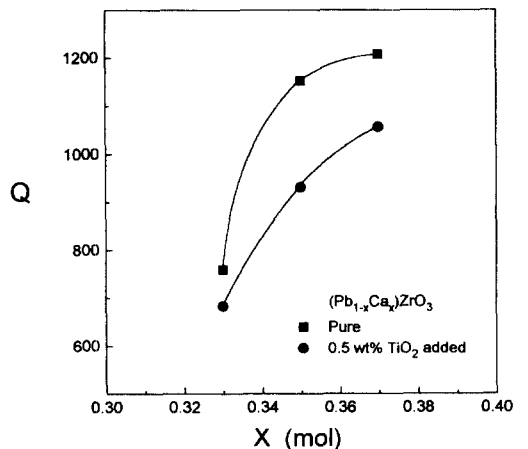


그림 6. 1400°C, 2 시간 소결한 (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃의 CaO 함량에 따른 Q값

Fig. 6. Q value vs. CaO content of (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃ with and without 0.5 wt% TiO₂ additive sintered at 1400°C for 2 h.

이러한 Ca 이온의 치환에 따른 유전율과 Q값의 변화는 물질 특유의 유전특성 변화로 유전율이 높은 PbZrO₃에 유전율이 낮고 Q값이 큰 CaZrO₃가 고용되기 때문이며, 직선적인 특성변화로 보아 안정한 고용체가 형성되고 있음을 알 수 있다.

IV. 결론

(Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃ (x=0.33, 0.35, 0.37)계에 TiO₂를 첨가하여 1400℃에서 2시간 소결시킨 세라믹스의 고주파 유전특성을 조사하였다. (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃ (x=0.37)조성에 3 wt%까지 첨가된 TiO₂는 소결후 (Pb,Ca)ZrO₃에 완전히 고용되었으며 결정립의 크기에도 영향을 미치지 않았다. 첨가량 1 wt%까지는 TiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 상대 유전율은 고용체 형성에 기인하여 증가하였으며 품질계수인 Q값은 직선적으로 감소하고 공진주파수의 온도계수는 증가하였다. TiO₂가 0.5 wt% 첨가된 (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃ (x=0.33, 0.35, 0.37)의 유전특성은 주로 Ca 이온의 치환량에 영향을 받아 Ca 이온의 함량이 감소할수록 유전상수는 증가하는 반면 Q값은 감소하였다.

参考文献

- [1] H. Ouchi and S. Kawashima, "Dielectric ceramics for microwave application," *Jpn. J. Appl.*, 24(suppl. 24-2), pp. 60-64, 1985.
- [2] W. Wersing, "High frequency ceramic dielectrics and their application for microwave components," *Electronic Ceramics*, ed., B.C.H. Steele, Elsevier Sci. Pub. Co., p. 67, New York, 1991.
- [3] K. Wakino, K. Minai, and H. Tamura, "Microwave characteristics of (Zr,Sn)TiO₄ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ dielectric resonators," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, no. 4, pp. 278-281, 1983.
- [4] S. Nishigaki, H. Kato, S. Yano, and R. Kamimura, "Microwave dielectric properties of (Ba,Sr)O-Sm₂O₃-TiO₂ ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 66, no. 9, pp. 1405-1410, 1987.
- [5] J.M. Wu and M.C. Chang, "Reaction sequence and effects of calcination and sintering on microwave properties of (Ba,Sr)O-Sm₂O₃-TiO₂ ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 6, pp. 1599-1605, 1990.
- [6] H. Ohsato, S. Nishigaki, and T. Okuda, "Superlattice and dielectric properties of BaO-R₂O₃-TiO₂ (R=La, Nd and Sm) microwave dielectric compounds," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 9B, pp. 3136-3138, 1991.
- [7] J. Kato, "Material produces small resonators with high dielectric constant," *JEE*, pp. 114-118, Sep., 1991.
- [8] 이상윤, 최환, 김왕섭, 김경용, "(Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃계 세라믹스의 고주파 유전특성," *전자공학회논문지*, vol. 29 A, no. 10, pp. 17-23, 1992.
- [9] K.Y. Kim, S.O. Yoon, W.S. Kim, Y.B. Son, and S.J. Yoon, "Microwave dielectric properties of CeO₂ added (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃ ceramic system," *Ferroelectrics*, 1993. (in print)
- [10] A.I. Kingon and J.B. Clack, "Sintering of PZT ceramics: 1. atmosphere controll," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 66, no. 4, pp. 253-256, 1983.
- [11] B.W. Hakki and P.D. Coleman, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacitance in the millimeter range," *IRE Tran. Microwave Theory Tech.*, 8, pp. 402-410, 1960.
- [12] Y. Kobayashi and S. Tanaka, "Measurement of complex dielectric constant by columnar dielectric resonator," (in Japanese), Institute of Electron & Communication Engineers of Japan, CPM, pp. 72-93, 1972.
- [13] 김경용, 김왕섭, 최환, 김진덕, "고주파 대역의 고유전율 유전체 공진기의 전기적 특성 측정에 관한 연구," *한국물리학회지 "응용물리"*, vol. 4, no. 3, pp. 392-399, Aug., 1991
- [14] A. Yamada, Y. Utsumi, and H. Watarai, "The effect of Mn addition on dielectric properties and microstructure

of BaO-Nd₂O₃-TiO₂ ceramics." *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 9B, pp. 2350-2353, 1991.

[15] K.Haga, T.Ishii, J.Mashiyama, and T.Ikeda, "Dielectric properties of two-phase mixture ceramics composed of rutile and its compounds." *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 9B, pp. 3156-3159, 1992.

[16] M.N.Swillam and A.M.Gadalla, "Effects of addition on the sinterability of Barium titanate." *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, vol.75, no. 5, pp. 165-169, 1975.

[17] B.Jaffe, W.R.Cook, and H.Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press Inc., London, p. 142, 1971.

[18] J.M.Herbert, *Ceramic Dielectrics and Capacitors*, Gordon and Breach Sci. Pub., Amsterdam, p. 37, 1985.

著 者 紹 介

洪錫敬(正會員)

1959年 12月 23日生. 1982年 국민대 금속공학과 졸업. 1986年 한국과학기술원 재료공학과 석사학위 취득. 1986年 ~ 1991年 삼성전자(주) 정보통신연구소 연구원. 1991年 ~ 1992年 삼성전자(주) 반도체 선임연구원. 1991年 ~ 현재 서울대 대학원 무기재료공학과 박사과정 재학 중. 1992年 현재 한국과학기술 연구원 세라믹 공정실 근무중.

孫容培(正會員)

1955年 12月 14日生. 1978年 서울대 요업공학과 졸업. 1982年 한국과학기술원 재료공학과 석사학위 취득. 1982年 ~ 현재 한국과학기술연구원 세라믹 공정 연구실 선임 연구원.

.

金敬龍(正會員) 第28卷 第11號 A編 參照

현재 한국과학기술연구원 세라믹 공정 연구실 근무중