

고주파 유전체($\text{Pb}_{0.62}\text{Ca}_{0.38}$) ZrO_3 의 Mn 첨가에 따른 유전특성 변화

권부연 · 김우경* · 여철현** · 최승철

아주대학교 재료공학과
*세일국세특허법률사무소
**연세대학교 화학과

Effect of Mn Doping on the Dielectric Properties of ($\text{Pb}_{0.62}\text{Ca}_{0.38}$) ZrO_3 at Microwave Frequency

B. Y. Kwon, W. K. Kim*, C. H. Yo** and S. C. Choi

Department of Materials Science and Engineering, Ajou University

*First Law Offices of Korea

**Department of Chemistry, Yonsei University

초 록 ($\text{Pb}_{0.62}\text{Ca}_{0.38}$) ZrO_3 계에서 조성 $x=0.38$ 의 ($\text{Pb}_{0.62}\text{Ca}_{0.38}$) ZrO_3 에 Mn성분을 첨가하여 1300°C에서 2시간 소결한 세라믹스의 소결성 및 고주파 유전특성을 연구하였다. Mn의 첨가로 소결온도가 낮아지며 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. 하소온도가 높아짐에 따라 하소과정에서 합성반응이 충분히 이루어져 소결체의 최종 소결과정에 영향을 미쳐 유전체의 유전상수와 품질계수 Q값이 증가하였다. Mn의 첨가량에 따른 물성변화는 Mn의 첨가량이 0.15wt%까지의 첨가범위에서는 Mn^{4+} 가 Mn^{3+} 또는 Mn^{2+} 로 환원됨에 따라 산소공공이 생성되며, 억셉터로 작용하여 품질계수 Q값이 1300정도까지 증가하였고, 유전율은 90~100 정도로 변화가 없었다. 그러나 Mn 첨가량이 0.5wt% 이상일 때 유전손실이 매우 증가되며 동시에 품질계수 Q값이 점차 감소하였다.

Abstract Dielectric properties were investigated at Mn doped ($\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x$) ZrO_3 with $x=0.38$ in microwave frequencies. Both the density and Q values of sintered ceramics increased with increasing calcining temperature. In the sample sintered at 1300°C for 2 hrs, the doped Mn ions completely solubled in (Pb, Ca) ZrO_3 phase until 0.5wt% and the grain size was independent of doping amount. It was observed that high dielectric constant of 90~100 and high quality factor of 1300 at 4 GHz for 0.15wt% Mn doped ($\text{Pb}_{0.62}\text{Ca}_{0.38}$) ZrO_3 . The Mn^{2+} and Mn^{3+} worked as acceptors in (Pb,Ca) ZrO_3 which created the oxygen vacancies and affected the increment of the Q values. However, the excess Mn doping more than 0.5wt% resulted in decreasing Q values.

I. 서 론

최근 이동통신 및 위성통신 등 마이크로파를 이용하는 통신기기의 보급이 활발하게 진행됨에 따라 마이크로파 전자부품의 산업적 중요성이 부각되고 있다. 특히, 휴대용 전화기 등과 같은 이동통신기기에서는 기기의 소형화, 고기능화, 전력의 저소비화등이 강력히 요구되고 있다. 뉴미디어의 실용화의 확대에 따라 대역통과필터(Band pass filter) 및 마이크로파 집적회로(MIC, Microwave Integrated Circuit) 등에 고주파용 세라믹스유전체의 용

용이 크게 증가되고 있다^{1,2)}.

고주파용 기기의 특성은 사용되는 유전체의 고주파특성에 의하여 결정되므로 고주파 유전체에는 엄격한 조건이 요구된다. 고주파기기의 유전체 내에서는 고주파의 파장이 재료의 유전상수(ϵ_r)에 반비례하므로 유전상수가 큰 값을 가져야 된다. 유전체부품은 공진주파수의 변화가 크지않고 안정화되어야 하며, 유전손실이 작아야 되므로 고주파 유전체재료의 Q값은 높아야된다. 또한 고주파기기는 공진회로의 온도보상이 용이하여야 하므로 유전체재료의 공진주파수의 온도계수가 아주 낮아야

된다³⁾.

TiO_2 고주파 공진기가 보고된 이래로 많은 재료들이 개발되거나 연구중에 있다. 특히, 유전율이 80~90 정도의 높은 유전율을 갖는 재료로는 $\text{BaO-PbO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 계⁴⁾와 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{O-Sm}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 계^{5, 6)}가 이미 개발되었다. 최근에 Kato 등이 PbZrO_3 의 일부를 Ca로 치환하여 합성한 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{ZrO}_3$ 계 세라믹스가 고주파 영역에서 낮은 유전손실과 함께 110 정도의 높은 유전율을 가지며 공진주파수의 온도계수는 매우 작아 우수한 마이크로파 유전체임을 보고하였다⁷⁾. 또한 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{ZrO}_3$ 계에서 $x=0.38$ 조성의 재료는 공진주파수의 온도계수(τ_f)값이 0ppm/°C에 가까운 것으로 아주 우수한 것으로 보고되었다⁸⁾. 본 연구에서는 $x=0.38$ 조성인 $(\text{Pb}_{0.62}\text{Ca}_{0.38})\text{ZrO}_3$ 세라믹스에 Mn 성분을 첨가하여 유전상수, 품질계수 Q값 등의 고주파 유전특성의 변화와 그밖의 영향에 대해 연구하였다.

전자세라믹재료의 여러분야에서 Mn은 dopant로 첨가되어 전기적 특성을 향상시키는 특별한 작용을 하는 것이 잘 알려져 있다. 반도체세라믹스인 BaTiO_3 에 Mn을 첨가의 경우, Mn을 입계에 선택적으로 확산시키면, 입계에 산화층이 형성되어 입계의 절연저항을 증가시키는 저항변화 개선제로 작용하여 PTCR효과를 크게 증가시켜주는 역할을 하는 것이 보고되고 있다⁹⁾. 압전재료인 PZT, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ ¹⁰⁾에 첨가된 Mn 성분은 기계적 품질계수 Q_m 값과 유전·압전성을 향상시키는 것으로 보고되었으며, $(\text{Pb}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{W}, \text{Co})\text{O}_3$ ¹¹⁾에서는 1.5mol% Mn을 첨가하였을 때 압전성이 향상되었다고 보고되고 있다. 또한 Mn이 첨가된 마이크로파유전체재료에서도 Mn이 dopant로 첨가되는 경우를 살펴보면, $\text{Ba}_2\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ 에 1mol%의 Mn이 첨가되었을 경우, 품질계수 Q값이 크게 증가하는 것이 보고되고 있다¹²⁾. 그리고 Mn 성분이 첨가된 $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 계에서도 유전특성이 향상되었다¹³⁾. 이와같이 Mn의 첨가로 반도체세라믹재료, 압전재료 및 유전재료의 특성을 향상시키는 연구결과가 보고되고 있다. 본 연구에서는 $(\text{Pb}, \text{Ca})\text{ZrO}_3$ 계 마이크로파유전체에 대해서 유전특성을 향상시킬 목적으로 그 효과가 기대되어 Mn 이온의 첨가 영향을 연구하였다.

II. 실험방법

본 연구에서 사용한 출발물질인 PbO , CaCO_3 (Junsei Chem. Co.) 및 ZrO_2 (Aldrich Chem. Co.)는 모두 순도 99% 이상의 시약으로 일반적인 고상반응을 통하여 시편을 제작하였다.

각 원료분말들을 지르코니아 볼로 18시간 습식혼합분쇄하였고, 그 후 건조기에서 110°C를 유지하면서 12시간 건조시켰다. 건조된 분말은 입도분석기(SK Laser Micron Sizer, 7000S)를 통하여 분말의 입도분포를 조사하였다. 이 분말을 25~1000°C 구간에서 열분석기(Rigaku, TGA-DTA)를 통하여 하소온도를 결정하였다. 건조된 분말은 다시 분쇄하여 700~900°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말은 X선 회절분석(Mac Science Co., MXP³)을 통하여 반응단계를 확인하고, 그 적정 하소 조건을 결정하였다. Mn 성분의 첨가량은 0.05~1.5wt% 범위에서 하소분말에 $\text{MnSO}_4 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 를 수용액상태로 혼합하여 균일하게 분산시켰으며, attrition mill로 2시간 분쇄하였다. 100°C에서 24시간 건조시킨 분말을 #60체로 분급한 후, 바인더로서는 2wt% PVA를 사용하여 1~3t/cm² 압력하에서 성형하였다.

소결시에는 PbO 의 휘발을 방지하기 위하여 이중도가니를 사용하고^{14, 15)}, 도가니 내부는 분위기 조절용 분말로 PbZrO_3 를 혼합하여 소결분위기를 조절하였다¹⁶⁾. 소결은 1250~1350°C 범위에서 2시간 행하였다.

소결된 시편은 약 4GHz 공진주파수 대역에서 Network analyzer(HP8510B)를 사용하여 Hakki-Coleman Method(Dielectric Resonator Method)¹⁷⁾를 이용하여 유전율과 품질계수 Q값을 측정하였다. 소결체의 결정상을 X선 회절분석기로 조사하였으며, 주사형 전자현미경(Amray Co., SEM)으로 미세구조를 관찰하였다. 또한 linear intercept method로 평균 결정립 크기를 측정하였다. 시편의 소결성을 조사하기 위해 비중측정장치(Mettler Co.)를 이용하여 소결밀도를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 하소온도에 따른 유전특성변화

$(\text{Pb}_{0.62}\text{Ca}_{0.38})\text{ZrO}_3$ 기본 조성으로 혼합된 분말의 TG-DTA 분석결과를 Fig. 1에 나타내었

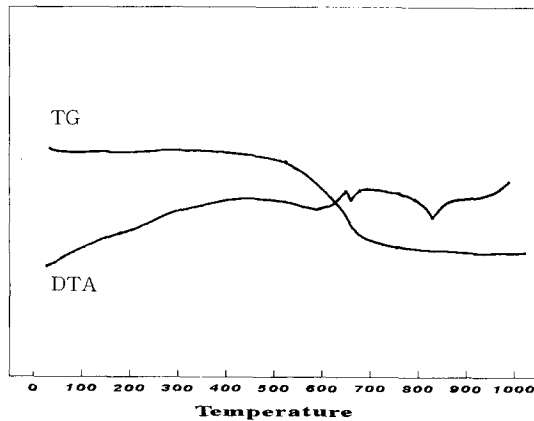


Fig. 1. TG-DTA curves of the start material.

다. 이 결과에서 혼합분말은 탄산화물의 열분해에 따라 약 550~680°C에서 급격한 무게감량이 있고, 그 이후에는 완만하게 감량이 일어난다. 650°C 부근의 흡열피크는 PbZrO_3 와 CaZrO_3 등의 생성에 기인한 것이며, 830°C 부근에서 나타나는 피크는 앞서 생성된 PbZrO_3 와 CaZrO_3 가 반

응하여 $(\text{Pb}_{0.62}\text{Ca}_{0.38})\text{ZrO}_3$ 이 생성되므로 나타나 는 흡열피크이다. 이 열분석결과로 하소온도는 830°C 이상이 적절한 것으로 판단되었다.

본 실험에서는 하소온도가 유전상수와 품질 계수 Q값에 어떤 영향을 미치는 가를 알아보기 위해서 700~900°C 온도범위에서 하소를 행하였다. 분말의 하소온도에 따른 X선 회절 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다¹⁹⁾. 이 분말의 결과, 700°C에서 하소한 분말에서는 출발원료인 ZrO_2 와 중간상인 CaZrO_3 , PbZrO_3 등이 존재하며, 하소온도가 증가함에 따라 출발원료와 중간상들의 생성량은 감소되고 있다. 하소온도가 850°C 이상에서도 중간상들의 생성량이 감소하는 경향을 보였지만, 887°C 이상에서는 PbO 가 휘발하기 시작하므로 이를 고려하여 850°C에서 하소를 행하였다. 재료의 유전특성과 소결성등의 고성능화를 위해서는 입자의 형상이나 크기는 물론 화학조성이 균일한 고순도의 물질로서 소결특성이 우수한 원료분말이 요구되는데, 하소분말은 attrition milling을 통하여 0.6~0.8 μm 정도의 submi-

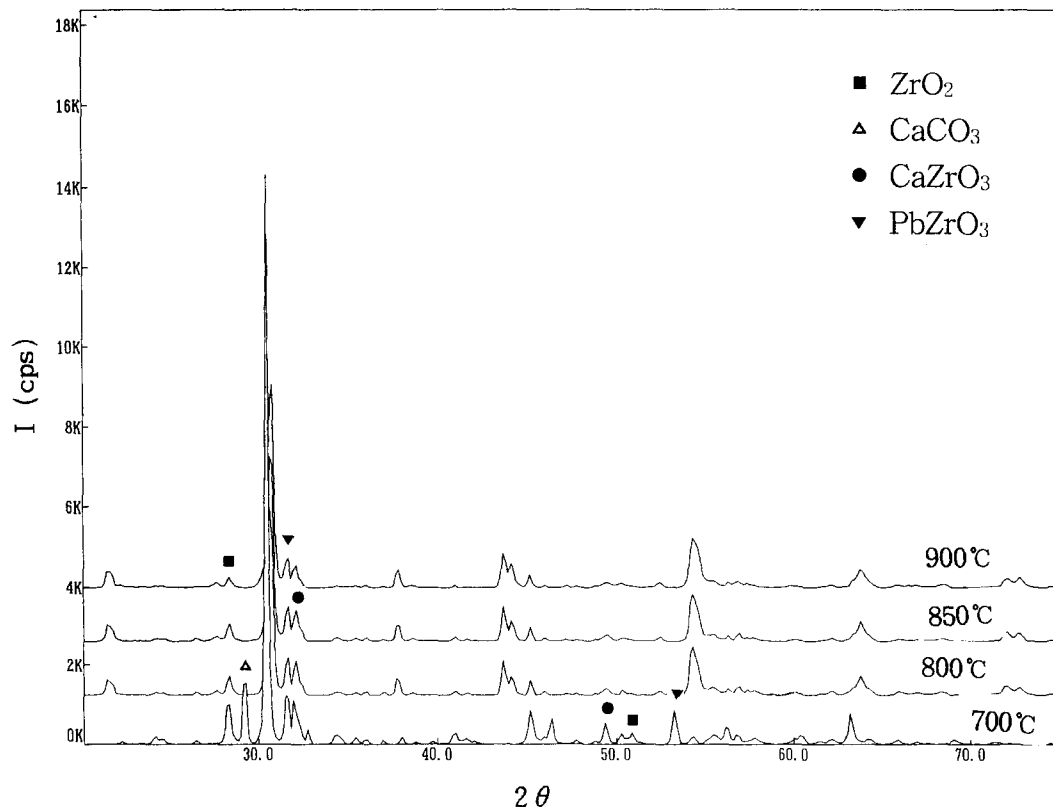


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of calcined powder at various temperature.

cron 이하로 다시 분쇄하여 성형성 및 소결성을 높여주었다.

하소온도에 따른 유전상수(ϵ_r)와 품질계수 Q 값을 Fig. 3에 나타내었다. 하소온도가 높을수록 유전상수는 증가하였으며 900°C에서 유전상수가 97 정도로 가장 높은 값을 나타내었다. Q값의 경우 유전상수의 결과와 동일하게 900°C에서 820($f_0 \approx 4\text{GHz}$) 정도로 가장 높은 값을 나타내고, 하소온도가 증가함에 따라 Q값도 증가됨을 알 수 있었다. 하소온도가 낮은 경우에, 유전상수와 품질계수 Q값이 낮은 이유는 하소온도가 낮으면 미반응한 중간상인 PbZrO_3 , CaZrO_3 등이 소량 존재하게 된다. 이러한 중간상들은 $(\text{Pb}_{0.62}\text{Ca}_{0.38})\text{ZrO}_3$ 에 비해 상대적으로 밀도가 낮기 때문에 소결과정에서 영향을 미쳐서 이미 하소단계에서 $(\text{Pb,Ca})\text{ZrO}_3$ 조성으로 합성된 하소온도가 높은 소결체와 비교하여 소결밀도가 낮아 유전특성이 저하되는 것으로 생각된다. 하소온도가 다른 1300°C에서 소결된 재료의 SEM에 의한 미세구조 관찰 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 하소온도가 증가함에 따라 결정립이 성장하였으며, 보다 치밀해지는 경향을 나타내었다. 이러한 사실은 앞서 기술한 압전재료인 $(\text{Pb,Ca})(\text{Ti,W,Co})\text{O}_3$ ¹¹⁾에서도 하소온도 및 하소시간의 증가에 따라 압전성이 향상된다는 결과와도 일치한다.

2. Mn 첨가에 따른 유전특성변화

하소한 분말에 Mn 성분을 첨가한 시편은

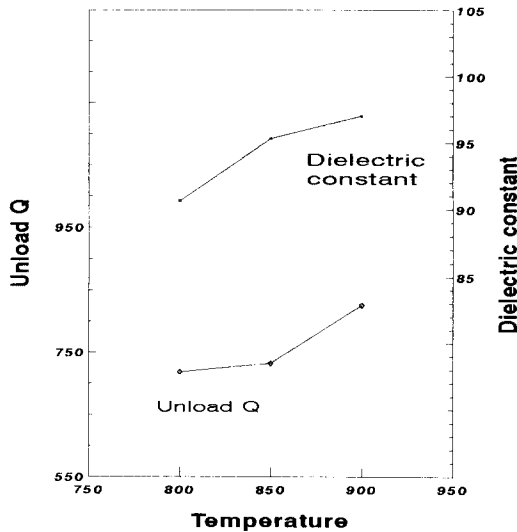


Fig. 3. Dielectric constants and Q values as a function of calcined temperature sintered at 1300°C, 2hr.

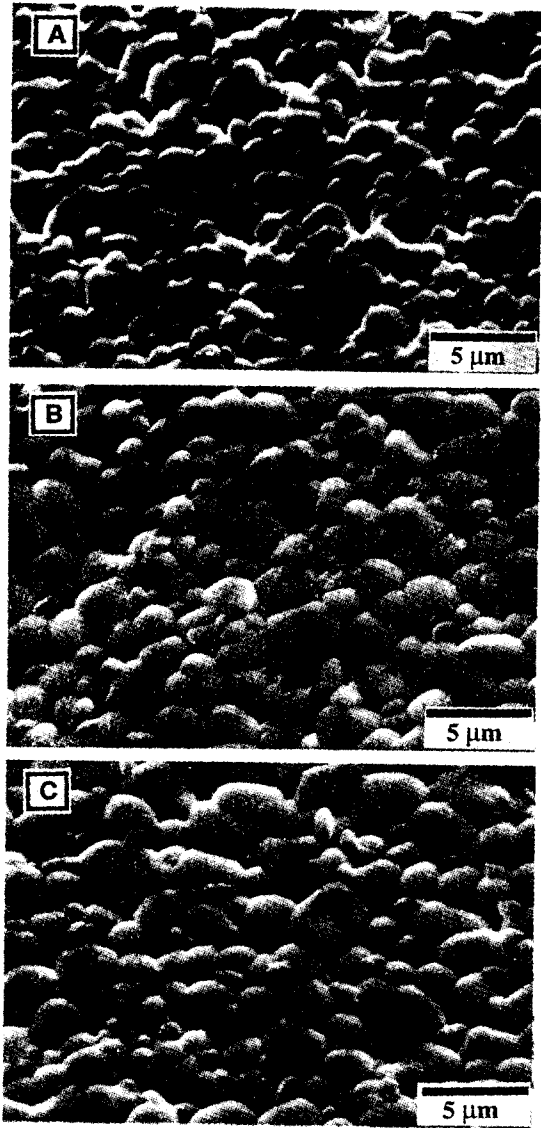
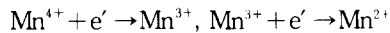


Fig. 4. Microphotographs of the $(\text{Pb}_{0.62}\text{Ca}_{0.38})\text{ZrO}_3$ sintered at 1300°C.

- (A) Calcined at 800°C
- (B) Calcined at 850°C
- (C) Calcined at 900°C

1250~1350°C에서 소결이 가능하였다. Mn이 첨가됨에 따라 산소공공이 증가하여 구성성분의 확산속도를 증가시켜 낮은 온도에서 소결이 가능하였으며, 이는 Kato 등의 소결온도인 1450~1500°C와 비교하여 150°C 정도 저온에서 소결되었다. 첨가된 Mn 이온은 다른 페로브스카이트 화합물에 첨가되었을 때와 같이 결정입계에 선택적으로 위치하는 것으로 생각된다.

($\text{Pb}_{0.62}\text{Ca}_{0.38}$) ZrO_3 조성에 Mn 성분을 0.05 wt %에서 1.5wt%까지 첨가시의 유전상수변화와 그와 동시에 중요한 전기적특성인 품질계수 Q 값에 대한 변화를 조사하였다. Fig. 5에 나타낸 바와같이 Mn의 첨가량에 거의 무관하게 유전 상수는 큰 변화를 관찰할 수 없었다. 이로부터 Mn의 첨가는 유전율에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. 한편 품질계수 Q값은 Mn이 0.15wt% 첨가되기까지 급격하게 증가되는 것을 관찰할 수 있었다. Mn의 첨가량이 0.5wt% 이상이 될 경우에는 ($\text{Pb}_{0.62}\text{Ca}_{0.38}$) ZrO_3 조성에서 Mn의 고용한계를 벗어난다고 생각된다. Mn 이온은 원자가가 +4, +3, +2 등 여러종류로 존재할 수 있는데, Mn 이온이 ($\text{Pb}_{0.62}\text{Ca}_{0.38}$) ZrO_3 계의 B site인 Zr에 치환되어 들어감에 따라 Mn^{4+} 가 전자를 포획하면서 다음 식과 같이 Mn^{3+} 와 Mn^{2+} 로 환원되며 산소공공(oxygen vacancy)의 농도는 증가된다.



Mn^{4+} 는 Mn^{3+} , Mn^{2+} 로 환원되면서 $\text{Mn}_{Zr'}$ 또는 $\text{Mn}_{Zr''}$ 이 생성되고, 동시에 Vo^{\bullet} 가 생성된다. 그러므로 Mn^{3+} 와 Mn^{2+} 이온농도는 산소공공의 농도에 비례한다. 전기전도가 hole에 의하여 일어나 Mn^{3+} 또는 Mn^{2+} 이온들이 억셉터로 작용함에 따라, 유전체의 유전손실을 감소시킴으로서 품질계수 Q값이 증가된다고

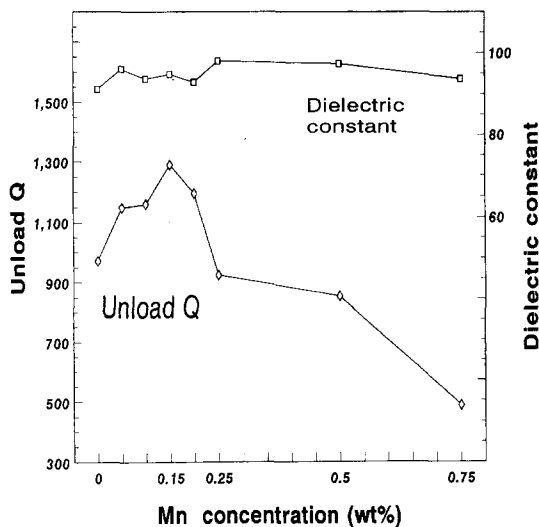


Fig. 5. Dielectric constants and Q values as a function of Mn doping concentration sintered at 1300°C.

생각된다. 본 연구자들은 유전체에 첨가된 Mn 이온의 원자가수의 상태변화를 ESR 측정을 통하여 관찰하였다¹⁹⁾. 0.5wt% 이상부터의 유전율과 품질계수 Q값의 감소는 과량의 Mn 첨가에 따라 제 2상의 생성에 따른 영향으로 생각된다.

($\text{Pb}_{0.62}\text{Ca}_{0.38}$) ZrO_3 소결에 미치는 Mn 첨가의 영향을 조사하기 위해서 첨가량에 따른 소결밀도를 측정하였다. Fig. 6에 나타낸 것과 같이 소결밀도는 Q값의 변화와 동일하게 0.15 wt%까지는 증가하다가 그 이상 첨가되면 감소하는 경향을 나타내었다. 소결밀도의 증가는 Mn 첨가에 따라 생성된 산소공공을 통하

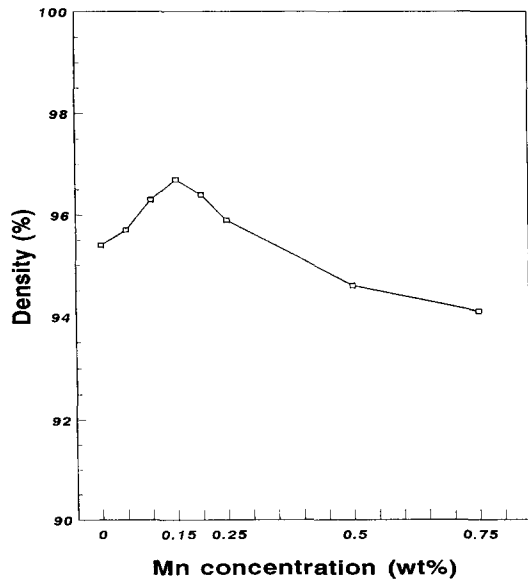


Fig. 6. Densities as a function of Mn doping concentration sintered at 1300°C.

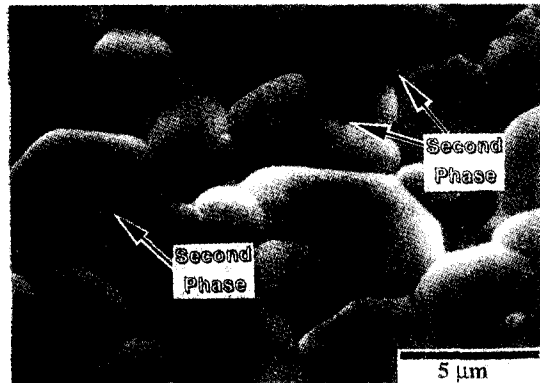


Fig. 7. Microphotographs of the excess Mn-doped ($\text{Pb}_{0.62}\text{Ca}_{0.38}$) ZrO_3 sintered at 1300°C.

여 결정성장이 활발하여 치밀화가 촉진된 것으로 생각된다. Mn이 과잉으로 첨가되면 Fig. 7의 미세구조사진에서 관찰할 수 있듯이 결정입계에 제 2상(second phase)이 존재함을 알 수 있었다. 이 제 2상은 고용한계 이상의 과잉 Mn 첨가에 의하여 일어나며, 이것은 전기적특성뿐만 아니라 최적 소결상태등에도 영향이 미치는 것으로 생각된다. 그러므로 유전상수와 손실면에서 Mn 첨가량은 0.15wt% 부근이 가장 우수한 유전특성을 나타내는 것으로 생각된다.

IV. 결 론

본 연구는 (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃계 세라믹스중에서 가장 마이크로파 유전특성이 우수한 x=0.38인 조성을 택하여, Mn 첨가량 변화에 따른 소결성과 유전특성 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 하소온도가 증가함에 따라 하소과정의 합성반응이 충분히 이루어져 소결체의 최종소결과정에 영향을 끼쳐 소결밀도가 높아짐에 따라 유전율과 Q값의 증가가 관찰되었다.
- 2) Mn 성분을 0.15wt%까지 첨가하였을 때 유전체의 유전율($\epsilon_r \approx 100$) 변화는 없었으나 Q값은 1300 정도로 크게 증가하였다.
- 3) Mn 성분이 첨가됨에 따라 산소공공이 증가하여 결정립 성장속도를 증가시켜 낮은 온도에서 소결이 가능하였으며, 보고된 (Pb, Ca)ZrO₃의 소결온도보다 150~200°C 정도 낮출 수가 있었으며, 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.
- 4) (Pb,Ca)ZrO₃에 첨가된 Mn 이온은 Mn⁴⁺와 Mn³⁺ 또는 Mn²⁺로 존재하며 Mn²⁺, Mn³⁺는 유전체내에 산소공공을 형성시켜, 억셉터로 작용됨에 따라 유전손실이 저하되어 품질계수 Q값을 증가시킨다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 한국과학재단 특정기초연구지원(92-25-00-02)에 의하여 수행되었기에 이에 감사드리며, 본 연구를 진행하는데 도움을 주신 전자부품종합기술연구소의 이 중훈씨에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. K. Plourde and C. L. Ren, IEEE Trans.

- on Microwave Theory and Techniques, 754-770(1981)
2. 최승철, 전자부품재료 컨소시엄 공개강좌 1, 33-40(1992)
3. K. Wakino, IEEE, 97-105(1986)
4. K. Wakino, K. Minai, and H. Tamura, J. Am. Ceram. Soc., 67(4), 278-81(1984)
5. J. M. Wu and M. C. Chang, J. Am. Ceram. Soc., 73(6), 1599-1605(1990)
6. S. Nishigaki, H. Kato, S. Yano, and R. Kamimura, Am. Ceram. Soc. Bull., 66(9), 1405-10(1987)
7. J. Kato, H. Kagata and K. Nishimoto, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, 9B, 3144-3147(1992)
8. J. Kato, H. Kagata and K. Nishimoto, Jpn. J. Appl. Phys., 30, 9B, 2343-2346(1991)
9. S. B. Desu and E. C. Subbarao, Advanced in Ceramics, 1, "Grain boundary phenomena in electronic ceramics", 189-199(1981)
10. H. Ouchi et al. J. Am. Cer. Soc., 49, 121, 577(1966)
11. Y. Yamashita et al.: Proc. 4th Meeting on Ferroelectric Mat. & Appl. 1983: Jpn. J. Appl Phys. 22, 2, 240-242(1983)
12. S. Nomura, K. Tomaya and K. Kaneta, Jpn. J. of Appl. Phys., 22, 7, 1125-1128(1983)
13. A. Yamada, Y. Utsumi, and H. Watarri, Jpn. J. Appl. Phys., 30, 913(1991)
14. K. Okazaki, "Ceramic Engineering for Dielectrics" Gakken-sha (1978)
15. W. R. Cook and H. J. Jaffe "Piezoelectric Ceramic" Academic press(1971)
16. A. I. Kingon and J. B. Clark, J. Am. Ceram. Soc., 66(4), 253-260(1982)
17. B. W. Hakki and P. D. Coleman, IRE Trans. on Microwave Theory and Techniques, 402-410(1960)
18. 이상윤 등, 전자공학회지, 29A(10), 830-826(1992)
19. S. C. Choi and B. Y. Kwon, Proc. of the 11th KOR-JPN seminar on new ceramics, 350-353(1994)