

## CuO 및 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 PbWO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성

최병훈 · 이경호<sup>†</sup>

순천향대학교 신소재화학공학과  
(2001년 10월 19일 접수; 2001년 10월 19일 승인)<sup>††</sup>

### Effects of CuO and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additions on Microwave Dielectric Properties of PbWO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> Ceramic

Byung-Hoon Choi and Kyoung-Ho Lee<sup>†</sup>

Division of Materials and Chemical Engineering, Soonchunhyang University, Asan 336-740, Korea  
(Received October 19, 2001; Accepted October 19, 2001)<sup>††</sup>

#### 초 록

적층일체형 RF 수동소자 모듈 구현을 위한 저온소결 유전체로의 사용을 위해 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 CuO의 첨가가 PbWO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>계 세라믹의 고주파 유전특성에 미치는 영향을 조사하였다. 본 연구자는 PbWO<sub>4</sub>가 850°C에서 소결이 가능하고 우수한 유전특성( $\epsilon_r=21.5$ ,  $Q \times f_0=37200$  GHz,  $\tau_f=-31$  ppm/°C)을 보여 LTCC 재료로의 응용가능성이 있다고 판단하였다. 이에 PbWO<sub>4</sub>의  $\tau_f$  조절을 위해 TiO<sub>2</sub>를 첨가하여 850°C에서 소결한 결과 TiO<sub>2</sub>의 함량이 8.7 mol%일때  $\tau_f$ 를 +0.2 ppm/°C로 조절할 수 있었고, 이때  $\epsilon_r$  및  $Q \times f_0$  값은 각각 22.3과 21400 GHz이었다. TiO<sub>2</sub> 첨가량 증가에 따른  $Q \times f_0$  값의 감소는 결정립 크기 감소에 의한 것이었다.  $Q \times f_0$  값의 개선을 위해 다양한 량의 CuO 및 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 결과, 최적의 유전특성을 얻기 위해서는 적정량의 첨가량이 필요함을 알 수 있었다. CuO 첨가의 경우 유전특성 개선을 위한 최적의 첨가량은 0.05 wt%이었고 이 조성을 850°C에서 소결한 결과, 얻어진 유전특성은  $\epsilon_r=23.5$ ,  $Q \times f_0=32900$  GHz,  $\tau_f=-2.2$  ppm/°C이었다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가의 경우 최적의 첨가량은 1.0~2.5 wt%이었으며 850°C에서 소결한 경우 얻어진 유전특성은  $\epsilon_r=20.3 \sim 22.1$ ,  $Q \times f_0=48700 \sim 54700$  GHz,  $\tau_f=+2.4 \sim +8.2$  ppm/°C이었다.

#### ABSTRACT

Effects of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO additions on the microwave dielectric properties of the PbWO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> ceramics were investigated in order to use this material as an LTCC material for fabrication of a multilayered RF passive components module. We found that PbWO<sub>4</sub> could be used as an LTCC material because of its low sintering temperature (850°C) and fairly good microwave dielectric properties ( $\epsilon_r=21.5$ ,  $Q \times f_0=37200$  GHz and  $\tau_f=-31$  ppm/°C). In order to stabilize  $\tau_f$  of PbWO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> was added to the PbWO<sub>4</sub> and the mixture was sintered at 850°C. A near zero  $\tau_f$  value (+0.2 ppm/°C) was obtained with 8.7 mol% TiO<sub>2</sub> addition.  $\epsilon_r$  and  $Q \times f_0$  values were 22.3 and 21400 GHz, respectively. It was believed that the decrement of  $Q \times f_0$  value with TiO<sub>2</sub> addition was resulted from increasing grain boundary. In order to improve  $Q \times f_0$ , various amounts of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO were added to the 0.913PbWO<sub>4</sub>-0.087TiO<sub>2</sub> mixture. The optimum amount of CuO was 0.05 wt%. At this addition, the 0.913PbWO<sub>4</sub>-0.087TiO<sub>2</sub> ceramic showed  $\epsilon_r=23.5$ ,  $\tau_f=-2.2$  ppm/°C, and  $Q \times f_0=32900$  GHz after sintered at 850°C. In case of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition, the optimum amount range was 1.0~2.5 wt% at which we could obtain following results;  $\epsilon_r=20.3 \sim 22.1$ ,  $Q \times f_0=48700 \sim 54700$  GHz, and  $\tau_f=+2.4 \sim +8.2$  ppm/°C.

**Key words** : LTCC, PbWO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> ceramic, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, Microwave dielectric properties

#### 1. 서 론

21세기 정보화 사회에서 정보의 효율적인 이용은 가장 중요한 경제적 자원으로서 무선통신분야의 기술발전은 이러한 정보의 효율적 이용을 가능하게 할 가장 중요한 수단이 될 것이다. 다변화된 무선통신 서비스의 운용에 따라 현재 무선통신 시스템을 구성하는 기지국 또는 단말기용 고주파 부

품은 고성능, 경량화, 소형화 등의 소자특성과 함께 우수한 재현성 및 저 가격 특성 등을 만족해야 한다. 현재 단말기의 소형/박형화는 휴대의 간편성 뿐만 아니라 부기능성에 의한 size 증가요인이라는 이유로도 시급히 해결해야 할 문제이다. 통신부품의 소형화는 높은 주파수 회로인 RF 부분이 소형화가 어렵다는 점에서 난제에 부딪치고 있다. RF 모듈 크기의 70% 이상이 R, L, C, 안테나, 필터, 듀플렉서 등 수동소자가 차지하고 있고 이러한 소자들은 IC속에 집적화가 힘들어 현재도 많은 부분이 off-chip화 형태로 구성되고 있다. 최근 들어 이러한 RF 모듈의 크기를 줄이는 방안으

<sup>†</sup>Corresponding author : khlee@sch.ac.kr

<sup>††</sup>This paper was accepted as an on-site paper at the submitted 2001 fall technical meeting of the Korean Ceramic Society.

로 RF 모듈 전체를 적층세라믹 기술(LTCC 기술)을 이용하여 3차원적으로 일체화, 소형화 시키는 방법이 해결책으로 대두되고 있다.<sup>1-4)</sup>

그러나 마이크로파 대역에서 적층일체형 소자를 구현하기 위해서는 유전특성 이외에 마이크로파 대역에서 전기적 특성이 우수한 Ag 또는 Cu 전극과의 동시소결이 가능한 재료의 개발이 필수적이다. 현재까지 저온소결용 유전체 재료 개발에 대한 연구는 보통 기존에 개발된 고유전율 및 저손실 특성을 갖는 재료에 glass frit, CuO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등을 소량 첨가하여 반응액상소결을 유도하는 방법과 저융점 유리 유전체를 충전제로 첨가하여 유리의 점성유동을 이용하여 점성소결하는 방법으로 구분할 수 있는데 두 방법 모두 높은 품질계수를 얻지 못하고 있다. Kagata 등은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계에 CuO와 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하여 소결온도 875°C에서 유전율( $\epsilon_r$ ) 43, 품질계수( $Q \times f_0$ ) 18000 GHz, 공진주파수 온도계수( $\tau_f$ ) +38 ppm/°C의 특성을 얻었다.<sup>5)</sup> Mandai 등은 CaZrO<sub>3</sub>계 유전체에 borosilicate glass를 첨가하여 소결온도를 1300°C에서 980°C로 낮추었으며 이때 유전특성은  $\epsilon_r=25$ ,  $Q \times f_0=3500$  GHz,  $\tau_f=\pm 10$  ppm/°C이었다.<sup>6)</sup>

본 연구에서는 적층일체형 RF 수동소자 모듈구현을 위한 저온소결 유전체 조성개발을 목적으로 소결온도가 800~850°C로 낮으며 우수한 유전특성을 갖는 PbWO<sub>4</sub>를 바탕으로 여기에 TiO<sub>2</sub>를 첨가하여 공진주파수 온도계수를 조절하고 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 CuO를 첨가하여 낮은 소결온도를 유지하면서 우수한 품질계수와 안정된 공진주파수 온도계수를 얻을 수 있는 가능성을 타진하고자 하였다.

## 2. 실험방법

순도 99.9%를 갖는 PbO 및 WO<sub>3</sub>(고순도화학, 일본)을 이용하여 이들을 1:1 몰비로 칭량 후 탈이온수(DI water)와 지르코니아 불을 이용하여 20시간 습식밀링을 하였다. 밀링이 끝난 슬러리를 건조하고 550°C에서 5시간 하소하여 PbWO<sub>4</sub>(stolzite) 분말을 합성하였다. 얻어진 PbWO<sub>4</sub> 분말에 순도 99.9%의 TiO<sub>2</sub>(rutile상), CuO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(고순도화학, 일본)을 일정량 첨가한 후 이를 다시 습식밀링하였다. 건조과정을 거친 후에 15 mm의 원형 mold를 이용하여 각 조성분말을 100 MPa의 압력으로 일축가압성형하고, 이들 시편을 850°C에서 1.5시간 소결하였다.

하소 후의 생성물 및 미반응물질의 존재 여부를 확인하고 소결 후 존재 상의 변화를 관찰하기 위하여 X선 회절 분석(DMAX 2200, Rigaku)을 행하였다. 소결시편의 밀도는 ASTM C373-72를 이용하여 측정하였다. 소결시편을 SiC 연마지(#800-#1000)로 순차적으로 연마한 후 1.0 μm의 알루미나 분말로 최종 연마하고 초음파 세척기로 세척한 후 800°C에서 20분간 열에칭 하였다. 소결 시편의 결정립 크기와 이차상의 생성 여부 등을 SEM(JSM-5310, Jeol) 및

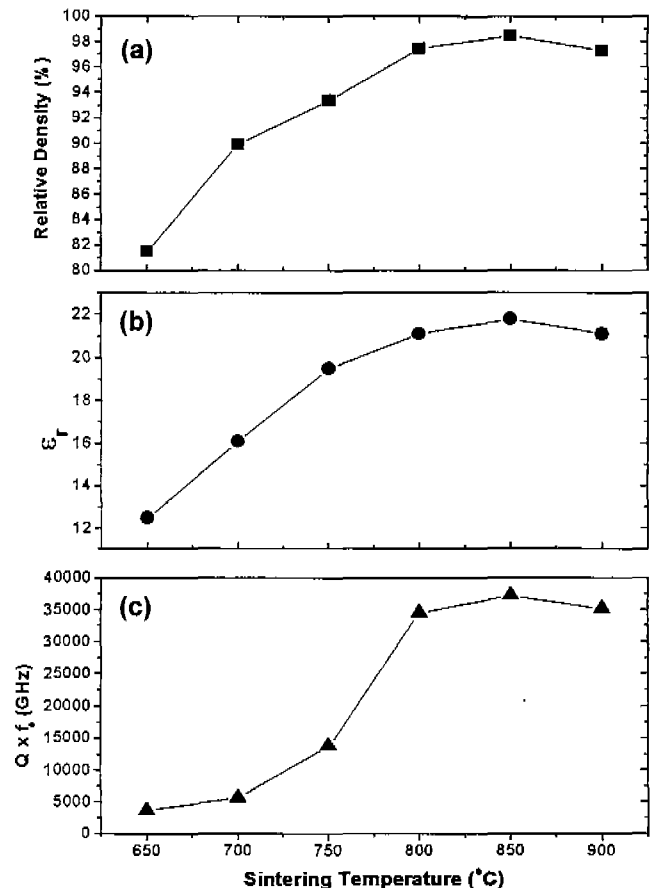


Fig. 1. Sintering and dielectric properties changes of PbWO<sub>4</sub> as a function of sintering temperature : (a) relative density, (b)  $\epsilon_r$  and (c)  $Q \times f_0$ .

EDS를 이용하여 관찰하였다.

소결된 각 조성의 시편들의 유전율( $\epsilon_r$ )과 품질계수( $Q \times f_0$ )는 평행도체판법(parallel plate method)<sup>7,8)</sup>를 이용하여 측정하였고, 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )는 공동 공진기법(cavity method)<sup>9)</sup>으로 -20°C~80°C 온도범위에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. PbWO<sub>4</sub>의 소결특성 및 유전특성

출발조성인 PbWO<sub>4</sub>의 소결온도 변화에 따른 소결밀도 및 유전특성 변화 그리고 소결시편의 미세조직 사진을 Fig. 1 및 Fig. 2에 각각 보였다. 소결온도의 증가는 소결밀도 증가를 가져왔으며 850°C에서 1.5시간 소결한 경우 상대밀도 98% 이상의 치밀화를 얻을 수 있었다. 소결온도가 900°C인 경우에는 Pb의 휘발과 결정립 성장에 따른 결정립 내부 기공의 존재에 의해 소결밀도가 다시 감소되었다. 따라서 유전율과 품질계수는 소결밀도 및 결정립 크기 증가와 함께 증가하는 경향을 보였다.

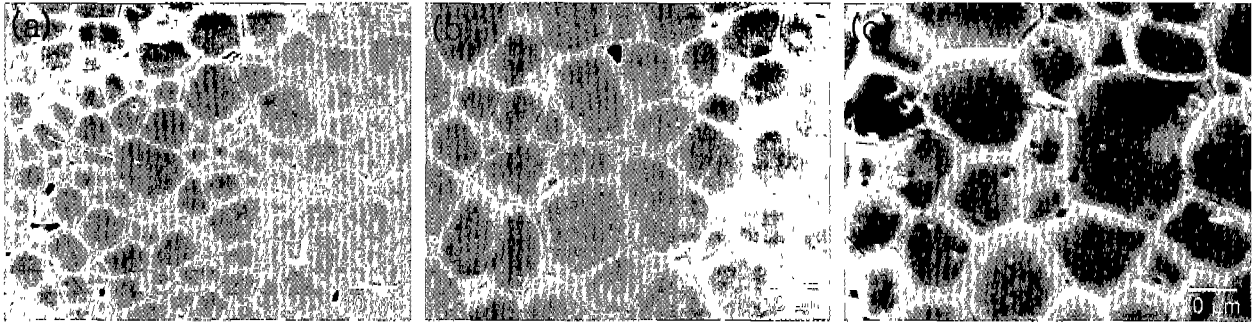


Fig. 2. SEM photographs of  $\text{PbWO}_4$  sintcred at (a)  $800^\circ\text{C}/1.5\text{ h}$ , (b)  $850^\circ\text{C}/1.5\text{ h}$  and (c)  $900^\circ\text{C}/1.5\text{ h}$ .

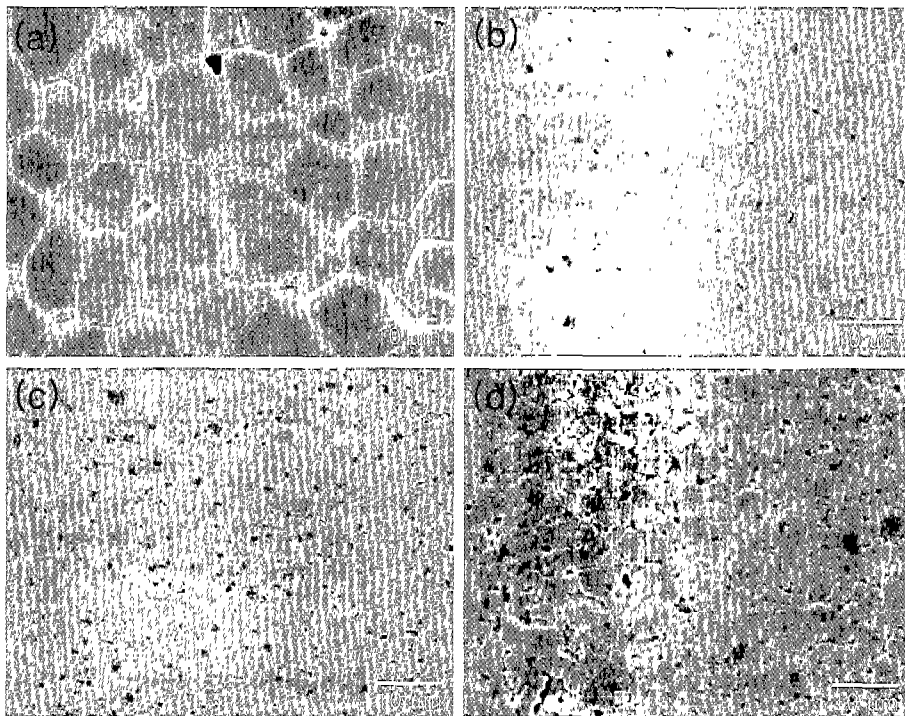


Fig. 3. SEM photographs of  $(1-x)\text{PbWO}_4-x\text{TiO}_2$  specimens sintered at  $850^\circ\text{C}/15\text{ h}$  : (a)  $x=0.0$ , (b)  $x=0.03$ , (c)  $x=0.087$  and (d)  $x=0.125$ .

가장 높은 소결밀도를 보이는  $850^\circ\text{C}$ 에서 1.5시간 소결된  $\text{PbWO}_4$  시편의 유전특성은  $\epsilon_r=21.5$ ,  $Q \times f_0=37200\text{ GHz}$ ,  $\tau_f=-31\text{ ppm}^\circ\text{C}$ 이었다.

### 3.2. $\text{TiO}_2$ 첨가에 따른 유전특성변화

$\text{PbWO}_4$ 의 공진주파수 온도계수는  $-31\text{ ppm}^\circ\text{C}$ 로 큰 음(-)의 값을 보였다. 고주파 유전재료의 공진주파수 온도계수 개선을 위한 대표적인 방법에는 두 종류 이상의 양(+)과 음(-)의 온도계수를 갖는 물질들을 혼합하여 복합상을 제조하거나, 고용체를 만들어 유전특성을 개선하는 방법이 주로 이용된다.<sup>10-12</sup> 복합상의 경우는 구성하는 상들의 부피분율 및 각 상 유전특성을 가지고 혼합법칙을 이용하여 어느 정도 쉽게 예측이 가능하다. 그러나 고용체의 경우는 그 예외가

많아 예측에 벗어나는 경우도 있다.<sup>13,14</sup>

본 연구에서는  $\text{PbWO}_4$ 에 큰 양(+)의  $\tau_f$ 값( $+450\text{ ppm}^\circ\text{C}$ )을 갖는  $\text{TiO}_2$ 를 첨가시켜  $(1-x)\text{PbWO}_4+x\text{TiO}_2$ 계 복합상을  $850^\circ\text{C}$ 에서 1.5시간 소결하여 제조한 후,  $\text{TiO}_2$  첨가량에 따른 공진주파수 온도계수의 안정화 가능성과 그때의 유전상수( $\epsilon_r$ ) 및 품질계수( $Q \times f_0$ )값을 측정하였다. Fig. 3에  $\text{TiO}_2$  함량 변화에 따른  $(1-x)\text{PbWO}_4-x\text{TiO}_2$  복합체의 미세조직 사진을 보였다.  $\text{TiO}_2$ 의 첨가는  $\text{PbWO}_4$ 의 입자성장을 방해하여 순수  $\text{PbWO}_4$ 의 소결 때보다 감소된 결정립 크기를 보였다.  $\text{TiO}_2$  첨가 범위에서 12.5 mol% 첨가 이전까지는 모두 97% 이상의 소결밀도를 보이다  $\text{TiO}_2$ 의 첨가량이 12.5 mol%인 경우는  $850^\circ\text{C}$ 에서 소결이 되지 않는 rigid한  $\text{TiO}_2$  함량의 증가로 인해 구속소결이<sup>15,16</sup> 이루어져 소결밀도가 93%이었다.

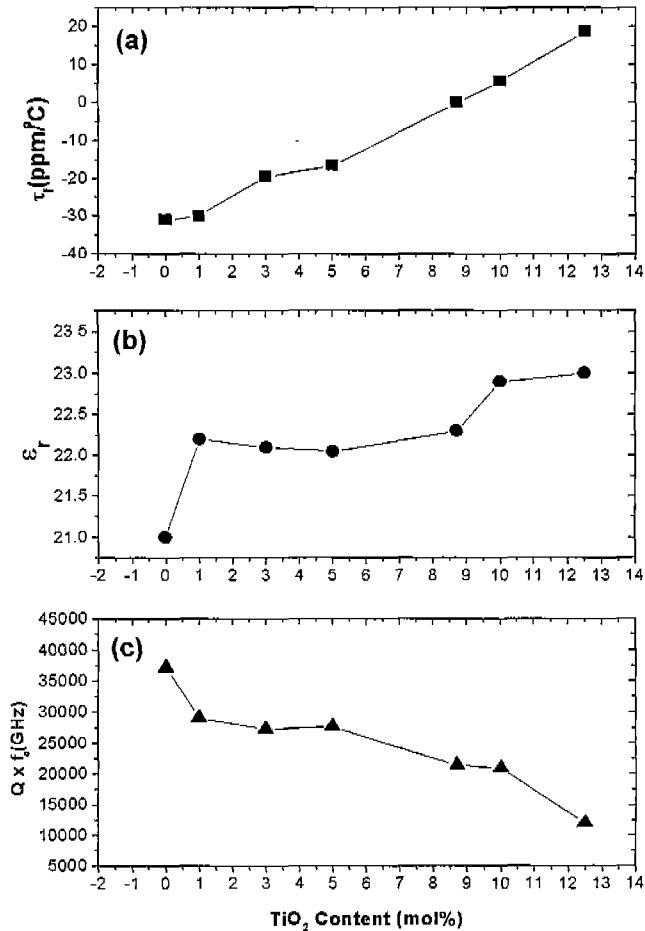


Fig. 4. Variation of (a)  $\tau_f$ , (b)  $\epsilon_r$  and (c)  $Q \times f_0$  of  $(1-x)\text{PbWO}_4-x\text{TiO}_2$  specimens as a function of  $\text{TiO}_2$  content.

Fig. 4에 TiO<sub>2</sub> 첨가량 변화에 따른  $(1-x)\text{PbWO}_4+x\text{TiO}_2$  계 복합상의 유전특성 변화 측정 결과를 보였다. +450 ppm/°C의  $\tau_f$  및 100 정도의  $\epsilon_r$ 을 갖는 TiO<sub>2</sub>의 첨가는 복합체의 공진주파수 온도계수와 유전율의 증가를 가져왔다. 그러나  $Q \times f_0$ 가 40000 GHz정도인 TiO<sub>2</sub>의 함량의 증가는 오히려 복합체의 품질계수 감소를 가져왔다. 재료의 결정립 크기, 기공 그리고 이차상 형성 등에 가장 민감하게 변화되는 것이 품질계수인데 PbWO<sub>4</sub>와 비슷한 품질계수를 갖는 TiO<sub>2</sub>의 첨가가 비슷한 소결밀도를 갖는 시편들(TiO<sub>2</sub>의 함량이 1.0-10.0 mol%)에 대해 품질계수의 저하를 가져오는 이유는 Fig. 3의 미세조직 사진에서 확인할 수 있듯이 PbWO<sub>4</sub>와 TiO<sub>2</sub>가 복합상을 이루면서 PbWO<sub>4</sub>의 결정립 크기의 감소로 인한 결정립계(grain boundary)의 증가와 PbWO<sub>4</sub>와 TiO<sub>2</sub>간의 계면(interphase)증가에 기인한 것으로 판단된다.<sup>12, 17-20)</sup>

TiO<sub>2</sub>의 첨가량이 8.7 mol%일때  $\tau_f$ 가 0에 근접하는 +0.2 ppm/°C를 얻을 수 있었고 이때의  $\epsilon_r$ 은 22.3,  $Q \times f_0$ 값은 21400 GHz이었다.

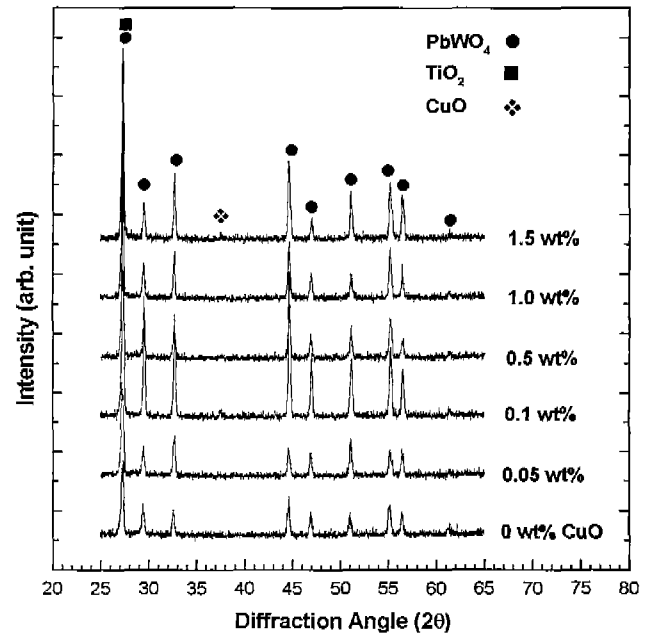


Fig. 5. XRD diffraction patterns of  $0.913\text{PbWO}_4-0.087\text{TiO}_2$  specimens with CuO additions.

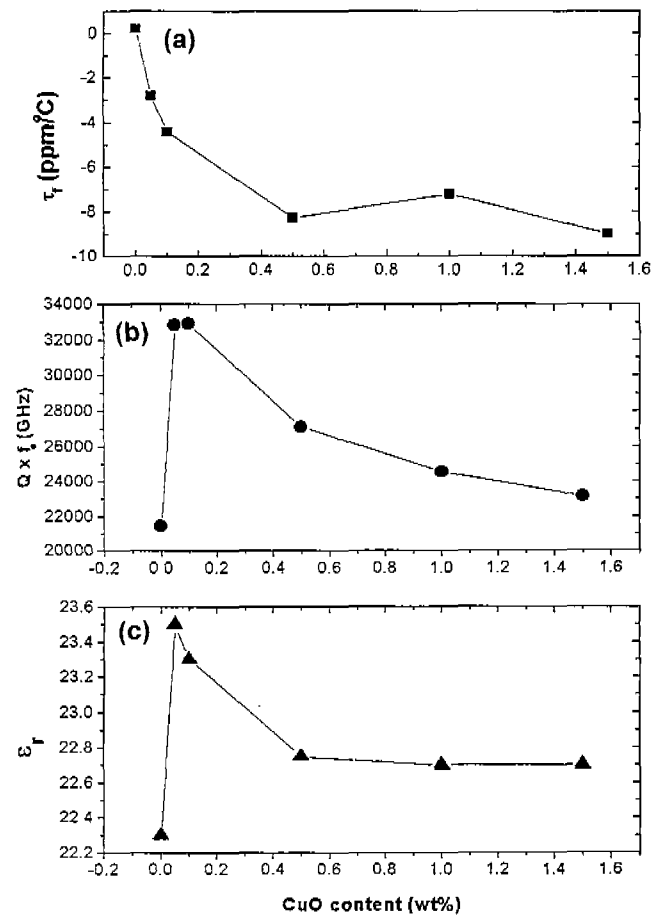


Fig. 6. Variation of (a)  $\tau_f$ , (b)  $Q \times f_0$  and (c)  $\epsilon_r$  of  $0.913\text{PbWO}_4-0.087\text{TiO}_2$  specimens as a function of CuO content.

### 3.3. CuO 첨가에 따른 0.913PbWO<sub>4</sub>-0.087TiO<sub>2</sub>계 유전체의 유전특성 변화

PbWO<sub>4</sub>와 TiO<sub>2</sub>가 0.913:0.087 mol비로 이루어진 복합체의 공진주파수의 온도계수는 0에 근접하는 값을 가졌다. 따라서 이 조성을 기본조성으로 하고 TiO<sub>2</sub>의 첨가에 의해 감소된 품질계수를 개선하고자 CuO를 다양한 중량비로 첨가하면서 CuO 첨가량에 따른 유전특성의 변화를 알아보았다. 이때 소결조건은 PbWO<sub>4</sub> 소결조건과 같은 850°C에서 1.5시간이었다.

Fig. 5에 CuO 첨가에 따른 0.913PbWO<sub>4</sub>-0.087TiO<sub>2</sub> 세라믹의 상변화 분석 결과를 보였다. 첨가된 CuO가 PbWO<sub>4</sub> 및 TiO<sub>2</sub>와 반응하여 새로운 상을 형성하는 증거는 XRD 회절 피크 분석상 보이지 않았다. Fig. 6에 CuO의 첨가량에 따른 유전특성변화 측정결과를 보였다. CuO의 첨가는  $\epsilon_r$ 에는 큰 영향을 미치지 않았으나  $\tau_r$  및  $Q \times f_0$  값의 변화를

가져왔다. CuO가 첨가될수록  $\tau_r$ 는 음(-)의 값으로 변화되었고 첨가량이 0.5 wt% 이상에서는 -8.0 ppm/°C 정도의 값을 유지하였다.  $Q \times f_0$  값은 CuO의 함량이 0.1 wt%까지 증가하다 그 이상의 첨가에서는 다시 감소하였다. CuO 첨가에 따른  $Q \times f_0$  값 변화는 CuO의 첨가가 이차상 형성의 증가를 보이지 않았기 때문에 결정립 크기 변화의 관점에서 살펴보았다. Fig. 7 및 Fig. 8에 CuO의 첨가량을 달리한 시편들의 미세조직 사진을 보였고 Table 1에 Fig. 8에 보인 지점들에 대한 EDS 분석 결과를 나타내었다. 제시된 미세조직 사진들에서 알 수 있듯이 CuO의 첨가는 결정립 크기의 증가와 국부적으로 반응이 일어난 결정립들의 형성을 가져왔고 CuO의 함량이 증가되면서 작은 입자들이 국부적으로 cluster화되어짐을 보였다. EDS 분석 결과(Fig. 8 및 Table 1 참조) CuO는 TiO<sub>2</sub>(point A)와 마찬가지로 PbWO<sub>4</sub> 결정립계에 주로 존재하였는데(point B) 소결이 진행되면서 PbWO<sub>4</sub>

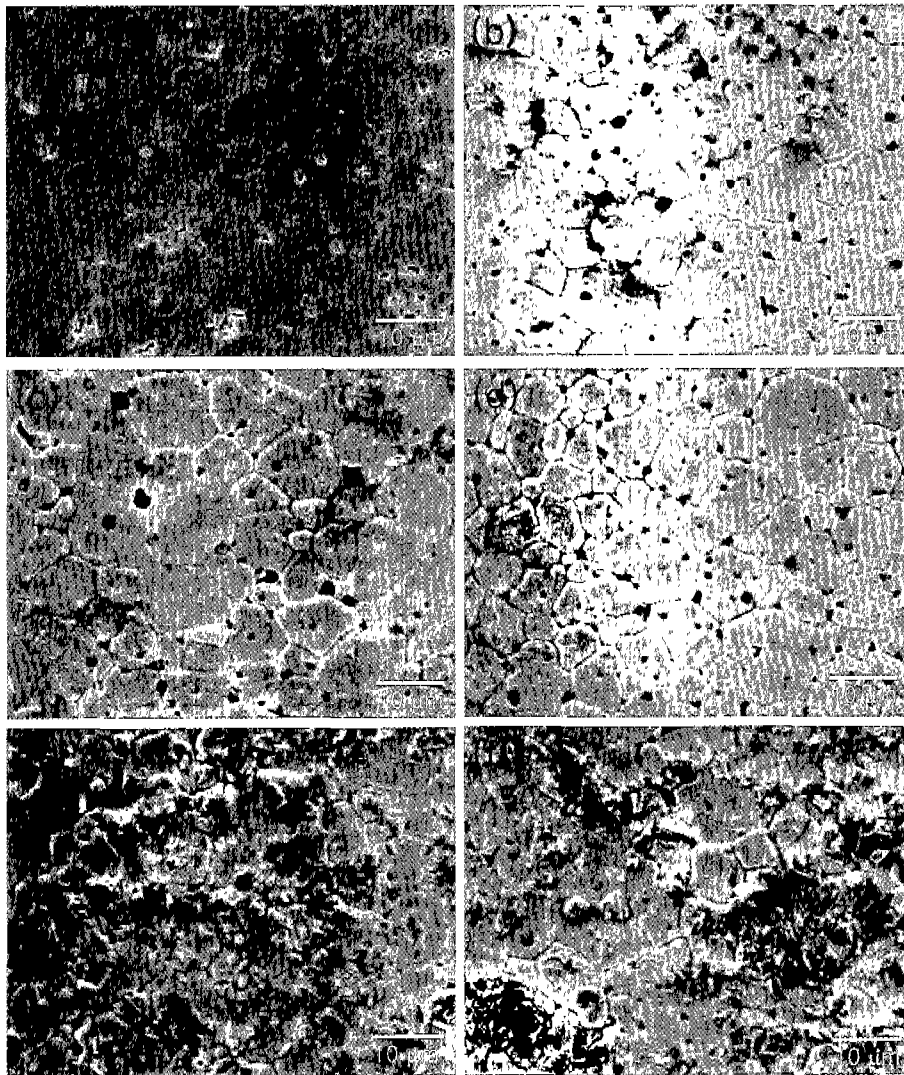


Fig. 7. SEM photographs of 0.913PbWO<sub>4</sub>-0.087TiO<sub>2</sub> specimens with CuO additives sintered at 850°C for 15 h : (a) 0.0 wt%, (b) 0.05 wt%, (c) 0.1 wt%, (d) 0.5 wt%, (e) 1.0 wt% and (f) 1.5 wt%.

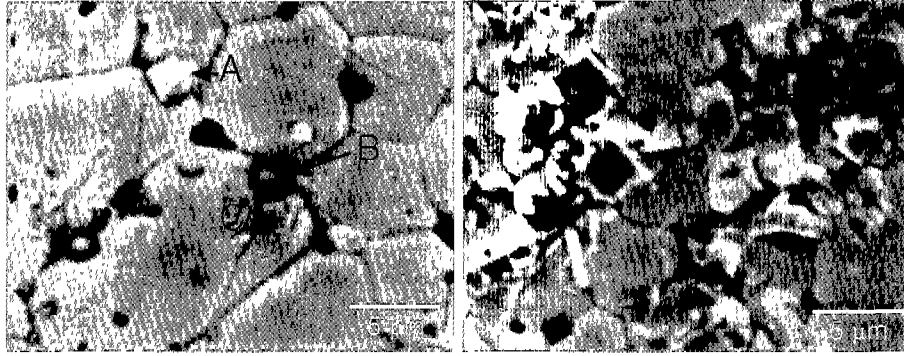


Fig. 8. SEM photographs of CuO added PbWO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> specimens.

Table 1. EDS Analysis on the A, B, C and D Regions in Fig. 8

	Pb	W	Ti	Cu	O
A		1.89	28.28		69.83
B				48.95	51.05
C	7.16	8.36		12.0	72.48
D	0.64			45.63	53.73

(in atomic %)

내부로 확산되어짐(region C)을 알 수 있었다. 또한 CuO의 함량이 증가되면 CuO의 입자들이 국부적으로 엉켜서 존재하였다(region D).

이와 같은 미세조직 관찰 및 EDS 분석 결과로부터 CuO의 첨가에 따른  $Q \times f_0$  값 변화를 알 수 있다. 소결이 진행되면서 입계에 존재하던 CuO의 입계를 통한 PbWO<sub>4</sub> 결정 내부로의 확산이 입자성장을 촉진시켜 상대적으로 결정립계 면적을 감소시키고 이에  $Q \times f_0$  값이 증가한다고 판단된다. 그러나 CuO의 함량이 어느 이상이 되면 CuO 특성 자체 및 CuO와 PbWO<sub>4</sub>의 상간 계면(interphase boundary)의 증가 등의 요인으로  $Q \times f_0$  값이 감소되는 것으로 보여진다.

유전율, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수 모두를 고려하여 최적의 CuO 함량은 0.05 wt%이었고 이때의 유전특성은  $\epsilon_r=23.3$ ,  $Q \times f_0=32900$  GHz 및  $\tau_f=-2.2$  ppm/°C이었다. 즉, 적정량(0.05 wt%)의 CuO의 첨가는 TiO<sub>2</sub>의 첨가로 감소된  $Q \times f_0$  값을 20대의 유전율, 안정된 공진주파수의 온도계수 및 낮은 소결온도를 유지하면서 증가시킬 수 있었다.

### 3.4. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 0.913PbWO<sub>4</sub>-0.087TiO<sub>2</sub>계 유전체의 유전특성 변화

XRD 분석결과 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가도 PbWO<sub>4</sub> 및 TiO<sub>2</sub>와 반응하여 새로운 이차상을 형성하지 않았음을 알 수 있었다. Fig. 9에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가에 따른 유전특성 변화 측정 결과를 보였다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가는 유전율을 감소시키고 공진주파수 온도계수를 양(+)의 값으로 증가시켰다.

0.913PbWO<sub>4</sub>-0.087TiO<sub>2</sub>계에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가의 가장 두드러진

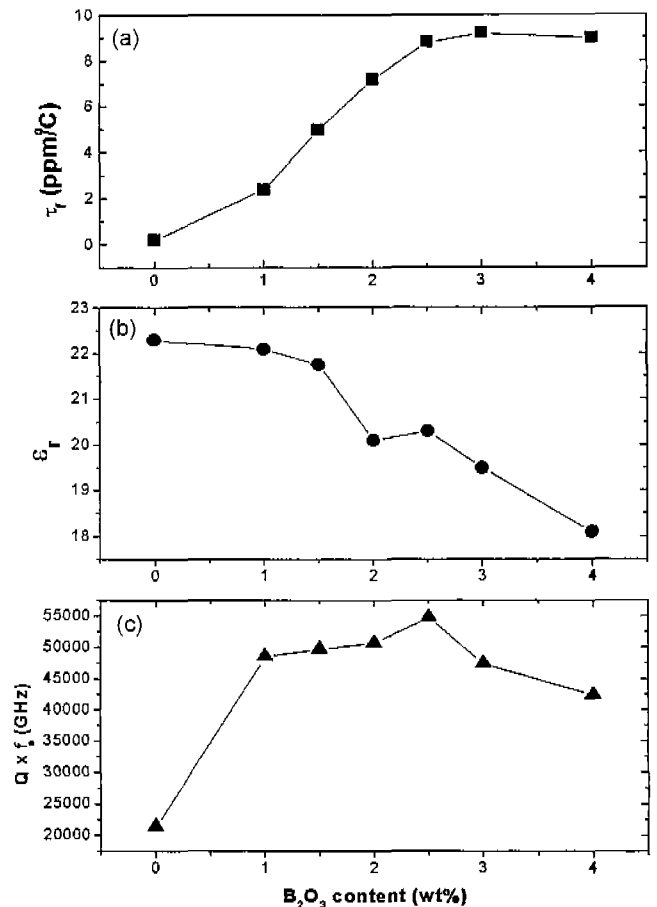
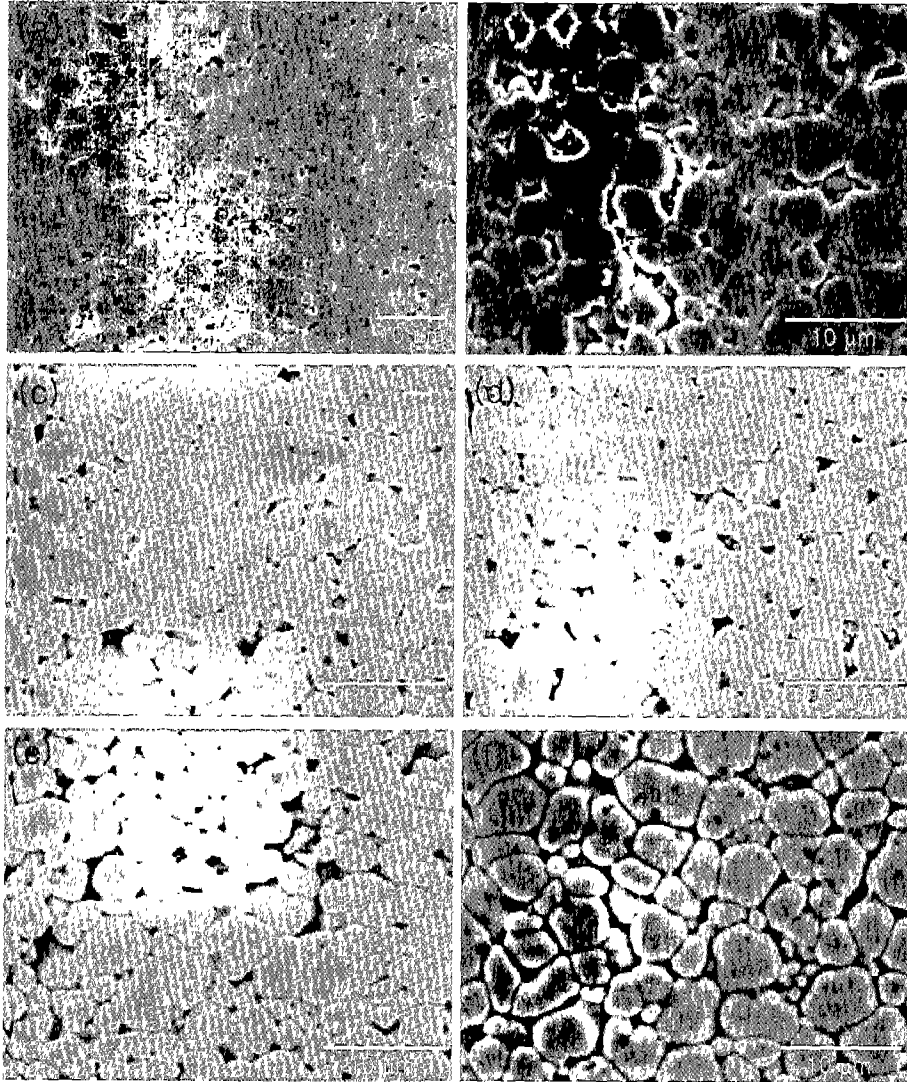
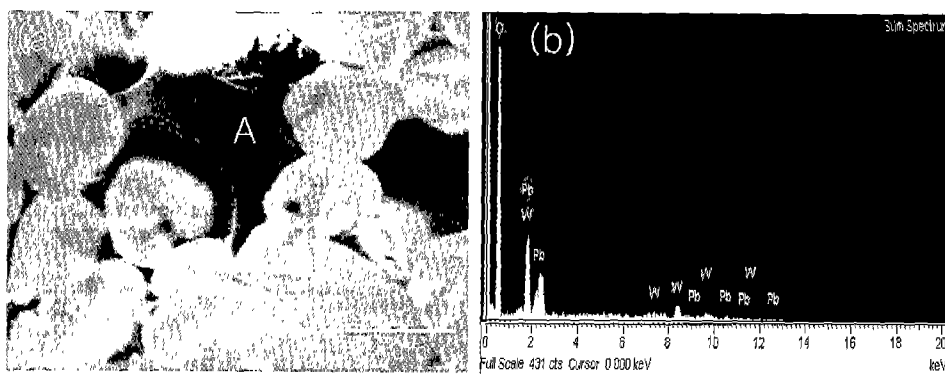


Fig. 9. Variation of (a)  $\tau_f$ , (b)  $\epsilon_r$  and (c)  $Q \times f_0$  of 0.913PbWO<sub>4</sub>-0.087TiO<sub>2</sub> specimens as a function of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.

효과는 기공의 증가에도 불구하고  $Q \times f_0$  값이 급격하게 증가하는데 있었다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 3 wt%까지 품질계수의 급격한 증가를 가져와 품질계수가 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가 전( $Q \times f_0=21400$  GHz)보다 2.5배 증가한 결과( $Q \times f_0=54700$  GHz)를 보였다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 과도하게 많아지면(3 wt%) 품질계수값이 다시 감소하였다. Fig. 10에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가에 따른 미세조직 변화를 보였다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가될수록 액상소결이 진



**Fig. 10.** SEM photographs of  $0.913\text{PbWO}_4\text{-}0.087\text{TiO}_2$  specimens with  $\text{B}_2\text{O}_3$  additives after sintered at  $850^\circ\text{C}$  for 15 h : (a) 0.0 wt%, (b) 1.0 wt%, (c) 2.0 wt%, (d) 3.0 wt% and (e) 4.0 wt%.



**Fig. 11.**  $0.913\text{PbWO}_4\text{-}0.087\text{TiO}_2$  specimens with 4 wt%  $\text{B}_2\text{O}_3$  addition : (a) SEM photograph and (b) EDS spectrum.

행됨을 알 수 있었다. Fig. 11에 4 wt%  $\text{B}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 시편의 파단면과 액상으로 보이는 부위의 EDS 분석을 보였

다. 결정립이 round 형태를 보이는 것과 액상부위에 Pb 및 W가 검출되는 것으로 미루어  $\text{PbWO}_4$ 가  $\text{B}_2\text{O}_3$  액상으로 부

분석으로 용해되었음을 알 수 있었다. 최적의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가 범위는 1.0~2.5 wt%이었고, 이때 얻어진 유전특성은  $\epsilon_r=20.3\sim 22.1$ ,  $Q\times f_0=48700\sim 54700$  GHz,  $\tau_f=+2.4\sim +8.2$  ppm/ $^{\circ}$ C이었다.

#### 4. 결 론

저온에서 소결성이 우수한 PbWO<sub>4</sub>의 마이크로파 적층형 수동소자 모듈 제조를 위해 소결특성은 변화 없이 유전특성을 향상시키고자 하였다. PbWO<sub>4</sub>에 TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 CuO를 첨가하여 PbWO<sub>4</sub>의 소결성을 유지하면서 우수한 유전특성을 갖는 최적의 첨가제의 양을 조사하였다.

1. 850 $^{\circ}$ C에서 1.5시간 소결된 PbWO<sub>4</sub> 시편의 유전특성은 유전율( $\epsilon_r$ ) 21.5, 품질계수( $Q\times f_0$ ) 37200 GHz, 공진주파수 온도계수( $\tau_f$ ) -31 ppm/ $^{\circ}$ C이었다.

2. +450 ppm/ $^{\circ}$ C의  $\tau_f$  및 100 정도의  $\epsilon_r$ 을 갖는 TiO<sub>2</sub>의 첨가는 복합체의 공진주파수 온도계수와 유전율의 증가를 가져왔다. 그러나 TiO<sub>2</sub>의 함량의 증가는 결정립 크기의 감소로 인해  $Q\times f_0$ 의 감소를 가져왔다. TiO<sub>2</sub>의 양이 0.087 mol인 경우 공진주파수 온도계수가 0에 근접하는 +0.2 ppm/ $^{\circ}$ C를 얻을 수 있었고 이때의  $\epsilon_r$ 은 22.3,  $Q\times f_0$  값은 21400 GHz이었다.

3. CuO의 첨가는  $\epsilon_r$ 의 변화 없이 0.913PbWO<sub>4</sub>-0.087TiO<sub>2</sub> 계의  $\tau_f$ 를 음(-)의 값으로 변하게 하였고  $Q\times f_0$ 는 CuO의 첨가량이 0.1 wt%까지 결정립 크기 증가에 따라 증가하다가 그 이상 량의 첨가에서 상간 계면의 증가로 다시 감소하는 경향을 보였다. CuO의 첨가량이 0.05 wt%일 때 가장 높은  $\epsilon_r=23.3$ ,  $Q\times f_0=32900$  GHz,  $\tau_f=-2.2$  ppm/ $^{\circ}$ C를 보였다.

4. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가는  $\epsilon_r$ 을 감소시키고  $\tau_f$ 를 양(+의 값으로 증가시켰다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 2.5 wt%까지 품질계수의 증가를 가져와 품질계수가 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가전 보다 약 2.5배 증가하는 결과를 보였다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 1.0~2.5 wt%일때,  $\epsilon_r=20.3\sim 22.1$ ,  $Q\times f_0=48700\sim 54700$  GHz,  $\tau_f=+2.4\sim +8.2$  ppm/ $^{\circ}$ C을 얻었다.

5. 이처럼 PbWO<sub>4</sub>에 TiO<sub>2</sub>, CuO 및 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 적절한 첨가는 PbWO<sub>4</sub>의 낮은 소결온도를 유지하면서 유전율 20대역에서 안정한 공진주파수 온도계수와 우수한 품질계수를 얻을 수 있었다.

#### REFERENCES

1. R. C. Frye, "The Impact of Passive Component Integration in Mixed-signal Application," *IEEE EPEP Digest*, 181-183 (1996).
2. J. Rector, "Economic and Technical Variability of Integral Passive," *IEEE ETCT Digest*, 218-224 (1998).
3. R. L. Brown and P. W. Polinski, "The Integration of Passive Components into MCMs Using Advanced Low-temperature Cofired Ceramics," *International Journal of Microcircuit and Electronic Packaging*, **16**(4), 328-338 (1993).
4. W. Eurskens, "Design and Performance of UHF band Inductors, Capacitors and Resonators Using LTCC Technology for Mobile Communication Systems," *IEEE MTT-S Digest*, **3**, 1285-1288 (1998).
5. H. Kagata, T. Inoue, J. Kato and I. Kameyama, "Low-fire Bismuth-base Dielectric Ceramics for Microwave Use," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(9B), 3152-3155 (1992).
6. H. Mandai and S. Okubo, "Low Temperature Fireable Dielectric Ceramic Material," *Am. Ceram. Soc. Trans.*, **32**, 91-97 (1993).
7. B. W. Hakki and P. D. Colemann, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range," *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, **MTT-8**, 401-410 (1960).
8. W. E. Courtney, "Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability of Microwave Insulators," *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, **MTT-18**(8), 476-485 (1970).
9. Y. Jing and Y. Kobayashi, "Calculation of Resonant Frequency and Unloaded Q for Dielectric Loaded Cavity Resonator Used in Permittivity Measurement in UHF Band," *IEICE Japan*, **MW 93-57**, 161-166 (1993).
10. V. M. Ferreira, F. Azough, R. Freer and J. L. Baptista, "The Effect of Cr and La on MgTiO<sub>3</sub> and MgTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> Microwave Dielectric Ceramics," *J. Mater. Res.*, **12**(12), 3293-3299 (1997).
11. D. H. Yeo, "A Study on the Microwave Dielectric Properties of CaTiO<sub>3</sub>-La(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> and CaTiO<sub>3</sub>-LaAlO<sub>3</sub> Systems for Mobile Communication," Sungkyunkwan Univ., Ph. D. Thesis, 1996.
12. M. Onoda, "Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Sr(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Solid Solution Ceramics with Temperature Stable, High Dielectric Constant and Low Microwave Loss," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(12), 1707-1710 (1982).
13. H. Takahashi, Y. Baba, K. Ezaki, Y. Okamoto, K. Shibata, K. Kuroki and S. Nakano, "Dielectric Characteristics of (A<sup>1+</sup><sub>1/2</sub>A<sup>3+</sup><sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> Ceramics at Microwave Frequencies," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2339-2342 (1991).
14. H. Kagata and J. Kato, "Dielectric Properties of Ca-based Complex Perovskite at Microwave Frequencies," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(9B), 5463-5465 (1994).
15. F. F. Lange, "Constrained Network Model for Predicting Densification Behavior of Composite Powders," *J. Mat. Res.*, **2**(1), 59-65 (1987).
16. L. C. De Jonghe and M. N. Rahaman, "Densification of Particulate Ceramic Composites: The Role of Heterogeneities"; pp. 353-61 in Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 155, Processing of Advanced Ceramics, Edited by I.A. Aksay. Material Research Society, Pittsburgh, PA (1989).
17. M. R. Moon, K. S. Bae and K. Y. Kim, "Microwave Dielectric Properties of Bi<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> Ceramics," *Kor. J. Mater. Res.*, **7**(9), 723-727 (1997).
18. J. W. Hahn, D. Y. Kim, D. S. Jun and S. S. Lee, "Effect of Li Addition on the Microwave Dielectric Properties of



- MgTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> Ceramic Dielectrics," *J. KIEEME*, **14**(3), 190-196 (2001).
19. T. K. Hwang, E. S. Choi, I. H. Im and Y. H. Lee, "The Structural and Microwave Dielectric Properties of (1-x)Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-xBa(Co<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(x=0.25~0.5) Ceramics," *J. KIEEME*, **14**(3), 197-201 (2001).
20. W. S. Kim, E. S. Kim and K. H. Yoon, "Effects of Sm<sup>3+</sup> Substitution on Dielectric Properties of Ca<sub>1-x</sub>Sm<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub> Ceramics at Microwave Frequencies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(8), 2111-2115 (1999).