

CuO-Bi₂O₃ 첨가에 의한 (Pb,Ca)[(Fe,Nb)Sn]O₃ 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

Microwave Dielectric Properties of (Pb,Ca)[(Fe,Nb)Sn]O₃ with CuO-Bi₂O₃ Additives

하 중윤*, 최 지원*, 윤 석진*, 윤 기현**, 김 현재*
(J. Y. Ha*, J. W. Choi*, S. J. Yoon*, K. H. Yoon**, H. J. Kim*)

Abstract

The effect of CuO and CuO-Bi₂O₃ additives on microwave dielectric properties of (Pb_{0.45}Ca_{0.55})[(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{0.9}Sn_{0.1}]O₃ were investigated to decrease the sintering temperature for usage of Low Temperature Co-firing Ceramics(LTCC). The (Pb_{0.45}Ca_{0.55})[(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{0.9}Sn_{0.1}]O₃ ceramics was sintered at 1165°C. In order to decrease the sintering temperature, CuO and CuO-Bi₂O₃ were added in the (Pb_{0.45}Ca_{0.55})[(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{0.9}Sn_{0.1}]O₃. For the addition of 0.4 wt.% CuO, the sintered density and the dielectric constant of the ceramics were revealed the maximum values of the 6.06g/cm³ and 83 respectively and the temperature coefficient of resonance frequency (τ_f) shifted to the positive value. As increasing Bi₂O₃ to the (Pb_{0.45}Ca_{0.55})[(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{0.9}Sn_{0.1}]O₃ with 0.2 wt.% CuO, the sintered density, the ϵ_r and the Q was decreased, and τ_f was minimized at 0.2 wt.% CuO and 0.2 wt.% Bi₂O₃. For this composition, dielectric properties were ϵ_r of 81, Q · f₀ of 4400 GHz, and τ_f of 5 ppm/°C at sintering temperature of 1000°C. The relationship between the microstructure and properties of ceramics was studied by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM).

Key Words(중요용어) : Microwave, Dielectric, Low Sintering Temperature, CuO-Bi₂O₃, Additive

1. 서 론

최근 개인 휴대 통신의 발달과 더불어 단말기의 소형화가 보편화됨에 따라 여기에 사용되는 부품의 소형, 고 경량화, 표면 실장화가 가능한 적층형 부품의 요구가 증가되고 있다. 특히, 통신용 기기의 핵심 부품인 필터, 듀플렉서, 공진기, 안테나 등의 수동 소자는 소형화가 곤란했던 부품이었으나, 저온 소결이 가능한 Green Sheet에 도체 패턴을 인쇄한 후 적층 기술을 이용하여 고주파 대역에서 사용 가능한 필터의 Chip화를 실현할 수 있게 되었다. 고주파에

서 이용되는 Chip소자를 제조하기 위해서는 다층 소자의 내부 전극을 Ag나 Cu와 같이 높은 전기 전도도를 가지는 금속을 이용하는 것이 유리하지만 고주파 유전체 재료의 대부분은 높은 소결 온도(1200 ~ 1600°C)를 갖기 때문에 1000°C 근처의 용융점을 가지고 있는 Ag나 Cu를 전극으로 사용하는 것이 불가능하다. 따라서 기존의 재료에 glass 같은 소결 조제를 첨가하거나^{1),2)}, 화학적 반응을 이용³⁾, 아니면 출발 물질의 입자 사이즈를 작게 하여⁴⁾ Ag나 Cu와 동시에 소결이 가능하도록 하기위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

이 중 S. Kucheiko등에 의해 보고되어진 (Pb,Ca)(Fe,Nb,Sn)O₃⁵⁾ 유전체 물질은 86 - 90 유전

* 한국 과학 기술 연구원 박막 기술 연구 센터

** 연세 대학교 세라믹 공학과

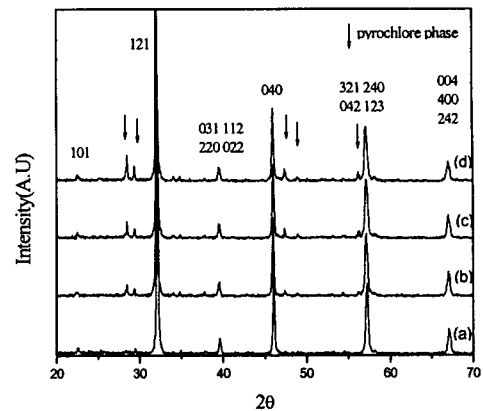
올과 7500 - 8100 GHz의 품질 계수와 0 - 10 ppm /°C의 온도 계수를 가지고 있으며 소결 온도는 116 5°C정도로 유사한 특성을 갖는 다른 물질에 비하여 높지 않은 소결 온도를 가지고 있어 이 물질에 저온 소결 조제인 CuO와 CuO-Bi₂O₃를 첨가하여 소결 온도 저하에 따른 마이크로파 유전특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

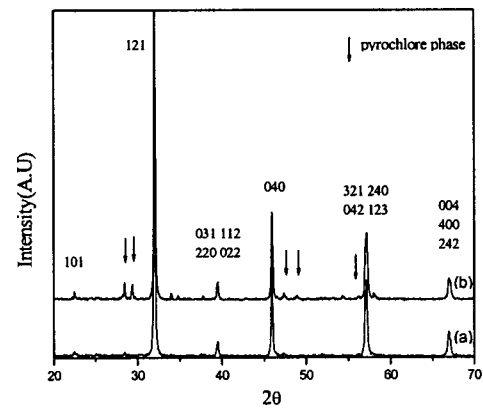
본 실험에서 출발 원료로는 고순도의 PbO (High Purity Chemical Ltd., 99.9%), CaCO₃, Nb₂O₅, SnO₂, Bi₂O₃ (all Aldrich, 99.9%), Fe₂O₃, CuO (all Aldrich, 99+%) 원료를 사용하여 고전적인 고상 반응법에 의해 (Pb_{0.45}Ca_{0.55})(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_{0.9}Sn_{0.1}O₃ 조성을 합성하였다. 출발 원료는 화학양론 적으로 원하는 조성으로 평량하여 에탄올과 지르코니아 볼을 사용하여 24 시간동안 습식 혼합하였으며 혼합물을 오븐에서 건조 후 900°C에서 4시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 유발에서 분쇄하여 소결 첨가제로 택한 CuO와 CuO-Bi₂O₃를 첨가한 후 24 시간 동안 다시 볼밀을 이용 혼합, 분쇄 후 건조하였다. 건조된 분말에 바인더(5% PVA 5wt%)를 첨가하여 60 mesh 체로 체가름을 한 후에 이 분말을 800Kg/cm²의 압력으로 일축 가압 성형하여 직경 12mm, 높이 5-6mm의 원통형 시편을 만들었다. 이렇게 만들어진 시편은 5°C/min의 승온 속도와 냉각 속도로 1000°C에서 3시간 소결하였으며 소결한 후 상의 합성 여부를 알아보기 위하여 소결체를 분쇄한 후 X선 회절 분석을 행하였다. 소결체의 밀도는 Archimedes법으로 측정하였다. 소결된 시편은 SiC 연마지를 사용하여 연마하여 마이크로파 특성을 측정하였다. 마이크로파 유전 특성은 TE₀₁₁ 공진 모드를 이용한 Hakki-Coleman방법으로 Network Analyzer (HP8720C)를 이용하여 측정하였다. 공진 주파수의 온도 계수측정은 20°C 부터 80°C 까지 온도 범의 내에서 측정하였다. 또한 시편의 미세 구조를 관찰하기 위하여 920°C에서 15분간 열에칭한 후에 전자 주사 현미경(SEM)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

(Pb_{0.45}Ca_{0.55})(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_{0.9}Sn_{0.1}O₃에 CuO와 CuO-Bi₂O₃를 첨가하여 소결 온도 저하에 따른 마이크로파 유전 특성 변화에 대하여 연구하였다. CuO와 Bi₂O₃를 함께 첨가한 경우는 CuO와 Bi₂O₃가 반응하여 Bi_xCu_yO₄형태의 화합물을 형성하여 600°C 정도의 저온에서도 액상을 형성하므로⁶⁾ 이 생성된



(I)



(II)

Fig. 1 XRD pattern of specimens sintered at 1000°C for 3hrs with contents of (I) CuO (a) 0.2 (b) 0.3 (c) 0.4 (d) 0.5 (wt.%) and (II) CuO - Bi₂O₃ (a) 0.2-0.2 (b) 0.2-0.3 (wt.%)

액상에 의하여 저온에서도 소결이 가능하다고 보여진다. 먼저 CuO를 0.2 wt%로 고정시킨 후 Bi₂O₃를 0.1 wt%에서 0.3 wt%까지 변화시켜 첨가하였다. Fig. 1 의 (I)에서 보여지듯이 CuO 첨가량이 0.2 wt% 일때는 2차상이 거의 보이지 않는 사방정 페로스카이트 구조를 보이다가 CuO양이 증가됨에 따라 점차 2차상이 나타남을 볼 수 있다. 또한 Fig.1 의 (II)에서 CuO-Bi₂O₃를 첨가시 Bi₂O₃가 0.2wt.% 첨가된 경우 2차상이 거의 보이지 않다가 0.3 wt.%첨가시 2차상이 크게 증가했음을 볼 수 있었다.

Fig. 2의 (a)는 CuO첨가량에 따른 소결 시편의 밀도를 나타낸 것이다. CuO 첨가량이 0.4 wt%까지는

밀도가 증가하다가 0.5 wt%에서 감소함을 볼 수 있었다. 이는 액상 소결시 소결 밀도의 변화는 소결 조제의 첨가량에 따라 소결 밀도가 증가 하지만 첨가량이 과다할 경우 감소함을 알 수 있다. (b)는 CuO-Bi₂O₃첨가에 따른 밀도의 변화를 보여주고 있다. CuO의 양이 고정된 상태에서 Bi₂O₃양이 증가할수록 밀도는 감소함을 알 수 있다.

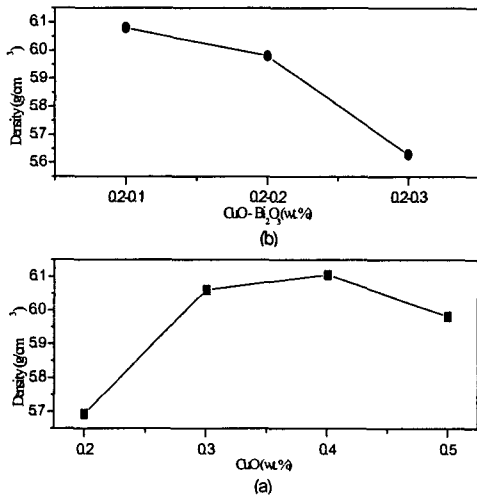


Fig. 2 Density of specimens sintered at 1000°C for 3hrs with contents of (a) CuO and (b) CuO - Bi₂O₃

Fig. 3의 (a)에서 나타나는 CuO양에 따른 유전 상수의 특성에서도 밀도와 같은 경향을 보이고 있으며 (b)에서도 CuO-Bi₂O₃첨가에 따른 유전상수의 변화를 살펴보면 밀도와 같은 경향을 보이고 있는데 이는 소결 밀도가 증가하면 유전 상수가 증가한다는 보고들과 잘 일치함을 알 수 있다. Fig. 4의 (a)에서 나타나는 것처럼 $Q \cdot f_0$ 의 경우는 CuO가 0.4 wt%일때까지는 증가하여 0.4 wt%에서 4200GHz인 최대값을 보이다가 그 이상 첨가시에는 감소함을 볼 수 있다. 이는 그림 5에서의 미세구조 사진에서 볼 수 있듯이 CuO를 0.2 wt% 첨가시에는 결정립 성장이 이루어지지 않았으나, CuO의 양이 증가할수록 결정립이 커지고 있음을 알 수 있다. 이는 밀도가 CuO 첨가량이 증가할수록 증가하는 이유가 결정립 성장에 인한 것임을 확인 할 수 있었다. (b)에서는 품질 계수 역시 Bi₂O₃가 증가할수록 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이는 Bi₂O₃의 양이 증가할수록 오

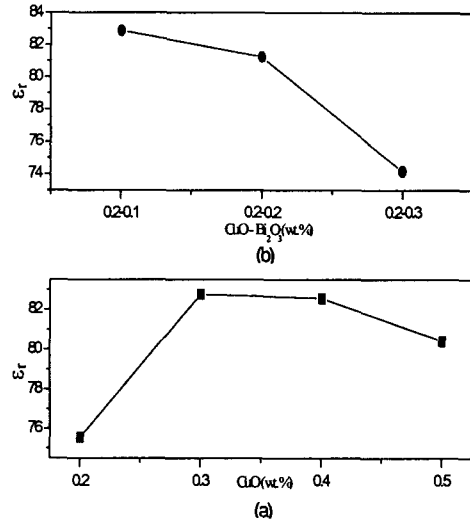


Fig. 3 Dielectric Constant of specimens sintered at 1000°C for 3hrs with contents of (a) CuO and (b) CuO - Bi₂O₃

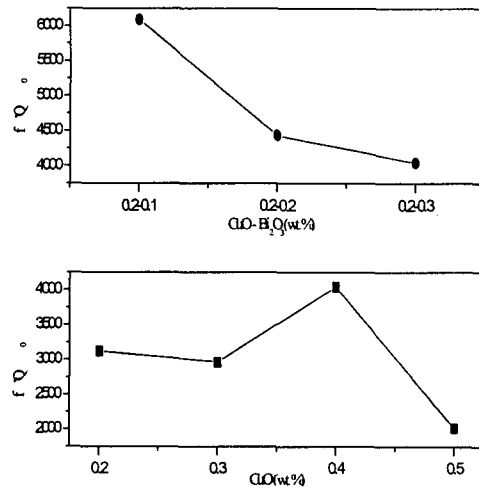


Fig. 4 $Q \cdot f_0$ of specimens sintered at 1000°C for 3hrs with contents of (a) CuO and (b) CuO - Bi₂O₃

히려 비정상 결정립 성장에 의한 거대 결정립의 생성과 과다한 액상의 생성으로 인해 밀도가 감소한 것으로 추측된다. Fig. 6에서는 CuO양에 대한 공

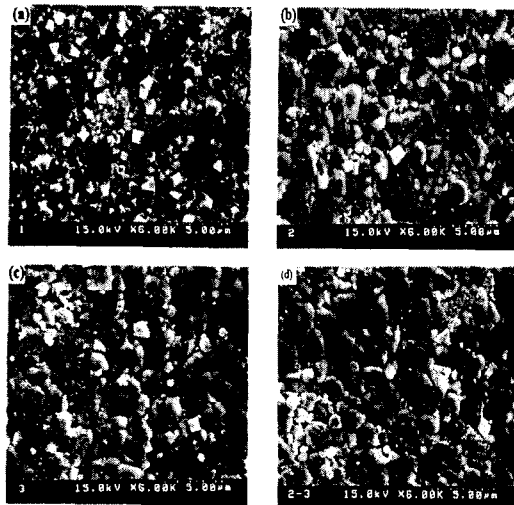


Fig. 5 SEM of specimens sintered at 1000°C for 3hrs with contents of CuO (a) 0.2 (b) 0.3 (c) 0.4 (wt.%) (d) 0.2 wt.%CuO-0.3 wt.%Bi₂O₃

진 주파수의 온도 계수변화를 나타내었는데, CuO가 증가할수록 τ_f 가 급격히 증가함을 볼 수 있다. 그리고 공진 주파수의 온도 계수는 Bi₂O₃가 0.2 wt%일 때 감소하였다가 다시 급격히 증가하고있음을 보이고 있다.

4. 결 론

1000°C에서 소결시 CuO와 CuO-Bi₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 액상의 생성에 의해 소결성이 증가하여 소결 밀도와 유전 상수가 증가하는 경향을 보였으며, 공진 주파수의 온도 계수는 양의 방향으로 증가하였다. CuO 첨가량이 0.2wt%일 때 소결 온도가 1000°C에서 유전 상수는 75.5, $Q \cdot f_0$ 는 3500 GHz인 값을 얻었으며 공진 주파수의 온도 계수는 17 ppm/°C이었다. 또한 CuO와 Bi₂O₃를 각각 0.2 wt.% 첨가시 소결 온도 1000°C에서 유전 상수 81, $Q \cdot f_0$ 가 4400 GHz, 그리고 5 ppm/°C의 공진 주파수의 온도계수를 얻었다.

참고 문헌

[1] T. Takada, S. F. Wang, S. Yoshikawa, S. T. Tang and R. E. Newnham, *Effect of Glass*

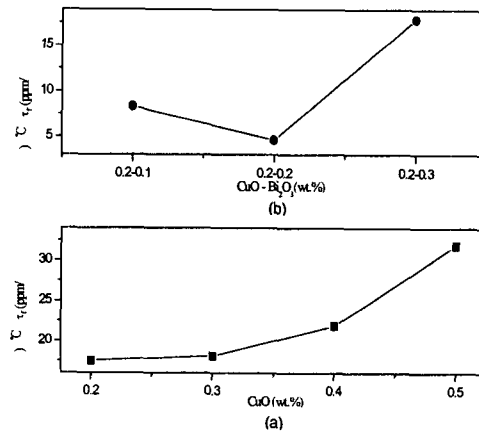


Fig. 6 τ_f of specimens sintered at 1000°C for 3hrs with contents of (a) CuO and (b) CuO - Bi₂O₃

Addition on BaO-TiO₂-WO₃ Microwave Ceramics ; *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1909-1916 (1994).

[2] T. Takada, S. F. Wang, S. Yoshikawa, S. T. Tang and R. E. Newnham, *Effect of Glass Addition on (Zr,Sn)TiO₄ for Microwave Application ; J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2485-2488 (1994).

[3] S. I. Hirano, T. Hayashi and A. Hattori, *Chemical Processing and Microwave Characteristics of (Zr,Sn)TiO₄ Microwave Dielectrics ; J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1320-1324 (1991).

[4] V. Tolmer and G. Desgardin, *Low-Temperature Sintering and Influence of the Process on the Dielectric Properties of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ; J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1981-1991 (1997).

[5] S. Kucheiko, J. W. Choi, H. J. Kim, S. J. Yoon, H. J. Jung, *Microwave Characteristics of (Pb,Ca)(Fe,Nb,Sn)O₃ Dielectric Materials ; J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 2937-2940 (1997).

[6] E. M. Levin, et al. *Phase Diagram for Ceramics ; J. Am. Ceram. Soc.*, **3**, 20, (1975)