

CaWO₄와 BaV₂O₆를 이용한 초저온 동시소성 세라믹 제조

김두원¹, 이경호^{2*}

¹한국생산기술연구원 섬유연구부문, ²순천향대학교 디스플레이신소재공학과

Fabrication of a Novel Ultra-Low Temperature Co-Fired Ceramic(ULTCC) Using CaWO₄ and BaV₂O₆

Duwon Kim¹, Kyoungho Lee^{2*}

¹Department of Advanced Textile R&D, Korea Institute of Industrial Technology

²Department of Display and Materials Engineering, Soonchunhyang University

요약 (1-x)BaV₂O₆-xCaWO₄(x=0.21~0.56) 조성의 새로운 초저온 동시 소성 세라믹(ULTCC)용 마이크로파 유전체 복합 재료를 BaV₂O₆와 CaWO₄의 혼합물을 소성하여 제조하였다. 수축 시험결과 개발된 세라믹 복합체는 650 °C에서 상대밀도 96 %로 소결될 수 있음을 보였다. 소결된 복합체의 X-선 회절분석 결과 CaWO₄ 및 BaV₂O₆ 이외에 다른 2차상은 생성되지 않았다. 0에 가까운 공진 주파수 온도계수(τ_f)를 갖는 복합체는 각각 양(+) 및 음(-)의 τ_f 값을 갖는 구성상들의 상대적 함량을 조절하여 얻을 수 있었다. CaWO₄의 함량이 x=0.21에서 0.56으로 증가함에 따라 복합 재료의 τ_f 값은 9.07에서 -17.99 ppm/°C로 감소하였고 유전율 (ϵ_r)은 11.33에서 10.85로 감소했으며 품질계수 ($Q \times f$)값은 37,600 GHz에서 40,800 GHz로 증가하였다가 27,400 GHz로 다시 감소하였다. 0.66BaV₂O₆-0.34CaWO₄조성의 복합체에서, $\epsilon_r=11.15$, $Q \times f=40,800$ GHz 및 $\tau_f=3.12$ ppm/°C값으로 가장 우수한 마이크로파 유전 특성을 보였다. 알루미늄 전극과 화학적 호환성 실험은 개발된 복합 재료가 동시 소성 과정에서 전극과의 반응성이 없음을 보여주었다.

Abstract New (1-x)BaV₂O₆-xCaWO₄(x=0.21~0.56) microwave dielectric composites were synthesized by firing a mixture of BaV₂O₆ and CaWO₄ for ultra-low temperature co-fired ceramics (ULTCC) applications. Shrinkage tests showed that the developed ceramic composite could be sintered at 650 °C with a relative density of 96 %. X-ray diffraction of the sintered composites showed CaWO₄ and BaV₂O₆ with no secondary phases. A composite of CaWO₄ and BaV₂O₆ with a resonant frequency temperature coefficient (τ_f) close to zero was obtained by controlling the relative content of the two constituent phases having positive (+) and negative (-) τ_f values, respectively. With increasing CaWO₄ content (x from 0.21 to 0.56), the τ_f value of the composites decreased from 9.07 to -17.99 ppm/°C, ϵ_r decreased from 11.33 to 10.85, and the quality factor ($Q \times f$) value increased from 37,600 GHz to 40,800 GHz and decreased again to 27,400 GHz. The composite of 0.66BaV₂O₆-0.34CaWO₄ showed the best microwave dielectric properties with $\epsilon_r=11.15$, $Q \times f=40,800$ GHz, and $\tau_f=3.12$ ppm/°C. The chemical compatibility experiment with an aluminum electrode showed that the developed composite materials had no reactivity with the electrodes during the co-firing process.

Keywords : BaV₂O₆-CaWO₄ Composites, 5G Communications, Microwave Dielectric Properties, Ultra Low Temperature Co-fired Ceramics, ULTCC

본 논문은 2021년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업의 결과임.(2021RIS-004)
*Corresponding Author : Kyoungho Lee(Soonchunhyang Univ.)

email: khlee@sch.ac.kr

Received February 8, 2022

Revised March 7, 2022

Accepted April 1, 2022

Published April 30, 2022

1. 서론

5세대 통신(5G Communication) 기술의 급속한 발전과 함께 대규모 안테나 어레이(Massive MIMO) 및 능동 안테나 장치(Active Antenna Unit) RF 기술의 적용으로 5G 부품의 소형화 및 통합에 대한 요구 사항이 높아지고 있다[1]. 저온 동시 소성 세라믹(LTCC, Low Temperature Co-fired Ceramics) 기술은 통신 장치 크기와 회로 면적을 줄이는 가장 효과적인 방법이다. LC 필터, GPS 안테나, 위성 제어 레이더, 회로 기판 및 유전체 공진기 등과 같은 많은 고성능 통신 장치가 이러한 LTCC 기술로 제조되었다[2-4]. 5세대 통신의 요구사항을 충족하기 위해 LTCC 재료에 대해: (1) 통신장치의 크기 및 신호 전달 지연을 줄이기 위한 낮은 유전 상수(ϵ_r) (2) 신호 채널 간의 누화를 줄이고 5G 통신 장치에서 크게 요구하는 장치의 전력 용량을 높이기 위한 높은 품질 계수(Q×f) (3) 더 높은 온도 신뢰성을 위한 0에 가까운 공진 주파수 온도 계수(τ_f) 등의 유전특성이 요구된다[5-8]. 이에 따라 지난 수년간 마이크로파 및 밀리미터파 대역에서 우수한 특성을 갖는 4,000개 이상의 LTCC 조성들이 개발되었다[9]. 최근 들어 LTCC 소재보다 더욱 에너지 절감 효율이 높고 공정 시간을 줄이며 이종재료들(반도체, 금속 또는 플라스틱)과의 추가적인 결합을 하기 위해 650 °C 이하에서 소결이 가능한 초저온 동시 소성 세라믹(ULTCC: Ultra-Low Temperature Co-fired Ceramics) 재료의 개발에 초점이 맞추어져 있으나 아직 시작단계에 머물고 있다[10].

일반적으로 재료의 유전상수는 이온분극에 의한 영향이 지배적이기 때문에 지금까지 개발된 대부분의 저유전율 세라믹들은 음(-)의 τ_f 값을 나타낸다[11,12]. 사용 주파수의 온도 신뢰성을 위한 0에 가까운 공진 주파수 온도 계수(τ_f)를 얻는 최상의 방법은 각각 반대 부호의 τ_f 값을 갖는 유전체들을 복합체 형태로 제조하는 것이다[13-17]. Tungsten oxides 화합물 MWO₄(M=Mg, Zn, Ca, Sr, Ba 등)은 높은 화학적 안정성 및 품질계수(Q×f) 값을 가지나 큰 (-)의 τ_f 값을 갖는다. 따라서 τ_f 값을 조절하기 위한 연구가 진행되었다[18-21]. 이 들 화합물 중 CaWO₄는 낮은 $\epsilon_r=10$ 과 우수한 Q×f=63,000~75,000 GHz를 가지고 있으나 τ_f 가 -25~-53 ppm/°C로 큰 음(-)의 값을 가지며 소결온도 또한 1150 °C로 Ag 및 Al 전극과의 동시소성이 어렵다[20,21]. TiO₂와 같은 $\tau_f=400$ ppm/°C를 갖는 재료와 함께 복합체를 이루어 τ_f 를 ~0 ppm/°C로 조절하는 시도가 이루어졌으나, 소결

온도가 1200 °C 이상으로 ULTCC 소재로는 적합하지 않다[22]. 800 °C에서 소결이 이루어지는 양(+)의 τ_f 값을 갖는 (Li_{0.5}Sm_{0.5})WO₄를 CaWO₄에 첨가하여 τ_f 및 소결온도를 조절하려는 시도가 이루어졌으나 소결온도가 900 °C로 ULTCC로의 응용이 어려웠으며, 얻어진 유전체의 Q×f값 또한 28,754 GHz로 우수하지 못하였다[23]. BaV₂O₆는 낮은 $\epsilon_r=11$ 과 준수한 Q×f=21,800~42,000 GHz를 가지며 소결이 525~600°C에서 이루어져 ULTCC로의 응용이 가능한 소재이다[24,25]. 그러나 τ_f 가 28.3~38 ppm/°C로 큰 양(+)의 값을 가지고 있어 단일 상으로의 ULTCC 적용에는 온도안정성에 문제가 있다.

본 연구의 목적은 575 °C의 저온에서 소결이 이루어지나 큰 양(+)의 τ_f 값을 보이는 BaV₂O₆와 우수한 Q×f 값을 가지나 큰 음(-)의 τ_f 값을 갖는 CaWO₄의 복합체 형성을 통하여, BaV₂O₆ 및 CaWO₄의 함량변화에 따른 고주파 유전특성과 소결온도 변화를 분석하고 최적의 BaV₂O₆-CaWO₄ 복합체 조성이 ULTCC 소재로의 적용이 가능함을 타진하고자 하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

출발 물질은 순도 99 % 이상의 BaCO₃, CaCO₃, WO₃ 및 V₂O₅ 분말(High Purity Chemicals, Japan)을 사용하였다. BaV₂O₆ 및 CaWO₄ 분말은 화학량론적 조성의 BaCO₃-V₂O₅ 및 CaCO₃-WO₃ 혼합물을 각각 600 °C에서 12시간 및 850 °C에서 4시간 동안 하소하여 합성하였다. 다음으로, (1-x)BaV₂O₆-xCaWO₄ 복합체는 제조된 CaWO₄ 및 BaV₂O₆ 분말을 다양한 무게 비(x=0.21, 0.34, 0.4, 0.48, 0.56)로 혼합하여 제조하였다. 혼합물을 지르코니아(ZrO₂) 볼을 사용하여 알코올 매체에서 12시간 동안 습식 밀링(milling)하였다. 밀링된 분말에 2 wt %의 결합제(PVA, polyvinyl alcohol)를 첨가하고 3-롤 밀(EXAKT 50I, EXAKT, Germany)을 이용하여 균일한 슬러리(slurry)를 제조하였다. 얻어진 슬러리를 60 °C에서 건조하고 50 mesh 크기의 체로 체 거름을 하여 과립을 제조하였다.

(1-x)BaV₂O₆-xCaWO₄(x=0.21~0.56) 복합체에 대한 ϵ_r 측정을 위해서 과립을 직경(D)=12 mm, 두께(T)=6 mm의 원통형 펠렛(pellet)으로 성형하였고, Q×f 및 τ_f 측정을 위해서는 직경(D)=10 mm, 두께

(L)=5 mm의 형태로 150 MPa 압력을 가해 일축 가압 성형 하였다. 복합체의 수축거동 시험은 열팽창측정기 (DIL 402PC, Netzsch, Germany)를 사용하여 650 °C까지 승온속도 3 °C/min로 측정하였다. 수축시험을 위한 시편은 두께(T)=3 mm, 너비(W)=5 mm, 길이 (L)=25 mm의 직사각형 막대 형태로 150 MPa의 압력으로 제작하였다. 유전특성 측정용 펠릿은 550 °C에서 4시간 유지하여 PVA를 제거한 다음, 수축시험 결과를 바탕으로 650 °C에서 4시간 소결하여 준비하였다. 소결된 시편들은 직경과 두께의 비(D/T)가 약 2가 되도록 가공하였고, 시편의 양면은 알루미늄 분말 1 μm를 이용하여 polishing 하였다.

소결체의 부피밀도(bulk density, ρ_{bulk})는 아르키메데스법(Archimedes' method)을 이용하여 측정하였다. 소결체의 상대밀도(relative density)는 측정된 부피밀도(bulk density, ρ_{bulk})와 이론밀도(theoretical density, ρ_{theory})로부터 구하였다. 이론 밀도(ρ_{theory})는 다음의 식 (1)으로부터 계산하였다.

$$\rho_{theory} = \frac{\omega_1 + \omega_2}{\omega_1/\rho_1 + \omega_2/\rho_2} \quad (1)$$

Where, ρ_1 and ρ_2 denote the theoretical densities of BaV₂O₆ and CaWO₄(3.95 g/cm³ for BaV₂O₆ phase and 6.12 g/cm³ for CaWO₄ phase), ω_1 and ω_2 denote mass fractions of BaV₂O₆ and CaWO₄, respectively.

하소 및 소결된 시편들의 상 분석 및 Al 전극과의 화학적 반응성에 대한 평가는 X-선 회절기(D/Max-2200, Rigaku, Japan)를 이용하여 수행하였다. 측정조건은 2 θ =10~70° 구간에서 scan speed=6°/min으로 전압 40 kV 및 전류 30 mA 조건이었다. 소결된 시편의 미세조직은 600 °C에서 20분간 열 에칭(thermal etching)된 시편을 주사전자현미경(SNE-3000M, SEC, Korea)으로 관찰하였다. Al 전극과의 반응성 여부는 유전특성이 가장 우수하게 측정된 0.66BaV₂O₆-0.34CaWO₄ 조성 분말에 Al 분말을 20 wt % 혼합하여 650 °C에서 4시간 동시 소성을 실시한 후 X-선 분석을 통하여 반응상 생성 여부로 확인하였다.

마이크로파 대역에서 ϵ_r 은 Network analyzer(8720ES, Agilent, USA)를 사용하여 Hakki-Coleman법으로 f=12 GHz의 주파수 대역에서 TE₀₁₁ 공진모드를 이용하여 측정하였고, Q×f 및 τ_f 는 Cavity법으로 f=7 GHz 주파수대역에서 TE₀₁₀ 공진모드를 이용하여 측정하였다

[26,27]. 측정된 ϵ_r 의 경우 Bosman 등이 제안한 식(2)을 이용하여 기공에 의한 영향을 보정하였다[28].

$$\epsilon_r^{cor} = \epsilon_r^{mea} (1 + 1.5P), \quad P = 1 - \frac{\rho_{bulk}}{\rho_{theory}} \quad (2)$$

Where, ϵ_r^{mea} denotes the measured permittivity, ϵ_r^{cor} denotes the corrected permittivity, and P denotes porosity.

τ_f 는 식(3)을 이용하여 25 °C와 85 °C에서의 공진주파수(f)를 측정하여 계산하였다.

$$\tau_f = \frac{f_2 - f_1}{f_1(T_2 - T_1)} \quad (3)$$

Where, f_1 and f_2 denote the resonant frequencies at temperatures T_1 (25 °C) and T_2 (85 °C), respectively.

2.2 결과 및 고찰

2.2.1 (1-x)BaV₂O₆-xCaWO₄ 복합체의 소결특성

Fig. 1(a) 및 (b)에 합성된 순수 CaWO₄(x=1) 및 BaV₂O₆(x=0) 분말과 (1-x)BaV₂O₆-xCaWO₄ (x=0.21~0.56) 혼합물들의 수축거동 결과를 보였다. Pei 등은 BaV₂O₆의 치밀화는 575 °C에서 4시간의 열처리로 얻을 수 있다고 보고하였다[24]. 본 실험결과에서도 BaV₂O₆는 514 °C에서 수축이 시작되고, 650 °C에서는 약 18 %의 수축량을 보여 Pei 등이 보고한 결과와 유사한 결과를 보이고 있다(Fig. 1(a) 참조). Yang 등이 보고한 CaWO₄ 수축거동 결과를 보면, CaWO₄는 약 710 °C에서 수축이 개시되어 1000 °C이상에서 수축이 완료된다[29]. Yoon 등은 CaWO₄의 최적 소결조건을 1150 °C/2h로 보고하고 있다[20]. 본 연구에서도 CaWO₄는 최종 소결온도인 650 °C까지 수축이 일어나지 않음을 보이고 있다. 이렇듯 소결온도가 큰 차이를 보이는 BaV₂O₆와 CaWO₄로 이루어진 (1-x)BaV₂O₆-xCaWO₄ 혼합물의 수축은 낮은 온도에서 치밀화가 일어나는 BaV₂O₆에 의해 소결이 진행되어 진다. Fig. 1(b)에서 보였듯이 복합체에서 BaV₂O₆의 함량이 증가할수록 수축 개시온도(Shrinkage On-set Temperature, T_{on-set}) 및 최대 수축률(Maximum Shrinkage Rate, MSR)이 일어나는 온도는 감소하고 총 수축량(Total Shrinkage, T_s)은 증가하는 결과를 보이고 있다.

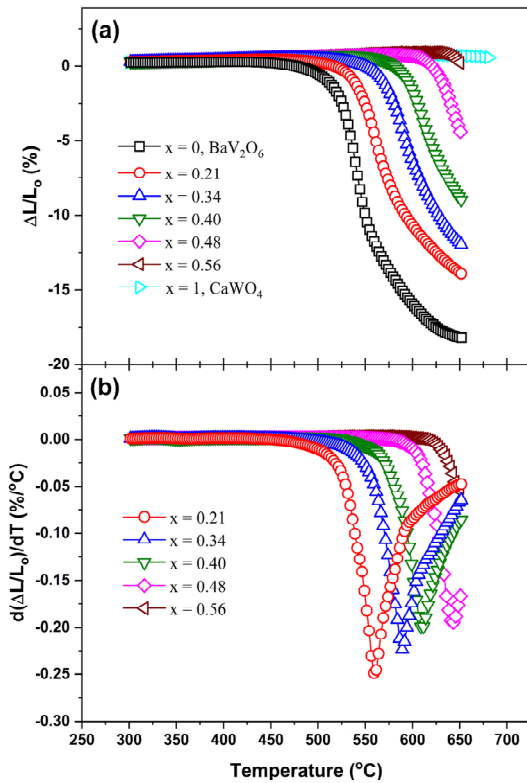


Fig. 1. (a) The shrinkage behaviors and (b) shrinkage rates of as prepared CaWO₄, BaV₂O₆ and the (1-x)BaV₂O₆-xCaWO₄ ceramics

Fig. 1(a) 및 (b)의 결과 그림으로부터 분석된 (1-x)BaV₂O₆-xCaWO₄ 혼합물의 수축개시온도(T_{on-set}), 총 수축량(T_s) 및 최대 수축률(Maximum Shrinkage Rate, MSR)을 Table 1에 정리하였다.

Table 1. The shrinkage on-set point, % of total shrinkage, and maximum shrinkage rate point of the (1-x)BaV₂O₆-xCaWO₄ ceramics

x in (1-x)BaV ₂ O ₆ -xCaWO ₄	T_{on-set} (°C)	T_s (%)	MSR (%/°C)
0.21	522.16	-14.04	-0.25
0.34	554.15	-12.01	-0.22
0.40	571.50	-8.99	-0.20
0.48	606.89	-4.45	-0.19
0.56	627.51	0.21	-0.05

시편의 최종 소결밀도(ρ_s)는 아래의 식(4)을 이용하여 예측할 수 있다.

$$\rho_s = \frac{\rho_p}{(1 + T_s/100)^3} \quad (4)$$

Where, ρ_p denotes pressed density of the specimen, T_s denotes total shrinkage (%).

BaV₂O₆의 함량이 가장 많은 0.79BaV₂O₆-0.21CaWO₄ 시편의 press 밀도(ρ_p)는 55 %이었고, 650 °C에서 총 수축량(T_s)은 -14.04 %로 가장 높았다.(Table 1 참조). 식(4)에 의해 계산된 결과를 보면 온도가 650 °C에 도달했을 때 얻어지는 시편의 최종 소결밀도(ρ_s)는 약 86.6 %이며, 따라서 650 °C에서 95 % 이상의 치밀화를 얻기 위해서는 시간적 유지가 반드시 필요함을 알 수 있다.

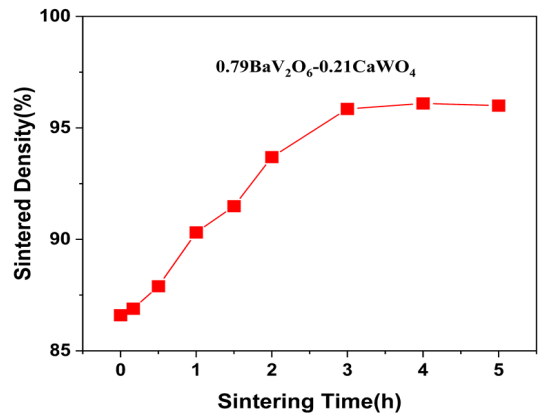


Fig. 2. Relative sintered densities of the 0.79BaV₂O₆-0.21CaWO₄ ceramic sintered at 650 °C as a function of sintering time

Fig. 2에 650 °C에서 다양한 시간에서 소결된 0.79BaV₂O₆-0.21CaWO₄ 조성의 소결밀도 측정결과를 보였다. 결과 그림에서 알 수 있듯이 소결밀도 95 % 이상의 치밀화를 얻기 위해서는 650 °C에서 최소 4시간 이상의 유지시간이 필요함을 알 수 있다.

Fig. 3은 650 °C에서 4시간 소결된 (1-x)BaV₂O₆-xCaWO₄ (x=0.21~0.56) 시편들의 소결 밀도 측정 결과이다. 결과 그림에서 보이듯이 650 °C에서 4시간 소결된 (1-x)BaV₂O₆-xCaWO₄ (x=0.21~0.56) 시편들의 상대밀도는 575 °C에서 소결이 이루어지는 BaV₂O₆ 함량이 증가할수록, 소결밀도가 증가함을 보이는데, 특히 BaV₂O₆ 함량이 0.66~0.79 첨가된 시편(x=0.21~0.34) 들의 경우 95 % 이상의 상대밀도를 얻을 수 있었다.

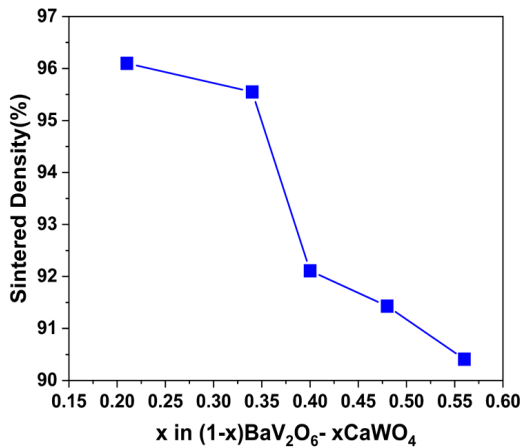


Fig. 3. Relative sintered densities of the $(1-x)\text{BaV}_2\text{O}_6-x\text{CaWO}_4$ ($x=0.21\sim0.56$) ceramics after sintered at $650\text{ }^\circ\text{C}$ for 4h

반면에 CaWO_4 함량이 많은 $x=0.4\sim0.56$ 의 경우는 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 거의 치밀화가 일어나지 않는 CaWO_4 입자의 소결을 방해하는 구속소결(Constrained Sintering) 효과로 인해 낮은 소결밀도를 보였다.

Fig. 4에 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 4시간 소결된 $(1-x)\text{BaV}_2\text{O}_6-x\text{CaWO}_4$ ($x=0.21\sim0.56$) 조성물들의 상에 대한 X-선 회절 분석결과를 나타내었다. X-선 회절 분석결과 BaV_2O_6 와 CaWO_4 만이 평형상들로 소결체에 존재하고 있고 그 밖의 2차상은 검출되지 않았다. 모든 회절 피크는 Tetragonal(I41/a) 구조(Fig. 4에 \circ 로 표시)의 CaWO_4 (PDF #77-2234)와 Orthorhombic(C222) 구조(Fig. 4에 I 로 표시)를 가진 BaV_2O_6 (PDF #49-0525)에 속하였다.

CaWO_4 구조에서 W^{6+} 이온은 4 배위를 가지며, $[\text{WO}_4]$ 사면체는 8배위를 하는 Ca^{2+} 이온에 의해 연결된다[30]. BaV_2O_6 구조는 $[\text{VO}_4]$ 사면체들이 서로 꼭짓점을 공유하며 사슬구조 형태를 이룬다. 이 $[\text{VO}_4]$ 사면체 사슬은 틈새자리의 Ba^{2+} 이온에 의해 연결된다[31]. 이처럼 CaWO_4 와 BaV_2O_6 구조의 결정구조 차이, $[\text{WO}_4]$ 및 $[\text{VO}_4]$ 단위들의 결합 방식의 차이 및 W^{6+} 와 V^{5+} 이온들의 원자가(valence) 차이 등은 CaWO_4 와 BaV_2O_6 상들이 서로 고용체를 형성하는 것을 억제하며 따라서 서로 반응 없이 소결체 내에서 평형상으로 공존하는 것이라 판단된다.

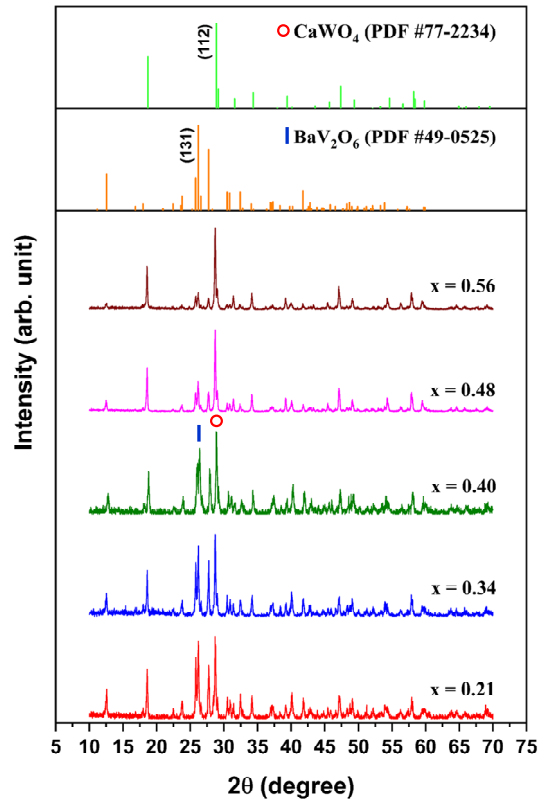


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for the $(1-x)\text{BaV}_2\text{O}_6-x\text{CaWO}_4$ ($x=0.21\sim0.56$) ceramics

Fig. 5(a)~(c)에 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 4시간 소결된 $(1-x)\text{BaV}_2\text{O}_6-x\text{CaWO}_4$ ($x=0.21, 0.4, 0.56$) 시편들의 미세조직사진을 보였다. Fig. 5(a)~(c)에 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 4시간 소결된 $(1-x)\text{BaV}_2\text{O}_6-x\text{CaWO}_4$ ($x=0.21, 0.4, 0.56$) 시편들의 미세조직사진을 보였다.

모든 조성의 미세조직은 bimodal 결정립 크기 분포를 갖고 있음이 관찰되었다. 상대적으로 밝고 작은 크기의 결정립들은 CaWO_4 상이고 반면에 어둡고 크기가 큰 결정립들은 BaV_2O_6 상이다. 소결온도가 낮은 BaV_2O_6 상이 상대적으로 높은 소결온도를 갖는 CaWO_4 에 비해 더 큰 결정립 성장을 보이고 있다. 이러한 입자성장은 BaV_2O_6 - CaWO_4 세라믹의 소결은 상대적으로 소결온도가 낮은 BaV_2O_6 함량이 증가함에 따라 촉진되었음을 시사하며, 이는 Fig. 1의 수축 분석 결과 및 Fig. 3의 밀도 측정 결과와도 잘 부합하는 결과이다.

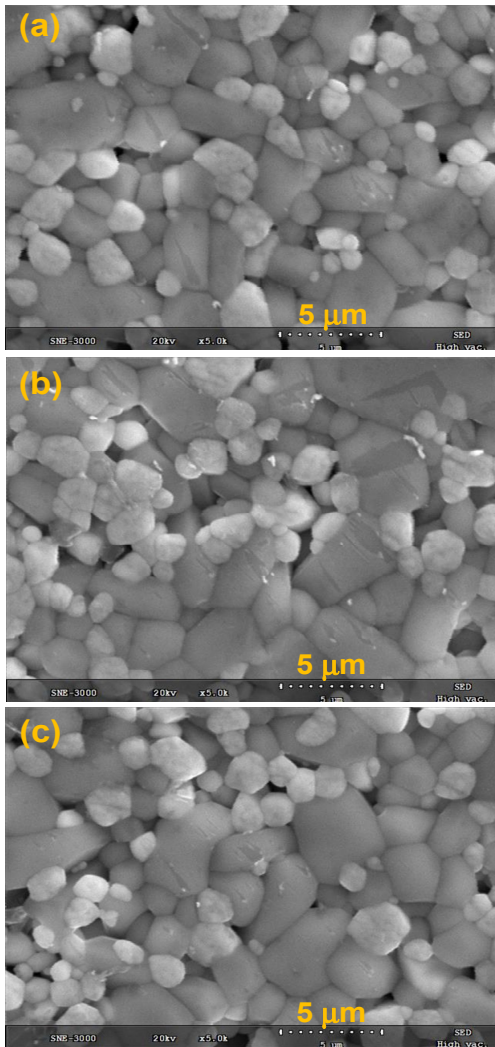


Fig. 5. Microstructures of the (1-x)BaV₂O₆-xCaWO₄ ceramics after sintered at 650 °C for 4h; (a) x=0.21 (b) x=0.40 and (c) x=0.56

2.2.2 (1-x)CaWO₄-xBaV₂O₆ 복합체의 마이크로파 유전특성 및 전극과의 반응성

Fig. 6에 ~7 GHz 및 ~12 GHz 주파수 대역에서 측정된 x 값의 변화에 따른 (1-x)BaV₂O₆-xCaWO₄ 세라믹의 마이크로파 유전 특성들(ϵ_r , 및 τ_f)을 보였다. 결과 그림에서 x=0과 x=1의 특성은 직접 합성한 BaV₂O₆ 및 CaWO₄에 대한 것이다. 합성된 CaWO₄의 경우 $\epsilon_r=10.2$, $Q \times f=65,000$ GHz, $\tau_f=-64$ ppm/°C로 보고된 값들과 유사한 값을 보였다[19].

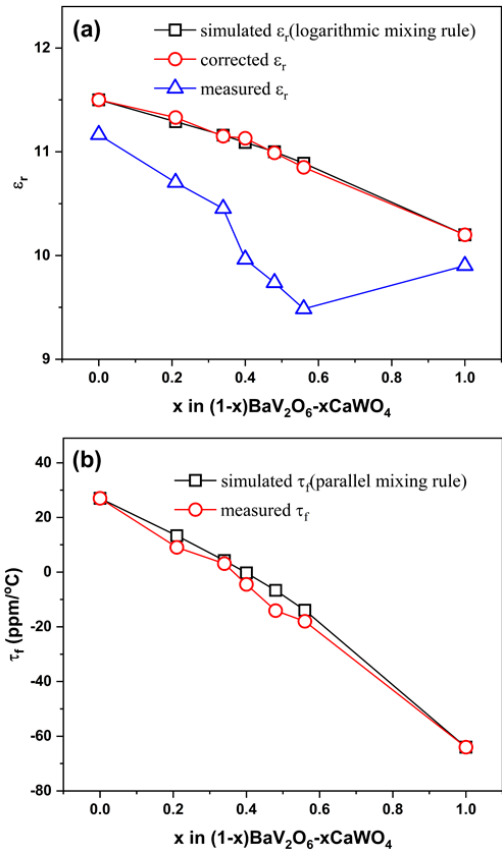


Fig. 6. Microwave dielectric properties of the (1-x)BaV₂O₆-xCaWO₄ ceramics as a function of x: (a) permittivity (b) temperature coefficient of resonant frequency

반면에 합성된 BaV₂O₆의 경우는 $\epsilon_r=11.5$, 및 $\tau_f=27$ ppm/°C로 보고된 특성 값과 유사한 값을 보이고 있으나, $Q \times f$ 의 경우 30,835 GHz로 Pei 등[24]이 보고한 $Q \times f$ (21,800 GHz)와 Unnimaya 등[25]이 보고한 $Q \times f$ (42,790 GHz)의 중간적인 값으로 측정되었다. 일반적으로 마이크로파 유전 손실($\tan \delta = 1/Q$)은 내적 손실(Intrinsic Loss)과 외적 손실(Extrinsic Loss)로 구분된다. 내적 손실은 포논 진동의 흡수에 의해 발생하고 외부 손실은 격자 결함(불순물, 공동, 치환, 결정립계, 결정립의 크기 및 모양, 2차 상, 기공 등)에 의해 발생한다 [32,33]. 일반적으로 내적 요인의 영향은 외부 요인에 의해 차폐될 수 있고, 그 결과 동일상이라도 외적 요인에 의해 $Q \times f$ 값은 상이하게 측정될 수 있다.

650 °C에서 4시간 동안 소결된 BaV₂O₆-CaWO₄ 복합체의 이론 유전율은 다양한 혼합 공식으로부터 계산할 수 있다. 복합체의 유전상수를 예측하기 위한 잘 알려진

계산식은 아래의 식(5) 및 (6)과 같다[34].

Parallel mixing model:

$$\epsilon_{r,mix} = x_1\epsilon_{r1} + x_2\epsilon_{r2} \quad (5)$$

Where, x_1 and ϵ_{r1} denote volume fraction and permittivity of phase 1, respectively.

Logarithmic mixing model:

$$\ln\epsilon_{r,mix} = x_1\ln\epsilon_{r1} + x_2\ln\epsilon_{r2} \quad (6)$$

Where, x_1 and ϵ_{r1} denote volume fraction and permittivity of phase 1, respectively.

CaWO₄와 BaV₂O₆상의 유전율은 각각 10.2와 11.5로 큰 차이가 없기 때문에 두 식(5)와 (6)의 차이가 거의 없게 된다. Fig. 6(a)에는 650 °C에서 4시간 동안 소결된 BaV₂O₆-CaWO₄ 복합재료의 측정 유전율(ϵ_r^{mea})과 보정 유전율(ϵ_r^{cor})을 logarithmic mixing model에 의해 계산된 값과 같이 보였다. (1-x)BaV₂O₆-xCaWO₄ 세라믹의 측정 유전율(ϵ_r^{mea})은 x=0.48 및 0.56의 경우 기공의 영향(P=0.086 및 0.096)으로 낮은 유전율 값을 보이며 직선에서 벗어남을 보이고 있다. 그러나 기공의 영향이 제거된 보정 유전율(ϵ_r^{cor})은 상대적으로 유전율이 낮은 CaWO₄ 함량이 증가되면서 감소하는 경향을 보이며, logarithmic mixing model과 잘 부합함을 보이고 있다.

BaV₂O₆-CaWO₄ 복합체의 이론적인 τ_f 값은 ϵ_r 에 대한 logarithmic mixing model(6)에서 유도할 수 있다. 유전율의 온도 계수(τ_ϵ)와 τ_f 사이의 관계는 다음의 식(7)과 같다.

$$\tau_f = -\left(\frac{1}{2}\tau_\epsilon + \alpha_L\right) \quad (7)$$

Where, α_L denotes linear thermal expansion coefficient.

τ_ϵ 는 다음의 식(8)으로 정의된다.

$$\begin{aligned} \tau_\epsilon &= \frac{1}{\epsilon_r} \frac{d\epsilon_r}{dT} = \frac{d(\ln\epsilon_{r,mix})}{dT} \\ &= x_1 \frac{1}{\epsilon_{r1}} \frac{d\epsilon_{r1}}{dT} + x_2 \frac{1}{\epsilon_{r2}} \frac{d\epsilon_{r2}}{dT} \\ &= x_1\tau_{\epsilon1} + x_2\tau_{\epsilon2} \end{aligned} \quad (8)$$

Where, $\tau_{\epsilon1}$ and $\tau_{\epsilon2}$ denote the temperature coefficient of permittivity of phase 1 and phase 2, respectively.

식(7)과 (8)에서 복합체의 온도계수($\tau_{f,mix}$)는 식(9)와 같이 parallel mixing rule 형식으로 표현된다.

$$\tau_{f,mix} = x_1\tau_{f1} + x_2\tau_{f2} \quad (9)$$

Where, τ_{f1} and τ_{f2} denote the temperature coefficient of resonant frequency of phase 1 and phase 2, respectively.

Fig. 6(b)에 보인 바와 같이, BaV₂O₆-CaWO₄ 복합체의 τ_f 은 27 ppm/°C값을 갖는 BaV₂O₆에 -64 ppm/°C 값을 갖는 CaWO₄의 첨가에 따라 양(+에서 음(-)의 값으로 변화되었다. 측정된 τ_f 는 식(9)에 의해 계산된 값에 크게 벗어나지 않고 선형적으로 양(+에서 음(-)으로 증가함을 보이고 있다. 특히 x=0.34~0.40에서 3.12~-4.49 ppm/°C값을 보여 영에 근접하는 온도에서 매우 안정적인 마이크로파 유전체를 제조할 수 있었다.

Fig. 7에 BaV₂O₆-CaWO₄ 복합체의 Q×f 값 변화를 상대밀도 변화와 함께 보였다. BaV₂O₆(Q×f=30,835 GHz) 비해 높은 Q×f값(65,000 GHz)을 갖는 CaWO₄ 함량이 증가함에 따라 직선적인 증가를 예측하였으나, 결과는 예상치에서 벗어나는 결과를 보였다. 이는 상대적CaWO₄ 함량이 높은 x=0.48 및 0.56의 경우 시편에 존재하는 기공이 Q×f값의 급격한 감소를 일으키는 것으로 판단된다[34]. 또한 전반적으로 직선적인 감소에서 벗어나는 이유는 복합체의 상간경계(interphase boundary)에서 비조화 진동(anharmonic vibration)에 따른 계면 손실(interface loss)의 증가에 기인한 한 것으로 생각할 수 있다[35].

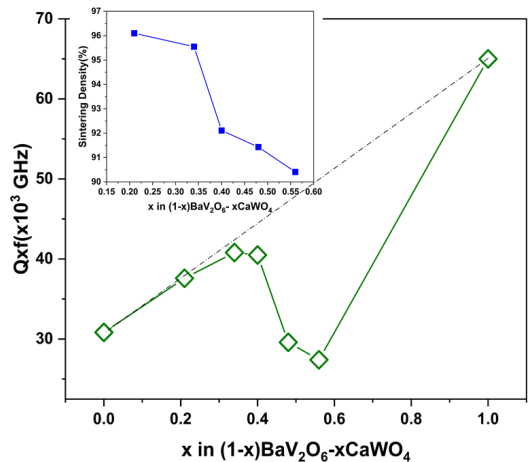


Fig. 7. Qxf of the (1-x)CaWO₄-xBaV₂O₆ ceramics as a function of x

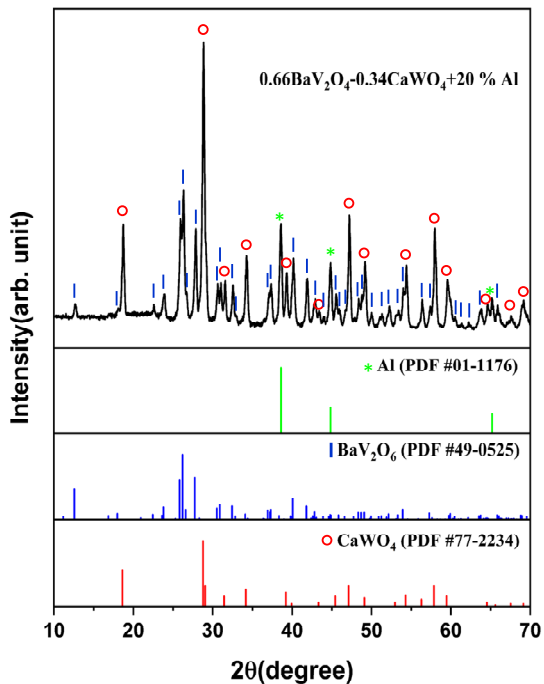


Fig. 8. X-ray diffraction patterns for the 0.66BaV₂O₆-0.34CaWO₄ ceramic with 20 % Al sintered at 650 °C for 4h

τ_f 가 가장 "0"에 근접하는 복합체 0.66BaV₂O₆-0.34CaWO₄ 조성의 전극과의 반응성 시험은 이 조성에 20 wt %의 Al 분말을 혼합 후, 소결조건과 동일한 650 °C에서 4시간 반응시킨 시편의 XRD 분석으로 이루어졌고 그 결과를 Fig. 8에 보였다. Fig. 8에서 보였듯이 Al 전극과 BaV₂O₆-CaWO₄ 복합체와의 반응에 따른 2차상은 관찰되지 않았으며 전극과의 화학적 양립성(Chemical Compatibility)이 우수함을 의미한다. 따라서 BaV₂O₆-CaWO₄ 복합체는 650 °C의 낮은 소결 온도, 우수한 마이크로파 유전 특성 및 전극과의 우수한 양립성으로 인해 ULTCC 재료로의 적합한 후보로 선택될 수 있다고 판단된다.

3. 결론

(1-x)BaV₂O₆-xCaWO₄(x=0.21~0.56) 세라믹 복합체는 CaWO₄와 BaV₂O₆의 혼합물을 약 650 °C에서 4시간 소결하여 제조하였고 복합체의 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결체에는 CaWO₄와 BaV₂O₆가 평형상으로 공존

하였고 2차상의 생성은 없었으며 91~96 %의 소결 밀도를 보였다. 미세조직상 복합체는 bimodal 결정립 분포를 보이고 있으며, BaV₂O₆에 의해 소결이 진행됨을 알 수 있었다.

2. 650 °C에서 4시간 소결된 0.66BaV₂O₆-0.34CaWO₄ 복합체는 상대밀도 96 %의 치밀화를 얻었으며 $\epsilon_r=11.15$, $Q \times f=44,480$ GHz 및 $\tau_f=3.12$ ppm/°C의 우수한 마이크로파 유전 특성을 보였다.
3. Al 전극과의 안정성 실험은 개발된 조성이 동시 소성 과정에서 Al 전극에 안정성이 있음을 보여주었다.
4. 본 연구에서 개발된 BaV₂O₆-CaWO₄ 복합체는 650 °C의 낮은 소결 온도, 우수한 마이크로파 유전 특성 및 전극과의 양립성으로 인해 ULTCC 소재로의 적용에 적합하다고 판단된다.

References

- [1] A. Osseiran, F. Boccardi, V. Braun, K. Kusume, P. Marsch, M. Maternia, O. Queseth, M. Schellmann, H. Schotten, H. Taoka, H. Tullberg, M.A. Uusitalo, B. Timus, M. Fallgren, "Scenarios for 5G Mobile and Wireless communications: the Vision of the METIS Project", *IEEE Communications Magazine*, Vol.52, No.5, 26-35, May 2014. DOI: <http://doi.org/10.1109/MCOM.2014.6815890>
- [2] G. N. Howatt, R. G. Breckenridge, J. M. Brownlow, "Fabrication of Thin Ceramic Sheets for Capacitors", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.30, No.8, pp.237-242, Aug. 1947. DOI: <http://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1947.tb18889.x>
- [3] A. Bailey, W. Foley, M. Hageman, C. Murray, A. Piloto, K. Sparks, K. Zaki, "Miniature LTCC Filters for Digital Receivers", *IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest*, Vol. 2, pp.999-1002, June 1997. DOI: <http://doi.org/10.1109/MWSYM.1997.602970>
- [4] M. T. Sebastian, H. Jantunen, "Low Loss Dielectric Materials for LTCC Applications: A Review", *International Materials Reviews*, Vol.53, No.2, pp.57-90, Nov. 2008. DOI: <http://doi.org/10.1179/174328008X277524>
- [5] D. Zhou, H. Wang, L. X. Pang, X. Yao, X. G. Wu, "Microwave Dielectric Characterization of a Li₃NbO₄ Ceramic and Its Chemical Compatibility with Silver", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.91, No.12, pp.4115-4117, Dec. 2008. DOI: <http://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02764.x>
- [6] D. Zhou, L. X. Pang, J. Guo, Z. M. Qi, T. Shao, Q. P. Wang, H. D. Xie, X. Yao C. A. Randall, "Influence of Ce Substitution for Bi in BiVO₄ and the Impact on the Phase Evolution and Microwave Dielectric Properties", *Inorganic Chemistry*, Vol.53, No.2, pp.1048-1055, Jan.

2014.
DOI: <https://doi.org/10.1021/ic402525w>
- [7] J. X. Tong, J. H. Zhou, H. Yang, Q. L. Zhang, W. Huang, Y. You, "Low Temperature Sintering of $\text{Li}_2(\text{Mg}_{0.3}\text{Zn}_{0.7})\text{Ti}_3\text{O}_8\text{-}0.12\text{TiO}_2$ Microwave Dielectric Ceramics with Controllable Grain", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol.25, No.3, pp.1293-1297, Mar. 2014.
DOI: <http://doi.org/10.1007/s10854-014-1725-5>
- [8] D. Zhou, D. Guo, W. B. Li, L. X. Pang, X. Yao, D. W. Wang I. M. Reaney, "Novel Temperature Stable High- ϵ_r Microwave Dielectrics in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ system", *Journal of Materials Chemistry C*, Vol.4, No.23, pp.5357-5362, May 2016.
DOI: <http://doi.org/10.1039/C6TC01431C>
- [9] M. T. Sebastian, R. Ubic, H. Jantunen, *Microwave Materials and Applications Vol II*, p.927 John Wiley & Sons, New York, 2017, pp.718-881
- [10] M. T. Sebastian, H. Wang, H. Jantunen, "Low Temperature Co-fired Ceramics with Ultra-low Sintering Temperature: a Review", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol.20, No.3, pp.151-170, June 2016.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2016.02.004>
- [11] G. Wang, D. N. Zhang, F. Xu, X. Huang, Y. Yang, G. W. Gan, Y. M. Lai, Y. H. Rao, C. Liu, J. Li, L. C. Jin, H. W. Zhang, "Correlation Between Crystal Structure and Modified Microwave Dielectric Characteristics of Cu^{2+} Substituted $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ Ceramics", *Ceramics International*, Vol.45, No.8, pp.10170-10175, June (2019).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.066>
- [12] X. Q. Song, K. Du, J. Li, R. Muhammad, W. Z. Lu, X. C. Wang, W. Lei, "Crystal Structures and Microwave Dielectric Properties of Novel Low-Permittivity $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZnSi}_3\text{O}_8$ Ceramics", *Material Research Bulletin*, Vol.112, pp.178-181, April 2019.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matresbull.2018.12.026>
- [13] H. Zhuang, Z. Yue, S. Meng, F. Zhao, L. Li, "Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2\text{-BaWO}_4$ Ceramic Composites", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.91, No.11, pp.3738-3741, Nov. 2008.
DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02672.x>
- [14] C. Tian, Z. Yue, Y. Zhou, "Microstructures and Microwave Dielectric Properties of $\text{Ba}_4\text{LiNb}_3\text{O}_{12}\text{-BaWO}_4$ Composite Ceramics", *Materials Science and Engineering B*, Vol.178, No.2, pp.178-182, Feb. 2013.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.10.038>
- [15] W. Zhen, S. Li, B. Jianjiang, "Low Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Li}_2\text{WO}_4$ Composite Ceramics", *Ceramics International*, Vol.39, No.8, pp.9767-9772, Dec. 2013.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.029>
- [16] H. Zhuang, Z. Yue, F. Zhao, L. Li, "Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}\text{-BaWO}_4$ Composite Ceramics for LTCC Applications", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.91, No.10, pp.3275-3297, Oct. 2008.
DOI: <http://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02670.x>
- [17] D. W. Kim, K. S. Hong, C. S. Yoon, C. K. Kim, "Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}\text{-BaNb}_2\text{O}_6$ Mixtures for LTCC Applications", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.23, No.14, pp.2597-2601, 2003.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00154-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00154-7)
- [18] K. H. Yoon, D. P. Kim, E. S. Kim, "Effect of BaWO_4 on the Microwave Dielectric Properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.77, No.4, pp.1062-1066, Apr. 2005.
DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb07269.x>
- [19] J. T. Kloprogge, M. L. Weier, L. V. Duong, R. L. Frost, "Microwave Assisted Synthesis and Characterization of Divalent Metal Tungstate Nanocrystalline Minerals", *Materials Chemistry and Physics*, Vol.88, No.2-3, pp.438-443, Dec. 2004.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.08.013>
- [20] S. H. Yoon, D. W. Kim, S. Y. Cho, K. S. Hong, "Investigation of the Relations between Structure and Microwave Dielectric Properties of Divalent Metal Tungstate Compounds", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.26, No.10-11, pp.2051-2054, 2006.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.09.058>
- [21] E. S. Kim, S. H. Kim, B. I. Lee, "Low-temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of CaWO_4 Ceramics for LTCC Applications", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.26, pp.2101-2104, 2006.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.09.064>
- [22] S. H. Yoon, G. K. Choi, D. W. Kim, S. Y. Cho, K. S. Hong, "Mixture Behavior and Microwave Dielectric Properties of $(1-x)\text{CaWO}_4\text{-xTiO}_2$ ", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.27, No.8-9, pp.3087-3091, 2007.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.11.035>
- [23] X. Hu, J. Jiang, J. Wang, L. Gan, T. Zhang, "A New Additive-free Microwave Dielectric Ceramic System for LTCC Applications: $(1-x)\text{CaWO}_4\text{-x}(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})\text{WO}_4$ ", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol.30, pp.2544-2550, Feb. 2020.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02791-y>
- [24] C. J. Pei, G. G. Yao, Z. Y. Ren, "Microwave Dielectric Properties of BaV_2O_6 Ceramics with Ultra-Low Sintering Temperature", *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol.17, No.7, pp.681-684, July 2016.
- [25] A. N. Unnimaya, E. K. Suresh, R. Ravendran, "Structure and Microwave Dielectric Properties of Ultralow-Temperature Cofirable BaV_2O_6 Ceramics", *European Journal of Inorganic Chemistry*, Vol.2015, No.2, pp.305-310, Jan. 2015.
DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.201402844>
- [26] B. W. Hakki, P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the

Millimeter Range", *IRE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, Vol.8, No.4, 402-410, July 1960.
DOI: <http://doi.org/10.1109/TMTT.1960.1124749>

- [27] W. E. Courtney, "Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability of Microwave Insulators", *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, Vol.18, No.8, pp.476-485, Aug. 1970.
DOI: <http://doi.org/10.1109/TMTT.1970.1127271>
- [28] A. J. Bosman, E. E. Havinga, "Temperature Dependence of Dielectric Constants of Cubic Ionic Compounds", *Physical Review*, Vol.129, No.4, pp.1593-1600, Feb. 1963.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.129.1593>
- [29] Y. Lv, R. Zuo, "Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Low-Temperature Sinterable (1-x)Ba₃(VO₄)₂-xCaWO₄ Composite Ceramics", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol.24, pp.1225-1230, Apr. 2013.
DOI: <http://doi.org/10.1007/s10854-012-0910-7>
- [30] L. L. Y. Chang, M. G. Scroger, B. Phillips, "Alkaline-Earth Tungstates: Equilibrium and Stability in the M-W-O Systems", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.49, No.7, pp.385-390, July 1966.
DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1966.tb13291.x>
- [31] T. Yao, Y. Oka, N. Yamamoto, "Structure Refinement of Barium Metavanadate BaV₂O₆", *Inorganica Chimica Acta*, Vol.238, No.1-2, pp.165-168, Oct. 1995.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0020-1693\(95\)04654-R](https://doi.org/10.1016/0020-1693(95)04654-R)
- [32] S. J. Penn, N. M. Alford, A. Templeton, X. Wang, M. Xu, M. Reece, K. Schrapel, "Effect of Porosity and Grain Size on the Microwave Dielectric Properties of Sintered Alumina", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.80, No.7, pp.1885-1888, July 1997.
DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03066.x>
- [33] S. Roopas Kiran, G. Sreenivasulu, V. R. K. Murthy, V. Subramanian, B. S. Murty, "Effect of Grain Size on the Microwave Dielectric Characteristics of High-Energy Ball-Milled Zinc Magnesium Titanate Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.95, No.6, pp.1973-1979, Mar. 2012.
DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05128.x>
- [34] A. E. Paladino, "Temperature-Compensated MgTi₂O₅-TiO₂ Dielectrics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.54, No.3, pp.168-169, Mar. 1971.
DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12247.x>
- [35] W. Luo, J. Guo, G. Randall, M. Ranagan, "Effect of Porosity and Microstructure on the Microwave Dielectric Properties of Rutile", *Materials Letters*, Vol.200, pp.101-104, Aug. 2017.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.04.113>
- [36] M. Takata, K. Kageyama, "Microwave Characteristics of A(B³⁺_{1/2}B⁵⁺_{1/2})O₃ Ceramics (A = Ba, Ca, Sr; B³⁺= La, Nd, Sm, Yb; B⁵⁺= Nb, Ta)", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.72, No.10, pp.1955-1959, Oct. 1989.
DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06006.x>

김 두 원(Duwon Kim)

[정회원]



- 2020년 8월 : 순천향대학교 일반대학원 신소재공학과 (공학석사)
- 2021년 3월 ~ 현재 : 한양대학교 일반대학원 신소재공학과 (박사과정)
- 2021년 3월 ~ 현재 : 한국생산기술연구원 섬유연구부분 학생연구원

<관심분야>

LTCC 소재, 인공근육, 에너지하베스터

이 경 호(Kyoungho Lee)

[정회원]



- 1993년 5월 : Virginia Tech 재료공학과 (공학박사)
- 2013년 1월 ~ 2018년 1월 : 순천향대학교 중소기업 산학협력센터 소장
- 1993년 9월 ~ 현재 : 순천향대학교 디스플레이신소재공학과 교수

<관심분야>

LTCC 소재, 기능성 유리 소재