

BaO-Sm₂O₃-TiO₂계 마이크로파 유전체의 합성 및 그 특성에 관한 연구

10-3-10

A Study of the synthesis and the properties on microwave dielectric material of BaO-Sm₂O₃-TiO₂ system

이용석^{*}, 김준수^{*}, 이병하^{*}

(Yong-Seok Lee, Joon-Soo Kim, Byung-Ha Lee)

Abstract

These days, according to surprising development of communication enterprises, every soft of devices is getting smaller and cheaper. Among these Devices, microwave dielectric ceramics are studied and progressed briskly as the materials of dielectric resonator.

Dielectric properties of BaO-Sm₂O₃-TiO₂, one of the BaO-Ln₂O₃-TiO₂ (Ln=La, Sm, Nd, Pr...) system, synthesized by solid-reaction and coprecipitation method were investigated. Disk-type samples were sintered at 1250~1400°C for 2hrs.

As a result, single phase was not synthesized in both method. First created the second phase of Sm₂Ti₂O₇, and then the last phase of Ba_{3.75}Sm_{9.5}Ti₁₈O₅₄, TiO₂, and Ba₂Ti₉O₂₀.

When the sample was sintered at 1280°C (in solid reaction method) and at 1310°C (in coprecipitation method), it obtained highest dielectric constant (72.96 and 71.70, respectively) and high Q value. Above that temperature, dielectric constant and Q value decreased because of lattice defect according to oxygen vacancies.

Key word(중요용어) : Dielectric Resonator (유전체공진기), Microwave Dielectric ceramics (마이크로파유전체세라믹스), Dielectric properties (유전특성), BaO-Sm₂O₃-TiO₂ system (BaO-Sm₂O₃-TiO₂계)

1. 서 론

오늘날, 우리들의 일상 생활에 있어서 휴대전화, 자동차전화, 위성방송 등은 점점 더 일반화, 대중화되어 가고 있다. 이는 기기를 구성하고 있는 각종 device가 저렴화 및 소형화되어 가고 있기 때문이다.

이러한 통신기기 중에서도 특히, 군사적 목적 등의 한정된 용도에 밖에 사용할 수 없었던 마이크로파 대에 대한 유전체 ceramics의 개발은 유전체 공진기 재료로서 통신기기의 소형화, 경량화, 저가격화라는 시대적 요청에 의해 1970년부터 활발히 개발, 연구되기 시작하였다.^{1)~3)}

특히 소형화의 요구에 따라 고유전율을 가지는 마이크로파 유전체 ceramics 재료에 대한 많은 연구가 진행되어져 왔는데 현재까지의 연구 중에서는 D. Kolar⁴⁾ 등에 의해 1981년에 발표된 BaO-Nd₂O₃-TiO₂계의 재료가 가장 잘 알려져 있다.

이들은 BaO-Nd₂O₃-TiO₂의 비가 1:1:3과 1:1:5의 것이 존재하고 있으며, 특히 이 계의 1:1:5 부근의 조성에서 고유전율을 가지고 양호한 마이크로파 유전체 ceramics가 얻어진다고 보고하였다.⁴⁾

이것을 계기로하여 BaO-Ln₂O₃-TiO₂ (Ln=La, Nd, Sm, Pr...)계에서 각각의 희토류를 포함하는 유전체 세라믹스의 연구가 활발히 행해져 현재 각종 device의 소형화에 응용되어지고 있다.^{5)~7)}

이러한 BaO-Ln₂O₃-TiO₂계 ceramics에 대해서는, 지금까지 "1:1:5의 조성이 가장 우수한 특성을 나타낸다"라고 보고한 D.Kolar⁴⁾ 등의 Ln=Nd에서의 연구 결과를 기초로하여 연구되어져 왔기 때문

* : 명지대학교 무기재료공학과
접수일자 : 1997년 1월 4일
심사완료 : 1997년 3월 8일

에, 그동안의 대부분의 연구에서 1:1:5 부근의 조성은 모두 1:1:5로 발표되어져 왔지만, 한편에서는 이런 경향에 의문을 가지기 시작하였다.

1991년 Takahashi⁸⁾ 등은 "Ln=La, Sm, Nd 일때의 존재하는 결정상은 1:1:3과 1:1:4이며, 1:1:5라는 것은 1:1:4와 과잉의 TiO₂로 이루어진 것이 아닌가"라고 보고하였으며, 같은 해 Ohsato⁹⁾¹⁰⁾ 등은 Ln=Sm, Nd의 1:1:5 조성에서 단결정을 성장시켜 결정 분석 연구를 행한 결과, 이 계의 조성은 3.75:9.5:18이었다는 보고를하여 주목을 받았다. 또한 Jaakola¹¹⁾ 등과 Yamada⁷⁾ 등은 EPMA 분석에 1:1.25:4.5와 1:1.25:4.6이라 제안하였다.

따라서, 본 연구에서는 micro과 유전체 재료로서 요구되어지는 특징인 (1) 고유전율을 가져야 하며 (2) 높은 Q값을 나타내며 (3) 공진주파수의 온도계수가 낮아야 한다는 조건을 만족하는 유전체 세라믹스를 개발하기 위하여 BaO-Ln₂O₃-TiO₂계 고유전율 micro과 유전체재료에 대한 연구를 행하였다. 본 연구는 그의 일환으로 Ln에 Sm을 사용하여 BaO:Sm₂O₃:TiO₂의 비를 1:1:5로하여 고상법 및 공침법으로 합성할 경우 소성 온도에 따른 결정상의 생성관계와 최종상이 무엇인지를 규명하고자 하였다. 또한 화학합성 조건으로 제조된 시편의 마이크로과 영역에서의 특성값에 대해서도 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 출발원료

본 실험에 사용된 출발원료로는 Table. 1에 나타난 바와 같이 고상법에 있어서는 BaCO₃, Sm₂O₃와 TiO₂를 사용하였고 공침법에 있어서는 BaCl₂, SmCl₃ 및 TiCl₄ 수용액을 사용하였으며 이에 따른 침전제로서 (NH₄)₂CO₃와 NH₄OH와의 혼합수용액을 사용하였다.

공침법에 있어서, TiCl₄ 수용액은 급격한 발열반응을 나타내기 때문에 Ice bath 내에서 증류수로 천천히 교반시키면서 TiCl₄를 적하하여 만들었다. 이 TiCl₄의 농도는 NH₄OH를 사용하여 TiO(OH)₂ gel을 형성시킨 후 600℃로 가열 정평하여 구하였고, BaCl₂의 농도는 (NH₄)₂CO₃를 사용하여 얻어진 침전물을 600℃로 가열 정평하여 구하였다.

2.2 원료합성

Table. 2에 본 실험의 기본 조성을, Fig. 1과 Fig. 2에 본 실험의 대략적인 공정도를 나타내었다.

표. 1. 출발원료

Table.1. Starting Materials

<Cocprecipitation>

| Material | Grade | Manufacture |
|---|------------|------------------------------|
| BaCl ₂ | 99.9% | Crowen Guarneed Reagents. Co |
| SmCl ₃ | 99.99% | Alfa Chem. Co |
| TiCl ₄ | 99.9% | Kento Chem. Co |
| (NH ₄) ₂ CO ₃ | extra pure | Junsei Chem. Co |
| NH ₄ OH | extra pure | Junsei Chem. Co |

<Solid State>

| Material | Grade | Manufacture |
|--------------------------------|--------|---------------|
| BaCO ₃ | 99.9% | Aldrich. Co |
| Sm ₂ O ₃ | 99.99% | Alfa Chem. Co |
| TiO ₂ | 99.9% | Aldrich. Co |

고상법에 있어서는 출발원료인 BaCO₃, Sm₂O₃ 및 TiO₂를 mol비로서 1:1:5가 되도록 정확히 칭량한 후, ZrO₂ ball을 사용하여 ethanol 중에서 16hr 동안 ball milling을 행하였다. 그 후 100℃의 온도에서 충분히 건조시킨 다음 1200℃에서 1hr동안 하소를 행한 후, 직경 1 inch mold를 사용하여 640kg/cm²의 압력으로 disk형 시편을 제작하였다. 300℃/hr의 승온속도로 1250~1430℃의 온도 범위에서 20℃ 간격으로 하여 각각의 온도에서 2hr 동안 유지한 후 자연냉각하였다.

공침법은 BaCl₂, SmCl₃, TiCl₄ 수용액을 1:1:5 mole이 되도록 정확히 채취하여 mixer기에서 충분히 혼합시킨 후 침전제인 (NH₄)₂CO₃와 NH₄OH의 혼합액을 적당량 적하하여 공침전물을 합성하였다. 이것을 Cl⁻ 이온이 검출되지 않을 때까지 충분한 여과 수세를 행한 후 건조하였다. 이후의 실험 공정에 대해서는 고상법과 동일하였다.

표. 2. 재료의 조성

Table 2. Compositions of Materials

| | BaCO ₃ | Sm ₂ O ₃ | TiO ₂ |
|---------------|-------------------|--------------------------------|------------------|
| Ratio (mole%) | 1 | 1 | 5 |

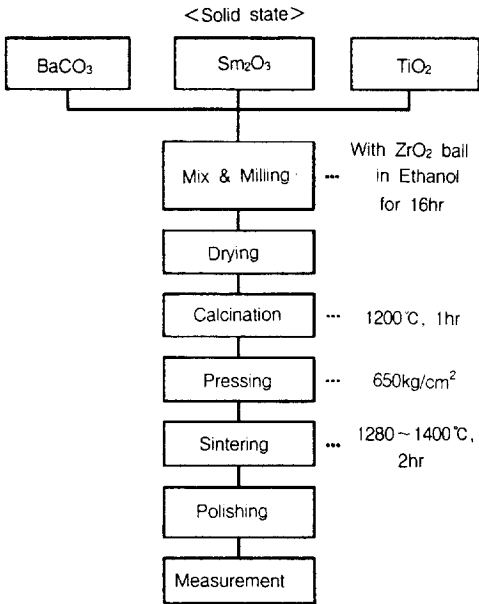


그림 1. 고상법 제조의 대략적인 공정도
 Fig. 1. Schematic diagram of experimental processing. (solid state)

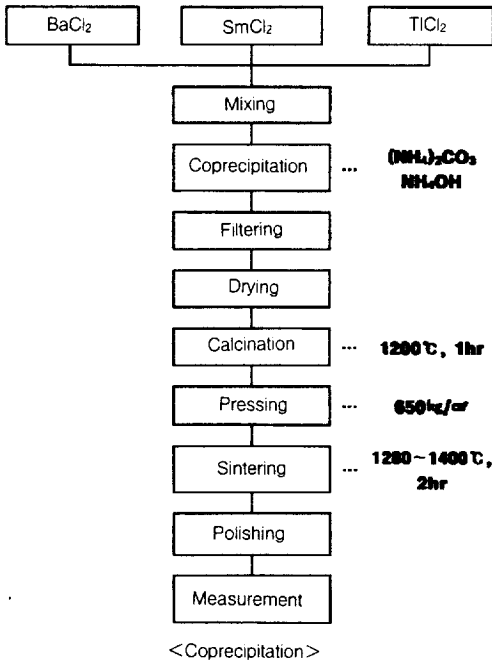


그림 2. 공침법 제조의 대략적인 공정도
 Fig. 2. Schematic diagram of experimental processing. (Coprecipitation)

2.3 특성평가

고상 분말 혼합 원료와 공침 원료의 가열 온도 변화에 따른 결정 생성 과정과 중량 변화를 알아보기 위하여 DT-TG 분석을 행하였다. 또한 소성 온도에 따른 시료의 상생성과정과 소결시의 생성상의 변화 여부를 확인해보기 위해 X선 회절 분석을 행하였으며, 미세구조 및 결정형을 관찰해보기 위하여 SEM (Jeol JSM-840) 관찰을 행하였다.

유전특성 평가에서, 유전을 및 Q값의 측정은 disk형 소결 시편을 평행 도체판에 삽입하여 TE₀₁₁ 모드의 공진특성곡선을 이용한 Hakki & Coleman 법^[2]으로서 Impedance Grain-Phase Analyzer (Hewlett Packed 4194A)를 사용하여 측정하였으며, 정전용량의 온도계수(τ)는 TEST chamber (Hewlett Packed 4210A)를 사용하여 -25~85°C의 온도구간에서 5°C/min로 승온하여 10°C 간격으로 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 DT-TG 분석

Fig. 3에 고상법과 공침법에 의한 혼합 원료의

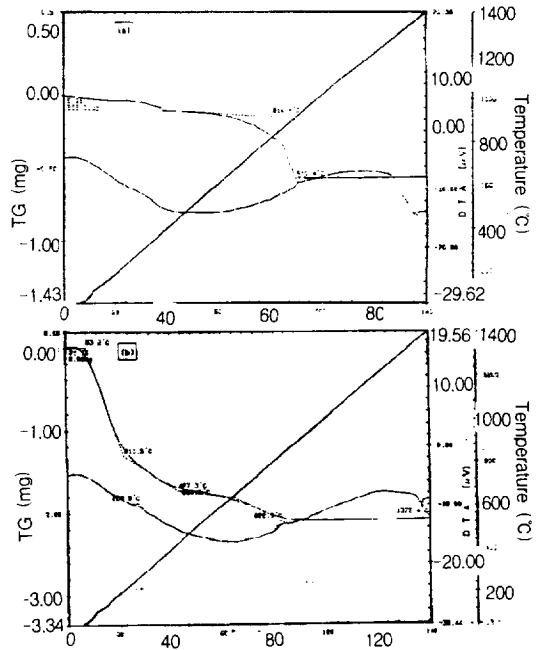


그림 3. BaO-Sm₂O₃-TiO₂ 분말의 DT-TG 분석 곡선
 Fig. 3. DT-TG curves of BaO-Sm₂O₃-TiO₂ powder.

DT-TG 분석 결과를 나타내었다.

Fig. 3(a)인 고상 혼합 원료에 있어서는, 중간상인 Barium Titanite ($BaTiO_3$, $BaTi_5O_9$, $Ba_4Ti_{13}O_{30}$, $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ 등)의 생성으로 인한 큰 폭의 흡열 peak가 $600\sim 910^\circ C$ 까지 존재하였다. 이 때 TG 분석 결과에서도 $BaCO_3$ 의 분해에 의한 큰 중량 변화를 보여주고 있다. 이 후의 온도에서는 중간생성상으로의 합성이 진행되고 중량변화도 거의 없어지게 된다. 또한 Fig. 3(b)인 공침법에 있어서는, 고상법과 거의 같은 결과를 나타내고 있지만 고상법에 비해 약 $100^\circ C$ 낮은 온도인 $830^\circ C$ 부근까지 이와 같은 반응이 계속되다가 끝나고 있음을 알 수 있다.

이는 고상법에 비해 공침법에 의한 합성원료가 더 미세하며, 균질한 입자로 되어 있고 비표면적이 넓다는 장점에 의해 상생성 온도가 낮아진 것으로 생각된다.

3.2 생성상의 확인

고상법과 공침법으로 합성된 시료의 열처리온도에 따른 생성상의 변화를 관찰해 보기 위해 $700\sim 1300^\circ C$ 의 온도에서 1hr 하소한 후 XRD 분석을 행하였다. 이 때의 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 4에서와 같이 고상법에 의해 합성된 시료에 대해서는 DT-TG 분석에서도 알 수 있듯이, $600^\circ C$ 부근부터 $BaCO_3$ 와 TiO_2 가 반응하여 $BaTiO_3$ 와 $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ 가 생성되기 시작하여 $700^\circ C$ 에서 소성한 분말의 경우 이들상과 출발원료들이 공존함을 알 수 있었다. $900^\circ C$ 에서 소성한 분말의 경우는 미반응 출발원료 이외에 $BaTi_5O_9$, $Ba_4Ti_{13}O_{30}$, $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ 및 $Sm_2Ti_2O_7$ 가 공존하였다.

$1000^\circ C$ 에서는 $Sm_2Ti_2O_7$ 의 상의 생성이 급격히 증가하며 반면에 Barium Titanite는 감소하는 경향을 보였다. $1100^\circ C$ 에서는 β 상에서 micro과 유전체 재료로 많이 사용하는 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 상이 생성되기 시작하여, 아울러 Takahashi⁽⁸⁾가 발표한 $Ba_{3.75}Sm_{9.5}Ti_{18}O_{54}$ 상이 2차상으로 공존함을 알 수 있다. $1200^\circ C$ 의 경우는 $Sm_2Ti_2O_7$ 이 감소되어 2차상으로 존재하며 $Ba_{3.75}Sm_{9.5}Ti_{18}O_{54}$ 상이 주상으로 존재함을 알 수 있다. $1300^\circ C$ 에서는 $Sm_2Ti_2O_7$ 은 완전히 소멸하고 합성하고자 하는 $Ba_{3.75}Sm_{9.5}Ti_{18}O_{54}$ 상은 약간의 $Ba_2Ti_9O_{20}$, TiO_2 와 같이 공존하였다. 이것으로 본 연구에서 합성하려고 하는 1:1.5의 계에서 주상으로 생각되어지는 $Ba_{3.74}Sm_{9.5}Ti_{18}O_{54}$ 는 초기에는 $Sm_2Ti_2O_7$ 와 Barium Titanite 화합물과의 반응

으로 생성되다가 온도가 증가함에 따라 $Sm_2Ti_2O_7$ 과 $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ 의 반응에 의해 생성되는 것으로 추정할 수 있다.

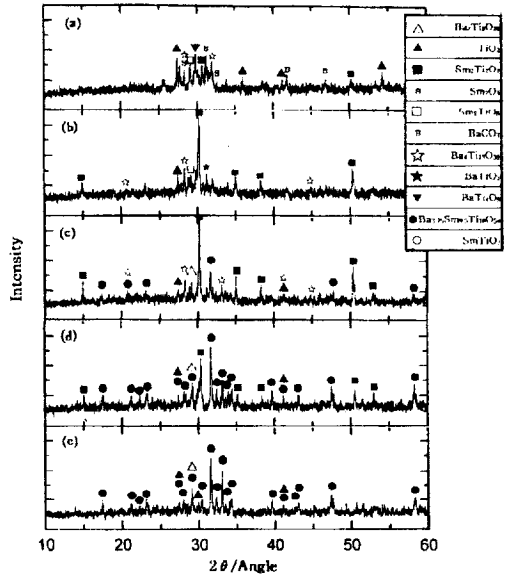


그림 4. 고상법으로 제조된 시편의 각 하소온도별 X-ray 분석 결과

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the calcined powder at various temperature by solid state reaction.

따라서, $Ba_{3.75}Sm_{9.5}Ti_{18}O_{54}$ 는 $1100^\circ C$ 부터 생성되기 시작하여 소성온도가 증가함에 따라 증가하지만 $1400^\circ C$ 까지 단일상의 합성은 곤란하였으며 TiO_2 와 microwave 유전체재료인 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 이 같이 공존하였다.

이러한 X선 회절 패턴은 Ba:Sm:Ti의 비가 1:1.5인 조성에 있어서 사방정의 주상과 더불어 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 와 $Sm_2Ti_2O_7$ 를 이차상으로 생성된다고 하는 Takahashi⁽⁸⁾ 등의 연구 결과와도 잘 일치하고 있다.(Fig.4.d)

공침법에 있어서는 Fig. 5에 보인 바와 같이 고상법에 의해 합성된 시료보다 약 $100^\circ C$ 정도 낮은 온도에서 이미 제 2차상으로 생각되어지는 $Sm_2Ti_2O_7$ 과 $BaTiO_3$, TiO_2 의 상이 나타나고 있으며, 최종상의 생성도 고상법보다 약 $100^\circ C$ 낮은 온도인 $1000^\circ C$ 에서 나타나기 시작하였다. 이는 공침법에 의해 합성할 경우 공침전 반응물은 고상 혼합물보다 미립으로 분산성이 좋기 때문으로 이것은 앞에서 보여준 DT-TG 분석 결과와도 잘 일치

하고 있다.

또한 공침 시료의 경우 1000℃부터 고상법에서는 생성되지 않는 SmTiO₃가 생성되기 시작하여 1300℃에서 소멸됨을 알 수 있다. 이것으로 공침법의 경우, Ba_{3.75}Sm_{9.5}Ti₁₈O₅₄의 생성과정은 앞의 고상법과는 다소 차이가 있음을 알 수 있다. 공침법으로도 단일상의 합성은 이루어지지 않았으며 1300℃로 소성한 경우 고상법으로 합성한 시료와 거의 같은 상들로 이루어졌음을 알 수 있다. 이것으로부터 BaO:Sm₂O₃:TiO₂를 1:1:5로 하여 합성할 경우 D.Kolar가 발표한 단일상으로서의 합성은 이루어지지 않았으며 최종 생성상은 미량의 Ba₂Ti₉O₂₀ 및 TiO₂가 존재되어 있는 Ba_{3.75}Sm_{9.5}Ti₁₈O₅₄임을 알 수 있다.

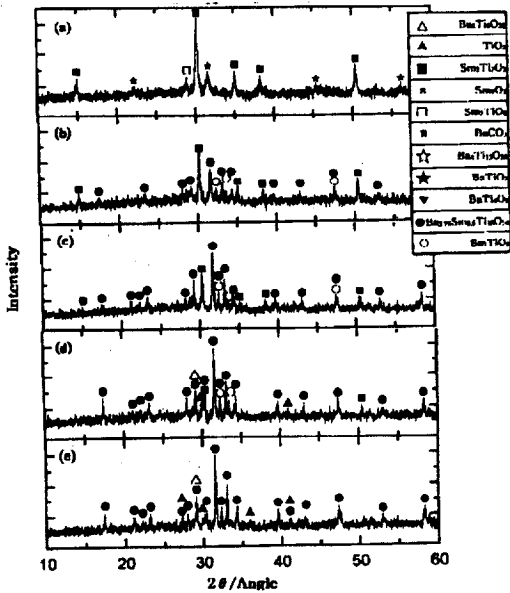


그림 5 공침법으로 제조된 시편의 각 하소온도별 X-ray 분석 결과

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the calcined powder prepared by coprecipitation method.

고상법과 공침법에 의해 제조된 시료가 모두 최종상을 나타내기 시작하는 온도인 1200℃에서 1hr 동안 하소를 행한 후 성형하여 1250℃에서 1400℃의 온도에서 20℃ 간격으로 2hr 소결을 행한 시편 중 1310℃ 소결 시편의 생성상의 변화를 알아보고자 행한 XRD 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이 경우 고상법과 공침법 사이의 특별한 변화는

보이지 않았으며, 양쪽 모두 최종상으로 생각되어지는 Ba_{3.75}Sm_{9.5}Ti₁₈O₅₄와 Ba₂Ti₉O₂₀, TiO₂만이 존재하고 있음을 알 수 있었다.

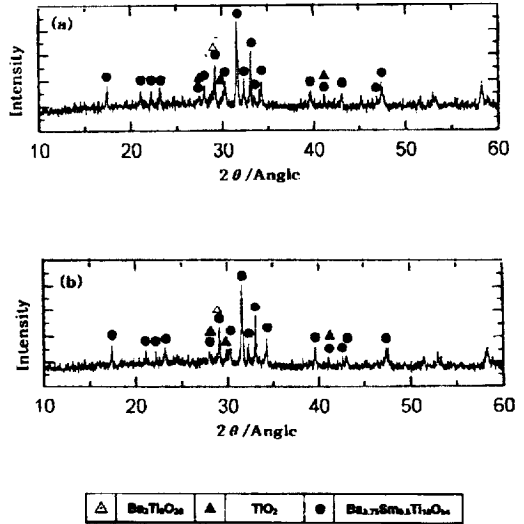


그림 6. 1300℃로 소성한 고상법 및 공침법으로 제조된 시편의 X-ray 분석 결과

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the sintered specimens prepared by solid state and coprecipitation method at 1310°C.

3.3 밀도 측정 및 미세구조 관찰

소결된 시편의 밀도를 아르키메데스법에 의해 측정하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

일반적으로 대부분의 ceramic 제품에서, 밀도는 소결온도가 증가함에 의해 치밀화가 이루어져 증가한다고 알려져 있으나 본 실험에서는 Fig. 7에서 보는 바와 같이 밀도는 소결온도가 증가함에 따라 초기에는 증가하다가 그 이후는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 밀도의 감소현상이 소결에 있어서의 입자성장에 의한 것인지, 혹은 TiO₂ 등의 휘발 물질에 의한 것인지 확인해 보고자 미세구조 관찰을 행하였다.

고상법에 의해 제조된 시편의 각 소결 온도에 따른 SEM 관찰 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서와 같이 1280℃에서는 1~5μm의 불균일한 입자들이 여기저기에 산재되어 있지만, 1250℃보다 치밀화가 이루어져 있음을 알 수 있다. 그러나 1310℃부터는 1280℃에서 보여주었던 불균일한 입자들은 사라지고 5μm 이상의 균일한 주상의 입자들이 치밀하게 발달되어 있다. 그 후 소성온도가

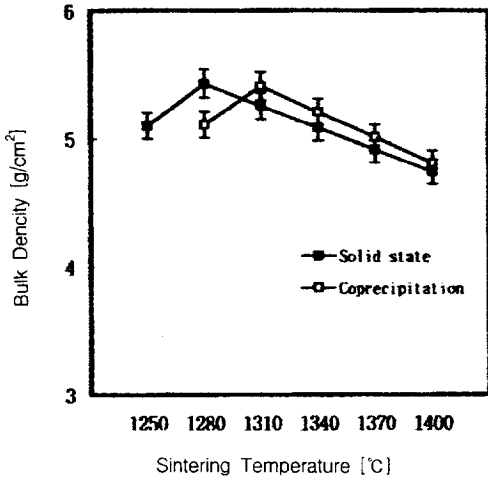


그림. 7. 각 소성온도에 따른 부피밀도에의 영향
 Fig. 7. The effect of heat-treatment temperature on bulk density.

하여 입자와 입자 사이에 많은 기공을 생성시키고 있음이 관찰되었다. 이러한 현상에서 밀도 측정에서 나타났던 소성 온도가 상승함에 따라 밀도가 증가하다가 그 이후는 감소하는 원인을 확인할 수 있었다.

이러한 경향은 Fig. 9에 나타난 바와 같이 공침법으로 합성하여 소성한 시편에서도 거의 같은 결과를 보이고 있다. 조직면에서 확인해 보면, 1310 °C에서는 1280 °C에서보다 치밀화는 이루어져 있지만 고상법의 1280 °C 소결시편과 같이 불균일한 입자들이 산재해 있음을 알 수 있었다. 1340 °C 이상의 소성온도에서는 1~5 μm의 입자들이 2~15 μm의 불균일한 주상 입자로 급격한 입성장을 한 후 1400 °C가 되어야 고상법과 마찬가지로 거의 균일한 주상의 입자들로 이루어져 있음을 알 수 있었다.

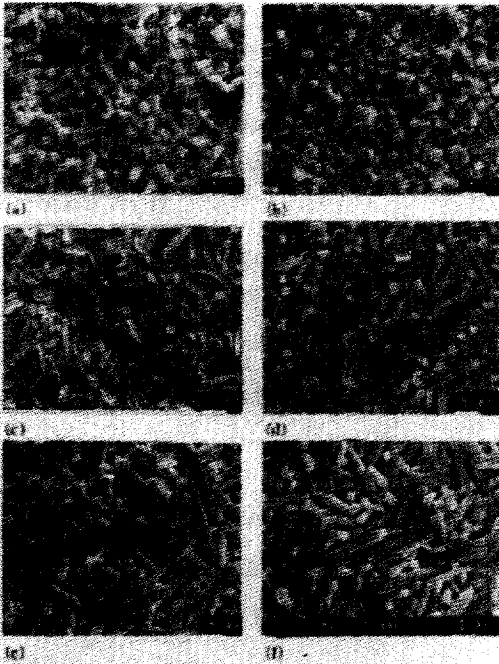


그림. 8. 고상법으로 제조된 시편의 각 소성온도별 SEM 미세구조 사진
 Fig. 8. SEM microphotographs of the sintered specimens prepared by solid state reaction.

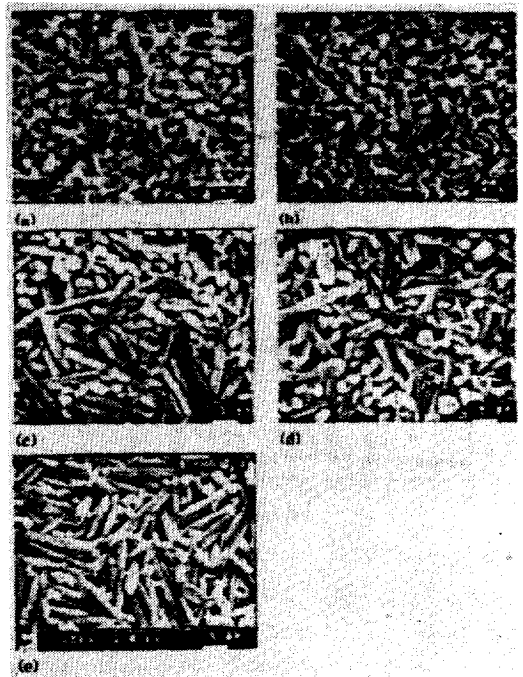


그림. 9. 공침법으로 제조된 시편의 각 소성온도별 SEM 미세구조 사진
 Fig. 9. SEM microphotographs of the sintered specimens prepared by coprecipitation method.

높아짐에 따라 이 주상의 입자들은 미처 소결에 의한 치밀화가 이루어지기 전에 급격한 입성장을

이것으로 공침 합성 분말로 만든 시편의 소결 밀도는 1310 °C까지는 소성온도가 증가함에 따라 증가하지만 그 이후는 소성온도의 증가에 따라 감

소함을 확인할 수 있다.

또한, SEM 사진으로부터 구한 표면기공율을 point counting법에 의해 측정하여 Fig. 10에 나타내었다. 고상법시편에서는 1280°C 소성시편이 0.45%로, 공침법시편에서는 1310°C 소성시편이 0.54%로 가장 치밀화가 이루어져 있었고 그 후 소성온도가 증가함에 따라 입성장으로 인하여 기공율이 증가함을 알 수 있다.

따라서 본 실험에서는 고상법에서는 1280°C, 공침법에서는 1310°C에서 가장 치밀화를 보이고 있으며 그 이상의 소성 온도가 되면 모두 급격한 입성장이 일어나 기공이 증가하고 이에 따라 밀도는 감소한다고 생각된다. 또한, 이러한 밀도 저하는 일반적으로 격자결함에 영향을 주기 때문에 유전 특성에도 영향을 미친다고 알려져 있다.¹⁵⁾

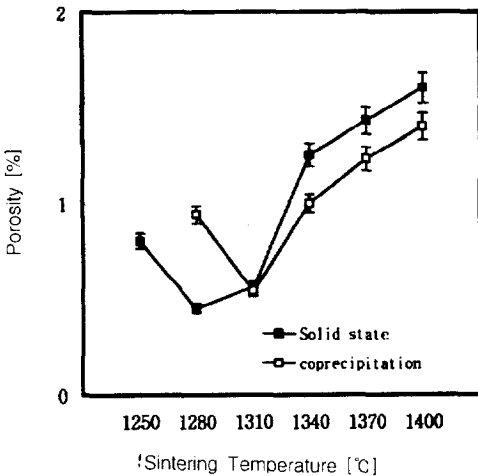


그림. 10. 각 소성온도 변화에 따른 표면기공율 관찰

Fig. 10. Surface porosity changes of sintering temperature.

3.4 유전 특성 평가

고상법 및 공침법으로 제조된 시편을 각 소성온도별로 소성한 후 Hakki & Coleman법¹²⁾에 의해 측정된 공진주파수(f_0)와 유전율(ϵ_r), Q Value ($Q=1/\tan \delta$) 및 공진기의 온도계수 (τ_f)의 분석 결과를 Fig. 11, Fig. 12, Fig. 13 및 Fig. 14에 각각 나타내었다.

Fig. 11에서 각 공진 주파수는 고상법 및 공침법 양쪽 모두에서 소성온도가 증가함에 따라 고주파 대역으로 이동하고 있음을 알 수 있었다.

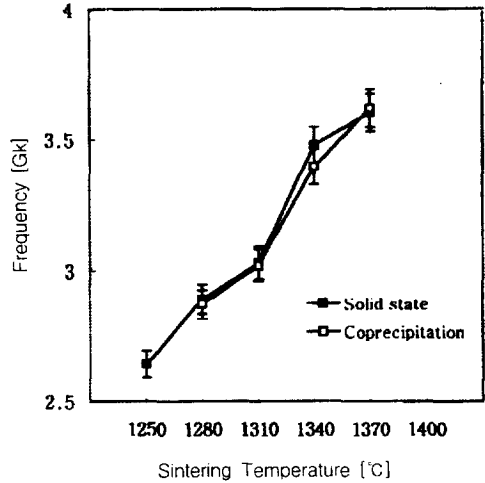


그림. 11. GHz대에서의 각 소성온도에 따른 시편의 공진주파수의 측정

Fig. 11. Resonant frequency (f_0) changes of sintering temperature at GHz.

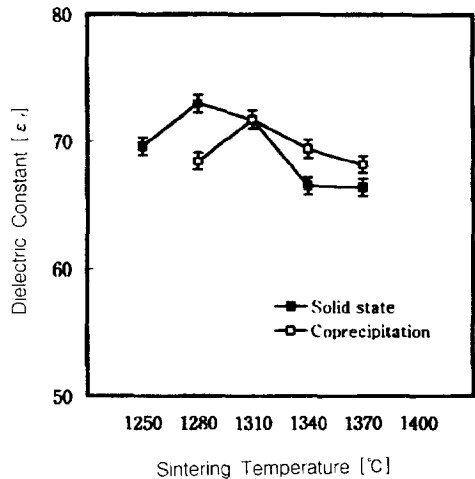


그림. 12. GHz대에서의 각 소성온도 변화에 따른 시편의 유전율 측정

Fig. 12. Dielectric constant (ϵ_r) according to sintering temperature at GHz.

Fig. 12에 보인 바와 같이 유전율은 소결 밀도가 가장 높게 나타난 온도에서 가장 높았다. 즉, 고상법시편에서는 1280°C에서 72.96, 공침법 시편에서는 1310°C에서 71.70으로 가장 높은 값을 나타내고 있었다. 본 실험에서는 1250°C부터 1280°C~1310°C 부근까지의 소성온도에서는 유전율이 증가하는 경

향을 나타내고 있었으며, 1280°C ~ 1310°C 이상의 소성온도에서는 다시 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이것으로, 가장 높은 유전율을 가지는 소결체를 얻을 수 있는 소성 온도 대역으로는 고상법에서는 1280°C ± 10°C 이고, 공침법에서는 1310°C ± 10°C로 판단된다.

이러한 유전율은 앞서 Fig. 8와 Fig. 9에서 관찰해 본 미세구조분석에서도 알수 있듯이 가장 치밀

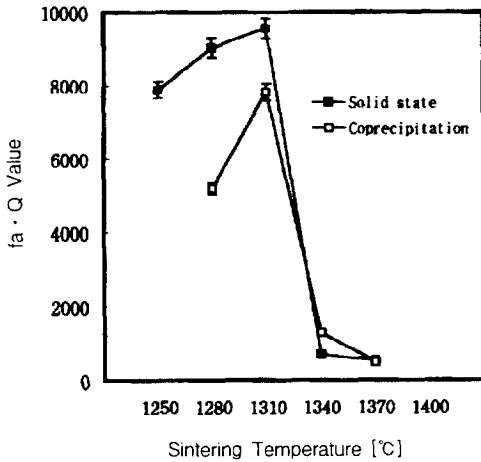


그림. 13. GHz대에서의 각 소성온도에서 소성한 시편의 $f_0 \cdot Q$ 값 측정

Fig. 13. $f_0 \cdot Q$ value of sintering temperature at GHz.

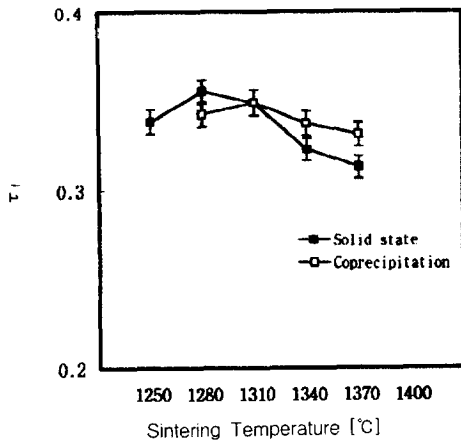


그림. 14. 각 소성온도로 소성한 시편의 공진주파수의 온도계수 (τ_f) 측정

Fig. 14. Temperature coefficient of resonant frequency (τ_f) on the sintering temperature.

화를 나타내고 있는 고상법에서는 1280°C의 시편이, 공침법에서는 1310°C의 시편이 가장 높은 값을 나타내고 있다. 따라서 이러한 유전율은 소결의 치밀화에 의한다고 생각된다. 일반적으로 미세구조에 있어서 기공들은 (+) Charge를 잡는 Trap으로서 역할을 하며¹⁶⁾ (-) Charge를 띄는 전자는 그 때문에 기공 주위에만 존재하게 되어 유전율은 감소하고 Q value도 감소한다고 보여진다.

Fig. 13에 $f_0 \cdot Q$ 의 분석결과를 나타내었다. 본 실험에서 각 소성온도별 Q Value를 측정해 본 결과 1310°C에서 2hr 소성한 고상법 시편에서는 3,150이었고 공침법 시편에서는 2,588로 가장 높은 값을 나타내고 있었으며, 이 때의 $f_0 \cdot Q$ 도 고상법에서는 9,500, 공침법에서는 7,800으로서 가장 높은 값을 나타내고 있다.

또한 공진기의 온도계수 (τ_f) 측정결과를 Fig. 14에 나타내었다. 고상법 및 공침법 시편에서 전반적으로 약 0.3~0.4의 안정적인 값을 나타내고 있으나, 공침법으로 제조된 쪽이 더욱 안정적인 값을 보이고 있다.

이상의 마이크로파대의 유전특성을 종합하여 보면, 소성온도가 증가함에 따라 공진주파수는 고주파대역으로 이동하는 경향을 나타내고 있다. 그리고 유전율은 소결 밀도가 가장 높게 나타난 고상법에서는 1280°C 부근에서, 공침법에서는 1310°C 부근의 소성온도에서 가장 높은 값을 보이고 있으며, Q Value는 고상법 및 공침법 모두 1310°C 부근에서 가장 높은 값을 나타내고 있다.

본 실험에서 가장 우수한 특성을 나타낸 고상법 및 공침법 시편에 대한 결과치와 기존 연구자의 Data¹⁷⁾를 Table. 3에 나타내었다. 이와 같은 값은 기존의 연구자들의 값에 비해 유전율은 거의 비슷하였고, Q value는 높게 나타났으며 고유전율 micro파 재료로 활용이 기대되는 것이다.

표. 3. BaO-Sm₂O₃-TiO₂계에서의 가장 높은 마이크로파 유전특성을 나타내었던 시편의 측정값

Table. 3. Microwave Dielectric Properties of Sintered BaO-Sm₂O₃-TiO₂

| | Sintering Temperature | f_0 | ϵ | Q | τ_f | $f_0 \cdot Q$ |
|-----------------|-----------------------|-------|------------|------|----------|---------------|
| Solid State | 1280°C | 2.590 | 72.96 | 3116 | 0.355 | 9005.24 |
| Coprecipitation | 1310°C | 3.019 | 71.76 | 2588 | 0.348 | 7814.21 |

4. 결 론

고상법과 공침법을 사용하여 BaO-Sm₂O₃-TiO₂의 mol비를 1:1:5가 되도록 합성하여 생성상의 변화, 소결특성 및 유전 특성을 확인해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. BaO : Sm₂O₃ : TiO₂의 mole비를 1:1:5로 하여 합성을 행한 경우, 최종생성물은 Ba_{3.75}Sm_{9.5}Ti₁₈O₅₄, TiO₂, Ba₂Ti₉O₂₀으로 단일상의 합성은 어려웠다. 이때 고상법은 Sm₂Ti₂O₇, TiO₂, Ba₄Ti₁₃O₃₀상을 경유하여 Ba_{3.75}Sm_{9.5}Ti₁₈O₅₄, Ba₂Ti₉O₂₀, TiO₂상이 1100℃부터 생성되며, 공침법에서는 Sm₂Ti₂O₇, BaTiO₃ 상을 경유하여 고상법보다 100℃ 낮은 1000℃부터 생성하기 시작하였다.
2. 본 연구 범위에서는 소결밀도 측정 및 미세구조 관찰에서 관찰된 바와 같이 소결밀도가 가장 높게 나타남, 고상법에서는 1280℃가, 공침법에서는 1310℃에서 소성한 시편이 가장 높은 유전율과 Q value를 나타내었으며 그 이상의 소성온도에서는 소결에 의한 치밀화가 이루어지기 전에 앞서 급격한 입성장으로 인해 많은 산소기공이 발생하여 격차 결함을 증가시켜 이에 따라 유전율 및 Q value이 감소하는 경향을 보이고 있다.
3. 공침법의 경우, 고상법보다 좋은 반응성에 의한 빠른 입성장으로 인해, 좁은 소성영역을 보이고 있었으며, 또한 평균 입자크기 관찰에서도 크게 관찰되었다.

Reference

1. S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda and H. Ouchi, "Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Low Dielectric Loss at the Microwave Frequency", *J. Am. Ceram. Soc.*, 66[6], 421~423 (1983)
2. S. Nomura, K. Toyama and K. Kaneda, "Effect of Mn doping on the Dielectric Properties of Ba₂Ti₉O₂₀ Ceramics at Microwave Frequency," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22[7], 1125~1128 (1983)
3. S.G.Mhaisakar, D.W. Readey and S.A. Akbar, "Microwave Dielectric Properties of Doped BaTi₄O₉," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[8], 1894~1898 (1991)

4. D. Kolar, S. Gaberscek and B. Volavsek, "Synthesis and Crystal Chemistry of BaNd₂Ti₃O₁₀, BaNd₂Ti₅O₁₄ and Nd₄Ti₉O₂₄," *J. Solid State Chem.*, 38, 158~164 (1981)
5. K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, "Microwave Characteristics of (Zn,Sn)TiO₂ and BaO-PbO-Nd₂O₃ Dielectric Resonators," *J. Am. Ceram. Soc.*, 67[4], 278~281 (1984)
6. S. Nishigaki, H. Kato, S. Yano and R. Kamimura, "Microwave Dielectric Properties of (Ba,Sr)O-Sm₂O₃-TiO₂ Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66[9], 1405~1410 (1987)
7. A. Yamada, Y. Utsumi and H. Watari, "The Effect of Mn Addition on Dielectric Properties and Microstructure of BaO-Nd₂O₃-TiO₂ Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30[9B], 2350~2353 (1991)
8. J. Takahashi and T. Ikegami, "Occurrence of Dielectric 1:1:4 Compound in the Ternary System BaO-Ln₂O₃-TiO₂ (Ln=La, Nd, Sm) : II. Reexamination of Formation of Isostructural Ternary Compounds in Identical Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[8], 1873~1879 (1991)
9. 大里齊他 : 日本セラミックス協會 秋季シンポジウム講演豫告集 横浜, 2-II・2-51 (1991)
10. H. Ohsato, S. Nishigaki and T. Okuda : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31[9B] (1992)
11. T. Jaakola, J. Mottonen, A. Uusimaki, R. Rautioaho and S. Leppavuori, "Preparation of Nd-doped Ba₂Ti₉O₂₀ Ceramics for use in Microwave Applications," *Ceram. Int.*, 13, 151~157 (1987)
12. B.W. Hakki and P.D. Coeman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range," *IRE Trans. on Microwave Theory Tech.*, MTT-8, 402~410 (1960)
13. W.E. Courtney, "Analysis and Evaluation of a Method of measuring the Complex Permittivity and Permeability," *IEEE Tran. Microwave Theory Tech.*, MTT-18, 476~485 (1970)
14. 岡崎 清, "セラミック誘電體工學," (第 4版), 學獻社 (株), 日本 (1992)

15. W. Wersing, "High Frequency Ceramic Dielectrics and their Application for Microwave Components," Electric Ceramics (ed. by B.C.H. Steele), Elsevier Sci. Pub. Co., New York 67~69 (1991)
16. C. R. Barrett, W. D. Nix, A. S. Tetelman, "The Principle of Engineering Materials", Prentice Hall, 418~423 (1973)
17. 福田 光一, "BaO-TiO₂-希土類酸化物系 セラミックスの マイクロ波 誘電特性", エレクトロニク・セラミックス, 93[3], 18~23 (1993)

저자소개

이용석

1970년 2월 2일생. 1995년 2월 명지대 무기재료공학과 졸업. 1997년 2월 명지대 무기재료공학과 대학원 졸업 (석사). 현재 (주) 동서 세라믹사업부 연구원



이병하

1949년 3월 21일생. 1975년 한양대 요업공학과 대학원 졸업 (석사). 1983년 한양대 요업공학과 대학원 졸업 (박사). 1987~92년 명지대 무기재료공학과 부교수. 현재 명지대학교 무기재료공학과 교수.



김준수

1949년 7월 19일생. 1973년 한양대학교 요업공학과 졸업. 1990년 2월 명지대 무기재료공학과 대학원 졸업 (석사). 현재 (주) 동서 세라믹사업부 상무이사. 현재 명지대학교 무기재료공학과 대학원 박사과정 재학 중

