

0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

논문
8-2-15

Microwave Dielectric Properties of the 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂ Ceramics

박인길*, 정장호*, 배선기**, 이영희*

(Park In-Gil, Chung Jang-Ho, Bae Seon-Gi, Lee Young-Hie)

Abstract

0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂ ceramics were fabricated by the mixed-oxide method. Microwave dielectric properties were investigated with sintering conditions. Increasing the sintering temperature from 1300 to 1375[°C], the sintered density was increased from 5.44 to 5.63[g/cm³]. Increasing the sintering temperature, dielectric constant and quality factor were increased and temperature coefficient of resonant frequency was independent of sintering temperature. In the specimen sintered at 1375[°C], dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency were 80.79, 2784(at 3[GHz]), +11.07[ppm/°C], respectively.

Key Words(중요용어) : Microwave dielectric property(마이크로파 유전특성), 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂ ceramics, Dielectric constant(유전상수), Quality factor(품질계수), Temperature coefficient of resonant frequency(공진주파수의 온도계수).

1. 서 론

최근 정보 산업의 발전 및 통신 정보량의 증가에 따라 광 파이버에 의한 유선 통신 및 마이크로파에 의한 무선통신 분야의 전자산업이 급속하게 발전되어 왔다. 이 중, 마이크로파 통신은 레이더와 위성통신 등 주로 군사용으로 사용되어 왔으나 최근에는 자동차 전화 등의 이동통신과 위성방송 등 점차 민생분야로 확대되고 있는 실정이다. 이러한 시대적 요청에 부응하여 마이크로파 기기의 소형화, 저가격화 및 고성능화에 대한 연구개발이 확산되고 있다. 또한 얼마전까지도 이러한 마이크로파 통신기기에 사용되던 금속 공동공진기(metal cavity resonator)를 세라믹 유전체 공진기로 대체함으로써 한층 더 마이크로파 통신 기기의 발전을 가져오게 되었다. 이러한 마이크로파 통신 기기에

사용되는 세라믹 유전체 공진기는 1)소자의 소형화를 위한 높은 유전 상수, $\epsilon_r(1/\sqrt{\epsilon_r})$ 에 비례하여 공진기의 크기가 감소됨) 2)공진 주파수의 선택성을 좋게 하기 위한 높은 품질계수, Q 3)온도 안정성을 위한 낮은 공진주파수의 온도계수, τ_f 의 특성을 가져야 한다.¹⁾

1978년 D. Kolar²⁾등이 BaO-Nd₂O₃-TiO₂계 세라믹스의 Ti-rich 조성에서 70-90 정도의 높은 유전상수 및 품질계수(>2000 at 1[MHz])를 발견한 것을 계기로 마이크로파용 고유전율 유전체 재료에 관한 연구가 활발하게 진행되었다. 1984년 K. Wakino³⁾등은 BaO-Nd₂O₃-TiO₂ 세라믹스에 미량의 PbO를 첨가하여 유전상수 및 품질계수를 향상시킬 수 있음을 보고하였으며, 1987년 S. Nishigaki⁴⁾등은 고유전율 BaO-Sm₂O₃-TiO₂계 세라믹스에서 Ba의 일부를 Sr로 치환하여 공진 주파수의 온도계수를 0[ppm/°C]로 조절할 수 있음을 보고하였다. 1990년 J. Wu⁵⁾등은 (Ba,Sr)O-Sm₂O₃-TiO₂계 세라믹스에서 2차상(second phase)의 양이 마이크로파 유전 특성에 미치는 영향을 조사하는등 공진기 소자의 소형화를 위한 고유전율 신재료의 개발

* : 광운대학교 전자재료공학과

** : (시립)인천대학교 전기공학과

접수일자 : 1994년 8월 5일

심사완료 : 1994년 10월 31일

및 유전특성 개선에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 현재 실용화되고 있는 고유전율 유전체 재료는 BaO-Ln₂O₃-TiO₂(Ln=Nd,Sm)계 세라믹스가 주류를 이루고 있다.

따라서 본 연구에서는 Nishigaki의 보고⁴⁾를 근거로 하여 고유전율 유전체 공진기 재료인 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂세라믹스를 선택하여 소결 온도에 따른 마이크로파 유전특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시편의 제작

고순도의 BaCO₃, SrCO₃, Sm₂O₃ 및 TiO₂를 시편의 조성식 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂에 따라 평량한 후 아세톤을 분산매로 하여 볼밀로 24[hr]동안 혼합 분쇄하였으며, 100[°C] 진기오븐에서 24[hr]동안 건조하였다. 건조한 시료를 1050[°C]에서 2[hr] 하소시킨 후 원통형 금형($\phi=12$ [mm])에 넣고 800[kg/cm²]의 압력으로 성형하여 1300~1400[°C]에서 2[hr]동안 소결하였다. 소결한 시편은 환원된 Ti이온을 재산화시키기 위해 H. O'Bryan⁶⁾ 등의 보고를 근거로 하여 1200[°C]에서 2[hr]동안 다시 어닐링 하였으며, 원통형 시편(diameter/thickness ≈ 1.2)⁷⁾을 준비한 후 마이크로파 유전특성을 조사하였다.

2.1. 측 정

소결조건에 따른 시편의 소결성 및 2차상의 존재를 관찰하기 위해 Rigaku사의 D/MAX-III C X-ray generator를 사용하여 X-선 회절 분석을 하였으며, 전자 현미경(JEOL, TSM35CF, JAPAN)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다.

마이크로파 대역의 유전율은 연마된 원통형 시편을 두장의 도체판 사이에 넣고 Network Analyzer[HP 8720C]를 사용하여 TE₀₁₁모드의 공진주파수를 측정한 후 시편의 크기로 부터 구하였다.⁸⁾ 시편의 품질계수, Q는 공진주파수 f₀를 측정한 후 3dB에서의 대역폭을 이용하여 구하였으며, 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 25[°C] 및 85[°C]에서 공진주파수 f₀를 측정한 후 식 (2-1)을 이용하여 구하였다.

$$\tau_f = \frac{1}{f_0} \cdot \frac{(f_T - f_0)}{(T - T_0)} \quad (2-1)$$

여기서 f₀ : T₀(25[°C])에서의 공진 주파수
 f_T : T(85[°C])에서의 공진 주파수 이다.

3. 결과 및 고찰

사진 1은 소결온도에 따른 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂ 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 1300[°C]에서 소결한 시편의 경우 완전한 고상반응이 이루어지지 않아 많은 기공(pore) 및 검은색의 이차상(Ba₂Ti₉O₂₀, TiO₂)이 공존하고 있으며, 소결온도가 1400[°C]로 증가함에 따라 기공 및 이차상은 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 1400[°C]에서 소결시킨 시편의 경우 침상(needle-like) 결정립의 성장으로 인해 결정립 사이의 void가 증가하였다.

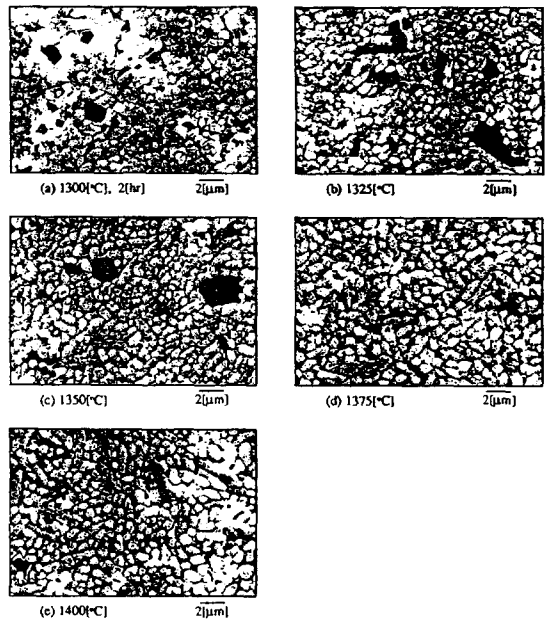


사진 1. 소결온도에 따른 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂ 시편의 미세구조

Photo. 1. Microstructure of the 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂ specimens with sintering temperatures.

그림 1은 1350[°C]에서 소결시킨 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂시편의 EDS분석 결과를 나타낸 것으로, 미세구조 사진에서 알 수 있는 바와 같이 3종류의 결정립(dark phase, gray phase, matrix phase)이 공존하고 있음을 알 수 있다. (a)는 matrix상의 분석 결과로 Ba, Sm, Ti의 비가 1 : 1.34 : 5.4인 것으로 보아 matrix상은 (Ba,Sr)Sm₂Ti₅O₁₄상(1:1:5)으로 사료된다. (b)는 gray상에 대한 분석 결과로 Sm성분은 거의 존재하지 않았으며, Ba와 Ti의 비가 5.0으로 이는 이차상으로 형성된

Ba₂Ti₉O₂₀상(Ti/Ba=4.5)인 것으로 사료된다. (a)와 (b)에서 성분비가 다소 차이가 발생한 것은 Ba에 대해 일부 치환된 Sr성분이 미량으로 첨가되어 관찰되지 않은 결과로 사료된다. (c)는 dark상에 대한 분석 결과로 Ba와 Sm의 성분은 거의 존재하지 않고 단지 Ti성분만 관찰되었으며, 이는 석출된 TiO₂상임을 알 수 있다.

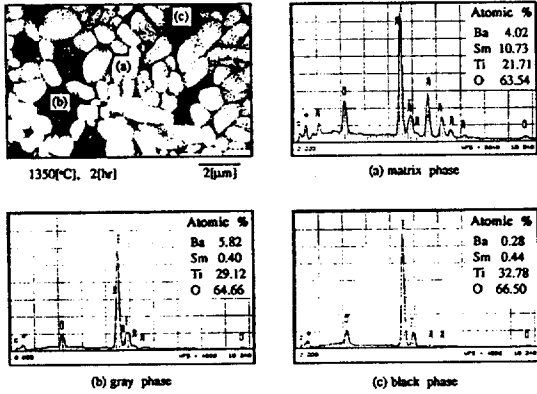


그림 1. 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂시편의 EDS

Fig. 1. EDS of the 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15 Sm₂O₃-0.7TiO₂ specimens.

그림 2는 소결온도에 따른 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂시편의 소결밀도를 나타낸 것이다. 소결 온도가 1300에서 1375[°C]로 증가함에 따라 소결밀도는 5.44에서 5.63[g/cm³]로 증가하였으며, 이는 소결온도가 증가함에 따라 그림 1의 미세구조에서 알 수 있는 바와 같이 기공 및 이차상이 감소하였기 때문이며, 1400[°C]에서 소결밀도의 감소는 침상 결정립의 성장으로 인하여 void가 증가하였기 때문이다.⁵⁾

그림 3은 소결온도에 따른 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂ 시편의 유전상수를 나타낸 것이다. 유전상수는 소결 온도가 증가함에 따라 증가하여 1375[°C]에서 소결한 시편의 경우 80.79의 최대값을 나타내었으며, 이는 그림 2에서 나타난 바와 같이 높은 소결밀도에 기인한 것이다.

그림 4는 소결 온도에 따른 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂ 시편의 품질계수를 나타낸 것이다. 품질계수는 Qxf=constant⁴⁾한 관계식을 이용하여 3[GHz]로 환산하여 나타낸 것으로 소결온도가 증가함에 따라 증가하여 1400[°C]에서 소결한 경우 2784(at 3[GHz])의 최대값을 나타내었다. 이는 소결온도가 증가함에 따라 기공과 2차상의 감

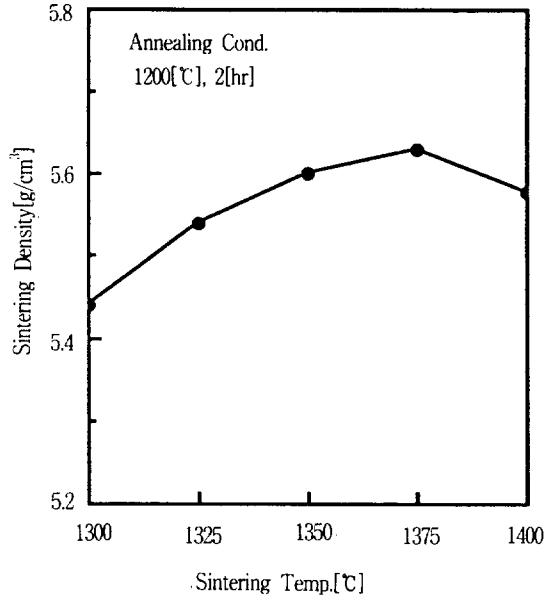


그림 2. 소결온도에 따른 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂시편의 소결밀도

Fig. 2. Sintered density of the 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂ specimens with sintering temperatures.

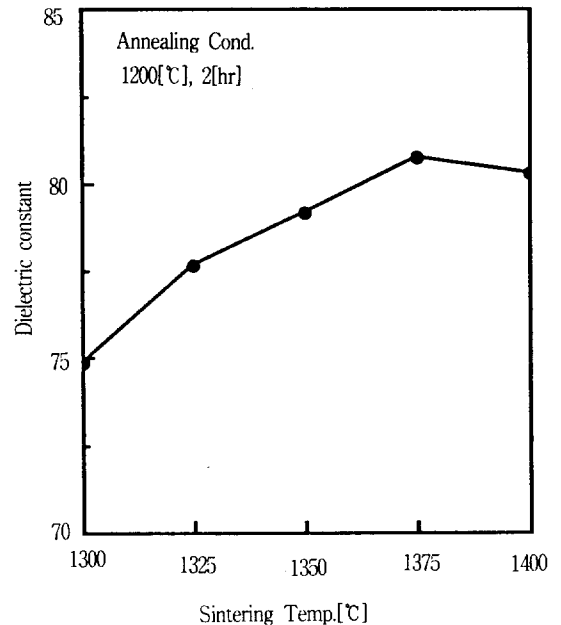


그림 3. 소결 온도에 따른 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂시편의 유전상수

Fig. 3. Dielectric constant of the 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂ specimens with sintering temperatures.

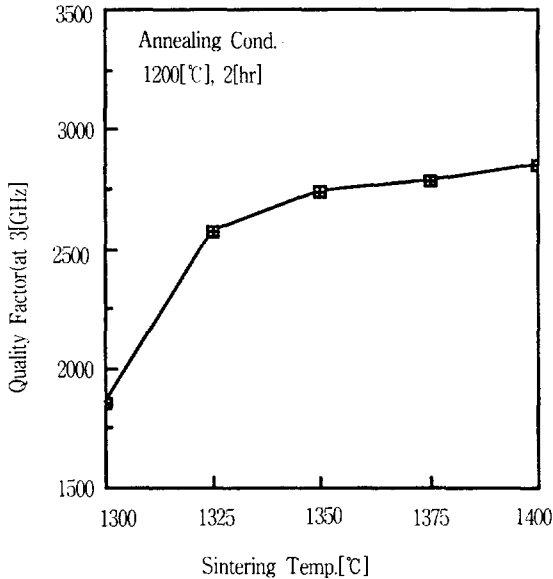


그림 4. 소결 온도에 따른 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂ 시편의 품질계수
 Fig. 4. Quality factor of the 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂ specimens with sintering temperatures.

소 및 침상 결정립인 (Ba,Sr)Sm₂Ti₅O₁₄상의 증가에 기인한 것이다.

그림 5는 소결 온도에 따른 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂ 시편의 공진 주파수의 온도계수를 나타낸 것이다. 소결온도에 따른 공진주파수의 온도계수는 +11~15[ppm/°C]의 범위를 나타내었으며, 소결온도에는 크게 의존하지 않았다. 본 연구에서 선택한 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂ 세라믹이 Sm-rich, Ti-deficient 조성으로 Matrix상은 BaO-Sm₂O₃-5TiO₂상과 BaO-Sm₂O₃-3TiO₂상으로 구성되고, 화학적 평형상태(stoichiometry)를 조절하기 위해 2차상으로 Ba₂Ti₉O₂₀상이 형성되고, 일부 TiO₂가 석출된다. 이와같이 다상(multiphase)으로 구성된 세라믹에서 공진주파수의 온도계수는 각 구성상들의 체적비에 의존하여 Logarithmic mixing rule에 따라 결정된다.⁵⁾ 따라서 1375[°C]에서 소결시킨 시편의 경우 +11.07[ppm/°C]의 최소값을 나타낸 것은 각 구성상들의 체적비가 가장 적절하게 형성되었기 때문으로 사료된다.

이상의 실험 결과, 1375[°C]에서 소결시킨 시편의 경우 유전상수, 품질계수 및 공진 주파수의 온도계수는 각각 80.79, 2784(at 3[GHz]), +11.07

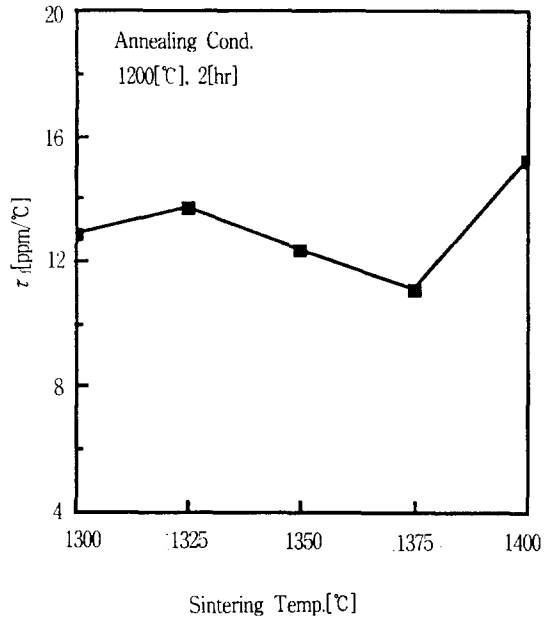


그림 5. 소결온도에 따른 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂시편의 공진주파수의 온도계수
 Fig. 5. Temperature coefficient of resonant frequency of the 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂ specimens with sintering temperatures.

[ppm/°C]로 유전상수 및 품질계수는 비교적 양호한 특성을 나타내었으나, 공진주파수의 온도계수는 다소 크게 나타났다.

4. 결 론

0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂ 세라믹스를 선택하여 소결 온도에 따른 마이크로파 유전특성을 조사한 결과 1375[°C]에서 소결한 시편의 경우 유전상수 및 품질계수는 80.79와 2784(at 3[GHz])로 비교적 양호한 특성을 나타내었으나, 공진주파수의 온도계수는 +11.07[ppm/°C]로 다소 크게 나타났다. 따라서 마이크로파용 유전체 공진기 재료에 사용하기 위해서는 공진주파수의 온도계수를 ±10[ppm/°C]이내로 조절하는 연구가 계속되어야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. W. Wersing, "Electronic Ceramics", ELSEVI-

- ER APPLIED SCIENCE, pp.67-119, 1991.
2. D. Kolar et al., "Ceramic and Dielectric Properties of Selected Compositions in the BaO-TiO₂-Nd₂O₃ system", Ber. Dt. Keram. Ges. Vol. 55, No. 7, pp.346-348, 1978.
 3. K. Wakino et al., "Microwave Characteristics of (Zr,Sn)TiO₄ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ Dielectric Resonators", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 67, No. 4, pp.278-281, 1984.
 4. S. Nishigaki et al., "Microwave Dielectric Properties of (Ba,Sr)O-Sm₂O₃-TiO₂ Ceramics", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 66, No.9, 1405-1410, 1987.
 5. J. M Wu et al., "Reaction Sequence and Effects of Calcination and Sintering on Microwave Properties of (Ba,Sr)O-Sm₂O₃-TiO₂ Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 6, 1599-1605, 1990.
 6. H. O'Bryan et al., "Ba₂Ti₉O₂₀ Phase Equilibria", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 66, 66-68, 1983.
 7. Y. Kobayashi et al., "Microwave Measurement of Dielectric Properties of Low-Loss Materials by the Dielectric Rod Resonator Method", IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques, Vol. MTT-33, No. 7, 586-592, 1985.
 8. B. W. Hakki et al., "A Dielectric Resonator Method of Inductive Capacities in the Millimeter Range", IRE Trans on Microwave Theory and Techniques, Vol. MTT-24, No. 10, pp. 402-410, 1960.
 9. J. P. Mercurio et al., "Microwave Dielectric Properties of BaNd_{2(1-x)}Sm_{2x}Ti₅O₁₄ Ceramics", Mat. Lett., Vol. 8, No.[3,4], pp. 112-114, 1989.

저자소개

박인길



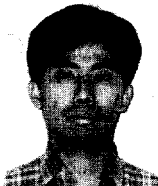
1964년 2월 1일생. 1986년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1988년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 현재 광운대 공대 전자재료공학과 박사과정.

배선기



1950년 4월 9일생. 1976년 숭전대 공대 전기공학과 졸업. 1979년 연세대 산업대학원 졸업(석사). 1989년 광운대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(박사). 현재 인천대 공대 전기공학과 교수. 당 학회 학술이사.

정장호



1962년 4월 10일생. 1986년 광운대학교 전자재료공학과 졸업. 1990년 광운대학교 전자재료공학과 석사. 현재 광운대학교 전자재료공학과 박사과정.

이영희



1951년 9월 23일생. 1973년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1975년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1981년 동 대학원 전기공학과(공학). 1985년-86년 Penn. State MRL 객원연구원. 현재 광운대 공대 전자재료공학과 교수. 당 학회 총무이사.