

BSST계 세라믹스의 마이크로파 유전특성에 미치는 Nd₂O₃ 첨가 효과

논문
9-5-1

The Effect of Nd₂O₃ Addition on the Microwave Dielectric Properties of the BSST Ceramics

박인길*, 류기원**, 배선기***, 이영희****
(In-Gil Park, Ki-Won Ryu, Seon-Gi Bae, Young-Hie Lee)

ABSTRACT

0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O·0.15(Sm_{2(1-x)}Nd_{2x})O₃·0.7TiO₂(x=0~10[m/o]) ceramics were fabricated by mixed oxide method. Microwave dielectric properties were investigated with contents of Nd₂O₃. In the case of specimen with Nd₂O₃(6[m/o]), dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency were 78.14, 2938(at 3[GHz]) and +14.19[ppm/°C], respectively. By comparison its properties with undoped specimen, dielectric constant and quality factor were highly improved, but the temperature coefficient of resonant frequency was increased to positive value.

Key Words(중요용어) : Microwave dielectric resonator (마이크로파 유전체 공진기), 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-x)}Nd_{2x})O₃-0.7TiO₂ Ceramics Dielectric constant (유전상수), Quality factor (품질계수), Temperature coefficient of resonant frequency (공진주파수의 온도계수)

1. 서 론

최근 통신 정보량의 증가에 따라 마이크로파를 이용한 자동차 전화(L-band), 위성통신(C-band), 위성방송(X-band)등의 각종 통신시스템이 급속하게 발전하고 있으며, 이러한 시스템에 사용되는 대역통과필터(band pass filter), 공진기(resonator)등의 마이크로파 유전체 세라믹스에 대한 연구개발이 활발하게 진행되고 있다

일반적으로 마이크로파 유전체 세라믹스에 요구되는 특성은 i)비유전율이 클 것 ; 공진기의 크기는 비유전율의 제곱근의 역수(1/√ε)에 비례하여 축소되기 때문에 필터 또는 공진기의 소형화를 위해서는 비유전율이 큰 재료가 요구되고 있다. ii)품질계수, Q가 클 것; 품질계수가 높은 유전체 세라믹스를 사용함에 의해 저손실의 공진기가 얻어진다.

또한 Q는 Q x f = constant한 관계가 있어 높은 주파수 대역에서 사용하기 위해서는 가능한 한 Q를 높게 하는 것이 바람직하다. iii)공진주파수의 온도계수가 작을 것; 마이크로파 회로의 온도변화에 의한 공진 주파수의 변화를 최소화하기 위해서는 공진 주파수의 온도계수가 작아야 한다.¹⁾

이러한 요구조건을 만족하는 유전체 세라믹스를 마이크로파 기기에 응용함으로써 소자의 소형화 고성능화 및 저가격화가 가능하게 되었다.

1978년 D. Kolar²⁾은 Ti-조성이 많은 BaO-Nd₂O₃-TiO₂계 세라믹스에서 큰 유전상수(70~90), 높은 품질계수(>2000 at 1[MHz]) 및 큰 유전율의 온도계수(ε=100 ppm/K)를 나타낸다고 보고하였으며, 이를 계기로 마이크로파용 고유진율 유전체 재료에 관한 연구가 활발하게 진행되었다. 그 결과 각종 BaO-Ln₂O₃-TiO₂(Ln=Nd,Sm)계 세라믹스가 개발³⁾되어 고유진율 유전체 공진기 재료로 실용화되고 있다.

본 연구에서는 고유진율 유전체 공진기 재료인 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃·0.7TiO₂ 세라믹스를 선택, 마이크로파 유전특성을 개선시키고자 Nd₂O₃의 첨가량을 0~10[m/o]까지 변화시켰으며, Nd₂O₃의 첨가가 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-x)}Nd_{2x})O₃-0.7TiO₂ 세라믹스의 마이크로파 유전특성에 미치는 영향을

* : 신성전문대학 전자과

** : 여주전문대학 전자과

*** : 시립인천대학교 전기공학과

**** : 광운대학교 공대 전자재료공학과 신기술연구소

접수일자 : 1996년 1월 31일

심사완료 : 1996년 5월 30일

고찰하였다.

2. 실험

2-1. 시편의 제작

고순도의 BaCO₃, SrCO₃, Sm₂O₃, Nd₂O₃ 및 TiO₂를 시편의 조성식 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-x)}Nd_{2x})O₃-0.7TiO₂(x=0~10[m/o])(이하에서는 BSSNT라고 함)에 따라 평량한 후 아세톤을 분산매로 하여 불밀로 24[hr]동안 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄한 시료를 100[°C]전기 오븐에서 24[hr]동안 건조한 후 1050[°C]에서 2[hr]동안 하소하였다. 하소한 분말을 원통형 금형(φ=12[mm])에 넣고 800[kg/cm²]의 압력을 인가하여 원통형으로 성형한 후 1375[°C]에서 6[hr]동안 소결하였다. 소결한 시편은 환원된 Ti이온을 재산화시키기 위해 H.O'Bryan⁵⁾의 보고를 근거로 하여 1200[°C]에서 2[hr]동안 다시 어닐링하였으며, 원통형 시편(diameter/thickness는 1.2)⁶⁾을 준비한 후 Nd₂O₃첨가량에 따른 마이크로파 유전특성을 조사하였다.

2-2. 측정

Nd₂O₃첨가량에 따른 시편의 소결성 및 2차상(second phase)의 존재를 관찰하기 위해 Rigaku사의 D-MAX III C X 선 회절기(X ray generator)를 사용하여 x 선 회절분석을 하였으며, 전자현미경(JEOL, TSM35CF, JAPAN)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다.

시편의 비저항은 고정형 측정기(Ultra Megaohmmeter, [SM-10E, TOA Electronics Co. Ltd.,Japan]를 사용, 50[V] 전압을 인가하여 체적저항(Volume Resistance), R_v를 측정된 후 시편의 크기로 부터 구하였다. 마이크로파 대역의 유전상수는 연마된 원통형 시편을 두장의 도체판 사이에 넣고(Hakki-Coleman method), 회로망 분석기(Network Analyzer, [HP 8720C]를 사용하여 TE₀₁₃ 공진 모드의 공진주파수를 측정된 후 시편의 크기로 부터 구하였다.⁷⁾ 시편의 무부하시 품질계수, Q₀는 원통형 급속용기내에 시편을 넣고 공진주파수 f₀를 측정된 후 식 (1)~(3)을 이용하여 구하였다.⁸⁾

$$Q_0 = \frac{Q_L}{1 - a_1} \tag{1}$$

$$Q_L = \frac{f_0}{BW \text{ (at } 3 \text{ [dB])}} \tag{2}$$

$$a_1 = 10^{\frac{IL_0[\text{dB}]}{20}} \tag{3}$$

여기서 Q_L은 부하 Q(Loaded Q), IL₀는 삽입손실

(Insertion Loss)이다.

공진주파수의 온도계수는 원통형 시편이 삽입된 측정장치(zig)를 전기오븐내에 넣고, 온도에 따른 공진주파수의 변화량을 측정된 후 25~85[°C]온도 범위에 대해 구하였다.⁹⁾

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 BSSNT시편의 미세구조를 나타낸 것이다. Nd₂O₃의 첨가량이 0에서 6[m/o]로 증가함에 따라 결정립의 크기는 1.04[μm]에서 0.82[μm]로 작아졌으며, 그 이상에서는 다소 커졌다. 한편 Nd₂O₃가 첨가된 시편의 경우 2차상(second phase)이 나타났으며,³⁾ 이러한 2차상은 Nd₂O₃의 첨가량에는 크게 의존하지 않았다.

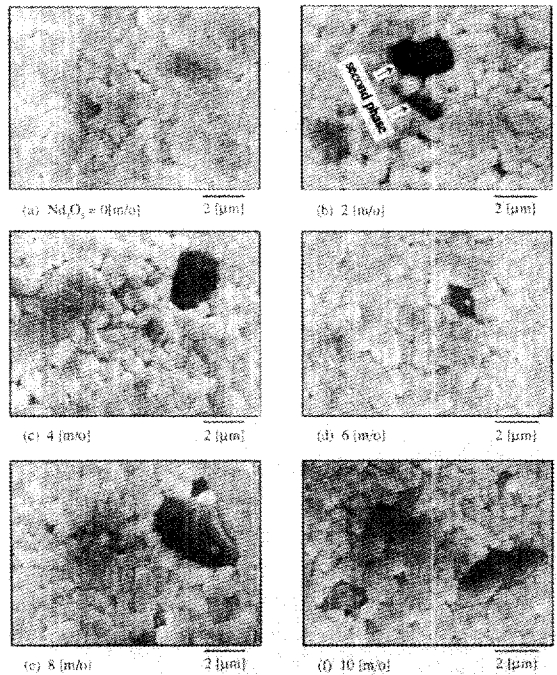


그림 1. Nd₂O₃첨가량에 따른 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-x)}Nd_{2x})O₃-0.7TiO₂ 시편의 미세구조

Fig. 1. Microstructure of 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-x)}Nd_{2x})O₃-0.7TiO₂ specimens with contents of Nd₂O₃.

그림 2는 Nd₂O₃가 6[m/o]첨가된 BSSNT시편의 EDS 분석결과를 나타낸 것으로, 미세구조 사진에서 알 수 있는 바와 같이 3종류의 결정립, 즉 매트릭스 상(matrix phase), 회색상(gray phase), 검은상(black phase)등이 공존하고 있음을 알 수 있다. (a)

는 매트릭스상의 분석결과로 (Ba+Sr):(Sm+Nd):Ti의 비(at.%)는 1 : 1.14 : 4.79이었으며, (Ba,Sr)(Sm,Nd)₂Ti₃O₁₄(1:1:5)상과 (Ba,Sr)(Sm,Nd)₂Ti₃O₁₂(1:1:4)상의 중간값을 나타내었다. 그림 3의 결과와 비교하면 매트릭스상은 (Ba,Sr)(Sm,Nd)₂Ti₃O₁₂상으로 고려되어지며, 결정립의 크기가 감소하여 인접 결정립의 영향으로 Ti성분이 다소 크게 나타난 것으로 생각된다. (b)의 gray상에 대한 분석 결과에서는 Sm, Nd 성분은 거의 나타나지 않았으며, Ba : Ti의 비는 1:4.67로 이는 2차상으로 형성된 Ba₂Ti₃O₂₀상이다. (c)의 black상에 대한 분석 결과에서는 주로 Ti성분(Ti=99.6[at.%])만 관찰되었으며, 이는 식출된 TiO₂상임을 알 수 있다.¹⁹⁾

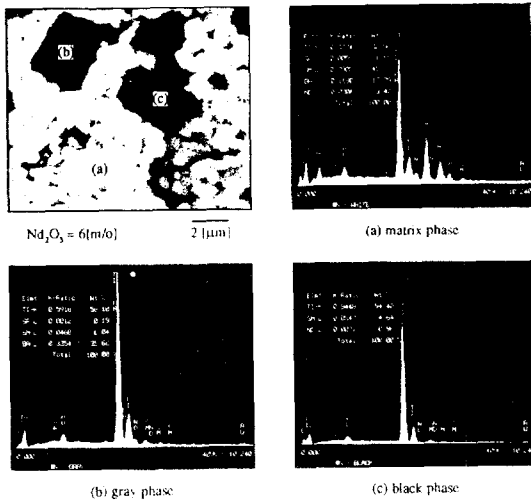


그림 2. 0.15(Ba_{0.6}Sr_{0.5})O-0.15(Sm_{2/3}Nd_{1/3})O-0.7TiO₂ 시편의 EDS.

Fig. 2. EDS of 0.15(Ba_{0.6}Sr_{0.5})O-0.15(Sm_{2/3}Nd_{1/3})O-0.7TiO₂ specimen.

그림 3은 Nd₂O₃첨가량에 따른 BSSNT 시편의 X-선 회절 모양을 나타낸 것이다. Nd₂O₃가 첨가되지 않은 시편의 경우, BaSm₂Ti₃O₁₂상이 매트릭스상을 구성하며, 미확인상(Barium samarium multi titanate) 및 작은 피크들이 다량 존재하였다. 그러나 Nd₂O₃가 첨가된 경우 매트릭스상은 Ba(Sm,Nd)₂Ti₃O₁₂상으로 전환되었으며, 그 결과 화학적 평형상태를 조절하기 위해 Ba₂Ti₃O₂₀상 및 TiO₂상이 증가되었다.

그림 4는 Nd₂O₃첨가량에 따른 BSSNT 시편의 소결밀도 및 비저항을 나타낸 것으로 소결밀도는 Nd₂O₃의 첨가량이 0에서 6[m/o]로 증가함에 따라 5.53에서 5.68[g/cm³]로 증가하였다. 이는 결정립 및

중간반응상의 감소에 기인한 것이며, 6[m/o]이상 첨가된 시편의 경우 소결밀도는 큰 변화를 나타내지 않았다. 시편의 비저항은 Nd₂O₃첨가량이 0에서 6[m/o]로 증가함에 따라 1.13x10⁶[Ω-cm]에서 1.40x10⁷[Ω-cm] 증가하였으며, 6[m/o]이상에서는 소결밀도와 유사한 경향을 나타내었다.

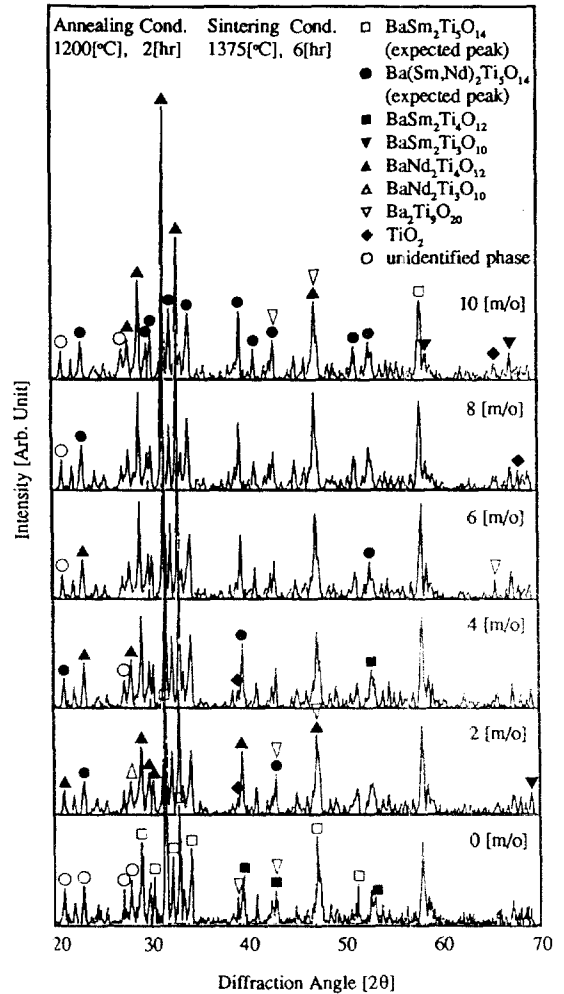


그림 3. Nd₂O₃ 첨가량에 따른 0.15(Ba_{0.6}Sr_{0.5})O-0.15(Sm_{2/3}Nd_{1/3})O-0.7TiO₂ 시편의 X-선 회절 모양

Fig. 3. X ray diffraction patterns of 0.15(Ba_{0.6}Sr_{0.5})O-0.15(Sm_{2/3}Nd_{1/3})O-0.7TiO₂ specimens with contents of Nd₂O₃.

표 1은 Nd₂O₃첨가량에 따른 BSSNT 시편의 공진특성을 나타낸 것이다. 품질계수, Q는 공진 주파수, 삽입손실 및 3dB 대역폭(Bandwidth)을 측정 후 식 (1)~(3)을 이용하여 구하였으며, 각 시편의

공진주파수가 다르기 때문에 Nd_2O_3 첨가량에 따른 품질계수, Q를 고찰하기 위해서는 $Q \times f$ 값을 이용하는 것이 바람직하다.¹⁰⁾ Nd_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 $Q \times f$ 은 증가하여 10[m/o]첨가된 시편의 경우 9043[GHz]의 최대값을 나타내었으며, 이는 석출되는 TiO_2 상(3[GHz]에서 $Q=14,600$)¹¹⁾이 증가하였기 때문이다.

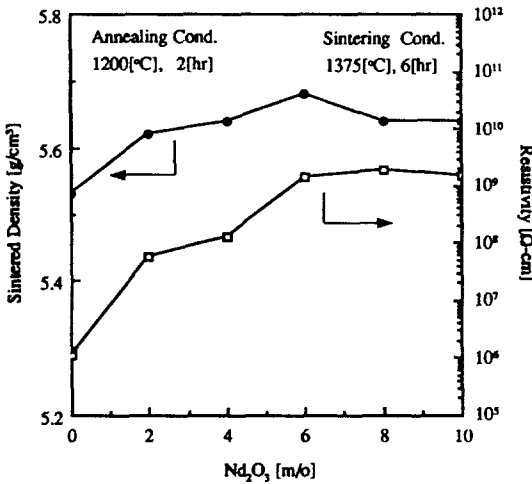


그림 4. Nd_2O_3 첨가량에 따른 $0.15(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{O} \cdot 0.15(\text{Sm}_{2(1-x)}\text{Nd}_{2x})\text{O}_3 \cdot 0.7\text{TiO}_2$ 시편의 소결 밀도 및 비저항

Fig. 4. Sintered density and resistivity of $0.15(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{O} \cdot 0.15(\text{Sm}_{2(1-x)}\text{Nd}_{2x})\text{O}_3 \cdot 0.7\text{TiO}_2$ specimens with contents of Nd_2O_3 .

그림 5는 Nd_2O_3 첨가량에 따른 BSSNT 시편의 유전상수 및 품질계수를 나타낸 것이다. 일반적으로 마이크로파 대역에서 사용되는 유전체 세라믹스는 상유전성(paraelectrics)의 이온결합성 결정으로 유전상수는 이온분극(ionic polarization)과 전자분극(electronic polarization)에 의해 결정되며, 이 중 유전상수에 대한 전자분극의 기여도는 매우 작기 때문에 주로 이온분극에 의해 결정된다.¹²⁾ 유전상수는 Nd_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 증가하여 10[m/o]첨가된 시편의 경우 78.15의 최대값을 나타내었다. 1989년 J. Mercurio 등¹³⁾은 $\text{BaNd}_{2(1-x)}\text{Sm}_{2x}\text{Ti}_3\text{O}_{14}$ 세라믹스에 대한 연구결과에서 Sm_2O_3 의 첨가량에 따른 유전상수의 감소를 이온분극의 감소로 보고하였으나, 본 연구에서 Nd_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따른 유전상수의 증가는 이온분극의 증가에 의한 것이기라기 보다는 그림 3에서 고찰한 바와 같이

표 1. Nd_2O_3 첨가량에 따른 $0.15(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{O} \cdot 0.15(\text{Sm}_{2(1-x)}\text{Nd}_{2x})\text{O}_3 \cdot 0.7\text{TiO}_2$ 시편의 공진특성

Table 1. Resonant characteristics of $0.15(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{O} \cdot 0.15(\text{Sm}_{2(1-x)}\text{Nd}_{2x})\text{O}_3 \cdot 0.7\text{TiO}_2$ specimens with contents of Nd_2O_3 .

Nd_2O_3 [m/o]	Resonant Frequency [GHz]	Bandwidth at 3dB [MHz]	Insertion Loss [dB]	Unloaded Q (Q ₀)	Q x f [GHz]
0	3.2798	1.30	-40.4	2547	8354
2	3.2600	1.26	-38.2	2619	8538
4	3.2600	1.24	-38.9	2659	8668
6	3.2600	1.22	-38.5	2704	8815
8	3.2599	1.19	-38.6	2772	9036
10	3.2599	1.19	-38.1	2774	9043

Nd_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 매트릭스상이 $\text{Ba}(\text{Sm},\text{Nd})_2\text{Ti}_3\text{O}_{14}$ 상으로 전환되면서 104의 큰 유전상수를 갖는 TiO_2 의 석출량이 증가하였기 때문으로 생각된다.

품질계수, Q는 $Q \times f = \text{constant}$ 한 관계식³⁾을 이용, 표 1의 $Q \times f$ 값을 3[GHz]로 환산하여 나타낸 것이다. Nd_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 품질계수는 증가하여 10[m/o]첨가된 시편의 경우 3[GHz]에서 3014의 최대값을 나타내었다. 이는 그림 3에서 고찰한 바와 같이 Nd_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 매트릭스상이 $\text{Ba}(\text{Sm},\text{Nd})_2\text{Ti}_3\text{O}_{14}$ 상으로 전환되면서 석출되는 TiO_2 상이 증가하였기 때문이다.

그림 6은 Nd_2O_3 첨가량에 따른 BSSNT시편의 공진주파수의 온도계수를 나타낸 것이다. 온도에 따른 공진 주파수의 변화는 선형적인 특성을 나타내었으며, Nd_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 양(+)의 방향으로 증가하여 10[m/o]첨가된 시편의 경우 +16.19 [ppm/°C]의 최대값을 나타내었다. 이는 Nd_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 $\text{Ba}(\text{Sm},\text{Nd})_2\text{Ti}_3\text{O}_{14}$ 상의 증가로 석출되는 $\tau_f = +427$ [ppm/°C]를 갖는 TiO_2 의 석출량이 증가하였기 때문이다.

이상의 연구 결과, Nd_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 유전상수 및 품질계수는 증가하고, 공진주파수의 온도계수는 양(+)의 방향으로 증가하였다. 이는 Nd_2O_3 의 석출되는 TiO_2 상의 증가에 기인한 것으로 생각된다. 그러나 X-선 회절 패턴에서 TiO_2 의 주 피크는 매트릭스상의 피크와 중첩되어 나타나기 때

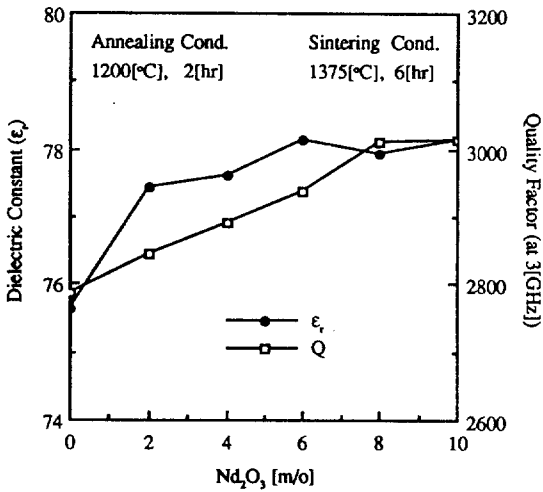


그림 5. Nd₂O₃ 첨가량에 따른 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-x)}Nd_x)O₃-0.7TiO₂ 시편의 유전상수 및 품질계수

Fig. 5. Dielectric constant and quality factor of 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-x)}Nd_x)O₃-0.7TiO₂ specimens with contents of Nd₂O₃.

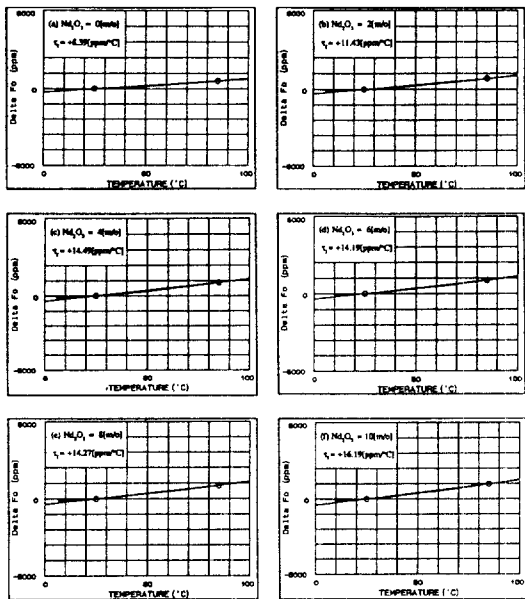


그림 6. Nd₂O₃ 첨가량에 따른 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-x)}Nd_x)O₃-0.7TiO₂ 시편의 공진주파수의 온도계수

Fig. 6. Temperature coefficient of resonant frequency of 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-x)}Nd_x)O₃-0.7TiO₂ specimens with contents of Nd₂O₃.

문에²⁾ TiO₂상의 석출량을 결정하는데 어려움이 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂ 세라믹스를 선택하여 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 마이크로파 유전 특성을 고찰한 결과, Nd₂O₃가 6[m/o] 첨가된 시편의 경우 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 78.14, 2938(at 3[GHz]) 및 +14.19[ppm/°C]를 나타내었으며, 첨가되지 않은 경우와 비교하면 유전상수 및 품질계수는 크게 향상되었으나, 공진주파수의 온도계수 특성은 저하되었다. 따라서 난지 Nd₂O₃의 첨가만으로는 마이크로파용 고유전을 유전체 공진기로의 응용을 위한 기본적인 요구조건(ε_r>78, Q>2500, τ_f=±10[ppm/°C])을 만족하는 제반 특성을 얻을 수 없으며, 조성 변화 및 불순물 첨가를 통하여 공진주파수의 온도계수 특성을 개선하여야 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. H. Ouchi et al., " Dielectric Ceramics for Microwave Application", Jap. J. Appl. Phys., Vol.24, Suppl.24-2, pp.60-64, 1985.
2. D. Kolar et al., " ceramic and Dielectric Properties of Selected Composition in the BaO-TiO₂-Nd₂O₃ Systems", Bar. Dt. Keram. Ges., 55(1978), Nr.7, pp.346-348.
3. Nishigaki et al. "Microwave Dielectric Properties of (Ba,Sr)O-Sm₂O₃-TiO₂ Ceramics" Am. Ceram. Soc. Bull., Vol.66, No.9, pp.1405~1410, 1987.
4. K. Wakino et al., "Microwave Characteristics of (Zr,Sn)TiO₃ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ Dielectric Resonators", J. Am. Ceram. Soc., Vol.67, No.4, pp.278~281, 1984.
5. H. O'Bryan et al., "Ba₂Ti₉O₂₀ phase equilibria", J. Am. Ceram. Soc., Vol.66, pp.66-68, 1983.
6. 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, pp.586~592, 1985.
7. B. W. Hakki et al., "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", IRE Trans. on

- Microwave Theory and Techniques, Vol. MTT-24, No. 10, 402~410, 1960.
8. 河島俊一郎 等, "マイクロ波誘電體の評價方法", エレクトロニックセラミクス, No.1, pp.50~56, 1986.
 9. M. Furuya et al., "Microwave Dielectric Properties for Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-A(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃ (A=Ba, Sr and Ca) Ceramics", Jap. J. Appl. Phys., Vol.33, No.9B, pp.5482~5487, 1994.
 10. Y. Konish, "Novel Dielectric Waveguide Components Microwave Applications of New Ceramic Materials", Pro. of IEEE, Vol.79, No. 6, pp.726~740, 1991.
 11. 大内 宏, "マイクロ波誘電體セラミクスの動向", エレクトロニックセラミクス, No.3, pp.9~19, 1988.
 12. J. 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, pp.1599~1605, 1984.
 13. J. Mercurio et al., "Microwave Dielectric Properties of BaNd_{0.1}Sm_{0.2}Ti_{0.7}O₃ Ceramics", Materials Letters, Vol.8, No.3~4, pp.112~114, 1989.

저자소개

박인길



1964년 2월 1일생. 1986년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1988년 동 대학원 졸업(석사). 1995년 동 대학원 졸업(공박). 현재 신성전문대 전자과 전임강사.

배전기



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

류기원



1962년 2월 4일생. 1985년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1987년 동 산업대학원 졸업(석사). 1994년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(공박). 현재 여주전문대 전자과 조교수.

이영희



1950년 9월 23일생. 1973년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1975년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1981년 동 대학원 전기공학과 졸업(공박). 1985년-86년 Penn. State MRL 객원연구원. 현재 광운대 공대 전자재료공학과 교수.