

산화세륨의 첨가가 BaO - Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub> 계 세라믹 유전체의  
유전특성에 미치는 영향  
The Influence of the Dielectric Properties in BaO - Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub>  
Ceramics for the Additions of CeO<sub>2</sub>

이석진\*, 이창화, 이상석, 최태구  
한국전자통신연구소, 통신부품연구실

Lee Suk-Jin\*, Lee Chang-Hwa, Lee Sank-Seok, Choy Tae-Goo,  
Electronics and Telecommunications Research Institute

By addition of 1 ~ 5mol% CeO<sub>2</sub> to powders with composition in the BaO - Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub>, temperature coefficient of permittivity of sintered ceramics may be decreased from approximately -140ppm/°C ~ -65ppm/°C. Dense, fine grained ceramics were prepared with permittivity within the range of 78 ~ 92 and Q above 1000

1. 서론

BaO - TiO<sub>2</sub> - Rare Earth Oxide 조성의 세라믹 유전체는 전자부품 제조에 널리 사용되고 있으며, BaTiO<sub>3</sub> 조성을 기본으로 하는 것은 PTC Resistor나 고유전율 Capacitor용으로 사용되고 있다.

반면에 TiO<sub>2</sub> - Rich계<sup>1)</sup>는 넓은 온도범위(-55°C ~ +125°C)내에서 정전용량의 온도계수가 작고, 측정주파수 1MHz에서 유전손실이 매우 작은 세라믹 유전체로 사용되고 있다.

'78년 유고슬라비아의 Kolar등에 의해 처음 BaO - Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub> 조성에 따른 유전율 및 온도계수의 변화에 대한 보고<sup>2)</sup>가 있었으며, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가로 유전율 및 품질계수를 개선시켰다.<sup>3)</sup> 그리고 '84년 일본 MURATA사의 Wakino등에 의해 BaO - PbO - Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub> 계가 개발<sup>4)</sup>되어 온도보상용 유전체 및 Microwave용 유전체공진기로 현재까지 사용되고 있다. 또한 '89년 프랑스의 Mercurio등에 의해 BaNd<sub>2(1-x)Sm<sub>2x</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub>의 Microwave 유전특성에 관한 보고가 있었다.<sup>5)</sup></sub>

TiO<sub>2</sub> - Rich형인 BNT 세라믹 유전체는 비교적 높은 유전율( $\epsilon > 80$ )을 가지며, 높은 품질계수(Q $\approx$ 2000) 및 작은 정전용량의 온도계수값을 가지고 있는 유전체이다. 특히 '80년도 이후 일본 및 미국을 중심으로 BNT계를 기본조성으로 한 세라믹 유전체에 대하여 많은 특허를 소유하고 있으며, 온도보상용 세라믹 유전체<sup>6),7)</sup> 및 Microwave용 유전체 Resonator<sup>8)</sup>로 사용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 새로운 조성인 BaO - Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CeO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> 계(이하 BNCT으로 표기)의 소결온도 및 CeO<sub>2</sub> 첨가량에 따라 유전특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험

2-1 시편제작

본 실험에서 사용된 유전체는 (그림 1)과 같은 세라믹 제조공정에 따라 제작하였으며, 원재료로는 BaCO<sub>3</sub> (순도 99%, 고순도화학연구소), Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (순도 99.9%, 고순도화학연구소), CeO<sub>2</sub> (순도 99.9%, 고순도화학연구소), TiO<sub>2</sub> (순도 99%, 고순도화학연구소)를 20BaO - 10(Nd<sub>2</sub>O<sub>3(1-x)CeO<sub>2x</sub>) - 70TiO<sub>2</sub> (1 $\leq$ x $\leq$ 5)의 mol비로 BNCT를 평량하여 혼합하고 Ball Mill로 16시간 동안 습식 Milling 하였다. 습식 Milling된 분말을 Dry Oven에서 90°C로 충분히 건조시킨 후 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>) 유발에서 분쇄하고 1100°C, 2시간동안 하소하였으며, 하소된 분말을 지르코니아 유발에서 재분쇄한 후 60mesh로 정립하였다. 이들 시료에 10WT%의 PVA를 첨가하여 성형압력 2ton/cm<sup>2</sup>으로 성형하고, 1250 ~ 1325°C의 온도에서 2시간동안 공기 중에서 각각 소결 하였다. 소결된 시편의 양면에 Silver Paste(Du Pont, 7095)를 직경 10mm로 도포하고 590°C에서 30분간 열처리하였다. 이와 같은 방법으로 제작한 시편의 유전특성을 조사하였다.</sub>

2-2 특성측정

1) 미세구조

소결온도 및 CeO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 BNCT 세라믹 유전체의 미세구조 변화를 관찰하기 위하여 시편표면을 각각 SEM으로 관찰하였다.

2) 소결밀도

제작된 시료의 소결온도 및 CeO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 소결성을 조사하기 위하여 시편의 공기중에서의 무게와 물속에서의 무게를 전자천평(Sartorius LAB-PLUS)을 사용하여 10<sup>-4</sup>g의 정확도로 측정한 후 식(1)을 이용하여 소결밀도를 계산하였다.

$$\rho = \frac{M}{M - M'} \times \rho' \quad [g/cc] \quad (1)$$

$\rho$  : 시편의 소결밀도(g/cc)  
 $\rho'$  : 물의 밀도(g/cc)  
 $M$  : 시편의 공기중에서의 무게(g)  
 $M'$  : 시편의 물속에서의 무게(g)

### 3) 정전용량의 온도계수

온도변화에 따른 소자의 안정성을 나타내는 정전용량의 온도계수는 20℃ ~ 120℃까지의 온도대 대한 정전용량의 변화를 Impedance/GainPhase Analyzer(HP4194A)로 측정하여 식(2)로부터 계산하였으며, 실내온도 15℃일 때 유전율 및 품질계수를 측정하였다. 이때 측정주파수는 1 MHz이며, Oscillation 전압은 1V<sub>RMS</sub> 이었다.

$$T.C.C = \frac{C_{100} - C_{40}}{C_{40}} \times \frac{1}{60} \times 10^6 \text{ [ppm/}^\circ\text{C]} \quad (2)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1 미세구조

BNCT 시편(x=1mol%)의 소결온도에 따른 미세구조를 관찰한 결과, 소결온도가 1250℃에서 1325℃로 증가함에 따라 더욱 치밀화가 이루어짐을 알 수 있으며, 평균 결정립의 크기도 증가하는 경향을 나타내고 있다.

또한 BNCT 시편에서 CeO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 소결온도 1300℃에서의 미세구조 변화를 관찰한 결과 CeO<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 결정립의 성장이 1325℃인 경우 소결온도가 너무 높아 과도하게 성장하였음을 알 수 있다.

### 3-2 소결밀도

제작된 시편의 소결온도와 CeO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 소결성을 알아 보기 위하여 소결이 끝난 시편을 식(1)을 사용하여 소결밀도를 계산하였다. <표 1>에서 보는바와 같이 x=1mol%인 경우 소결온도에 상관없이 5.2 이상의 양호한 소결밀도를 나타내며, x=2mol%인 경우는 1275 ~ 1300℃가 가장 높은 소결밀도를 나타낸다. 그러나 x=3mol% 이상인 경우 x=1, 2mol%에 비해 낮은 소결밀도를 나타내며, 이는 미세구조에서도 알 수 있듯이 결정성장의 과잉 성장에 기인하는 것으로 사료된다.

<표 1> 소결온도 및 CeO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 소결밀도

시편종류	BNCT(x=1mol%)			
소결온도	1250℃	1275℃	1300℃	1325℃
Density(g/cc)	5.3061	5.2624	5.2773	5.2596
시편종류	BNCT(x=2mol%)			
Density(g/cc)	5.1940	5.2347	5.2482	5.2108
시편종류	BNCT(x=3mol%)			
Density(g/cc)	5.1879	5.2009	5.2001	5.1404
시편종류	BNCT(x=4mol%)			
Density(g/cc)	5.1419	5.1661	5.1589	5.1014
시편종류	BNCT(x=5mol%)			
Density(g/cc)	5.1200	5.1249	5.1289	5.0597

3-3 정전용량의 온도의존성  
 20℃에서 부터 120℃의 온도범위에서 측정한 정전용량값을 식(2)에 대입하여 온도계수를 구하여 정리하면 <표 2>와 같다.

<표 2> 소결온도 및 CeO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 온도계수

시편종류	BNCT(x=1mol%)			
소결온도	1250℃	1275℃	1300℃	1325℃
T.C.C(ppm/°C)	-64.48	-87.78	-98.52	-75.25
시편종류	BNCT(x=2mol%)			
T.C.C(ppm/°C)	-63.65	-75.09	-78.70	-81.09
시편종류	BNCT(x=3mol%)			
T.C.C(ppm/°C)	-67.71	-70.71	-87.30	-93.88
시편종류	BNCT(x=4mol%)			
T.C.C(ppm/°C)	-64.48	-78.74	-98.00	-101.74
시편종류	BNCT(x=5mol%)			
T.C.C(ppm/°C)	-84.52	-135.05	-136.30	-118.39

<표 2>에서 알 수 있듯이 BNCT계에서는 BNT계보다 CeO<sub>2</sub> 첨가에 따라 정전용량의 온도계수가 Plus측으로 이동하였으며, 소결온도가 증가할수록 온도계수는 minus측으로 이동함을 알 수 있다. 그리고 소결온도 1250℃, x=2mol%인 시료가 가장 적은 온도계수를 나타낼 수 있다.

따라서 온도보상용 유전체의 규격상(COG) 온도계수인 ±30ppm/°C 내에 존재하기 위하여 CeO<sub>2</sub> 및 Dopant의 첨가에 의한 조절이 필요한 것으로 사료된다.

3-4 소결온도 및 CeO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 유전율 변화 측정주파수 1MHz, Oscillation 전압 1V<sub>RMS</sub>, 실내온도 15℃인 조건에서 측정된 BNCT 시료의 유전율, 및 품질계수를 <표 3>에 각각 나타내었다.

<표 3>에서 알 수 있듯이 소결온도가 1250℃인 시료에서는 충분한 소결이 이루어지지 않아 유전율이 80정도로 적게 나타나고 있으며, x=1mol%이고 소결온도가 1300℃인 시료가 가장 큰 유전율을 보여주고 있다. 그러나 품질계수는 소결온도가 1275℃인 경우가 큰 값을 나타내고 있다.

또한 표에서 보는 바와 같이 CeO<sub>2</sub> 의 첨가량이 증가함에 따라 유전율 및 품질계수가 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 따라서 x=3mol% 이상인 경우는 적당하지 못한 것으로 생각되며, 이것은 CeO<sub>2</sub> 물이 Nd<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 와 고상반응하고 남아 Grain Boundary에 석출되어 과잉(Excess) 원소들로 동작하기 때문이라고 사료된다.

시편종류	BNCT(x=1mol%)			
소결온도	1250℃	1275℃	1300℃	1325℃
유전상수(ε)	84.2	90.7	92.3	88.8
품질계수(Q)	3500	5000	3400	1400
시편종류	BNCT(x=2mol%)			
유전상수(ε)	83.8	88.6	87.4	87.1
품질계수(Q)	1100	1700	1600	1100
시편종류	BNCT(x=3mol%)			
유전상수(ε)	81.6	87.7	88.4	81.5
품질계수(Q)	900	1000	1200	800
시편종류	BNCT(x=4mol%)			
유전상수(ε)	80.4	87.2	89.7	78.8
품질계수(Q)	450	420	640	410
시편종류	BNCT(x=5mol%)			
유전상수(ε)	81.7	87.5	88.1	78.0
품질계수(Q)	300	220	310	230

4. 결론

BNCT을 기본조성으로 한 세라믹 유전체의 소결온도 및 CeO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 유전특성을 분석하여 다음의 결론을 얻었다.

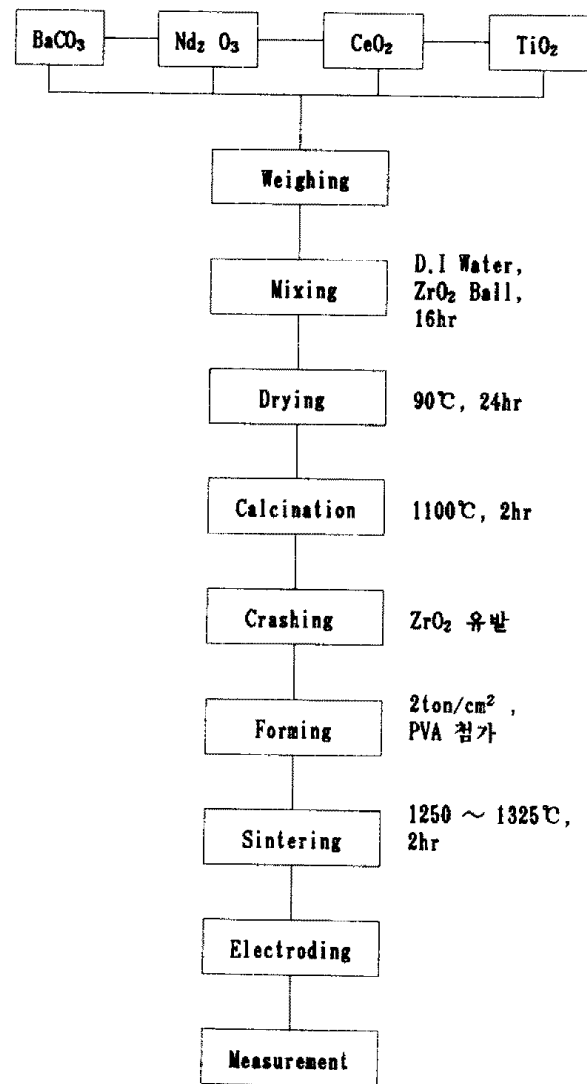
1. BNCT 조성의 경우 소결온도가 1275 ~ 1300℃인 경우가 소결밀도, 온도계수 및 유전을 등이 가장 좋은 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

2. BNT에 CeO<sub>2</sub> 를 1mol% 첨가한 경우, 소결온도 1300℃에서 BNT와 비교해 보면, 유전을 및 품질계수는 증가하며 TCC도 Plus측으로 이동함을 알 수 있었다. 그러나 CeO<sub>2</sub> 의 첨가량이 증가할수록 품질계수와 온도계수가 악화되며, 이는 CeO<sub>2</sub> 가 과잉원소들로 작용하여 품질계수 및 온도계수를 저하시키는 것으로 사료된다.

3. 온도계수는 -140ppm/℃ ~ -65ppm/℃ 범위로 이는 순수 BNT 보다 개선된 결과이나, 규격상 ±30ppm/℃ 이내로 조절하기 위해서는 Dopant의 적절한 첨가가 필요하다.

이상과 같은 결과로부터 유전을 및 소결밀도는 신조성인 BNCT계가 적당하나, 온도계수 및 품질계수의 개선이 필요하며, 이는 조성 및 Dopant를 첨가하면 개선이 가능하리라 생각되어진다.

1. H.M. O'Bryan, JR., and J. Thomson, JR., "J. Am. Ceram. Soc.", 57, 12 (1974), p.p.522-526
2. D. Kolar, Z. Stadler et al, "Ber. Dt. Keram. Ges.", 55, (1978), p.p.346-348
3. D. Kolar et al, "Ferroelectrics" 27, (1980), p.p. 269-272
4. K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, "J. Am. Ceram. Soc.", 67, 4, (1984), p.p.278-281
5. J.P.Mercurio, M.Manier et al. " Materials Letters", 8, 3, (1989), p.p.112-114
6. Jap. Patent, J57-80603(1982), 松下電器
7. Jap. Patent, J57-170405(1982), Murata
8. J. M. Durand, J.P. Boillot, "J. Mat. Sci. Lett.", 6, (1987), p.p.134-136



(그림 1) BNCT 세라믹의 제조공정