

## Nd가 첨가된 BSST 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

박인길\*, 이영희\*, 류기원\*\*, 배선기\*\*\*

\*광운대 전자재료공학과, \*\*여주전문대 전자과, \*\*\*시립인천대 전기공학과

### Microwave Dielectric Properties of the BSST Ceramics doped with Nd.

Park In-Gil\*, Lee Young-Hie\*, Ryu Ki-Won\*\*, Bac Seon-Gi\*\*\*

\*Dept. of Electronic Materials Eng. Kwang Woon Univ., \*\*Dept. of Electronics Yoo Joo Tech. College,

\*\*\*Dept. of Electric Eng. In Cheon Univ.

#### ABSTRACT

0.15(Ba<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>)O-0.15(Sm<sub>x(1-x)</sub>Nd<sub>2x</sub>)O<sub>3</sub>-0.7TiO<sub>2</sub> (x=0~10[m/o]) ceramics were fabricated by mixed-oxide method. Microwave dielectric properties was investigated with the contents of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Increasing the contents of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from 0 to 6[m/o], sintered density was increased 5.53 to 5.68[g/cm<sup>3</sup>]. In the specimen with contents of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6[m/o]), dielectric constant was maximum value of 78.14 and decreased with increasing the contents of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Quality factor was increased with the contents of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 1. 서 론

최근 통신 정보량의 증가에 따라 마이크로파를 이용한 자동차 전화(L-band), 위성 통신(C-band), 위성 방송(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 ( $1/\sqrt{\epsilon_r}$ )에 비례하기 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  $Qxf=\text{constant}$ 한 관계가 있어 높은 주파수 대역에서 사용하기 위해서는 가능한한 Q를 높게 하는 것이 바람직하다. iii) 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )가 작을 것; 마이크로파 회로의 온도 변화에 의한 공진 주파수의 변화를 최소화하기 위해서는 공진주파수의 온도계수가 작아야 한다.[1]

이러한 요구조건을 만족하는 유전체 세라믹스를 마이크로파 기기에 응용함에 의해 소자의 소형화, 고성능화 및 저가격화가 가능하게 되었다.

1978년 D. Kolar[2] 등이 BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계 세라믹스의 Ti-rich 조성에서 높은 유전상수(70~90) 및 품질계수( $Q$ ) 2000 at 1[MHz]를 나타낸다고 보고하였으며, 이를 계기로 마이크로파용 고유전율 유전체 재료에 관한 연구가 활발하게 진행되었다. 그 결과 각종 BaO-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (Ln=Nd, Sm)계 세라믹스가 개발[3,4]되어 고유전율 유전체 공진기 재료로 실용화되고 있다.

따라서 본 연구에서는 고유전율 유전체 공진기 재료인 0.15(Ba<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>)O-0.15Sm<sub>2x</sub>O<sub>3</sub>-0.7TiO<sub>2</sub> 세라믹스를 선택, 마이크로파 유전 특성을 개선시키고자 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량을 0~10[m/o]까지 변화시켰으며, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가가 0.15(Ba<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>)O-0.15Sm<sub>2x</sub>O<sub>3</sub>-0.7TiO<sub>2</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

#### 2. 실험

##### 2-1. 시편의 제작

고순도의 BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub>를 시편의 조성식 0.15(Ba<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>)O-0.15(Sm<sub>x(1-x)</sub>Nd<sub>2x</sub>)O<sub>3</sub>-0.7TiO<sub>2</sub> (x=0~10[m/o])에 따라 평량한 후 아세톤을 분산매로 하여 불밀로 24 [hr] 동안 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄한 시료를 1050[°C]에서 2[hr] 하소시킨 후 원통형 금형( $\phi=12$ [mm])에 넣고 800[kg/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 성형하여 1375[°C]에서 6[hr] 동안 소결하였다. 소결한 시편은 환원된 Ti 이온을 재산화시키기 위해 H.O' Bryan[5] 등의 보고를 근거로 하여 1200[°C]에서 2[hr] 동안 다시 어닐링하였으며, 원통형 시편(diameter/thickness=1.2)[6]을 준비한 후 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 마이크로파 유전 특성을 조사하였다.

##### 2-2. 측 정

Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 시편의 소결성 및 2차상의 존재를 관찰하기 위해 Rigaku 사의 D/MAX -III C X-ray generator를 사용하여 X-선 회절분석을 하였으며, 전자 현미경 (JEOL, TSM35CF, JAPAN)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다.

마이크로파 대역의 유전율은 연마된 원통형 시편을 두쌍의 도체판 사이에 넣고 (Hakki-Coleman method[7]), Network Analyzer [HP 8720C]를 사용하여 TE<sub>012</sub> 공진 모드 of 공진주파수를 측정 한 후 시편의 크기로 부터 구하였다. 시편의 품질계수, Q는 공진주파수  $f_0$ 를 측정 한 후 3dB에서의 대역폭을 이용하여 구하였다.[8] 공진 주파수의 온도계수( $\tau_f$ )는 25[°C] 및 85[°C]에서 공진주파수  $f_0$ 를 측정 한 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  $f_0$ : T<sub>0</sub>(25[°C])에서의 공진 주파수

$\tau_f$ : T(85[°C])에서의 공진 주파수

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 0.15(Ba<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>)O-0.15Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.7TiO<sub>2</sub> 시편의 소결온도에 따른 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )를 나타낸 것이다. 유전상수는 소결 온도가 증가함에 따라 증가하여 1375[°C]에서 소결한 시편의 경우 80.79의 최대값을 나타내었으며, 이는 높은 소결밀도(5.63[g/cm<sup>3</sup>])에 기인한 것으로 사료된다. 품질계수는  $Q \times f = \text{constant}$  [4]한 관계식을 이용하여 3[GHz]로 환산하여 나타낸 것으로 소결온도가 증가함에 따라 증가하여 1400[°C]에서 소결한 시편의 경우 2784의 최대값을 나타내었다. 공진주파수의 온도계수는 +11 ~ +15[ppm/°C]의 범위를 나타내었으며, 1375[°C]에서 소결시킨 시편의 경우 +11.07[ppm/°C]의 최소값을 나타내었다.

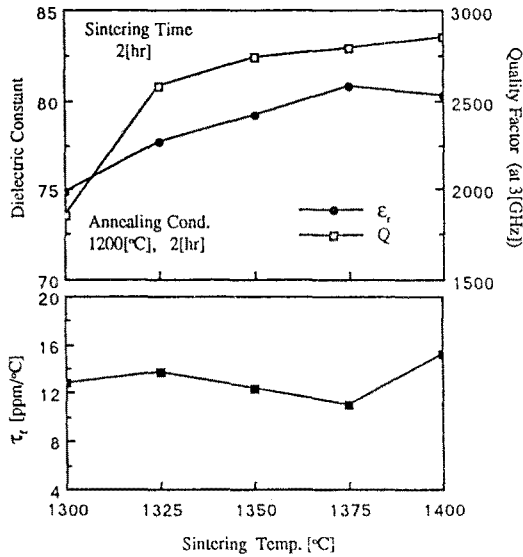


그림 1. 소결온도에 따른 0.15(Ba<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>)O-0.15Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.7TiO<sub>2</sub> 시편의 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수  
Fig. 1. Dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency with sintering temperature of 0.15(Ba<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>)O-0.15Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.7TiO<sub>2</sub> specimens.

그림 2는 0.15(Ba<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>)O-0.15Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.7TiO<sub>2</sub> 시편의 소결시간에 따른 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )를 나타낸 것이다. 소결 시간이 증가함에 따라 유전상수 및 공진주파수의 온도계수는 다소 감소하였으며, 품질계수는 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 6[hr] 소결한 시편의 경우 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 75.62, 2825(at 3[GHz]), +8.39[ppm/°C]의 양호한 특성을 나타내었다.

따라서 최적의 특성을 나타낸 소결(1375[°C], 6[hr]) 및 어닐링 조건(1200[°C], 2[hr])을 이용하여 마이크로파 유전특성을 개선시키고자 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량을 0 ~ 10[m/o]까지 변화시켰으며, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의

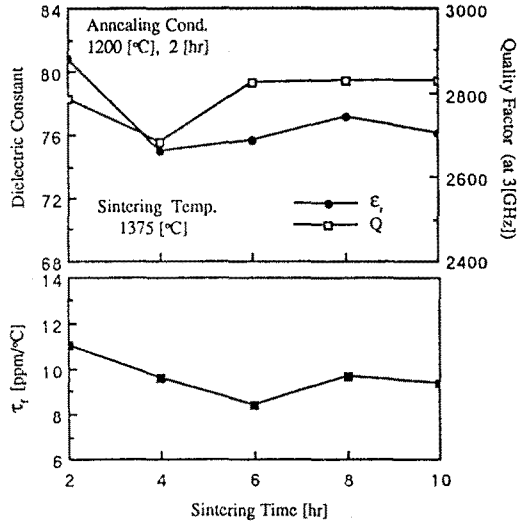


그림 2. 소결시간에 따른 0.15(Ba<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>)O-0.15Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.7TiO<sub>2</sub> 시편의 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수  
Fig. 2. Dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency with sintering time of 0.15(Ba<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>)O-0.15Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.7TiO<sub>2</sub> specimens.

첨가가 0.15(Ba<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>)O-0.15Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.7TiO<sub>2</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

사진 1은 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 0.15(Ba<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>)O-0.15(Sm<sub>2(1-x)</sub>Nd<sub>2x</sub>)O<sub>3</sub>-0.7TiO<sub>2</sub> 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 시편의 경우 검은색의 이차상(Ba<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>20</sub>)이 나타났으며, 이러

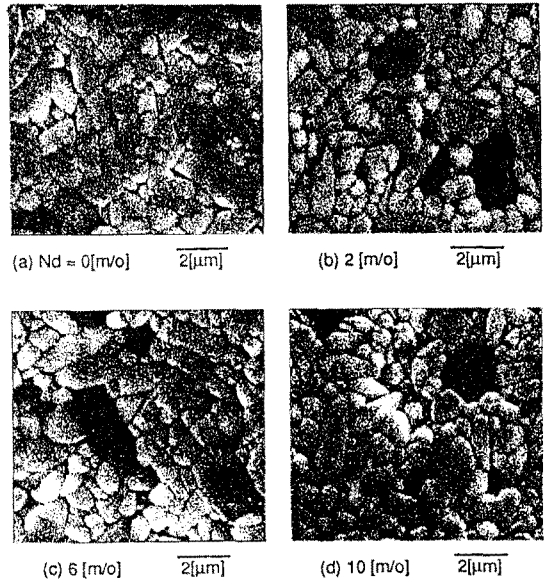


사진 1. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 0.15(Ba<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>)O-0.15(Sm<sub>2(1-x)</sub>Nd<sub>2x</sub>)O<sub>3</sub>-0.7TiO<sub>2</sub> 시편의 미세구조  
Photo. 1. Microstructure with the contents of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of 0.15(Ba<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>)O-0.15(Sm<sub>2(1-x)</sub>Nd<sub>2x</sub>)O<sub>3</sub>-0.7TiO<sub>2</sub> specimens.

한 이차상은  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 크게 의존하지 않았다. 또한 결정립의 크기는  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 다소 감소하는 경향을 나타내었다.

그림 3은  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른  $0.15(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{x1-x2})\text{Nd}_{2x}\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$  시편의 소결밀도를 나타낸 것이다. 소결밀도는  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 0에서 6[m/o]로 증가함에 따라 5.53에서 5.68 [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]로 증가하였으며, 그 이상에서는 다소 감소하였다.

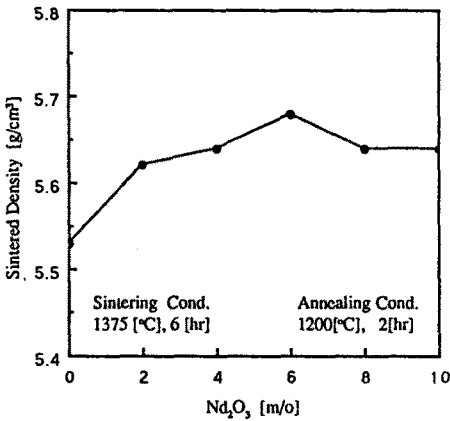


그림 3.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른  $0.15(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{x1-x2})\text{Nd}_{2x}\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$  시편의 소결밀도  
Fig. 3. Sintered density with the contents of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  of  $0.15(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{x1-x2})\text{Nd}_{2x}\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$  specimens.

그림 4는  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른  $0.15(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{x1-x2})\text{Nd}_{2x}\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$  시편의 유전상수 및 품질계수를 나타낸 것이다.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 경우 유전상수는 증가하였으며, 6[m/o]첨가된 시편의 경우 78.14의 최대값을 나타내었다. 이는 첨가된  $\text{Nd}^{3+}$ 의 이온 반경(1.12Å)이  $\text{Sm}^{3+}$ 의 이온반경(1.09Å)보다 커 이온분극의 증가에 기인한 것으로 사료된다.[8] 품질계수는  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가함

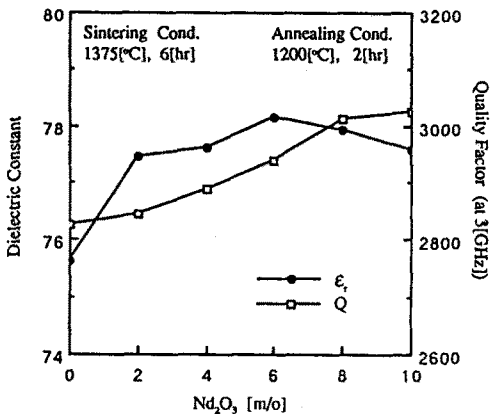


그림 4.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른  $0.15(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{x1-x2})\text{Nd}_{2x}\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$  시편의 유전상수 및 품질계수  
Fig. 4. Dielectric constant and quality factor with the contents of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  of  $0.15(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{x1-x2})\text{Nd}_{2x}\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$  specimens.

에 따라 증가하여 10[m/o]첨가된 시편의 경우 3023(at 3[GHz])의 최대값을 나타내었다.

#### 4. 결 론

1. 소결밀도는  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 증가하여 6[m/o] 첨가된 시편의 경우 5.68 [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]의 최대값을 나타내었다.
2.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 경우 이차상인  $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 상이 존재하였다.
3. 유전상수는  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 가 6[m/o] 첨가된 시편의 경우 78.14의 최대값을 나타내었다.
4. 품질계수, Q는  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 증가하여 10 [m/o]첨가된 시편에서 3023(at 3[GHz])의 최대값을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. W. Wersing, "Electronic Ceramics", ELSEVIER APPLIED SCIENCE, pp.67-119, 1991.
2. D. Kolar et al., "Ceramic and Dielectric Properties of Selected Compositions in the  $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Nd}_2\text{O}_3$  system", Ber. DL Keram. Ges., Vol.55, No.7, pp.346-348, 1978.
3. K. Wakino et al., "Microwave Characteristics of  $(\text{Zr}, \text{Sn})\text{TiO}_4$  and  $\text{BaO}-\text{PbO}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  Dielectric Resonators", J. Am. Ceram. Soc., Vol.67, No.4, pp.278-281, 1984.
4. S. Nishigaki et al. "Microwave Dielectric Properties of  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{O}-\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  Ceramics", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol.66, No.9, pp.1405-1410, 1987.
5. H.O' Bryan et al., " $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  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 Inductive Capacities in the Millimeter Range", IRE Trans on Microwave Theory and Techniques, Vol.MTT-24, No.10, pp.402-410, 1960.
8. J.P. Mercurio et al., "Microwave Dielectric Properties of  $\text{BaNd}_{x1-x2}\text{Sm}_{2x}\text{Ti}_3\text{O}_{14}$  Ceramics", Mat. Lett., Vol.8, No.3,4, pp.112-114, 1989.