

비화학양론성 BSSNT 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

박인길*, 이영희*, 류기원**, 배선기***

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

Microwave Dielectric Properties of Nonstoichiometric BSSNT Ceramics

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

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

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

ABSTRACT

Microwave dielectric properties of $0.15(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{O} \cdot 0.15(\text{Sm}_{x-1}\text{Nd}_x)\text{O}_3 \cdot 0.7\text{TiO}_2$ ($x=0.9 \sim 1.0$ [mol.], $y=6$ [m/o]) and $0.15(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{O} \cdot 0.15(\text{Sm}_{x-1}\text{Nd}_x)\text{O}_3 \cdot z\text{TiO}_2$ ($y=6$ [m/o], $z=0.66 \sim 0.7$ [mol.]) ceramics were investigated with the contents of BaO and TiO_2 . In the specimen with contents of BaO (0.975[mol.]), dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency have good values of 76.52, 3001(at 3[GHz]), +0.71 [ppm/°C], respectively. In the specimen with contents of TiO_2 (0.69[mol.]), dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency showed the maximum values of 80.89, 3057(at 3[GHz]), +26.12 [ppm/°C], respectively.

1. 서 론

최근 통신 정보량의 증가와 광역 통신 시스템의 발전에 따라 마이크로파를 이용한 대량 정보의 지상통신, 인공위성을 사용하는 SHF 방송 및 자동차 전화등의 이동 무선통신등 마이크로파에 의한 new-media의 실용화가 증가되고 있다.

마이크로파 유전체 세라믹스는 이러한 시대적 요청에 부응하는 신소재로서 주목되어 활발한 연구가 진행되고 있으며, 통신 및 방송기에 유전체 공진기(dielectric resonator) 또는 마이크로파 집적회로용 기판(MIC)으로서 사용되고 있다.

일반적으로 마이크로파용 유전체 세라믹스는 i) 소자의 소형화를 위한 높은 유전상수 ii) 공진주파수의 선택성을 좋게 하기 위한 높은 품질계수 iii) 온도변화에 따른 공진주파수의 변화, 공진주파수의 온도계수가 작아야 한다.[1]

이러한 요구조건을 만족하는 유전체 세라믹스를 마이크로파기에 응용함에 의해 소자의 소형화, 고성능화 및 저가격화가 가능하게 되었으며, 고유전을 유전체 공진기 재료로는 $\text{BaO} \cdot \text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}$)계 세라믹스가 개발되어 실용화되고 있다.[2,3]

본 연구에서는 고유전을 유전체 공진기 재료인 $0.15(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{O} \cdot 0.15\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 0.7\text{TiO}_2$ 세라믹스에 Nd_2O_3 를 6[m/o] 고용시킨 $0.15(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{O} \cdot 0.15(\text{Sm}_{x-1}\text{Nd}_x)\text{O}_3 \cdot 0.7\text{TiO}_2$ ($x=6$ [m/o]) 세라믹스를 선택하여 BaO 및 TiO_2 조성비에 따른 BSSNT 세라믹스의 마이크로파 유전 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 시편의 제작

고순도의 BaCO_3 , SrCO_3 , Sm_2O_3 , Nd_2O_3 및 TiO_2 를 시편의 조성식 $0.15(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{O} \cdot 0.15(\text{Sm}_{x-1}\text{Nd}_x)\text{O}_3 \cdot 0.7\text{TiO}_2$ ($x=0.9 \sim 1.0$ [mol.], $y=6$ [m/o]) 및 $0.15(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{O} \cdot 0.15(\text{Sm}_{x-1}\text{Nd}_x)\text{O}_3 \cdot z\text{TiO}_2$ ($y=6$ [m/o], $z=0.66 \sim 0.7$ [mol.])에 따라 평량한 후 아세톤을 분산매로 하여 불밀로 24 [hr] 동안 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄한 시료를 $1050[^\circ\text{C}]$ 에서 2[hr] 하소시킨 후 원통형 금형($\phi=12$ [mm])에 넣고 $800[\text{kg}/\text{cm}^2]$ 의 압력으로 성형하여 $1375[^\circ\text{C}]$ 에서 6[hr] 동안 소결하였다. 소결한 시편은 환원된 Ti이온을 재산화시키기 위해 H.O'Bryan(4)등의 보고를 근거로 하여 $1200[^\circ\text{C}]$ 에서 2[hr]동안 다시 어닐링하였으며, 원통형 시편 (diameter/thickness \approx 1.2)[5]을 준비한 후 BaO 및 TiO_2 조성비에 따른 BSSNT 세라믹스의 마이크로파 유전 특성을 고찰하였다.

2-2. 측 정

BaO 및 TiO_2 조성비에 따른 시편의 소결성 및 2차상의 존재를 관찰하기 위해 Rigaku 사의 D/MAX-IIIIC X-ray generator를 사용하여 X-선 회절분석을 하였으며, 전자현미경 (JEOL, TSM33CF, JAPAN)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다.

마이크로파 대역의 유전율은 연마된 원통형 시편을 두장의 도체판 사이에 넣고 (Hakki-Coleman method[6]), Network Analyzer [HP 8720C]를 사용하여 TE_{010} 공진 모드-의 공진주파수를 측정 한 후 시편의 크기로 부터 구하였다.

시편의 품질계수, Q는 공진주파수 f_0 를 측정 한 후 3dB에서의 대역폭을 이용하여 구하였으며[7], 공진 주파수의 온도계수(τ_f)는 $25[^\circ\text{C}]$ 및 $85[^\circ\text{C}]$ 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 : $T_0(25[^\circ\text{C}])$ 에서의 공진 주파수
 f_T : $T(85[^\circ\text{C}])$ 에서의 공진 주파수

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Nd_2O_3 의 첨가량에 따른 $0.15(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{2(1-y)}\text{Nd}_y)\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$ 시편의 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수를 나타낸 것이다. Nd_2O_3 가 첨가된 경우 유전상수는 증가하였으며, 6(m/o)첨가된 시편의 경우 78.14의 최대값을 나타내었다. 이는 첨가된 Nd^{3+} 의 이온반경(1.12Å)이 Sm^{3+} 의 이온반경(1.09Å)보다 커 이온분극의 증가에 기인한 것으로 사료된다. [7] 품질계수는 $Q \times f = \text{constant}$ [3]한 관계식을 이용, 3[GHz]로 환산하여 나타낸 것이다. 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 Nd_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 증가하여 10(m/o)첨가된 시편의 경우 3023(at 3[GHz]) 및 +16.19 [ppm/°C]의 최대값을 나타내었으며, 이는 TiO_2 의 석출량이 증가하였기 때문으로 사료된다.

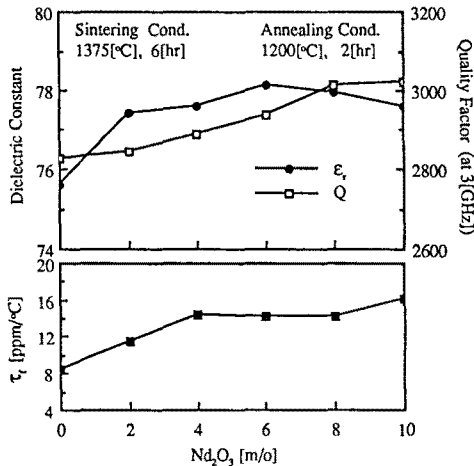


그림 1. Nd_2O_3 첨가량에 따른 $0.15(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{2(1-y)}\text{Nd}_y)\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$ 시편의 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수
Fig. 1. Dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency with the contents of Nd_2O_3 of the $0.15(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{2(1-y)}\text{Nd}_y)\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$ specimens.

따라서 비교적 양호한 특성을 나타낸 $0.15(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{2(1-y)}\text{Nd}_y)\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$ ($x=6$ (m/o)) 세라믹스를 선택, BaO 및 TiO_2 조성비에 따른 BSSNT 세라믹스의 마이크로파 유전 특성을 고찰하였다.

그림 2는 $0.15(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{2(1-y)}\text{Nd}_y)\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$ ($x=0.9-1.0$ [mol.], $y=6$ (m/o)) 시편의 소결밀도를 나타낸 것이다. 소결밀도는 5.64-5.67 [g/cm³]의 값을 나타내었으며, BaO의 조성비에 크게 의존하지 않았다.

그림 3은 $0.15(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{2(1-y)}\text{Nd}_y)\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$ ($x=0.9-1.0$ [mol.], $y=6$ (m/o)) 시편의 유전상수 및 품질계수를 나타낸 것이다. BaO의 조성이 0.925 및 0.975 [mol.]인 시편의 경우 0.95 [mol.] 시편보다 유전상수는 감소하고 품질계수는 증가하였으며, 이는 x-선 분석 결과 0.95 [mol.] 시편에 존재하는 $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 및 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 상이 TiO_2 와 반응하여 $\text{Ba}(\text{Sm,Nd})_2\text{Ti}_3\text{O}_{14}$ 상을 형성하였기 때문이며, 0.9 [mol.] 시편의 경우 Ba의 과잉 결핍으로 인해 $\text{Ba}(\text{Sm,Nd})_2\text{Ti}_3\text{O}_{14}$ 상이 감소하고 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 상과 TiO_2 가 증가하였으며, 그 결과 유전상수는 증가하고, 품질계수는 감소한 것으로 사료된다.

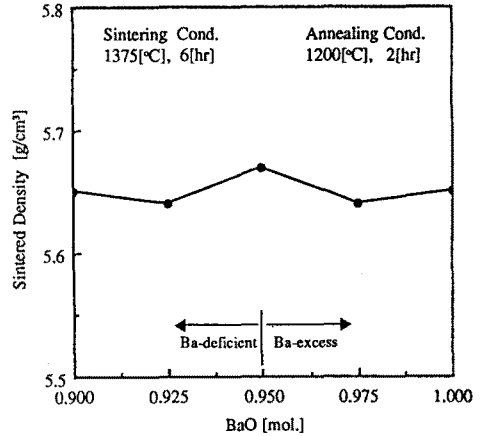


그림 2. $0.15(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{2(1-y)}\text{Nd}_y)\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$ ($y=6$ (m/o)) 시편의 소결밀도
Fig. 2. Sintered density of the $0.15(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{2(1-y)}\text{Nd}_y)\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$ ($y=6$ (m/o)) specimens.

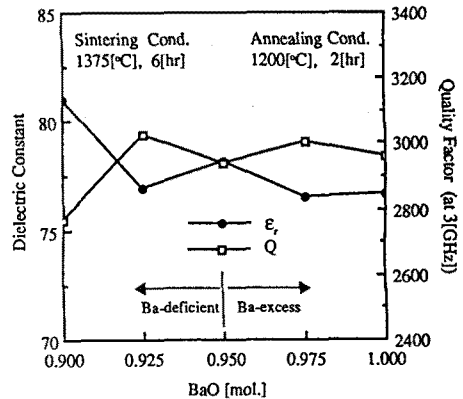


그림 3. $0.15(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{2(1-y)}\text{Nd}_y)\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$ ($y=6$ (m/o)) 시편의 유전상수 및 품질계수
Fig. 3. Dielectric constant and quality factor of the $0.15(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{2(1-y)}\text{Nd}_y)\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$ ($y=6$ (m/o)) specimens.

그림 4는 $0.15(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{2(1-y)}\text{Nd}_y)\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$ ($x=0.9-1.0$ [mol.], $y=6$ (m/o)) 시편의 공진주파수의 온도계수를 나타낸 것이다. Ba의 조성비에 따른 공진주파수의 온도계수는 그림 3의 유전상수와 같은 경향을 나타내었으며, 0.975 [mol.] 시편의 경우 +0.71 [ppm/°C]의 매우 양호한 특성을 나타내었다.

사진 1은 TiO_2 조성비에 따른 $0.15(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{2(1-y)}\text{Nd}_y)\text{O}_3-z\text{TiO}_2$ ($y=6$ (m/o), $z=0.66-0.7$ [mol.]) 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 미세구조 사진에서 알 수 있는 바와 같이 밝은색의 matrix 상 외에 이차상으로 검은색의 $\text{Ba}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 상 및 석출된 TiO_2 상이 공존하고 있으며, 이러한 상들은 TiO_2 의 조성에는 크게 의존하지 않았다.

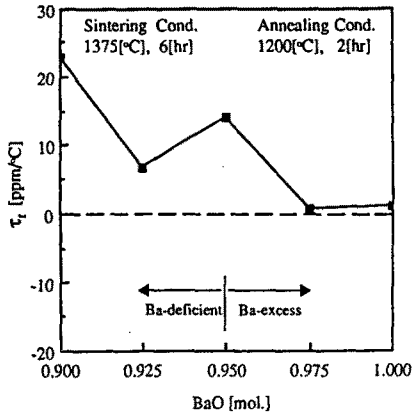


그림 4. 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-y)}Nd_y)O₃-0.7TiO₂ (y=6(m/o))시편의 공진주파수의 온도계수

Fig. 4. Temperature coefficient of resonant frequency of the 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-y)}Nd_y)O₃-0.7TiO₂ (y=6(m/o)) specimens.

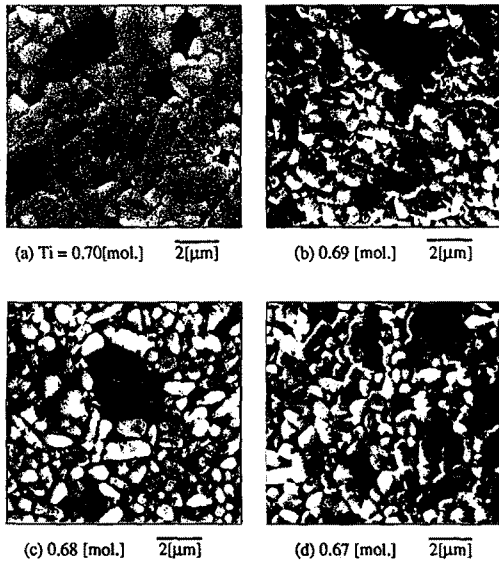


사진 1. 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-y)}Nd_y)O₃-zTiO₂ (y=6(m/o))시편의 미세구조

Photo.1. Microstructure of the 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-y)}Nd_y)O₃-zTiO₂ (y=6(m/o)) specimens.

그림 5는 TiO₂ 조성비에 따른 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-y)}Nd_y)O₃-zTiO₂ (y=6(m/o), z=0.66~0.7[mol.])시편의 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수를 나타낸 것이다. 0.69[mol.]시편의 경우 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 80.89, 3057(at 3[GHz]), +26.12[ppm/°C]의 최대값을 나타내었다.

4. 결 론

1. 소결밀도는 5.61~5.67[g/cm³]의 값을 나타내었으며, BaO 및 TiO₂

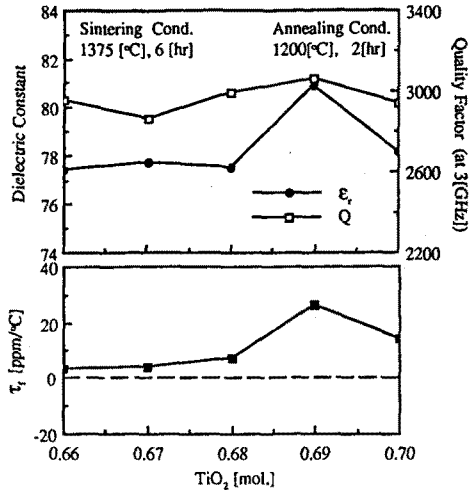


그림 5. 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-y)}Nd_y)O₃-zTiO₂ (y=6(m/o))시편의 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수

Fig. 5. Dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency of the 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-y)}Nd_y)O₃-zTiO₂ (y=6(m/o)) specimens.

의 조성비에는 크게 의존하지 않았다.

- BaO의 조성이 0.975[mol.]인 시편의 경우 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 76.52, 3001(at 3[GHz]), +0.71[ppm/°C]의 양호한 특성을 나타내었다.
- TiO₂의 조성이 0.69[mol.]인 시편의 경우, 유전상수 및 품질계수는 80.89 와 3057(at 3[GHz])의 양호한 특성을 나타내었으나, 공진주파수의 온도계수는 +26.12[ppm/°C]로 매우 크게 나타났다.

참 고 문 헌

- W. Wersing, "Electronic Ceramics", ELSEVIER APPLIED SCIENCE, pp.67~119, 1991.
- 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.
- S.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.
- H.O'Bryan et al., "Ba₂Ti₃O₁₀ Phase Equilibria", J. Am. Ceram. Soc., Vol.66, pp. 66~68, 1983.
- 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.
- 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.
- J.P. Mercurio et al., "Microwave Dielectric Properties of BaNd_{2(1-x)}Sm_xTi₃O₁₄ Ceramics", Mat. Lett., Vol.8, No.3.4, pp.112~114, 1989.