$0.17(Ba_{0.53}, Pb_{0.47})O-0.16Nd_2O_3-0.67TiO_2$ 세라믹스의 고주파 유전특성에 미치는 Mn 첨가의 영향

윤 중 락,° 이 헌 용, 김 경 용

명지대학교, 명지대학교, 과학기술연구원
전기공학과, 전기공학과, 세라믹스연구부

Effect of Mn Dopping on the Microwave Dielectric Properties of $0.17(Ba_{0.53}, Pb_{0.47})O-0.16Nd_2O_3-0.67TiO_2$ Ceramics.

J.R YOON*, H.Y LEE*, K.Y KIM**
* Myong Ji University, ** KIST

Abstract

Dielectric properties were investigated at Mn doped $0.17(Ba_{0.53}, Pb_{0.47})O-0.16Nd_2O_3-0.67TiO_2$ system in microwave frequency. It was observed that dielectric constant of 90.1, quality factor of 1320 (at 3.8GHz) and temperature coefficient of resonance frequency 2.3ppm/℃ for 0.5wt% Mn doped $0.17(Ba_{0.53}, Pb_{0.47})O-0.16Nd_2O_3-0.67TiO_2$ system in sintering condition 1290℃/2hr. The quality factor increase due to the compensation effect of Mn ions up to 0.5wt% and the decrease due to the interface relaxation effect. The temperature coefficient of resonance frequency increases to negative direction with incresing the amounts of Mn.

1. 서 론

최근 정보 통신량의 급격한 증가로 저주파 대역의 통신량이 급증함에 따라 사용 주파수 대역이 저주파 대역에서 이동통신 및 위성통신등의 통신시스템을 이용할 수 있는 고주파 대역으로 옮겨가고 있다. 이러한 이동 통신 제품은 소형화,경량화,박막화가 요구되며 따라서 고주파용 유전체 세라믹스의 응용이 크게 증대되고 있다.이러한 고주파 유전체가 통신시스템에 사용되기 위해서는 유전율이 커야 하며 양호한 공진 특성을 갖는 공진기를 만들기 위해서는 높은 품질계수를 가져야 한다. 또한 공진회로의 주파수 안정성 위해 유전체 공진기의 공진주파수의 온도계수가 작아야 한다.[1] 1970년대 중반부터 유전체 공진기에 관한 연구가 활발히 진행되어 유전율이 20~30 정도인 $A(B_1^{3+}B_2^{5+})O_3$의 복합 페로브스카이트구조를 갖는 저유전율 재료와 유전율이 30~40 정도인 $(Zr,Sn)TiO_4$, $Ba_2Ti_9O_{20}$ 그리고 유전율이 70~110 정도로서 혼합상을 갖는 고유전율의 $(Ba,Pb)O-Nd_2O_3-TiO_2$계, $BaO-Sm_2O_3-TiO_2$계 및 최근 보고된 $(Pb,Ca)ZrO_3$계로 크게 구분된다.[2,3] 고유전율 재료의 하나인 $(Ba,Pb)O-Nd_2O_3-TiO_2$계 세라믹스의 경우 이미 사용중에 있는 재료이면서도 이에 관한 연구는 매우 미진한 상태이다.
따라서, 본 연구에서는 $(Ba,Pb)O-Nd_2O_3-TiO_2$계 세라믹스의 제조에 있어 Mn를 첨가하여 소결 조건 및 첨가량에 따른 상의 변화 및 고주파 유전특성 영향을 조사하고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 출발 원료는 $BaCO_3$,TiO_2,PbO(고순도 화학,일본)및 Nd_2O_3 (통프랑,프랑스)로서 순도 99% 이상의 시약을 사용하였으며 기초 실험을 통하여 $0.17(Ba_{0.53}Pb_{0.47})O - 0.16Nd_2O_3 - 0.67TiO_2$의 조성을 선택하여 원료 분말을 칭량한 후 지르코니아 볼로 24시간 습식혼합 분쇄하였다. 슬러리를 건조하여 1100℃에서 각 2시간 동안 하소하여 합성한 후 Mn 성분의 첨가량이 0.5~1.5wt% 범위에서 하소 분말에 $MnSO_4 \cdot 4.5H_2O$를 수용액 상태로 혼합하여 균일하게 분산시켜으며 하소 분말 혼합시와 동일한 조건으로 24시간 동안 습식 재분쇄하여 건조한 후 PVA 수용액을 첨가하여 200mesh체로 체거름한 후에 직경이 15mm인 금속제 틀에서 1.5 ton/ cm^2의 압력으로 성형하였다.소결은 공기중에서 300℃/h의 속도로 승온하였으며 1260~1350℃에서 2시간 유지한 후 로냉하는 방법을 택하였다. 소결 시편의 표면을 연마한 후에 XRD로 형성된 상을 분석하고 1100℃에서 10분 동안 열부식하여 SEM이 부착된 EPMA를 이용하여 미세구조및 상분포를 관찰하였다. 고주파 유전특성은 두장의 은판 사이에서 TE_{011} 공진모드를 이용한 Hakki and Coleman의 방법으로 측정하였으며, 같은 지름을 갖고 높이가 3배인 유전체를 제작하여 TE_{013} 모드의 유전 특성을 측정하여 은판의 표면저항(R_s)을 측정한 후 품질계수을 계산하는 Kobayashi와 Tanaka의 방법으로 품질계수를 측정하였다.[4] 공진주파수의 온도계수 측정은 Cavity법으로서 측정시 열팽창계수를 고려하여 은도금을 한 세라믹을 이용하였으며 25℃부터 80℃의 온도범위에서 공진주파수 변화를 측정하여 다음식으로 공진주파수 온도계수를 계산하였다.

$$\tau_f = \frac{1}{f_{0_{25}}} \cdot \frac{df_0}{dT}$$

$f_{0_{25}}$: 25[℃]에서의 공진주파수

df_0 : 25[℃]와 T[℃]사이의 공진주파수의 변화량

dT : 25[℃]와 T[℃]사이의 온도의 변화량

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1290℃에서 2시간 소결한 시편의 Mn 첨가에 따른 XRD 분석결과로서 Kolar등이 제시한 Phase diagram과 동일한 사방정이 주상을 이루며 주로 $BaNd_2Ti_5O_{14}$ 와 $(Ba,Pb)Nd_2Ti_5O_{14}$, $Nd_2Ti_2O_7$, $Nd_2Ti_4O_{11}$상이 나타나며 이차상으로서 $Ba_2Ti_9O_{20}$, $BaTi_4O_9$ 및 TiO_2상 등이 다수 존재함을 볼수 있다. 이와 같은 결과는 $BaO \cdot Ln_2 \cdot 5TiO_2$(Ln=Nd, Sm)계에서 Nd의 경우 이차상으로서 $BaTi_4O_9$, $Ba_2Ti_9O_{20}$ 및 TiO_2상이 생성된다는 Jaakola등과 Yamada등의 보고와 일치함을 볼 수 있다.[5,6] Mn 첨가에 따른 상변화는 이 차상들이 다수 존재함에 따라 Mn 이온이 어떤 반응 기구를 보이는지를 정확히 알 수 없으나 첨가량이 증가함에 따라 $Nd_2Ti_2O_7$상이 증가함 볼 수 있다. 그림 2는 1290℃에서 2시간 소결한 시편의 Mn첨가에 따른 미세구조로서 Mn을 첨가하지 않은 경우에는 침상의 균일한 입자 성장성장을 가지나 Mn 첨가량이 증가함에 따라 결정 입자들이

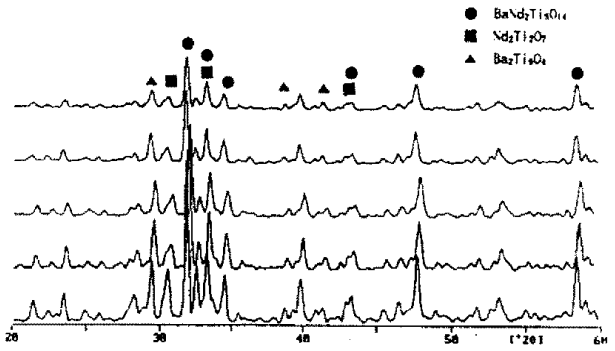

그림 1. Mn 첨가에 따른 XRD 분석결과 (1290℃/2hr 소결)

불균일하게 성장함을 볼 수 있으며 치밀화의 정도가 떨어짐을 알 수 있다. 이러한 결정 입자의 변화는 BaO- Nd_2O_3-$5TiO_2$계에서 Mn 이온이 Mn^{3+}(이온반경:0.60Å)으로서 Ti이온$^{4+}$(이온반경 :0.68 Å)[7] 자리에 치환해 들어감에 따라 소결중에 존재하는 $0.2(4BaO.5Nd_2O_3.18TiO_2)$+$0.1Ba_2Ti_9O_{20}$+$0.5TiO_2$의 여러 중간상인 $BaNd_2Ti_5O_{14}$, $Nd_2Ti_2O_7$, $Ba_2Ti_9O_{20}$ (또는$BaTi_4O_9$), TiO_2의 생성이 달라지므로하여 나타나는 결과로 판단되며 이들 결정 입자의 EDX분석 결과 시편의 조성에 상관 없이 (A)와 같이 길쭉한 형태는 그림 3의 (a)와 같이 Ba,Nd,Ti상으로서 $BaNd_2Ti_5O_{14}$로 예상되며 (B)와 같이 둥근 형태의 입자에서는 분석 결과 Pb 성분도 관찰됨을 볼 수 있으며 (Ba,Pb)$Nd_2Ti_5O_{14}$로 예상되는 상으로 볼 수 있다. Mn을 첨가하지 않은 경우 (C)와 같이 Ti성분만 나타나는 상이 다수 존재함을 볼 수 있으며 첨가량이 증가함에 따라 그림 (D)와 같이 비정상적 결정입자가 나타나는 데 분석결과 Nd,Ti이 검출되었으며 Nd/Ti의 몰비가 0.49로 나타났으며, 이 결과로부터 이 결정입자는 $Nd_2Ti_2O_7$ 상으로서 예상된다. 그림 4는 1290℃에서 소결한

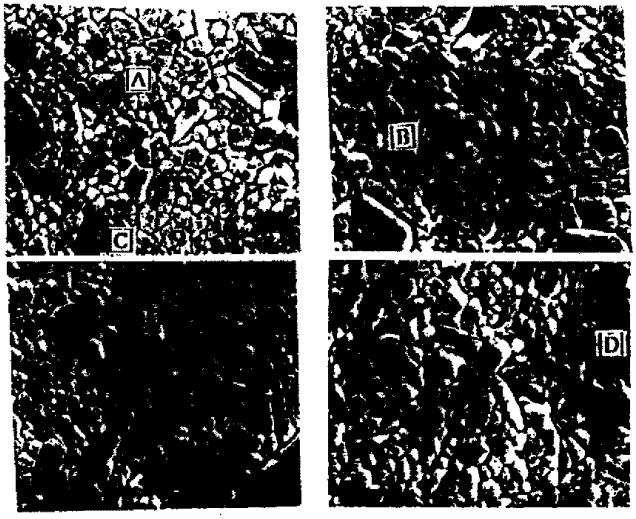

그림 2. Mn 첨가에 따른 미세구조사진 (1290℃/2hr 소결)

시편의 Mn 첨가량에 대한 저주파수에서의 주파수에 따른 유전율의 변화로 Mn 첨가량에 관계없이 주파수 증가에 따라 유전율이 감소하며 Mn 첨가량이 0.5wt%~1.0wt인 경우 유전율이 증가함을 볼 수 있다. 주파수에 따른 유전율의 감소는 주파수가 증가함에 따라 유전율이 떨어지는 비정상유전분산(anomalous dielectric dispersion)에 의한 것으로 공간 전하에 의한 분극과 전자 분극율의 주파수 의존성을 볼 수 있으며 첨가제에 의한 유전율의 상승은 첨가된 이온에 의해 발생된 분극율의 증가에 의한 것으로 예상된다. 그림 5는 소결 온도 및 첨가량에 따른 고주파 대역에서의 유전율의 변화로서 첨가제를 첨가하지 않은 1260℃의 소결의 경우 유전율의 감소현상은 미소결에 의해 존재하는 기공(K=1)에 의해 나타난 결과로서 소결 온도가 증가함에 따라 유전율이 증가함을 볼 수 있다. 소결 온도 1290℃의 경우 Mn 1.0wt%까지 첨가시 유전율이 증가하다 그 이상 첨가되는 경우 급격히 저하되고 소결온도가 증가할 수록 유전율이 감소되고 있다. 이는 첨가

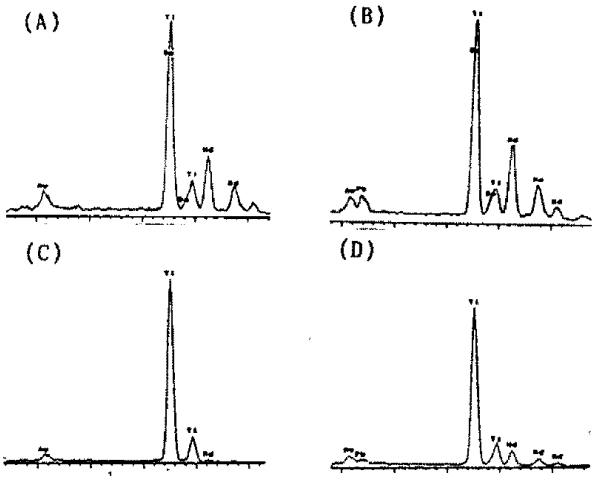

그림 3. 미세구조의 EDX 분석 결과

된 원소에 의한 자체상의 유전율 감소 또는 유전율이 낮은 제 2상의 형성을 의미하는 것이나 첨가 이온에 의한 자유전하분극(space charge polarization)은 고주파 영역에서는 무의미하므로 제 2상에 의한 유전율의 감소로 생각할 수 있으며 그림 3의 미세구조에서도 보듯이 Mn 0.5wt% 첨가까지는 유전율이 큰 안정한 $(Ba_{0.5}Pb_{0.5})Nd_2Ti_5O_{14}$ (K=89.9)상, TiO_2 (K=104), $BaNd_2Ti_5O_{14}$ (K=80.8)상등이 형성되고 결정립을 균일화함으로서 유전율을 증가시키나 1.0wt%이상 첨가할 경우 유전율이 낮은 $Nd_2Ti_2O_7$ (K=36.5)상 및 비정상 결정 입자로 인한 기공의 증가로 인해 유전율이 감소함을 볼 수 있다. 첨가제를 첨가한 경우 소결 온도가 증가함에 따라 유전율이 감소함을 볼 수 있는 데 이와같은 결과는 Mn 첨가시 비정상 결정 입자가 생성되는데 이러한 비정상 결정 입계는 기공보다 빠르게 이동하여 기공과 같은 결함을 분리시키고 진행되므로하여 기공의 소멸이 어려우며, 이러한 효과는 소

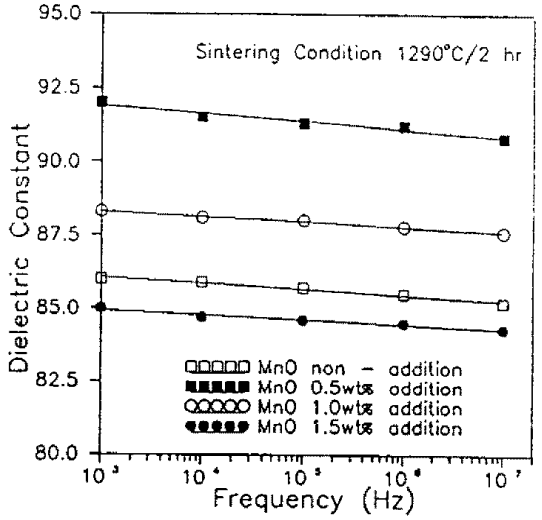

그림 4. 저주파대역에서의 유전율의 변화

결 온도가 높아질 경우 더욱 촉진된다. 따라서 소결온도가 증가할수록 시편의 기공율 및 거대한 비정상 결정 입자가 많이 생기므로하여 나타나는 결과로 예상된다. 그림 6는 Mn 첨가 및 소결 온도에 따른 품질계수 변화를 나타낸 그림으로 Mn 0.5wt%까지는 품질계수가 증가하다 그 이상 첨가하게 되면 다시 감소함을 알 수 있다. 일반적으로 세라믹스 유전체에서의 손실은 결정립의 격자 빈자리, 불순물등에 의한 점결함과 입계, 기공, 제 2상등의 불균질한 미세구조로 인해서 일어나게 된다. 본 실험에서 사용된 $0.17(Ba_{0.53}.Pb_{0.47})O$-$0.16Nd_2O_3$-$0.67TiO_2$의 경우 소결과정중에 PbO의 휘발에 의해 다음과 같은 결함 반응이 예상 되며

$$Pb_{Pb} + 1/2\ O_2 = V_{Pb}'' + 2\ h + PbO\ (gas)$$

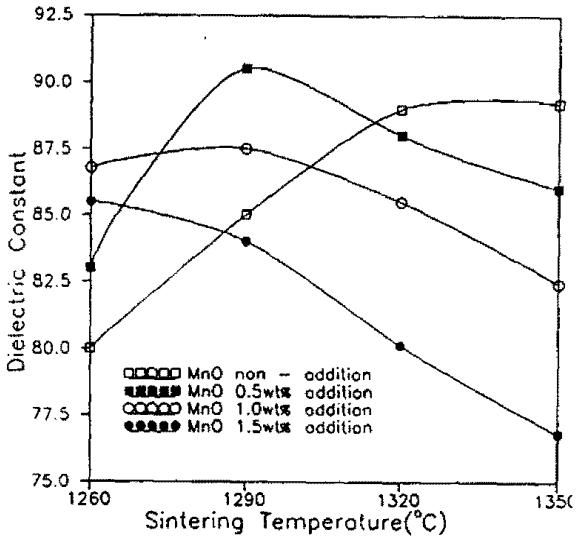

그림 5. 고주파대역에서의 유전율의 변화

여기서, Pb_{Pb}와 V_{Pb}는 각각 Pb자리의 Pb원자와 빈자리이며, h는 정공(hole)을 의미한다. 한편, 발생되는 Pb 빈자리는 첨가한 Mn의 다음과 같은 반응에 의해 보상(compansation)이 이루어 진다.

$$Mn^{+2} + 2e + V_{Pb}'' + 2h = Mn_{Pb}$$

여기서, e는 Mn이 이온화 하면서 발생된 전자이며, Mn_{Pb}는 Pb자리의 Mn이온을 나타낸다. 따라서, 첨가된 Mn이온은 휘발된 Pb이온 빈자리를 보상함으로서 격자 결함에 의한 유전손실을 감소시켜 품질계수가 증가한다고 설명할 수 있다. Mn 1.0wt% 이상 첨가하는 경우 앞서 미세구조 관찰과 EDX 분석에서 설명한 바와 같이 입계 면적의 증가와 거대 입성장에 인한 계면손실 효과의 증가로 품질계수가 급격히 낮아짐을 알 수 있다. 그림 7은 Mn

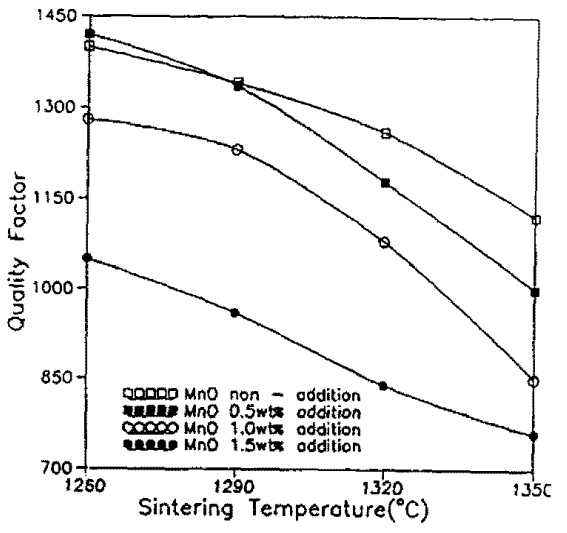

그림 6. 품질계수의 변화

첨가량에 따른 공진주파수의 온도계수의 변화를 나타낸 것으로 첨가량이 증가함에 따라 온도계수는 + 에서 - 로 거의 선형적으로 변화함을 볼 수 있다. 여러가지 상이 혼합되어 있는 복합상에서는 공진 주파수의 온도계수는 형성되는 상에 따른 특성으로서 Mn을 첨가하지 않은 경우 +의 온도계수를 가지는 TiO_2가 관찰되었으나 Mn 첨가량이 증가함에 따라 -의 온도계수를 가지는 $Nd_2Ti_2O_7$상의 생성에 따라 부피분율에 대한 혼합 법칙에 의해 공진주파수 온도계수가 직선적으로 감소되고 또한 열처리 온도가 올라갈 수록 미반응 TiO_2 감소와 $Nd_2Ti_2O_7$상의 증가로 인하여 -로 증가함을 볼 수 있다.

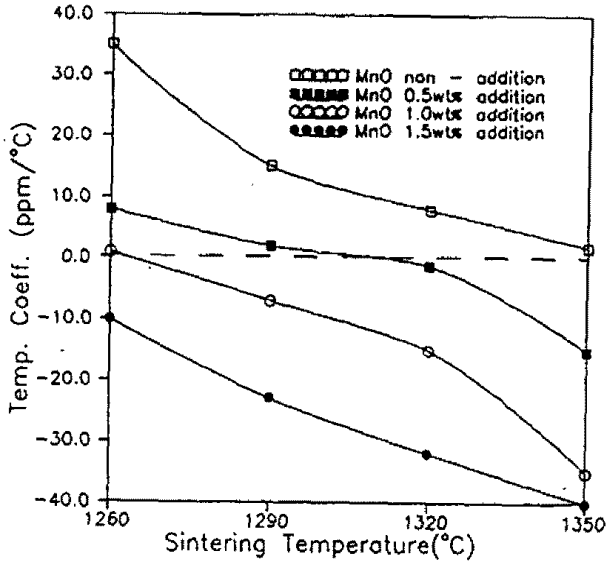

그림 7. 공진주파수 온도계수 변화

4. 결 론

1. $0.17(Ba_{0.53}Pb_{0.47})O - 0.16Nd_2O_3 - 0.67TiO_2$ 기본조성에 Mn 0.5wt%, 소결온도 1290℃에서 유전율 90.1, 품질계수 1320(at 3.8GHz), 공 진주파수 온도계수 2.3ppm/℃로 우수한 유전 특성을 얻을 수 있었다.
2. Mn 첨가량이 0.5wt%까지는 고주파 유전특성이 소량 증가되나 그 이상 첨가할 경우 $Nd_2Ti_2O_7$로 예측되는 제 2상의 형성에 의해 유전 특성은 감소한다.
3. 공진주파수의 온도계수는 Mn을 첨가함에 따라 + 에서 - 로 직선적으로 변화된다.

참 고 문 헌

1. H.Ouchi and S.Kawashima, "Dielectric Ceramics for Microwave Application," Jpn. J. Phys., 24 (suppl. 24-2), 60-64 (1985).
2. W.Wersing, "High Frequency Ceramic Dielectrics and their Application for Microwave Components,", Electronic Ceramics (ed. by B.C.H.Steele), Elsevier Sci. Pub. Co., New York (1991).
3. H.M.O'Bryan, Jr. and J.Thomson, Jr., " A New BaO-TiO_2 compound with Temperature Stable High Permittivity and Low Microwave Loss," J.Am. Ceram. Soc., 57(10), 450-453 (1974).
4. Y.Kobayashi and S.Tanaka, " Measurement of Complex Dielectric Constant by Columnar Dielectric Resonator,"(in Japanese), Institute of Electron & Communication Engineers of Japan, CPM 72-33 (1972).
5. Jaakola, T., MÖttÖnen, J., Uusimäki, A., Rautioaho, R. & Leppāvu ori, S., "preparation of Nd-doped $Ba_2Ti_9O_{20}$ ceramics for use in microwave applications," Ceram. Int., 13, pp. 151-157, (1987).
6. J.Takahashi, K.Kageyama and T.Hayashi, "Dielectric Properties of Double-Oxide Ceramics in the system Ln_2O_3-TiO_2 (Ln=La, Nd and Sm)," Jpn. J. Appl. Phys., 30(9B), 2354-2358, (1991).
7. Handbook of Chemistry and Physics, 66th ed., p. F-164, CRC Press, Boca Raton, FL, (1985).