

고주파 공진기용 BaO-(Nd, Bi)₂O₃-TiO₂계 세라믹스의 마이크로파 유전특성

윤 중 라^o · 이 현 용
명지대학교 전기공학과 · 명지대학교 전기공학과

Microwave Dielectric Properties of BaO-(Nd, Bi)₂O₃-TiO₂ Ceramic for Microwave Resonators

Jung-Rag Yoon^o · Heun-Yong Lee

Dept. of Electrical Eng., Myong-Ji University

Abstracts

The microwave dielectric properties of X BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃- (0.85-X) TiO₂ (X=0.13~0.17) and 0.16BaO-0.15(Bi_xNd_{1-x})₂O₃-0.69TiO₂ (X=0.10~0.16) ceramics were investigated. Dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency of 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.69TiO₂ ceramics sintered at 1320°C for 2 hours were 89.2, 1920(at 4GHz) and 5.2ppm/°C, respectively.

1. 서론

최근 정보 통신망의 급격한 증가로 저주파 대역의 통신망이 급증함에 따라 사용 주파수 대역이 저주파 대역에서 이동통신 및 위성통신등의 통신시스템을 이용할 수 있는 고주파 대역으로 옮겨가고 있다. 이동통신 제품은 소형화, 경량화, 박막화가 요구되며 따라서 고주파용 유전체 세라믹스의 응용이 크게 증대되고 있다.

현재 실용화되고 있는 고유전율 유전체 재료는 BaO-Ln₂O₃-TiO₂ (Ln=La, Sm, Nd)계 세라믹스가 주류를 이루고 있으며 이들 계에 관하여 BaO의 일부분을 PbO, SrO등으로 치환하거나 Ln자리에 Nd-Sm, La-Sm, Bi-Nd을 복합 첨가함으로써 고주파 유전특성의 조절의 연구사례가 보고되고 있다.^(1,2) 기존의 보고에서는 BaO 및 Ln 치환에 의한 고주파 유전 특성 및 결정상 해석에 치중한 경향있고 출발 원료를 BaCO₃, TiO₂, Nd₂O₃, Bi₂O₃로 하였으나 본 연구에서는 대량 생산시 공정의 안정화를 위하여 이미 합성된 BaTiO₃, TiO₂, Bi₂O₃·2TiO₂, 2Nd₂O₃·5TiO₂를 이용하였다. 또한, 본 연구에서는 BaO-Ln₂O₃-TiO₂계에서 Ln을 Bi-Nd로 복합 치환한 조성에서 Ln 치환에 따른 유전 특성만이 아닌 BaO, TiO₂, Nd₂O₃, Bi₂O₃등의 물비 변화시켜 소결체의 상분포와 미세구조를 관찰하고 이러한 미세 구조 및 상관계가 고주파 유전특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 출발 원료는 공업용 원료인 BaTiO₃, TiO₂, Bi₂O₃·2TiO₂, 2Nd₂O₃·5TiO₂(Ferro Co)를 사용하였다. 조성이 각각 XBaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-(0.85-X)TiO₂ (X=0.13~0.17), 0.16BaO-0.15(Bi_xNd_{1-x})₂O₃-0.69TiO₂ (X=0.10~0.16)이 되게 원료를 칭량한 후 순수물을 분산매로 하여 지트코니아 불로 24시간 습식 혼합 분쇄하였다. 슬러리를

건조하여 1000~1150°C에서 각 2시간 동안 하소하여 합성하였다. 하소 및 건조한 분말을 혼합시와 동일한 조건으로 24시간 동안 습식 재분쇄하여 건조한 후 PVA 수용액을 첨가하여 200mesh체로 체거름한 후에 직경이 15mm인 금속제 틀에서 1.0[ton/cm²]의 압력으로 성형하였다. 소결은 공기 중에서 승온속도 300°C/h로 하여 1300~1380°C에서 2시간 유지한 후 로냉하는 방법을 택하였으며 조성에 따라 소결 온도를 달리하였다.

소결 시편의 표면을 다이아몬드 페이스트를 이용하여 연마한 후에 XRD로 형성된 상을 분석하고 1100~1150°C에서 10분 동안 열 에칭하여 SEM이 부착된 EDX를 이용하여 미세구조 및 상분포를 관찰하였다.

고주파 유전특성은 두장의 은판 사이에서 TE₀₁₁공진모드를 이용한 B.W. Hakki and P.D Coleman의 방법⁽³⁾으로 측정하였다. 공진주파수의 온도계수 측정은 Cavity법으로서 측정시 열팽창계수를 고려하여 온도급을 한 세라믹스를 이용하였으며 25°C부터 80°C의 온도범위에서 공진주파수 변화를 측정하여 공진주파수 온도계수를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂조성의 하소 온도에 따른 XRD 결과를 나타내었다. 출발 원료인 Bi₂O₃·2TiO₂, 2Nd₂O₃·5TiO₂의 경우 합성된 원료이므로하여 1000°C에서는 상형성을 크게 변화하지 않으나 BaTiO₃-TiO₂의 반응으로 인하여 Ba₂Ti₉O₂₀, BaTi₄O₉ 및 Ba₄Ti₄O₁₃상등이 생성되며 다량의 TiO₂가 미반응인 채로 남아있다. 1050°C에서는 미반응인 채로 남아있는 TiO₂는 Nd₂Ti₂O₇를 형성하고 1100°C부터는 이미 형성된 Nd₂Ti₂O₇ 및 Ba₂Ti₉O₂₀, BaTi₄O₉ 및 Ba₄Ti₄O₁₃상과의 반응에 의한 것으로 추정되는 사방정의 BaO-(Nd, Bi)₂O₃-TiO₂ 화합물이 생성되고 온도가 증가함에 따라 반응이 더욱 촉진되어 중간상이 감소함을 볼 수 있다. 따라서 본 논문에서는 사방정구조가 생성되는 1100°C를 적정하소 조건으로 선택하였다.

그림 2는 XBaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-(0.85-X)TiO₂조성에서 BaO와 TiO₂ 함량에 따른 고주파 유전특성으로서 소결 조건은 1320°C에서 2시간 소결하였다. 유전율의 경우 그림 2에서 나타나듯이 BaO가 증가함에 따라 유전율이 96에서 86으로 감소하는 경향을 보인다. 이와 같은 결과는 BaO/TiO₂비가 증가함에 따라 주상이 BaO-Nd₂O₃-5TiO₂에서 BaO-Nd₂O₃-4TiO₂로 변화함에 따라 나타나는 현상으로 BaO-Nd₂O₃-5TiO₂에서 예상되는

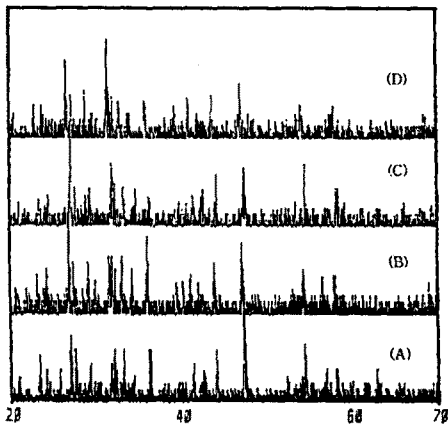


그림 1 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.69TiO₂ 세라믹스의 하소 온도에 따른 XRD 형태

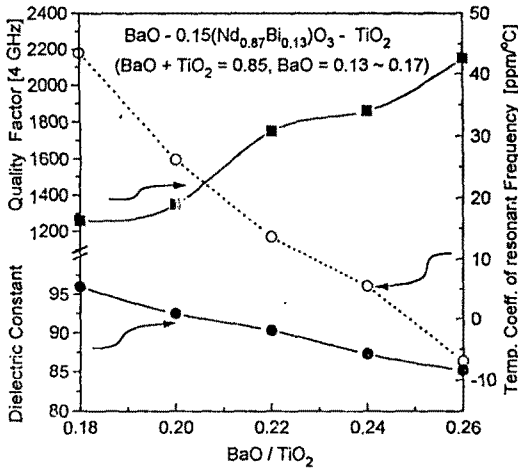


그림 2 XBaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-(0.85-X)TiO₂ (X=0.13~0.17)의 고주파 유전 특성

반응식은 다음과 같다.

$BaO \cdot Nd_2O_3 \cdot 5TiO_2 \rightarrow 0.2(0.2(4BaO \cdot 5Nd_2O_3 \cdot 18TiO_2) + 0.1Ba_2Ti_6O_{20} + 0.5TiO_2)$ 위의 반응식에서 BaO/TiO₂비가 적을수록 중간상인 BaNd₂Ti₆O₁₄, Nd₂Ti₇O₇, Nd₂Ti₄O₁₁, Ba₂Ti₉O₂₀ 및 TiO₂가 존재함을 볼 수 있으며 특히 높은 유전율을 가지는 TiO₂(K=104.1)이 이차상으로 존재하지만 BaO 양이 증가할수록 주상이 BaO-Nd₂O₃-4TiO₂로 되어 이차상인 TiO₂가 감소하고 Ba₂Ti₉O₂₀(K=38)에 비하여 상대적으로 유전율이 작은 BaTi₄O₉(K=38)의 증가하고 Nd₂Ti₄O₁₁(K=39.3)에 비하여 Nd₂Ti₄O₁₁(K=36.5)이 증가하여 유전율이 감소하게 된 것으로 예상된다. 이상의 결과는 그림 3에서 Kolar등⁽²⁾과 Takahashi등에 의해 제안된 3성분계의 부분적인 상평형도 일치함을 볼 수 있으며 그림 5의 미세구조에서도 같은 결과를 보여주고 있다. 그림 2에서 공진주파수 온도계수는 BaO가 증가함에 따라 (+)에서 (-)로 감소함을 볼 수 있는 데 본 조성의 경우 단일상이 아니라 다상으로 구성되므로 유전 특성이 각 구

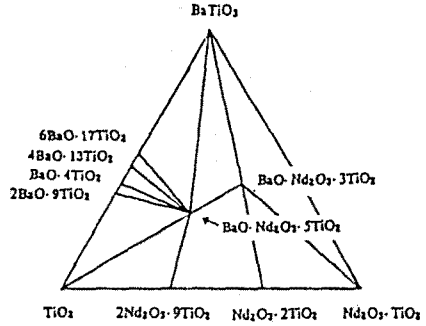


그림 3 BaTiO₃-Nd₂O₃-TiO₂ 3성분계 세라믹 상 평형도

성상들의 체적비에 의존하여 Logarithmic mixing rule에 따르게 된다. 이와 같은 결과는 유전율에 대한 설명에서와 같이 (+)의 높은 온도계수를 가지는 TiO₂($\tau_f = 437$)상이 감소하고 (-)의 온도계수를 가지는 Nd₂Ti₄O₁₁($\tau_f = -118$)의 증가에 의해 나타나는 결과로 예상된다.

XBaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-(0.85-X)TiO₂ 조성에서의 품질계수(Q)로서 측정 주파수(f_r)는 4 GHz이다. BaO양이 증가할수록 품질계수가 증가함을 볼 수 있으며 공진주파수 온도계수가 안정한 범위인 BaO/TiO₂ 비가 0.24인 조성에서 1,850의 값을 나타내고 있다. 일반적으로 세라믹스 유전체에서의 손실은 결정립의 격자 빈자리, 불순물등에 의한 점결합과 임계, 기공, 이차상등의 불균질한 미세구조로 인해서 일어나지만 본 조성의 경우에는 유전율 및 공진주파수 온도계수의 변화에서와 같이 상변화에 따른 영향이 더 큰 것으로 예상된다. 그림 4는 XBaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-(0.85-X)TiO₂ 조성의 미세구조로서 BaO/TiO₂비에 상관 없이 막대형의 이방성을 띤 결정립들로 구성된 치밀한 기지(matrix)내에 둥근 형태의 입자들과 각진 형태의 입자들이 산재하는 미세 구조를 기침을 볼 수 있다. 기지상은 BaO-(Nd, Bi)₂O₃-TiO₂계 사방정 화합물로 판단되며, 여기서 분산 분포된 입자들은 형상으로 보아 이차상으로 여겨진다. 그림 5에는 그림 4의 사진상에 표시된 (A), (B), (C) 및 (D) 상의 입자들에 EDX분석 결과를 나타내었다. 시편의 조성에 상관 없이 (A)와 같이 길쭉한 형태는 그림 4의 (A)처럼 Ba, Nd, Ti 상으로서 BaNd₂Ti₆O₁₄로 예상되며 (B)와 같이 둥근 형태의 입자에서는 분석 결과 Bi성분도 나타나는 것으로 보아 (Ba, Bi)Nd₂Ti₆O₁₄상으로 예상된다. BaO/TiO₂비가 적은 경우 (C)와 같이 Ti성분만 나타나는 상이 다수 존재함을 볼 수 있으며 BaO/TiO₂비가 증가함에 따라 그림 (D)와 같이 비정상적 입자가 나타나는 데 분석 결과 Nd, Ti만이 검출되었으며 Nd/Ti의 몰비가 0.49로서 Nd₂Ti₇O₇ 상으로서 예상된다.

그림 6은 0.16BaO-0.15(Bi_{1-x}Nd_x)₂O₃-0.69TiO₂ (X=0.10~0.16) 조성에서 Bi₂O₃/Nd₂O₃비에 따른 고주파 유전특성으로 기존의 문헌등에 의하면 Bi₂O₃ 첨가하면 공진주파수 온도계수 및 유전 특성을 조절이 용이함을 보고하였다. 실험 결과 Bi₂O₃/Nd₂O₃의 비가 증가 할수록 유전율이 증가함을 볼 수 있으며 이와 같은 결과는 Bi₂O₃/Nd₂O₃가 증가할수록 강유전성 물질인 2Bi₂O₃·3TiO₂상의 증가를 초래하여 이차상들을 변화시

키르로서 나타는 결과로 예상되며 이는 Kolar등의 보고와도 일치된다.⁽²⁾

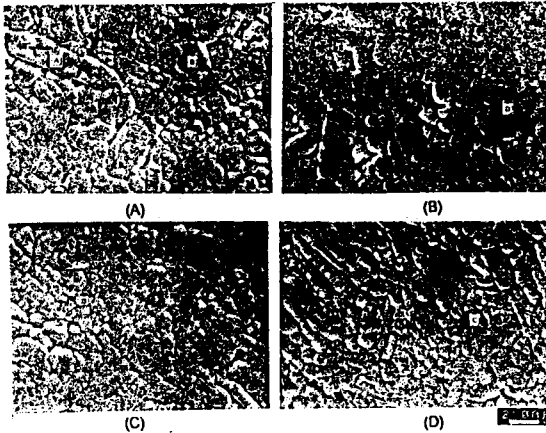


그림 4 $X\text{BaO}-0.15(\text{Nd}_{0.87}\text{Bi}_{0.13})_2\text{O}_3-(0.85-X)\text{TiO}_2$
($X=0.13\sim 0.17$)의 X에 따른 미세구조

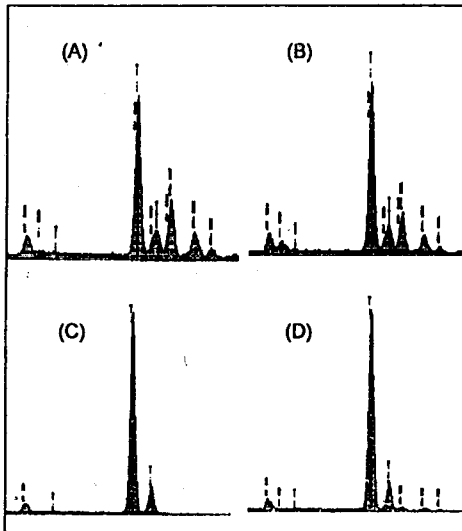


그림 5 $X\text{BaO}-0.15(\text{Nd}_{0.87}\text{Bi}_{0.13})_2\text{O}_3-(0.85-X)\text{TiO}_2$
($X=0.13\sim 0.17$) 세라믹스의 EDX 결과

일반적으로 Bi_2O_3 의 경우 낮은 용점(825°C)⁽⁵⁾을 가지므로 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 증가에 따라 소결 중에 액상을 형성함으로써 구조의 변화를 일으킬 것으로 예상되지만 예상과는 달리 135°C 에서 2시간 소결한 경우 이와 같은 결과를 볼 수 없었으며 이와 같은 결과는 이미 합성된 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ 와 $2\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{TiO}_2$ 의 원료를 사용함으로써 나타나는 결과로 예상된다. $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 증가에 따라 품질계수는 점차 감소함을 볼 수 있으며 이러한 차이는 유전율이 20~30 정도인 $\text{A}(\text{Bi}^{2+}\text{B}_2^{5+})\text{O}_6$ 의 복합 페로브스카이트구조를 갖는 저유전율 재료와 유전율이 30~40 정도인 $(\text{Zr}, \text{Sn})\text{TiO}_3$ 와 같이 10,000(축정 주파수

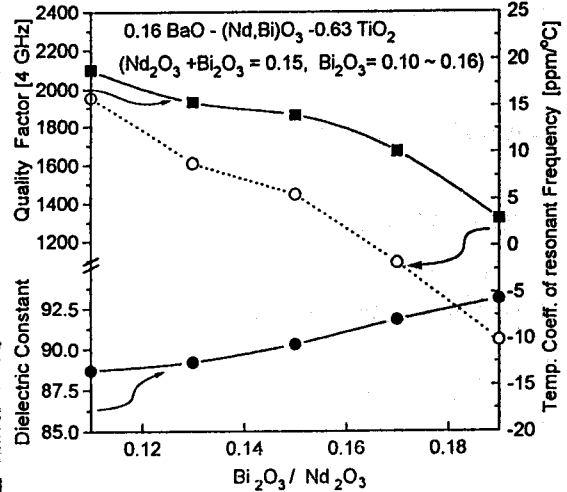


그림 6 $0.16\text{BaO}-0.15(\text{Bi}_x\text{Nd}_{1-x})_2\text{O}_3-0.69\text{TiO}_2$ ($X=0.10\sim 0.16$)
세라믹스의 고주파 유전 특성

4GHz)이상의 품질계수 (Q)값을 갖는 유전체의 손실이 주로 phonon scattering에 지배되는 것과 달리 $\text{BaO}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Nd}$)계의 경우 품질계수가 결정 입계층의 공간전하와 공간전하의 이완에 의해 품질계수가 감소한다는⁽²⁾ 기존의 보고보다는 높은 유전 손실을 가지는 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 상과 이로 인하여 생성되는 이차상들의 유전손실에 의한 것으로 생각된다.

공진 주파수 온도계수의 경우 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 의 비가 증가할수록 감소함을 볼 수 있다. 여러가지 상이 혼합되어 있는 복합상에서는 공진 주파수의 온도계수는 형성되는 상에 따른 특성으로서 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 의 유전상수 온도계수가 630 ppm/°C인데 이를 공진주파수 온도계수로 환산하면 -210 ~ -190 ppm/°C로서 (-)의 공진주파수 온도계수를 가지는 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 가 증가함에 따라 공진주파수 온도계수가 감소되는 것으로 예상된다. 이와 같은 결과를 볼 때 Bi_2O_3 를 첨가하여 -의 온도계수를 가지는 상을 생성하면 공진주파수의 온도계수를 원하는 값으로 조절 가능함을 볼 수 있다.

$0.16\text{BaO}-0.15(\text{Bi}_x\text{Nd}_{1-x})_2\text{O}_3-0.69\text{TiO}_2$ ($X=0.10\sim 0.16$) 조성에서 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 비에 따른 유전 특성이 강유전성을 가지는 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 상의 형성으로 유전율은 증가하고 품질 계수는 감소하였으며 공진주파수 온도계수는 - 방향으로 증가함을 볼 수 있었으며 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 비가 0.17에서 공진주파수 온도계수 -2.5 ppm/°C로서 안정된 공진주파수 온도 특성을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

1. $X\text{BaO}-0.15(\text{Nd}_{0.87}\text{Bi}_{0.13})_2\text{O}_3-(0.85-X)\text{TiO}_2$ ($X=0.13\sim 0.17$) 조성에서 X가 증가함에 따라 유전율, 공진주파수 온도계수는 감소하나 품질계수는 증가하는 경향을 볼 수 있다.
2. $0.16\text{BaO}-0.15(\text{Bi}_x\text{Nd}_{1-x})_2\text{O}_3-0.69\text{TiO}_2$ ($X=0.10\sim 0.16$) 조성에서 X가 증가함에 따라 유전율은 증가하나 품질계수는 감소하고 공진주파수 온도계수의 조절이 가능함을 볼 수 있다.

3. 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.69TiO₂조성을 1320℃에서 소결한 경우 유전율 89.2, 품질계수 1920(at 4GHz) 및 공진주파수 온도계수 5.2ppm/℃의 우수한 유전 특성을 얻었다.

참 고 문 헌

1. J. Takahashi, K. Kageyama and T. Hayashi, "Dielectric Properties of Double-Oxide Ceramics in the System Ln₂O₃-TiO₂ (Ln=La, Nd and Sm)", Jpn. J. Appl. Phys., 30(9B), pp. 2354-2358, 1991.
- 2) D. Kolar, S. Gaberscek, Z. Stadler, Z. Stadler and D. Savorov, "High Stability Low Loss Dielectrics in the System BaO-Nd₂O₃-TiO₂-Bi₂O₃." Ferroelectrics, Vol. 27, P269, 1980.
3. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", IRE Trans. on Microwave Theory Tech., MTT-8, pp. 402-410, 1960.
4. D. Kolar, S. Gaberscek, Z. Stadler and D. Savorov, "High Stability Low Loss Dielectrics in the System BaO-Nd₂O₃-TiO₂-Bi₂O₃" Ferroelectrics, vol. 27, pp. 269-271, 1980.
- 5) D. R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics," CRC Press. INC., 4 -49, 1991