

Al₂O₃ 첨가가 (Ba,Ca,Mg)-Nd₂O₃-TiO₂+10wt%Bi₂O₃ 세라믹의 마이크로파 유전특성에 미치는 영향

Effect of Al₂O₃ Additives on Microwave Dielectric Properties of (Ba,Ca,Mg)-Nd₂O₃-TiO₂+10wt%Bi₂O₃ Ceramics

최지원*, 강종윤*, 하종윤*, 윤석진*, 김현재*, 정형진*, 윤기현**

(J.W.Choi, C.Y.Kang, J.Y.Ha, S.J.Yoon, H.J.Kim, H.J.Jung, and K.H.Yoon)

Abstract

Effect of Al₂O₃ Additives on Microwave Dielectric Properties of 0.15(Ba_{0.85}Ca_(0.15-y)Mg_y)-0.125Nd₂O₃-0.60TiO₂+10wt%Bi₂O₃ (y=0.05, 0.08) Ceramics was investigated. To control of τ_f on microwave dielectric properties of 0.15(Ba_{0.85}Ca_{0.7}Mg_{0.08})-0.125Nd₂O₃-0.60TiO₂+10wt%Bi₂O₃ ceramics Al₂O₃ was doped in the composition range of 0 to 0.15 wt%. As a result, dielectric constant was decreased from 94 to 80 but $Q \cdot f_0$ value was increased from 4980 to 5210 GHz and temperature coefficient of resonant frequency can be controlled from +9 to -10 ppm/°C as an increase of Al₂O₃ doping concentration. Especially, a new microwave dielectric material having $\epsilon_r = 84$, $Q \cdot f_0 = 5120$ GHz and $\tau_f = 0$ ppm/°C was obtained at Al₂O₃ doping concentration of 0.08 wt%.

Key word(중요어구) : Dielectric constant(유전율), Quality factor(품질계수), Temperature coefficient of resonant frequency(공진주파수의 온도계수)

1. 서론

최근 300MHz에서 300GHz의 고주파 영역을 사용하는 이동 통신 시스템이 무선 전화기 및 위성통신 분야에서 괄목할 만한 성장을 가져왔다. 유전체 공진기(dielectric resonator), 대역통과(저지)필터(band pass/stop filter) 및 고주파 집적회로(microwave integrated circuit)와 같은 고주파 유전체 세라믹을 이용한 부품으로의 적용은 새로운 통신 매체로의 응용을 증가시켰으며 이러한 유전체 세라믹을 사용함으로써 부품 및 기기의 크기 및 무게를 줄일 수 있었다.^{1,2)}

일반적으로 고주파 유전체 세라믹은 3가지의 우수한 유전특성이 요구되는데 파장이 유전율(ϵ_r)의 제곱근에 반비례하므로 부품의 소형화를 위해서는 유전율이 큰 물질이 요구되며, 우수한 주파수 선택성을 얻기 위해 품질계수(Q)가 큰 물질 그리고 공진주파수의 온도계수(τ_f)가 안정하여 0 ppm/°C에 가까운 물질이 요구된다.³⁾

높은 유전율($\epsilon_r \geq 80$)을 갖는 물질들은 현재까지 많은 연구가 있었으며 그 대표적인 예로 (Ba,Pb)O-Nd₂O₃-TiO₂⁴⁾, (Pb,Ca)ZrO₃⁵⁾ 등을 들 수 있다. 특히 고순도($\geq 99.9\%$) 원료를 사용하여 제조한 BaO-Nd₂O₃-TiO₂ 계는 Ba 자리를 Mg와 Ca로 치환하고 이에 Bi₂O₃를 첨가할 경우 ϵ_r 이 92, $Q \cdot f_0$ 가 5080 GHz, τ_f 가 0 ppm/°C의 우수한 고주파 유전특성을 나타낸다. 그러나 양산용 저순도($\leq 98\%$) 원료를 사

* : 한국과학기술연구원 박막기술연구센터

** : 연세대학교 세라믹공학과

용할 경우 그 특성은 Mg를 0.05몰과 0.08몰 치환한 조성에서 각각 ϵ_r 이 96과 94, $Q \cdot f_0$ 가 4870과 4980 GHz, τ_f 가 +18과 +9 ppm/°C로 Mg, Ca 및 Bi₂O₃를 다양한 조성으로 치환 및 첨가를 하여도 τ_f 를 0 ppm/°C로 조절할 수 없었다. 일반적으로 유전체 세라믹이 부품으로 응용되기 위해서는 τ_f 가 ± 10 ppm/°C 이내이면 가능하나 특히 온도보상용 회로가 없는 부품에서는 0 ppm/°C의 공진주파수의 온도계수를 갖는 물질이 필요하다.

본 연구에서는 높은 유전율 (96~94)과 적절한 $Q \cdot f_0$ 값 (4870~4,980 GHz)을 가지나 공진주파수의 온도계수가 양 (+18~+9 ppm/°C)의 값을 갖는 0.15(Ba_{0.85}Ca_(0.15-y)Mg_y)-0.125Nd₂O₃-0.60TiO₂+10wt%Bi₂O₃ (y=0.05, 0.08)의 조성에 공진주파수의 온도계수를 조절하기 위해 음의 공진주파수의 온도계수(-55 ppm/°C)를 갖는 Al₂O₃를 첨가하여 고주파 유전특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

출발원료로는 양산용 저순도(<98%) BaCO₃, CaCO₃, MgO, Nd₂O₃, TiO₂, Bi₂O₃ 및 Al₂O₃ 분말을 사용했으며 고전적인 고상 반응법에 의해 0.15(Ba_{0.85}Ca_(0.15-y)Mg_y)-0.125Nd₂O₃-0.60TiO₂+10wt%Bi₂O₃+xwt%Al₂O₃ (0 ≤ x ≤ 1.5, y=0.05, 0.08) 조성을 합성하였다.

출발원료는 사용전에 대기로부터 흡수된 수분을 제거하기 위해 600°C에서 10시간 동안 건조한 후 이들 분말을 화학양론적으로 원하는 조성으로 평량하여 증류수와 지르코니아 불을 사용하여 24 시간 동안 불밀하여 혼합하였으며 혼합물을 오븐에서 건조 후 대기 중 900°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 유발에서 분쇄 후 24 시간 동안 다시 불밀한 후 건조하였으며 건조된 분말을 원주형 시편으로 성형하기 위해 5 wt% 폴리비닐 알콜(polyvinyl alcohol) 바인더(binder)를 혼합하여 150 MPa의 압력 하에서 직경이 10 mm, 두께가 6 mm가 되도록 원주형으로 성형하였다. 성형된 시편들은 1300°C에서 2시간 동안 소결되었으며 승온 속도와 냉각속도는 분당 5°C로 하였다. 소결된 시편들은 마이크로파 유전특성 측정을 위해 직경 대 두께의 비가 0.4에서 0.5 이내가 되도록 연마(lapping)한 후 경면(polishing) 처리를 하였다.

시편의 상 분석을 위해 x-선 회절분석을 행하였으며 Al₂O₃의 첨가에 따른 미세구조 상의 변화와 형성된 상을 관찰하기 위해 SEM(scanning electron

microscopy)과 EDS(energy dispersive spectroscopy) 분석을 하였다. 유전율(ϵ_r)과 무부하 품질계수(Q) 값은 네트워크 분석기(network analyzer, HP8720C)와 연결된 측정용 지그(jig)에서 TE₀₁₁ 모드에서 팽행 평판 방법(parallel plate method 또는 Hakki Colemann method)을 사용하여 4.5에서 5.5 GHz의 주파수 범위에서 측정하였으며 공진주파수의 온도계수는 -20에서 +80°C의 온도범위에서 측정하였다⁶⁾.

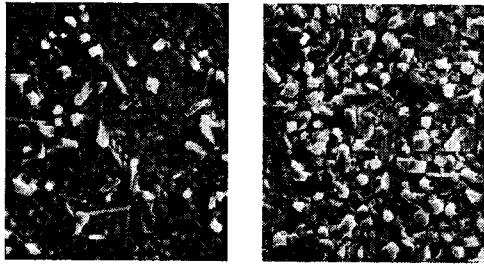
3. 결과 및 고찰

연구된 0.15(Ba_{0.85}Ca_(0.15-y)Mg_y)-0.125Nd₂O₃-0.60TiO₂+10wt%Bi₂O₃+xwt%Al₂O₃ (0 ≤ x ≤ 1.5, y=0.05, 0.08) 조성은 1300°C에서 2시간 소결시 모두 소결이 잘되었으며 x-선 회절분석 결과 모든 조성에서 단일상이 아닌 다수의 상을 형성함을 알 수 있었다.

그림 1은 1300°C에서 2시간 소결된 0.15(Ba_{0.85}Ca_{0.1}Mg_{0.05})-0.125Nd₂O₃-0.60TiO₂+10wt%Bi₂O₃와 0.15(Ba_{0.85}Ca_{0.1}Mg_{0.05})-0.125Nd₂O₃-0.60TiO₂+10wt%BiO₃+0.7wt%Al₂O₃의 미세구조 사진이다. 회색의 작은 구형의 입자와 무질서하게 배향된 큰 aspect ratio를 갖는 침상의 입자, 그리고 흰색의 각이진 큰 입자가 보이는데 EDS 분석 결과 회색의 입자는 Ti가 많은 상이며 흰색의 입자는 Bi₂O₃의 양이 우세한 상이다. 회색의 Ti가 많은 침상은 Al₂O₃의 첨가에 의해 aspect ratio와 그 양이 다소 감소함을 알 수 있다.

그림 2는 1300°C에서 2시간 소결된 0.15(Ba_{0.85}Ca_(0.15-y)Mg_y)-0.125Nd₂O₃-0.60TiO₂+10wt%Bi₂O₃+xwt%Al₂O₃ (y=0.05, 0.08) 조성의 Al₂O₃ 첨가에 따른 유전율의 변화를 나타낸 그림이다. y가 0.05인 조성에서 Al₂O₃를 0에서 1.5 wt% 첨가시 유전율은 96.3에서 81.2로 감소했으며 y가 0.08인 조성에서 Al₂O₃를 0에서 0.15 wt% 첨가시 유전율은 93.7에서 80.0으로 감소했다. 이는 본 조성이 다상으로 형성된 조성이며 유전율이 9.8로 매우 낮은 Al₂O₃가 첨가된 점과 미세구조 상에서 Al₂O₃ 첨가에 따라 Ti가 많은 침상의 양이 감소하여 상대적으로 이온 반경이 작은 Ti가 전기장 하에서 이동하는 양이 감소했기 때문인 것으로 생각된다.

그림 3은 1300°C에서 2시간 소결된 0.15(Ba_{0.85}Ca_(0.15-y)Mg_y)-0.125Nd₂O₃-0.60TiO₂+10wt%Bi₂O₃+xwt%Al₂O₃ (y=0.05, 0.08) 조성의 Al₂O₃ 첨가에 따른 $Q \cdot f_0$ 값의 변화를 나타낸 그림이다. y가 0.05인 조성에서 Al₂O₃를 0에서 0.1wt% 첨가시 $Q \cdot f_0$ 값은 4870에서 4930 GHz로 다소 증가했으며 Al₂O₃를



(a) (b)

그림 1. 1300°C에서 2시간 소결된 $0.15(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.05})-0.125\text{Nd}_2\text{O}_3-0.60\text{TiO}_2+10\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{O}_3+x\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 미세구조 사진:(a) $x=0$, (b) $x=0.7$

Fig. 1. SEM photographs of $0.15(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.05})-0.125\text{Nd}_2\text{O}_3-0.60\text{TiO}_2+10\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{O}_3+x\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ sintered at 1300°C for 2h.

1.5wt%까지 첨가시 $Q \cdot f_0$ 값은 4930에서 4330 GHz로 감소했다. 또한 y 가 0.08인 조성에서 Al_2O_3 를 0에서 0.1 wt% 첨가시 $Q \cdot f_0$ 값은 4980에서 5210 GHz로 증가한 후 그 이상 첨가시 감소하는 경향을 나타낸다. 따라서 $Q \cdot f_0$ 값이 360000 GHz로 매우 높은 Al_2O_3 를 첨가했을 경우 Q 값은 다소 증가했으며 이러한 Q 값의 향상은 첨가량에 일정한

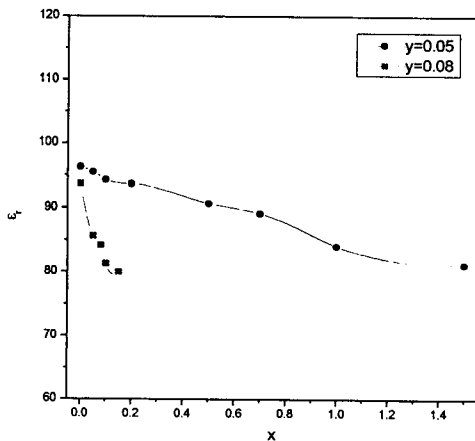


그림 2. 1300°C에서 2시간 소결된 $0.15(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{(1-y)}\text{Mg}_y)-0.125\text{Nd}_2\text{O}_3-0.60\text{TiO}_2+10\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{O}_3+x\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 유전율 ($y=0.05, 0.08$).

Fig. 2. Dielectric constant of $0.15(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{(1-y)}\text{Mg}_y)-0.125\text{Nd}_2\text{O}_3-0.60\text{TiO}_2+10\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{O}_3+x\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ sintered at 1300°C for 2h ($y=0.05, 0.08$).

한계를 가짐을 알 수 있다.

그림 4는 1300°C에서 2시간 소결된 $0.15(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{(0.15-y)}\text{Mg}_y)-0.125\text{Nd}_2\text{O}_3-0.60\text{TiO}_2+10\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{O}_3+x\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ($y=0.05, 0.08$) 조성의 Al_2O_3 첨가에 따른 공진주파수의 온도계수의 변화를 나타낸 그림이다. y 가 0.05인 조성에서 공진주파수의 온도계수가 $-55 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 로 큰 음의 값을 갖는 Al_2O_3 를 0에서 1.5 wt% 첨가시 공진주파수의 온도계수는 $+18$ 에서 $-9 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 로 감소했으며 y 가 0.08인 조성에서 Al_2O_3 를 0에서 0.15 wt% 첨가시 공진주파수의 온도계수는 $+9$ 에서 $-10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 로 감소했다. 특히 y 가 0.08인 조성에서 Al_2O_3 를 0.08 wt% 첨가시 공진주파수의 온도계수가 $0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 로 온도보상용 회로가 없는 부품이나 각종 공진기 및 유전체 필터 등에 적용할 수 있는 조성을 얻을 수 있으며 이때 유전율과 $Q \cdot f_0$ 값은 각각 84.2와 5120 GHz 이었다.

4. 결론

Al_2O_3 첨가가 $0.15(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{(0.15-y)}\text{Mg}_y)-0.125\text{Nd}_2\text{O}_3-0.60\text{TiO}_2+10\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($y=0.05, 0.08$) 세라믹의 마이크로파 유전특성에 미치는 영향을 연구하였다. 90 이상의 높은 유전율과 5000 GHz에 가까운 $Q \cdot f_0$ 값을 가지나 공진주파수의 온도계수가 양의 값을

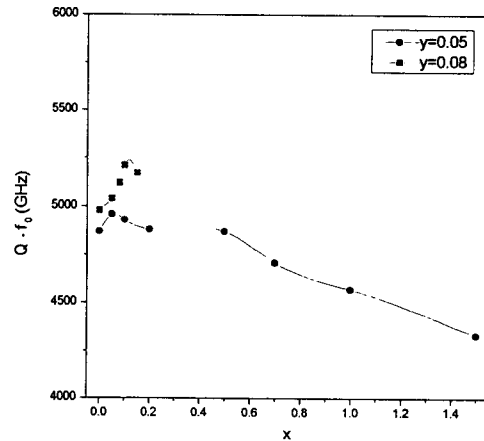


그림 3. 1300°C에서 2시간 소결된 $0.15(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{(1-y)}\text{Mg}_y)-0.125\text{Nd}_2\text{O}_3-0.60\text{TiO}_2+10\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{O}_3+x\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 $Q \cdot f_0$ 값 ($y=0.05, 0.08$).

Fig. 3. $Q \cdot f_0$ values of $0.15(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{(1-y)}\text{Mg}_y)-0.125\text{Nd}_2\text{O}_3-0.60\text{TiO}_2+10\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{O}_3+x\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ sintered at 1300°C for 2h ($y=0.05, 0.08$).

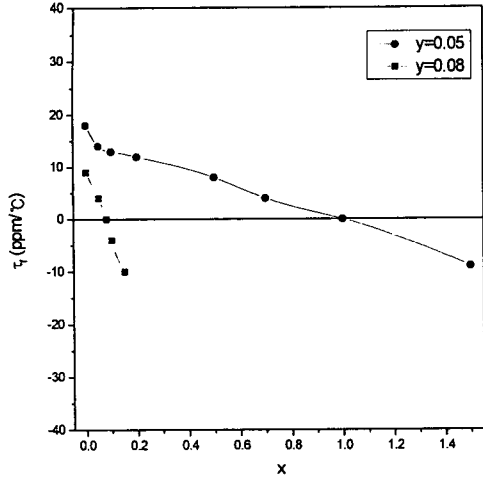


그림 4. 1300°C에서 2시간 소결된 $0.15(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{(1-y)}\text{Mg}_y)-0.125\text{Nd}_2\text{O}_3-0.60\text{TiO}_2+10\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{O}_3+x\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 공진주파수의 온도계수 ($y=0.05, 0.08$).

Fig. 4. τ_f values of $0.15(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{(1-y)}\text{Mg}_y)-0.125\text{Nd}_2\text{O}_3-0.60\text{TiO}_2+10\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{O}_3+x\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ sintered at 1300°C for 2h ($y=0.05, 0.08$).

가져 온도보상용 회로가 없는 부품에 적용이 곤란한 $0.15(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{(0.15-y)}\text{Mg}_y)-0.125\text{Nd}_2\text{O}_3-0.60\text{TiO}_2+10\text{wt}\%\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($y=0.05, 0.08$)의 조성에 공진주파수의 온도계수를 조절하기 위해 음의 공진주파수의 온도계수를 갖는 Al_2O_3 를 1.5 wt% 까지 첨가한 결과 유전율은 96.3 에서 80으로 감소하였으나 $Q \cdot f_0$ 값은 4870 에서 5210 GHz로 증가한 후 감소하였으며 공진주파수의 온도계수는 +18 에서 -10으로 조절할

수 있었다. 특히 $y=0.08$ 인 조성에서 Al_2O_3 를 0.08 wt% 첨가시 유전율은 84, $Q \cdot f$ 값은 5120 GHz, 공진주파수의 온도계수는 0 ppm/°C로 우수한 마이크로파 유전특성을 갖는 조성을 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. K. Wakino, "Recent Development of Dielectric Resonator Materials and Filters in Japan", *Ferroelectrics*, 91, pp.68-86, 1989.
2. K. Pobl and G. Wolfram, "Dielectric Resonators, New Components for Microwave Circuits", *Siemens-Components*, 17, pp.14-18, 1982.
3. W. Wersing, "High Frequency Ceramic Dielectrics and Their Application for Microwave Components" ; pp.67-119 in *Electronic Ceramics*, Edited by B.C.H.Steele, Elsevier Applied Science, London, U.K., 1991.
4. K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, "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.*, 67[4], pp.278-281, 1984.
5. J.Kato, H.Kagata and K.Nishimoto, "Dielectric Properties of Lead Alkaline-Earth Zirconate at Microwave Frequencies", *Jpn.J.Appl.Phys.*, 30, pp.2343-46, 1991.
6. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", *IRE Trans. Microwave Theory & Tech.*, MTT-8[7], pp.402-10, 1960.