

0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.69TiO₂ 세라믹스의 glass 첨가에 따른 마이크로파 유전특성

The Microwave Dielectric Properties of 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃- 0.67TiO₂ Ceramics as a Function of Glass Content

윤중락, 이현용, 이석원

(Jung Rag Yoon, Heun-Young Lee, and Serk-Won Lee)

Abstract

The glass-electroceramics were composed of glass composition(CaO, SiO₂, B₂O₃) and electroceramic composition(BaO, Nd₂O₃, Bi₂O₃ and TiO₂). Their dielectric properties have been investigated as a function of sintering temperature and glass contents. In the ceramics composed of 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂ with glass [EG-2782] 3wt% addition and sintered at 1080°C for 2h, we could obtain microwave properties of dielectric constant $\epsilon_r = 80.1$, quality factor $Q \times f = 810$ (at 3.5 GHz) and temperature coefficient of resonant frequency $\tau_f = -1.3$ [ppm/°C]. These experimental results show that dielectric constant and temperature coefficient of resonant frequency could be estimated by empirical equations involving the rule of mixture.

Key Words : Microwave properties, Dielectric constant, Quality factor, Temperature coefficient of resonant frequency

1. 서론

최근 이동통신기기의 소형, 경량화에 따라 전자 부품의 소형화, 고성능화, SMD(Surface Mounted Devices)화가 필수적이다. 마이크로파 유전체가 이용되는 이동 통신용 부품으로는 듀플렉서, 대역통과필터, 다중 VCO(Voltage Controlled Oscillator), 고주파 적층 세라믹 콘덴서 및 적층 인덕터가 주류를 이루고 있다[1]. 특히, 이동통신기기의 핵심부품인 필터, 듀플렉서, 공진기, 안테나 등의 공진소자는 소형화가 곤란했던 부품이었으나 고주파용 유전재료의 적용으로 소형화 및 성능 향상을 구현

할 수 있다. 고주파에서 이용되는 적층형 칩 부품을 제작하는 데 있어 내부도체 금속의 저항에 의한 손실이 소자의 성능에 큰 영향을 끼치므로 내부도체 금속은 Ag나 Cu와 같이 높은 전기전도도를 가지는 금속을 사용하는 것이 유리하다. 하지만 대부분의 고주파 유전재료의 경우 소결온도 범위가 1200~1600°C로 Ag (961°C) 나 Cu (1064°C)의 용융점보다 매우 높으므로 기존의 고주파 유전체를 사용하는 것이 불가능하다. 따라서 기존의 재료에 소결 조제를 첨가하여 소결 온도를 낮추거나 저온 소결 유전체 재료를 개발하여 Ag나 Cu와 동시 소결이 가능토록 하기 위한 연구가 진행되고 있다[2]. 저온 소결 고주파 유전체에 관련된 대부분의 연구는 저 유전율을 가지는 LTCC(Low Temperature Cofiring Ceramic)에 많은 연구가 진행되고 있으며 고주파용 모듈에 많이 적용되고 있다[3,4]. 저온소결을 위해서 기존의 고유전율 및 저손실을 나타내는 재료에 용점이 낮은 물질을 소

삼화콘덴서 연구소
경기도 용인시 남사면 복리 124
Fax : 031-332-6441
E-mail : yoonjungrag@yahoo.co.kr
2001년 12월 10일 접수, 2002년 3월 4일 1차 심사완료
2002년 4월 16일 2차 심사완료, 2002년 5월 22일 최종 심사완료

량 첨가하여 액상 소결을 유도하는 방법과 유리에 세라믹 충전재를 첨가하는 방법등이 이용되고 있다. 따라서 본 논문에서는 고 유전율이면서도 저온 소결이 가능한 유전체를 얻기 위하여 참고문헌[5]을 통하여 소결온도가 1280℃에서 높은 유전율을 가지는 것으로 알려진 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂ 조성에 저융점의 glass를 첨가하여 glass 첨가량 및 소결온도에 따른 마이크로파 유전특성을 조사하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용한 출발원료는 공업용 원료인 BaTiO₃, TiO₂, Bi₂O₃·2TiO₂, 2Nd₂O₃·5TiO₂ (USA, Ferro 社)를 사용하였으며 소결조제로 사용한 glass는 EG 2782 (USA, Ferro 社)로서 열팽창계수가 6ppm/℃이고 전이점은 650℃이며 주조성은 CaO-SiO₂-B₂O₃이다. 세라믹스의 주조성은 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂로써 원료를 칭량한 후 순수물을 분산매로 하여 지르코니아 볼로 24시간 습식 혼합하였으며 슬러리를 건조하여 1100℃에서 2시간 동안 하소하여 합성하였다. 하소한 분말에 glass를 1~10 wt% 첨가 후 혼합시와 동일한 조건으로 24시간 동안 습식 재분쇄하여 건조한 후 10 wt%의 PVA 수용액을 5 wt% 첨가하여 200 mesh체로 체거름한 후에 직경이 15 mm인 금속제틀에서 1.0 ton/cm²의 압력으로 성형하였다. 소결은 공기 중에서 승온속도 300℃/h로 하여 1020~1110℃에서 2시간 유지한 후 로냉하는 방법을 택하였다. 소결시편의 표면을 연마한 후에 XRD로 형성된 상을 분석하였으며 시편의 밀도는 아르키메데스법으로 측정하였다. 1 MHz에서 유전율 및 유전율의 온도계수는 S&A INC.의 4220A Test Chamber와 HP 4279A를 이용하여 측정하였다. 고주파 유전특성은 두장의 은판 사이에서 TE₀₁₁공진모드를 이용한 Hakki와 Coleman의 방법으로 측정하였다[6]. 공진주파수 온도계수 측정은 Cavity법으로써 측정시 열팽창계수를 고려하여 온도급을 한 세라믹스를 이용하였으며 25℃부터 80℃의 온도범위에서 공진주파수 변화를 측정하여 공진주파수 온도계수를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1050℃에서 2시간 동안 소결한

0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂ 세라믹스의 glass 함량에 따른 XRD 결과이다. 분석결과 Kolar 등이[7] 제시한 Phase diagram과 동일한 사방정이 주상을 이루며 주로 BaO-Nd₂O₃-5TiO₂(BaNd₂Ti₅O₁₄), Nd₂Ti₂O₇상이 나타난다. 또한 화학양론성을 유지하기 위해 이차상으로서 Ba₂Ti₉O₂₀, BaTi₄O₉ 및 TiO₂상 등이 다수 존재함을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 BaO·Ln₂O₃·5TiO₂ (Ln = Nd,Sm)계에서 이차상으로 Ba₂Ti₉O₂₀, BaTi₄O₉ 및 TiO₂상이 생성된다는 Yamada의 보고와 일치함을 볼 수 있다[8]. glass 증가에 따라 미반응인 채로 남아 있는 이차상인 Ba₂Ti₉O₂₀, BaTi₄O₉ 및 TiO₂상이 감소하지만 이차상으로 인한 주상의 변화는 나타나지 않았다.

그림 2는 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂ 세라믹스의 glass 함량 및 소결온도에 따른 밀도 변화로서 glass 함량이 5 wt% 이하인 경우 소결온도 증가에 따라 소결밀도가 증가함을 볼 수 있다. glass 함량에 따른 소결밀도의 경향을 보면 저온에서는 glass 함량이 증가할

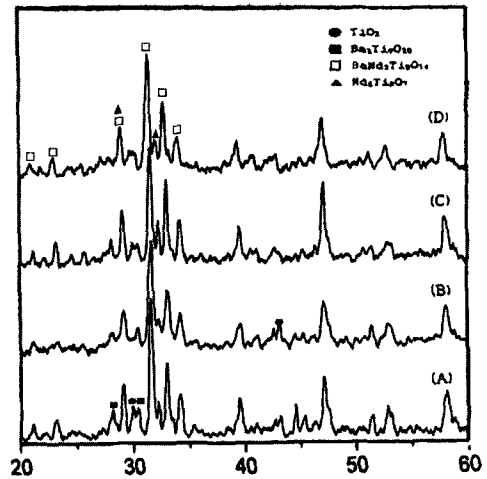


그림 1. 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂ 세라믹스의 glass 함량에 따른 XRD 패턴.

Fig. 1. XRD patterns of the 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂ ceramics as a function of glass content (A) 1.0 wt%, (B) 3.0 wt%, (C) 5.0wt%, (D) 10 wt%.

수록 소결밀도가 증가되나 소결이 완료된 온도에서의 최종 소결밀도는 glass 함량이 적을수록 밀도가 증가함을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 glass 첨가량이 증가됨에 따라 액상 생성량이 증가하여 저온에서는 소결밀도를 증가시키나 소결이 완료된 온도에서는 glass를 첨가하지 않고 1350°C에서 소결한 시편의 밀도 5.93 g/cm³ 보다 소결밀도가 낮은 glass (이론밀도: 2.98 g/cm³)상이 존재함으로써 나타나는 결과로 예상된다.

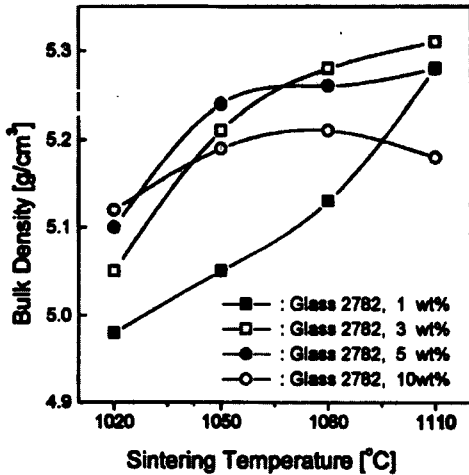


그림 2. 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂ 세라믹스의 glass 함량 및 소결온도에 따른 소결밀도.

Fig. 2. Bulk density of the 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂ ceramics as a function of glass content and sintering temperature.

그림 3은 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂ 세라믹스의 glass 함량 및 소결온도에 따른 유전율 변화로서 소결온도가 1020°C인 경우에는 첨가량이 증가할수록 유전율이 증가하며 소결밀도 경향과 유사함을 볼 수 있다. 반면에 소결온도가 1050°C 이상인 경우에는 첨가량이 많을수록 유전율의 증가율이 감소함으로써 유전율이 낮아지며 소결밀도 경향과 유사하지 않음을 볼 수 있다. 일반적으로 유전율의 경우 조성에 의한 영향이 큰 것으로 알려져 있으며

본 조성의 경우에서도 소결이 어느 이상 진행되면서 유전율이 낮은 Ba₂Ti₉O₂₀, BaTi₄O₉ 등이 유전율의 높은 BaO-Nd₂O₃-5TiO₂ 상으로 변화되면서 밀도에 의한 영향을 상쇄시킴으로써 나타나는 결과로 예상된다.

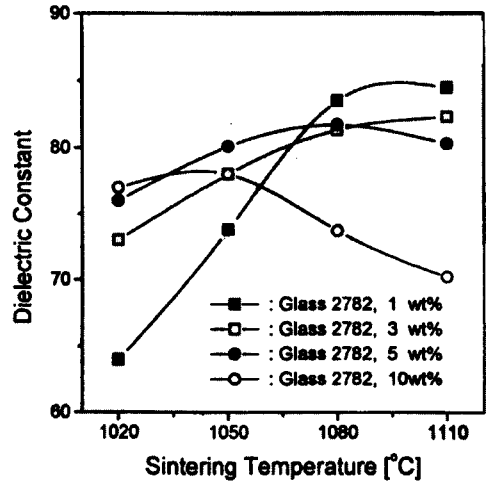


그림 3. 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂ 세라믹스의 glass 함량 및 소결온도에 따른 유전율.

Fig. 3. Dielectric constant of the 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂ ceramics as a function of glass content and sintering temperature.

그림 4는 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂ 세라믹스의 glass 함량 및 소결온도에 따른 품질계수(측정 주파수 3.5 GHz)의 변화로서 glass 함량이 3 wt% 이하까지는 소결온도가 증가함에 따라 증가하는 양상을 볼 수 있다. 그러나 5 wt% 첨가한 경우에는 소결온도에 따른 변화가 크게 나타나지 않으며 10 wt% 첨가하는 소결온도 증가에 따라 감소함을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 소결밀도의 양상과 유사한 것으로 보아 소결밀도와 연관성이 있는 것으로 예상되지만 미세구조 및 이차상에 의한 영향도 클 것으로 예상된다. glass 첨가량에 따른 품질계수는 소결이 완전히 진행된 경우 glass 함량이 적을수록 큰 값을 나타낼 수 있는 데 이는 glass 첨가에 따른

이차상이나 액상 등이 불순물로 존재하여 손실인자로 작용하기 때문으로 생각된다. 일반적으로 산화물 유전체의 이온결정성 분극은 측정주파수에 따라 변하는 것으로 알려져 있으며 마이크로파 대역에서는 전자분극과 이온분극이 유전율을 결정하는 데 비하여 1 MHz 근처에서는 쌍극자분극도 영향을 끼친다. 따라서 1 MHz에서의 유전율 측정값과 마이크로파 대역에서의 유전율을 측정하여 비교함으로써 쌍극자분극의 기여를 예측할 수 있다. 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂ 세라믹스에 glass 첨가량을 변화시킨 조성을 105

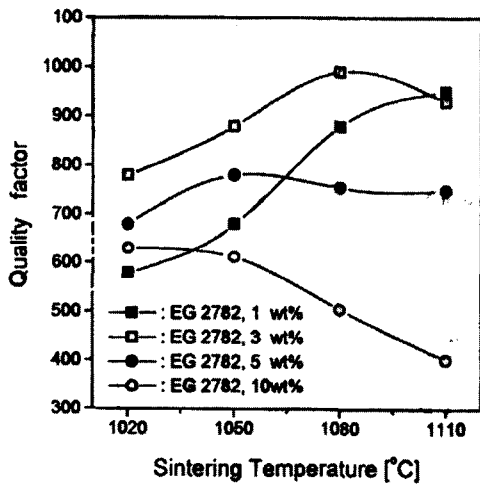


그림 4. 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂ 세라믹스의 glass 함량 및 소결온도에 따른 품질계수.

Fig. 4. Quality factor of the 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂ ceramics as a function of glass content and sintering temperature.

표 1. 측정주파수에 따른 유전율의 변화.

Table 1. Dielectric constant as a function of measuring frequency.

첨가량	측정주파수에 따른 유전율	
	1 [MHz]	3.5 [GHz]
Glass 1 wt%	76.9	73.8
Glass 3 wt%	81.9	78.1
Glass 5 wt%	84.6	80.1
Glass 10 wt%	82.3	78.2

0°C에서 소결하여 측정된 유전율을 표 1에 나타내었다. glass 함량 증가에 따른 1 MHz에서의 유전율 변화와 마이크로파 대역에서의 유전율 변화는 3~5정도로서 쌍극자분극 기여도가 작음을 알 수 있으며 1 MHz에서도 이온분극이 지배적임을 알 수 있다.

마이크로파 대역에서의 공진주파수 온도계수는 $\tau_f = \tau_\epsilon / 2 - \alpha_1$ 로 알려져 있다. 세라믹스 유전체 열팽창 계수는 $\alpha_1 = 9 \sim 11$ ppm/°C을 가지므로 $\tau_f = 0$ 의 재료를 얻기 위해서는 유전율의 온도계수 τ_ϵ 은 -20 ppm/°C가 되어야한다[9]. 본 연구에 사용된 유전체는 표 1에서 나타나듯이 1 MHz에서의 유전율의 온도계수 τ_ϵ 로부터 마이크로파 대역에서의 공진주파수의 온도계수 τ_f 의 변화도 예측이 가능함을 알 수 있다. 그림 5는 1080°C에서 2시간 소결한 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂ 세라믹스의 glass 첨가량에 따른 공진주파수 온도계수 및 유전율의 온도계수의 변화를 나타낸다. glass 첨가량이 증가함에 따라 공진주파수 온도계수는 (-)방향으로 증가하고 유전율의 온도계수는 (+)방향으로 증가함을 볼 수 있다.

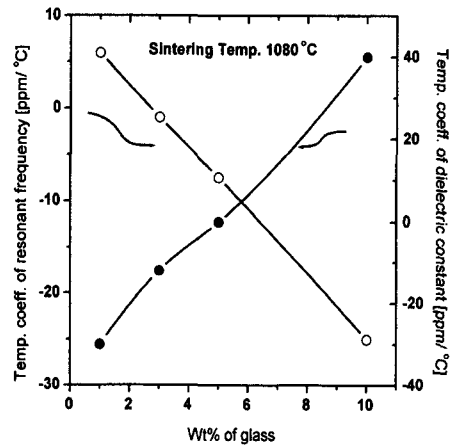


그림 5. 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂ 세라믹스의 glass 함량에 따른 유전율의 온도계수와 공진주파수의 온도계수.

Fig. 5. Temperature coefficient of resonant frequency and temperature coefficient of dielectric constant of the 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂ ceramic as a function of glass content.

그림 6은 유전율의 온도계수와 공진주파수의 온도계수 관계를 이용하여 열팽창계수를 계산한 결과로서 glass 함량이 증가할수록 열팽창계수가 감소함을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 열팽창계수가 적은 glass를 첨가함으로써 나타나는 결과로 예상된다. 공진주파수의 온도계수는 유전율의 온도계수뿐만 아니라 열팽창계수를 고려해야 하며 공진주파수의 온도계수 변화는 구성하고 있는 상들의 상대적 총합에 의한 것으로 예상된다. 이를 유전율의 대수혼합법칙을 적용하면 식 (1)과 같이 된다.

$$\log \epsilon = \sum V_i \log \epsilon_i \quad (1)$$

여기서 ϵ 과 ϵ_i 는 각각 시편의 유전상수와 각 개별 상 i 의 유전상수를 나타내고 V_i 는 i 의 부피분율이다. 유전율의 온도계수는 식 (3)으로 표현 가능하고

$$\frac{d\epsilon}{\epsilon dT} = \sum V_i \frac{d\epsilon_i}{\epsilon_i dT} \quad (2)$$

$$\tau_\epsilon = \sum V_i \tau_{\epsilon_i} \quad (3)$$

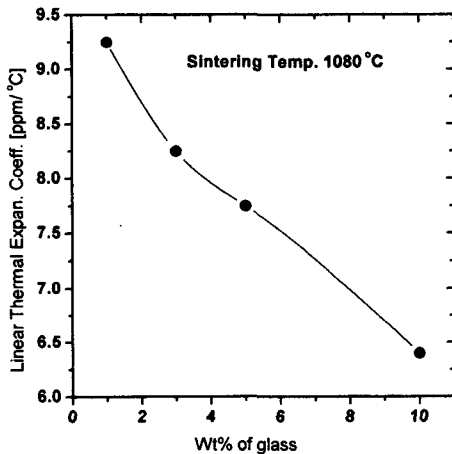


그림 6. 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂ 세라믹스의 glass 함량에 따른 선 열팽창 계수.

Fig. 6. Linear thermal expansion coefficient of the 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂ ceramics as a function of glass content.

여기서 $\tau_\epsilon = \frac{d\epsilon}{\epsilon dT}$ 와 $\tau_{\epsilon_i} = \frac{d\epsilon_i}{\epsilon_i dT}$ 는 각각 유전율의 온도계수와 상 i 의 온도계수이다. $\tau_f = \tau_\epsilon/2 - \alpha_l$ 의 관계식으로부터 식 (3)을 정리하면 다음과 같이 된다.

$$2(\tau_f + \alpha_l) = \sum V_i [2(\tau_{f_i} + \alpha_i)] \quad (4)$$

$$\tau_f + \alpha_l = \sum V_i \tau_{f_i} + \sum V_i \alpha_i \quad (5)$$

즉, 공진주파수의 온도계수는 각 상들의 유전율의 온도계수와 열팽창계수의 변화임을 볼 수 있다. 본 조성의 경우 열팽창계수가 일반적인 마이크로파용 세라믹스보다 2~4 ppm/°C 정도 낮게 나타남을 알 수 있으며 공진주파수의 온도계수를 조절하는데 있어서 유전율의 온도계수뿐만 아니라 열팽창계수가 다른 첨가제로서도 가능함을 볼 수 있다.

4. 결론

고주파 대역에서 고유전율을 가지는 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂ 조성에 glass를 첨가함으로써 1080°C에서 소성이 가능함을 볼 수 있었으며 고주파 유전특성은 다음과 같다.

1. 0.16BaO-0.15(Nd_{0.87}Bi_{0.13})₂O₃-0.67TiO₂ 기본 조성에 glass를 3 wt% 첨가하고 소결 온도 1080°C에서 유전율 80.1, 품질계수 810 (at 3.5 GHz), 공진주파수 온도계수 -1.3ppm/°C인 우수한 유전 특성을 얻을 수 있었다.
2. glass 첨가에 따른 유전율의 경우 소결 밀도에 따른 영향보다는 조성에 따른 영향이 크게 나타남을 볼 수 있으며, 품질계수는 glass 첨가에 따라 이차상 및 액상의 생성으로 인한 감쇄정수의 증가로 감소한다.
3. 공진주파수 온도계수는 glass를 첨가함에 따라 (+)에서 (-)로 변화되고 유전율의 온도계수 및 열팽창 계수의 합으로 표현된다.

참고 문헌

- [1] 윤중락, "저온소결 세라믹 유전체를 이용한 이동통신용 적층 스트립라인 칩 통과 필터 설계 및 제작", 명지대학교 박사학위논문,

- 1998.
- [2] 이현수, 손명모, 박희찬, “은내부전극 적층 콘덴서용 글라스세라믹 유전체 개발 및 전기적 특성”, 전기전자재료학회논문지, 12권, 2호, p. 118, 1999.
 - [3] 윤중락, 이현용, 김경용, 이석원, “이동통신부품에 이용되는 BaO-(Nd,Bi)₂O₃-TiO₂계 마이크로파 유전체의 유전 특성”, 전기전자재료학회논문지, 11권, 11호, p. 947, 1998.
 - [4] Kiyohiro Kobayashi, “Portable cordless phone requirements give rise to chip monolithic microwave filter”, JEE, p. 72, 1993.
 - [5] 윤중락, 이현용, 김경용, “0.17(BaO_{0.53}Pb_{0.47})O-0.16Nd₂O₃-0.67TiO₂계 세라믹스의 Mn 첨가와 소결에 따른 마이크로파 유전특성”, 전기공학 논문지, 46권, 5호, p. 733, 1997.
 - [6] B. W. Hakki and P. D. Coleman, “A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range”, IRE Trans. Microwave Theory and Techniques, Vol. 8, p. 402, 1960.
 - [7] D. Kolar and S. Gaberscek, “High stability low loss dielectrics in the system BaO-Nd₂O₃-TiO₂-Bi₂O₃”, Ferroelectrics, Vol. 27, p. 269, 1980.
 - [8] A. Yamada, Y. Utsumi, and H. Watarai, “The effect of Mn addition on dielectric properties and microstructure of BaO-Nd₂O₃-TiO₂ ceramics”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, No. 9B, p. 2350, 1991.
 - [9] L. L. Hench and J. K. West, “Principles of Electronic Ceramics”, John Willey and Sons Inc., p. 190, 1991.