

(Ba_{0.93}Sr_{0.07}O)-0.5Sm₂O₃-4.5TiO₂계 세라믹스의 불순물 첨가에 따른 마이크로파 유전특성

Effect of Impurity Addition on the Microwave Dielectric Properties of (Ba_{0.93}Sr_{0.07}O)-0.5Sm₂O₃-4.5TiO₂ Ceramics

김태중, 장재훈, 이희영

(Taejoong Kim*, Jae-Hoon Jang, Hee Young Lee)

Abstract

Dielectric ceramics with nominal composition of (Ba_{0.93}Sr_{0.07}O)-0.5Sm₂O₃-4.5TiO₂ was prepared using the conventional mixed oxide process-derived powder. Effect of SiO₂, MnO₂ and Al₂O₃ impurity addition on the microwave properties was examined in some detail. Measured relative permittivity (ϵ_r) values were in the range of 53 to 59 and showed little dependence on impurity addition. In contrast, quality factor (Q·f) and temperature coefficient of resonant frequency (τ_f) values were greatly influenced by the type and the amount of impurities. It was found that 0.1~0.2wt% addition of Al₂O₃ was most effective for improving the properties, where ϵ_r , Q·f and τ_f values were 57.7, 10000, and +7 ppm/°C, respectively.

Key Words : permittivity, quality factor, temperature coefficient

1. 서 론¹⁾

최근 국내에서 IMT-2000상용화 계획을 앞두고 고주파유전체의 관심이 많아 졌다. 이러한 연구는 1970년대 중반부터 지금까지 고주파 유전체공진기에 대한 연구가 활발히 진행되어 많은 세라믹 유전체 공진기 복합물들이 연구되고, 제품화되어 있다.^{1)~3)} 이런 것들을 예로 들어보면, 유전율(ϵ_r)이 20~30정도인 A(B₁²⁺B₂⁵⁺)O₃의 복합 페로브스카이트 구조를 갖는 저유전율 재료와 유전율(ϵ_r)이 30~40정도인 (Zr,Sn)TiO₄, Ba₂Ti₉O₂₀ 그리고 유전율(ϵ_r)이 70~110정도로 혼합상을 갖는 고유전율의 BaO-Nd₂O₃-TiO₂계, BaO-Sm₂O₃-TiO₂계 및 최근 보고된 (Pb,Ca)ZrO₃계로 크게 구분되어진다.⁴⁾ 그 중에서 가장 활발히 연구된 것은 BaO-Sm₂O₃-TiO₂계의 연구로 1987년 S. Nishigaki⁵⁾ 등은 고유전율 BaO-Sm₂O₃-TiO₂계 세라믹스에서 Ba의 일부를 Sr로 치환하여 공진 주파

수의 온도계수(τ_f)를 0ppm으로 조절할 수 있음을 보고하였고, 1990년 J. Wu⁶⁾ 등은 (Ba,Sr)O-Sm₂O₃-TiO₂계 세라믹스에서 2차상의 양이 마이크로파 유전특성에 미치는 영향을 조사하는 등 공진기 소자의 소형화를 위한 고유전율 신재료의 개발 및 유전특성 개선에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 현재 실용화되고 있는 고유전율 유전체 재료는 BaO-Ln₂O₃-TiO₂ (Ln=Nd, Sm) 계 세라믹스가 주류를 이루고 있다. 그 중에서도 Nishigaki⁵⁾ 등은 0.15(BaO_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂가 가장 양호한 특성을 보인다고 보고하였으나, 유전율이 40~70정도이면서 유전체 공진기로써 요구되는 특성인 공진 주파수의 선택성을 좋게 하기 위한 품질계수(Q·f) 값이 10,000 이상인 것과, 온도 안정성을 위한 공진 주파수의 온도계수(τ_f)가 ± 10 ppm 이내의 특성을 만족시키는 조성물의 개발 및 상용화는 많이 이루어지지 않고 있다. 국내외 업체에서 상용화해서 제품을 출시하고 있지만 고순도 분말을 이용한다면 고가의 Sm₂O₃분말을 사용함으로써 국내 업체에서는 가격경쟁력을 가지지 못하고 있다.

*. 영남대학교 무기재료공학과
(경북 경산시 대동,
Fax: 053-811-4133
E-mail: kimtaejoong@yumail.ac.kr)

그래서 본 연구에서는 이러한 점에 목적을 두어 고순도 분말 대신에 상용분말을 이용하였고 Sm₂O₃량이 상대적으로 적은 (Ba_{0.93}Sr_{0.07})-0.5Sm₂O₃-4.5TiO₂계에 불순물로 SiO₂, MnO₂, 그리고 Al₂O₃를 첨가하여 상기 목적에 부합하는 유전체 공진기 조성물을 합성하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편의 제작

본 실험에서는 99.8% 순도인 상용 분말을 이용하여 조성식(Ba_{0.93}Sr_{0.07})-0.5Sm₂O₃-4.5TiO₂에 따라 칭량한 후 우레탄 mill-jar에서 지르코니아 볼로 증류수를 분산매로하여 혼합 분쇄하였으며, 핫플레이트에서 침전 분리를 방지하기 위하여 stirring 하면서 수분을 증발시키고 전기오븐에서 24시간동안 건조하였다. 건조한 시료를 1100℃에서 3시간 하소시킨 후 미분쇄를 위하여 볼밀을 24시간 행하였다. 이때 불순물 원소로 SiO₂를 0.1, 0.2, 0.4wt%를 첨가하여 각각 AS01, AS02, AS04로 명명하고, MnO₂를 0.1, 0.2wt%를 첨가하여 AM01, AM02로 명명하였으며, Al₂O₃를 0.1, 0.2wt%첨가하여 AA01, AA02로 명명하였다. 그리고 불순물을 첨가하지 않은 시료를 A00으로 명명하였다. 미분쇄 된 슬러리를 상기와 같은 방법으로 건조하고, 원통형 금형(φ=15mm)에 넣고 800[Kg/Cm²]의 압력으로 성형

No Impurity	SiO ₂ (wt%)	MnO ₂ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)
A00	0.1 AS01	0.1 AM01	0.1 AA01
	0.2 AS02	0.2 AM02	0.2 AA02
	0.4 AS04		

표 1. 샘플의 표시법

Table 1. Notation of samples

하여 1350℃에서 3시간동안 소결하였다. 소결된 시편을 100, 300, 1000, 1500번 사포를 이용해 순서대로 연마하여 유전특성을 측정하였다.

2.2 측정

소결체의 밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 측정하였으며, 계산은 식(1)을 이용하였다.

$$\text{소결밀도} = \frac{W_d + D_A \left(\frac{W_d - W_s}{D_w - D_A} \right)}{\frac{W_d - W_s}{D_w - D_A}} \quad (1)$$

여기서 W_d는 공기 중에서의 무게, W_s는 시편의 증류수 속에서의 현수무게, D_A는 공기의 밀도 그리고, D_w는 증류수의 밀도를 의미한다. 밀도의 측정은 소수점 이하 4자리까지 측정할 수 있는 전자저울을 이용하였다.

XRD 분석을 위하여 소결된 시편의 일부를 Agate mortar에서 분쇄하고, D-Max X선 회절 분석기(RIKAKU, D-MAXIII)를 이용하여 30KV, 20mA의 조건에서 5°/min의 scan speed로 20°에서 70°까지의 2θ 구간을 측정하였다.

고주파 유전특성 측정은 Network Analyzer (Agilent8753D)를 이용하여 시편을 두 장의 동판사이에 놓고 TE01 공진 모드를 이용하여 Hakki

& Coleman의 방법으로 측정하였으며, 공진 주파수의 온도계수 측정은 Open Cavity법으로 측정하였으며 25℃부터 80℃의 온도 범위에서 공진 주파수 변화를 측정하여 식(2)를 이용하여 공진 주파수 온도계수를 계산하였다.

$$\tau_f = \frac{1}{f_{0s}} \cdot \frac{df_0}{dT} \times 10^6 [\text{ppm}/^\circ\text{C}] \quad (2)$$

f_{0s}는 25℃에서의 공진주파수, df₀는 25℃와 T℃사이의 공진주파수의 변화량 dT는 25℃와 T℃사이의 온도의 변화이다.

미세구조 관찰을 위해 소결된 시편을 반으로 잘라 100, 300, 1000, 1500번 사포를 이용해 순서대로 연마하고, 6μm Diamond suspension을 이용해서 경면연마 하였다. 이렇게 준비된 시편을 1250℃에서 10분간 열부식하고, Pt를 코팅한 후에 SEM(FE-SEM, S-4100, HITACHI)으로 관찰하였다

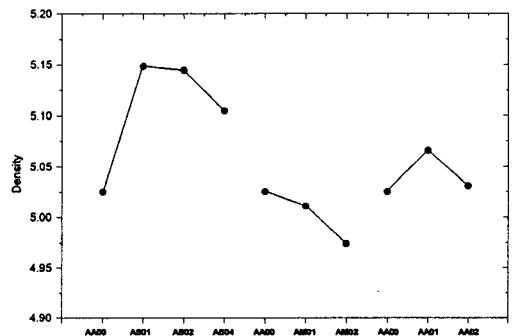


그림 1. 소결된 밀도

Fig. 1. Sintered Density

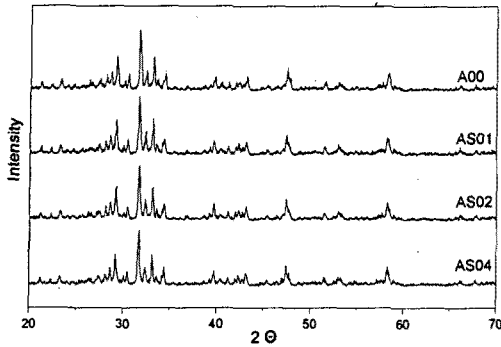


그림 2. A00~AS04의 XRD 회절패턴
Fig. 2. XRD patterns of A00~AS04

3. 결과 및 고찰

3.1 소결밀도

Fig. 1은 각 시편에 대한 밀도를 나타낸 것이다. SiO₂를 첨가하였을 때 소결밀도가 0.1wt% 첨가하였을 때 증가하였고 0.2, 0.4wt%를 첨가하였을 때 차츰 감소하였는데, 이는 SiO₂의 첨가로 인한 액상 형성으로 소결이 촉진되어 밀도가 증가한 것으로 보인다. MnCO₃를 첨가하였을 때는 소결밀도가 첨가량에 따라 감소하는 것을 관찰하였다. 그리고 Al₂O₃를 첨가하였을 때 소결밀도가 0.1wt% 첨가하였을 때 증가하였고 0.2wt% 첨가하였을 때 다시 낮아짐을 관찰하였는데 알루미늄의 첨가량이 0.1wt%를 최대로 하여 밀도가 증가하다가 감소함을 관찰하였다

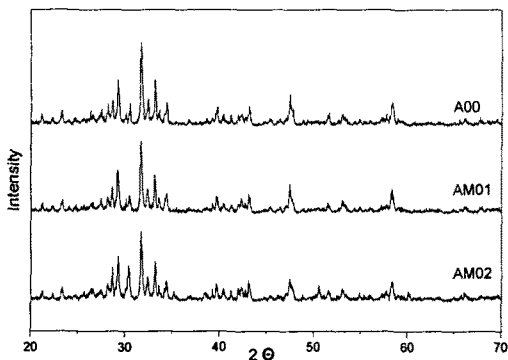


그림 3. A00-AM02의 XRD 회절패턴
Fig. 3. XRD patterns of A00-AM02

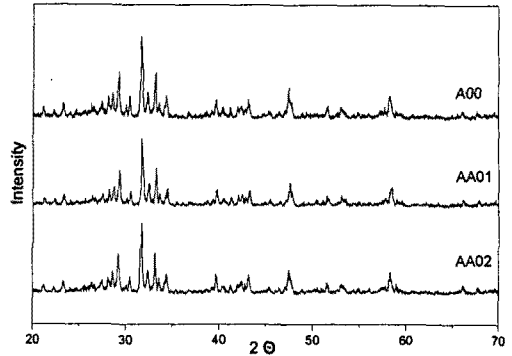


그림 4. A00~AA02의 XRD 회절패턴
Fig. 4. XRD patterns of A00~AA02

3.2 XRD 분석

Fig. 2, 3, 4는 각 시편의 소결후의 XRD결과를 나타낸 것으로 이들의 결과상에 조금씩의 차이가 있었으나 상대적인 Intensity차이의 비교로 상의 합성정도와 상들의 분율을 알 수 없었다. 본 연구와 관련된 문헌에서 나타날 수 있는 상은 (Ba,Sr)Sm₂Ti₅O₁₄ (1:1:5)상과, Ba₂Ti₉O₂₀, Sm₂Ti₂O₇, 그리고 파잉 TiO₂가 석출된다고 알려져 있다.⁷⁾ 본 실험에서도 이와 같은 상의 peak은 관찰되었으며 이들이 불규칙적으로 혼합되어 이와 같은 결과를 나타내었다고 생각된다.

3.3 고주파 유전특성

각 시편의 기준이 되는 A00의 Parallel Plate법으로 측정된 유전상수는 58.9이었으며, Open Cavity법을 이용한 공진 주파수를 측정할 수가 없어서 품질계수, 공진 주파수의 온도계수는 측정할 수 없었다. 이를 개선하기 위해 SiO₂를 첨가한 시료에서도 유전율은 AS01은 61, AS02는 61.6, AS04는 60.5로 A00보다 1~2정도 높게 측정되긴 하였으나 공진 주파수를 찾는 것이 불가능하였다. MnO₂를 첨가한 실험에서 유전율이 AM01은 56.8, AM02는 52.63이었고, MnO₂를 첨가하였을 때 공진 주파수는 측정이 가능하여 품질계수는 AM01은 5800, AM02는 1700으로 측정되었다. 이 결과로 미루어 볼 때 MnO₂의 첨가량이 증가함에 따라 고주파유전체로서의 특성은 나빠졌고, MnO₂의 첨가량은 0.1wt% 이내로 조절되어야 한다고 판단된다. 그리고, Al₂O₃를 첨가하였을 때 유전율이 AA01은 57.7, AA02는 57.4로 변화량이 미소하였고, 품질계수가

AA01은 10500, AA02는 8400으로 측정되었고, 공진 주파수 온도계수가 AA01은 +7.0, AA02는 +8.0으로 측정되었다.

3.4 미세구조

Fig. 5는 각 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 미소구조 상에서 밝은 색을 띄는 Matrix 상과 Gray 상 그리고, 검은 색 상등 3가지 종류의 결정립이 공존하고있음을 관찰 할 수 있었다. 이런 결과는 Park In-Gil⁷⁾등의 연구 결과와 부합된다.

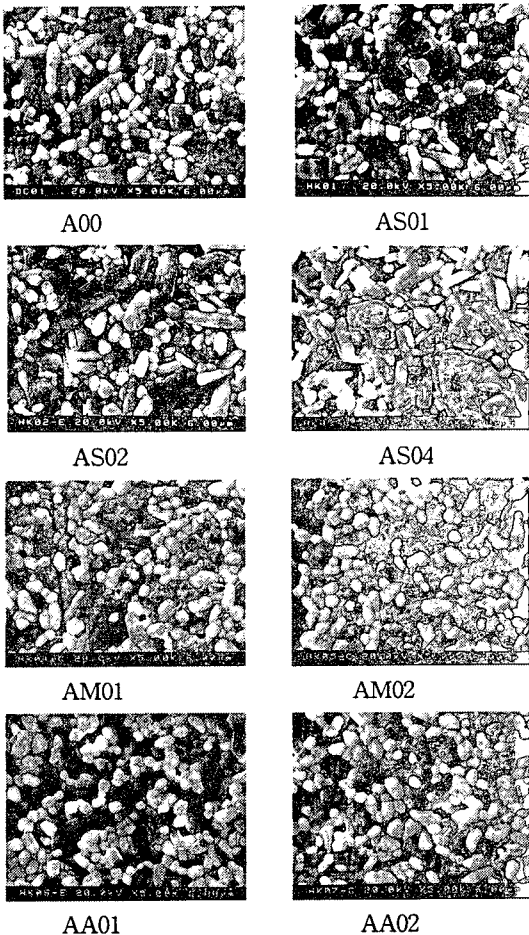


그림 5. 표면 에칭된 미세구조

Fig. 5. Micro-Structure of Etched Surface

Park In-Gil등의 연구에서 밝은 색을 띄는 Matrix 상은 $(Ba, Sr)Sm_2Ti_5O_{14}$ 상이고, Gray 상은 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 상이고, 검은색 상은 TiO_2 라고 설명하였다.

4. 결론

상용분말을 이용하여 일반적 세라믹 공정으로 제조된 $(Ba_{0.93}Sr_{0.07}O)-0.5Sm_2O_3-4.5TiO_2$ 계 유전체 공진기의 유전율은 58.9이었으나 공진 주파수를 측정하지 못하였다. 여기에 SiO_2 를 불순물로 첨가하였을 때 유전율은 1~2정도 높게 측정되었으나 공진 주파수는 여전히 찾을 수가 없었다. MnO_2 를 첨가하였을 때 유전율이 2~6정도 낮아 졌고 품질계수도 5800이하로 연구 목표에는 미치지 못하였다. Al_2O_3 를 첨가하였을 때 유전율이 57.7로 1정도 낮아 졌지만 품질계수가 0.1wt%첨가하였을 때 10,000이상, 공진 주파수 온도계수가 +7.0ppm으로 연구 목표에 부합되는 결과를 얻었다.

참고 문헌

- [1] S. Nomura, K. Toyama and K. Kaneda, "Effect of Mn doping on the Dielectrics at Microwave Frequency", Jpn. J. Appl. Phys., 22[7], 1125~1128 (1983)
- [2] S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda, H. Ouchi, " $Ba(Zn_{1/3},Ta_{2/3})O_3$ Ceramics with Low Dielectric Loss at the Microwave Frequency", J. Am. Ceram. Soc., 66[6], 421~423 (1983)
- [3] S. . Mhaisakar, D. W. Readey and S.A Akbar, "Microwave Dielectric Properties of Doped $BaTi_4O_9$ ", J. Am. Ceram. Soc., 74[8], 1894~1898 (1991)
- [4] W. Wersing, "Electronic Ceramics", Elsevier Applied Sci, 67~119, 1991
- [5] S. Nishigaki et al., "Microwave Dielectric Properties of $(Ba,Sr)O-Sm_2O_3-TiO_2$ Ceramics", Am. Ceram. Soc. Bull., 66[9], 1405~1410, 1987.
- [6] J. M Wu et al., "Reaction Sequence and Effects of Calcination and Sintering on Microwave Properties of $(Ba,Sr)O-Sm_2O_3-TiO_2$ Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 73[6], 1599~1605, 1990
- [7] Park In-Gil. et al., "Microwave Dielectric Properties of the $0.15(Ba_{0.96}Sr_{0.05})O-0.15Sm_2O_3-0.7TiO_2$ Ceramics", The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, 8[2], 224~228, 1995