

BSST계 세라믹스의 BaO 조성비에 따른 마이크로파 유전특성

論文

45~1~12

Microwave Dielectric Properties of the BSST Ceramics with BaO Compositional Ratio

朴仁吉* · 鄭長鎬** · 李成甲*** · 李永熙§

(In-Gil Park · Jang-Ho Chung · Sung-Gap Lee · Young-Hie Lee)

Abstract - Microwave dielectric properties of $0.15(\text{Ba}_x\text{Sr}_{0.05})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{2(1-y)}\text{Nd}_y)\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$ ($x=0.9\sim 1.0$ [mol.], $y=6$ [m/o]) ceramics were investigated with BaO compositional ratio. Sintered density and resistivity of specimens were independent on the BaO compositional ratio. In the specimen with $x=0.975$ [mol.], dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency had good values of 76.52, 3001(at 3[GHz]) and $+0.71$ [ppm/°C], respectively. By comparing with the stoichiometric compositions of 78.14, 2938(at 3[GHz]), $+14.19$ [ppm/°C], dielectric constant and quality factor showed similar properties, but the temperature coefficient of resonant frequency was highly improved.

Key Words : Microwave dielectric resonator (마이크로파 유전체 공진기), $0.15(\text{Ba}_x\text{Sr}_{0.05})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{2(1-y)}\text{Nd}_y)\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$. Dielectric constant (유전상수), Quality factor (품질계수), Temperature coefficient of resonant frequency (공진 주파수의 온도계수)

1. 서 론

최근 통신 정보량의 증가에 따라 마이크로파의 응용이 민생 용 기기로 확대되어 기기의 소형화 및 IC화에 의한 저가격화가 진행되고 있으나, IC화 되지 않는 부품으로 공진기(resonator)가 있다.[1] 유전체 공진기는 높은 유전상수를 갖는 유전체를 공진소자로 이용한 것으로 구조가 간단하고, 고유전을 세라믹스를 사용하면 소형화가 가능한 장점이 있어 발진주파수의 온도에 의한 안정화에 불가결한 부품으로 주목받고 있다. 그러나 유전체 세라믹스의 온도 안정성과 유전손실이 공진소자의 특성을 좌우하기 때문에 마이크로파용 유전체 세라믹스는 다음과 같은 특성이 만족되어야 한다. i)소자의 소형화를 위한 높은 유전상수 ii)공진주파수의 선택성을 좋게 하기 위한 높은 품질계수 iii)온도변화에 따른 공진주파수의 변화, 공진주파수의 온도계수가 작아야 한다.[2]

이러한 요구조건을 만족하는 유전체 세라믹스를 마이크로파 기기에 응용함에 의해 소자의 소형화, 고성능화 및 저가격화가 가능하게 되었으며, 고유전을 유전체 공진기 재료로는 BaO-Nd₂O₃-TiO₂계[3] 및 BaO-Sm₂O₃-TiO₂계[4] 세라믹스가 개발되어 실용화되고 있다.

본 연구에서 S.Nishigaki등[4]에 의해 보고된 고유전을 유전체 공진기 재료인 $0.15(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{O}-0.15\text{Sm}_2\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$ 세라믹스에, Nd₂O₃를 6[m/o]고용시킨 후 BaO조성비에 따른 $0.15(\text{Ba}_x\text{Sr}_{0.05})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{2(1-y)}\text{Nd}_y)\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$ ($x=0.90\sim 1.0$ [mol.], $y=6$ [m/o]) 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제작

고순도의 BaCO₃, SrCO₃, Sm₂O₃, Nd₂O₃ 및 TiO₂를 시편의 조성식 $0.15(\text{Ba}_x\text{Sr}_{0.05})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{2(1-y)}\text{Nd}_y)\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$ ($x=0.9\sim 1.0$ [mol.], $y=6$ [m/o])에 따라 평량한 후 아세톤을 분산매로 하여 불밀로 24[hr]동안 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄한 시료를 100[°C]전기 오븐에서 24[hr]동안 건조 한 후 1050[°C]에서 2[hr]동안 하소하였다.[4] 하소한 분말을 원통형 금형($\phi=12$ [mm])에 넣고 $800[\text{kg}/\text{cm}^2]$ 의 압력을 인가하여 원통형으로 성형한 후 1375[°C]에서 6[hr]동안 소결하였다. 소결한 시편은 환원된 Ti이온을 재산화시키기 위해 H.O'Bryan등[5]의 보고를 근거로 하여 1200[°C]에서 2[hr]동안 다시 어닐링하였으며, 원통형 시편(diameter/thickness ≈ 1.2)[6]을 준비한 후 BaO조성비에 따른 마이크로파 유전특성을 조사하였다.

2.2 측 정

BaO조성비에 따른 시편의 소결성 및 2차상(second phase)의 존재를 관찰하기 위해 Rigaku사의 D/MAX-IIIc X-ray generator를 사용하여 x-선 회절분석을 하였으며, 전자현미경(JEOL, TSM35CF, JAPAN)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다.

*正會員 : 光云大 大學院 電子材料工學科 卒業 · 工博

**正會員 : 光云大 大學院 電子材料工學科 博士課程

***正會員 : 西南大 工大 電子工學科 專任講師 · 工博

§正會員 : 光云大 工大 電子材料工學科 教授 · 工博

接受日字 : 1995年 7月 24日

1次 修正 : 1995年 9月 26日

2次 修正 : 1995年 11月 24日

시편의 비저항은 Ultra Megaohmmeter[SM-10E, TOA Electronics Ltd.,Japan]를 사용, 50[V]전압을 인가하여 체적저항 (Bulk Resistance)를 측정후 시편의 크기로 부터 구하였다. 마이크로파 대역의 유전율은 연마된 원통형 시편을 두장의 도체판 사이에 넣고(Hakki-Coleman method), Network Analyzer[HP 8720C]를 사용하여 TE₀₁₈ 공진 모드의 공진주파수를 측정후 시편의 크기로 부터 구하였다.[7] 시편의 무부하 Q(Q₀)(이하에서는 품질계수, Q로 정의)는 원통형 금속용기내에 시편을 넣고 공진주파수 f₀를 측정후 식 (1)~(3)을 이용하여 구하였다.[8]

$$Q_0 = \frac{Q_L}{1 - a_t} \quad (1)$$

$$Q_L = \frac{f_0}{BW(at\ 3\ [dB])} \quad (2)$$

$$a_t = 10^{\frac{IL_0[dB]}{20}} \quad (3)$$

여기서 Q_L은 부하 Q(Loaded Q), IL₀는 삽입손실(Insertion Loss)이다.

공진주파수의 온도계수는 원통형 시편이 삽입된 측정장치 (zig)를 전기오븐내에 넣고, 온도에 따른 공진주파수의 변화량을 측정후 25~85[°C]온도 범위에 대해 구하였다.[9]

3. 결과 및 고찰

표 1은 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15 (Sm_{2(1-y)}Nd_{2y})O₃-0.7TiO₂(y=0~10[mol])시편의 마이크로파 유전특성을 나타낸 것이다. Nd₂O₃첨가량에 따른 BSST세라믹스의 마이크로파 유전특성을 고찰한 결과, Nd₂O₃가 6[mol] 첨가된 시편의 경우 첨가되지 않은 시편의 특성보다 유전상수 및 품질계수는 크게 개선되었으나, 공진주파수의 온도계수 특성은 저하되었다.

따라서 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-y)}Nd_{2y})O₃-0.7TiO₂ (y=6[mol])세라믹스를 선택한 후 BaO조성비(x=0.9~1.0 [mol])에 따른 시편의 마이크로파 유전특성을 고찰하였다.

그림 1은 BaO 조성비에 따른 0.15(Ba_xSr_{0.05})O-0.15 (Sm_{2(1-y)}Nd_{2y})O₃-0.7TiO₂(y=6[mol])시편의 X-선 회절 모양을 나타낸 것이다. 화학양론적 조성인 0.95[mol]시편의 경우 매트릭스상인 Ba(Sm,Nd)₂Ti₄O₁₂상외에 Ba(Sm,Nd)₂Ti₅O₁₄상, BaSm₂Ti₃O₁₀상 및 Ba₂Ti₉O₂₀상이 공존하고 있으며, BaO가 0.025[mol]과잉으로 첨가된 0.975[mol]의 경우 중간반응상 및 2차상은 크게 감소하였다. 그러나 1.0[mol]의 경우 BaSm₂Ti₃O₁₀상 및 BaNd₂Ti₃O₁₀상의 피크가 증가하였다. 한편 BaO가 결핍된 0.925[mol]시편의 경우 Ba(Sm,Nd)₂Ti₅O₁₄상은 Ba(Sm,Nd)₂Ti₄O₁₂상으로 전환되었으며, 0.90[mol]의 경우 Ba(Sm,Nd)₂Ti₄O₁₂상이 증가하였다.

사진 1은 BaO 조성비에 따른 0.15(Ba_xSr_{0.05})O-0.15 (Sm_{2(1-y)}Nd_{2y})O₃-0.7TiO₂(y=6[mol])시편의 미세구조를 나타낸 것이다. BaO의 결핍량이 증가함에 따라 2차상의 양이 증가하였으며, 이는 그림 1에서 고찰한 바와 같이 Ba(Sm,Nd)₂Ti₅O₁₄상이 Ba(Sm,Nd)₂Ti₄O₁₂상으로 전환되면서 화학적 평형상태를 유지하기 위해 Ba₂Ti₉O₂₀상이 형성되고 일부 TiO₂상이 석출되었기 때문이다.[10]

표 1 Nd₂O₃ 첨가량에 따른 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-y)}Nd_{2y})O₃-0.7TiO₂시편의 마이크로파 유전특성

Table 1 Microwave dielectric properties of 0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-y)}Nd_{2y})O₃-0.7TiO₂ specimens with contents of Nd₂O₃

Nd ₂ O ₃ [m/o]	Resonant Frequency [GHz]	Dielectric constant (ε _r)	Unloaded Q	Qxf [GHz]	τ _f [ppm/°C]
0	3.2798	75.62	2547	8354	+8.39
2	3.2600	77.44	2619	8538	+11.43
4	3.2600	77.61	2659	8668	+14.49
6	3.2600	78.14	2704	8815	+14.19
8	3.2599	77.94	2772	9036	+14.27
10	3.2599	78.15	2774	9043	+16.19

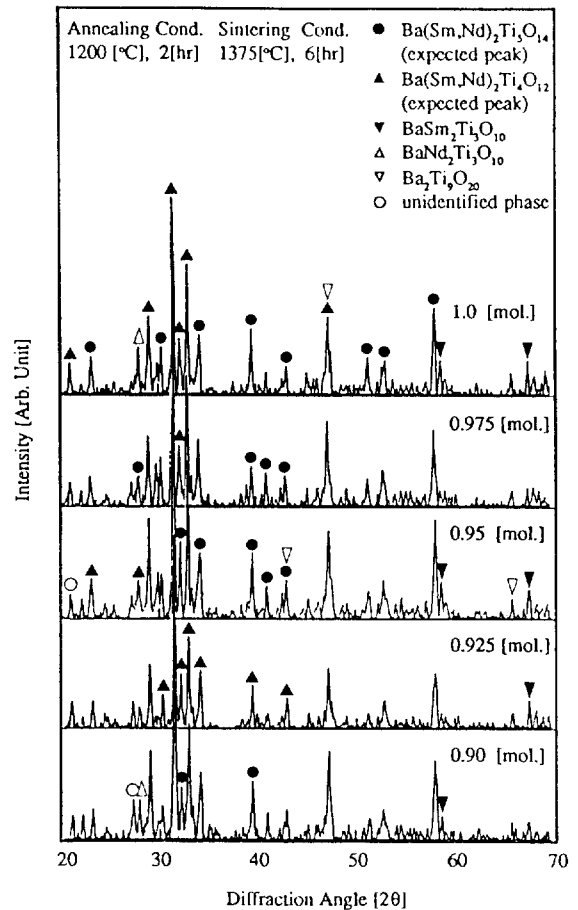
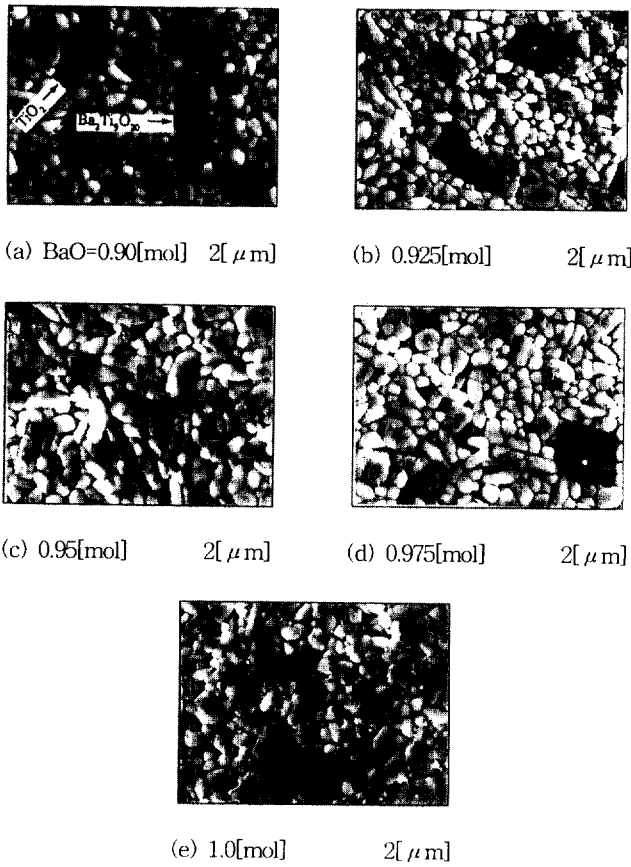


그림 1 BaO조성비에 따른 0.15(Ba_xSr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-y)}Nd_{2y})O₃-0.7TiO₂(y=6[mol])시편의 X선 회절모양

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of 0.15(Ba_xSr_{0.05})O-0.15 (Sm_{2(1-y)}Nd_{2y})O₃-0.7TiO₂(y=6[mol]) specimens with BaO compositional ratio



(a) BaO=0.90[mol] 2[μm] (b) 0.925[mol] 2[μm]

(c) 0.95[mol] 2[μm] (d) 0.975[mol] 2[μm]

(e) 1.0[mol] 2[μm]

사진 1 BaO조성비에 따른 0.15(Ba_xSr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-y)}Nd_{2y})O₃-0.7TiO₂(y=6[m/o])시편의 미세구조
Photo. 1 Microstructure of 0.15(Ba_xSr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-y)}Nd_{2y})O₃-0.7TiO₂(y=6[m/o]) specimens with BaO compositional ratio

그림 2는 BaO조성비에 따른 0.15(Ba_xSr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-y)}Nd_{2y})O₃-0.7TiO₂(y=6[m/o]) 시편의 소결밀도 및 비저항을 나타낸 것이다. 소결밀도는 5.64~5.67[g/cm³]의 값을 나타내었으며, BaO의 조성비에는 크게 의존하지 않았다. 한편 사진 1에서 살펴본 바와 같이 많은 양의 2차상이 존재하는 0.90[mol]시편의 경우 0.95[mol]시편의 소결밀도와 큰 차이를 나타내지 않았으며, 이는 결정립의 크기가 감소되었기 때문으로 생각된다.

시편의 비저항은 4.0x10⁹~1.22x10⁹[Ω-cm]로 BaO조성비에 크게 의존하지 않았으며, 소결밀도의 특성과 유사한 경향을 나타내었다.

표 2는 BaO조성비에 따른 0.15(Ba_xSr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-y)}Nd_{2y})O₃-0.7TiO₂(y=6[m/o])시편의 공진특성을 나타낸 것이다. 무부하 Q(unloaded Q)는 TE₀₁₁공진피크로부터 공진주파수, 3dB 대역폭 및 삽입손실을 측정된 후 식 (1)~(3)을 이용하여 구하였으며, 각 시편의 공진주파수가 다르기 때문에 BaO의 조성비에 따른 시편의 품질계수, Q를 고찰하기 위해서는 Qxf의 값을 이용하는 것이 바람직하다.[11] 0.925[mol] 및 0.975[mol]시편의 경우 0.95[mol]시편에 비해 Qxf값은 크게 증가하였으며, 이는 중간반응상인 BaSm₂Ti₃O₁₀상의 감소에 기인한 것으로 생각된다.

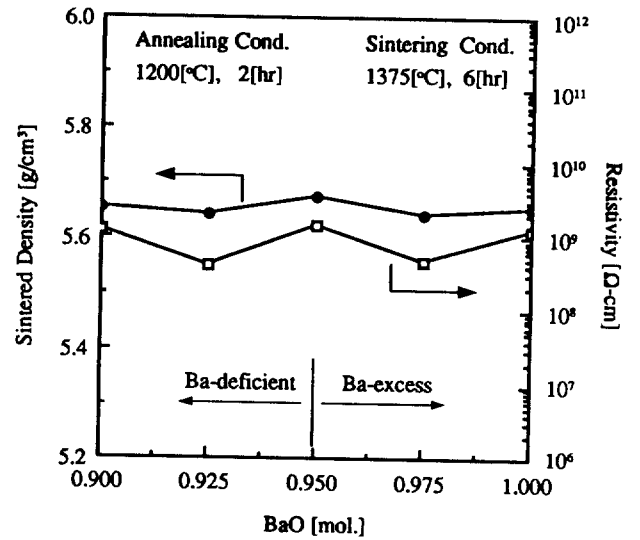


그림 2 BaO 조성비에 따른 0.15(Ba_xSr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-y)}Nd_{2y})O₃-0.7TiO₂(y=6[m/o])시편의 소결밀도 및 비저항
Fig. 2 Sintered density and resistivity of 0.15(Ba_xSr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-y)}Nd_{2y})O₃-0.7TiO₂(y=6[m/o]) specimens with BaO compositional ratio

표 2 BaO조성비에 따른 0.15(Ba_xSr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-y)}Nd_{2y})O₃-0.7TiO₂(y=6[m/o])시편의 공진특성

Table 2 Resonant characteristics of 0.15(Ba_xSr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-y)}Nd_{2y})O₃-0.7TiO₂(y=6[m/o])specimens with BaO compositional ratio

BaO [mol]	Resonant Frequency [GHz]	Bandwidth at 3dB [MHz]	Insertion Loss [dB]	Unloaded Q[Q]	Qxf [GHz]
0.90	3.2199	1.26	-42.6	2575	8290
0.925	3.2400	1.17	-40.2	2797	9061
0.95	3.2600	1.22	-38.5	2704	8816
0.975	3.2701	1.20	-39.9	2753	9002
1.0	3.2602	1.21	-39.9	2722	8874

그림 3은 BaO조성비에 따른 0.15(Ba_xSr_{0.05})O-0.15(Sm_{2(1-y)}Nd_{2y})O₃-0.7TiO₂(y=6[m/o])시편의 유전상수 및 품질계수를 나타낸 것이다. BaO의 조성비가 0.975[mol]인 시편의 경우 0.95[mol]시편(stoichiometry)보다 유전상수는 다소 감소하였으며, 이는 그림 1에서 고찰한 바와 같이 0.95[mol]시편에 존재하는 BaSm₂Ti₃O₁₀상 및 매트릭스상인 Ba(Sm,Nd)₂Ti₄O₁₂상이 TiO₂와 반응, Ba(Sm,Nd)₂Ti₅O₁₄상을 형성하여 고유전율을 갖는 TiO₂상(ε_r≃104)[10]의 감소에 기인한 것으로 생각된다.

3[GHz]의 품질계수, Q는 Qxf=constant[4]한 관계식을 이용하여 표 2의 Qxf값으로부터 구하였으며, 0.95[mol]시편에 비해 0.925 및 0.975[mol]인 시편의 경우 품질계수는 크게 증가하여 3000(at 3[GHz])이상의 매우 양호한 특성을 나타내었다. 이는 중간반응상인 BaSm₂Ti₃O₁₀상의 감소에 기인한 것이다.

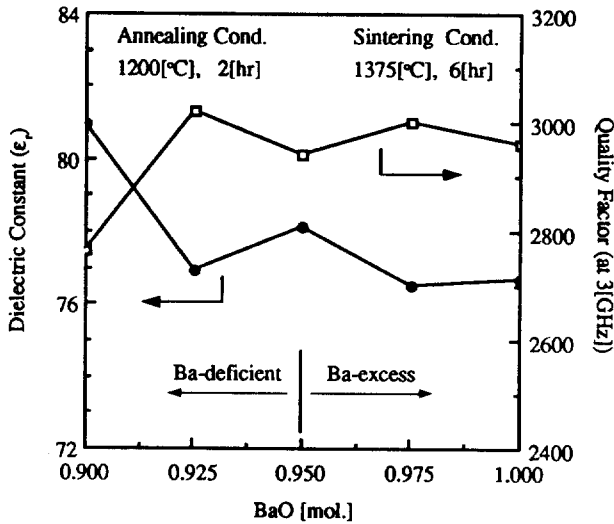


그림 3 BaO 조성비에 따른 $0.15(\text{Ba}_x\text{Sr}_{0.05})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{2(1-y)}\text{Nd}_y)\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$ ($y=6$ [m/o]) 시편의 유전상수 및 품질계수
 Fig. 3 Dielectric constant and quality factor of $0.15(\text{Ba}_x\text{Sr}_{0.05})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{2(1-y)}\text{Nd}_y)\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$ ($y=6$ [m/o]) specimens with BaO compositional ratio

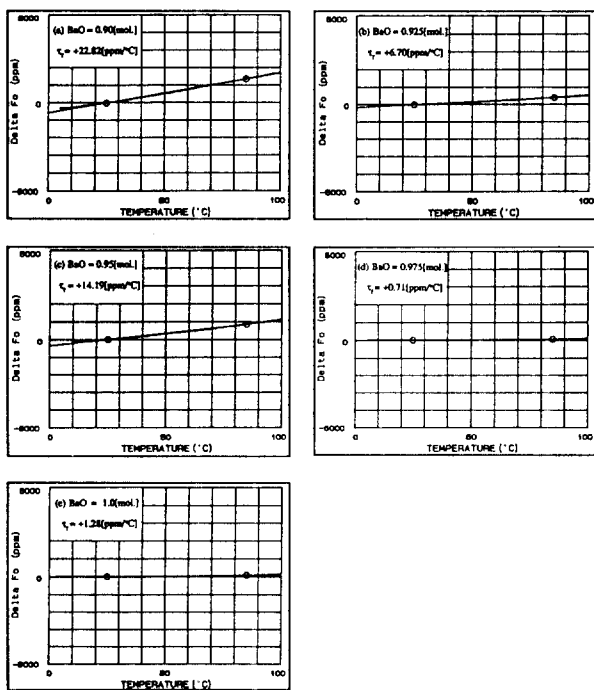


그림 4 BaO 조성비에 따른 $0.15(\text{Ba}_x\text{Sr}_{0.05})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{2(1-y)}\text{Nd}_y)\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$ ($y=6$ [m/o]) 시편의 공진주파수의 온도계수
 Fig. 4 Temperature coefficient of resonant frequency of $0.15(\text{Ba}_x\text{Sr}_{0.05})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{2(1-y)}\text{Nd}_y)\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$ ($y=6$ [m/o]) specimens with BaO compositional ratio

그림 4는 BaO 조성비에 따른 $0.15(\text{Ba}_x\text{Sr}_{0.05})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{2(1-y)}\text{Nd}_y)\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$ ($y=6$ [m/o]) 시편의 공진주파수의 온도계수를 나

타낸 것으로, BaO가 과잉으로 첨가된 시편의 경우 공진주파수의 온도계수는 크게 개선되었다. 이는 그림 1에서 고찰한 바와 같이 $\text{Ba}(\text{Sm},\text{Nd})_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 상 및 중간반응상인 $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 상이 TiO_2 상과 반응하여 $\text{Ba}(\text{Sm},\text{Nd})_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 상이 증가하고, 그 결과 큰 양(+)의 온도계수를 갖는 TiO_2 ($\tau_{f\text{TiO}_2}=+427$ [ppm/°C])[10]의 석출량이 감소되었기 때문이다.

4. 결 론

본 연구에서 $0.15(\text{Ba}_x\text{Sr}_{0.05})\text{O}-0.15(\text{Sm}_{2(1-y)}\text{Nd}_y)\text{O}_3-0.7\text{TiO}_2$ ($y=6$ [m/o]) 세라믹스를 선택하여 BaO 조성비에 따른 마이크로파 유전 특성을 고찰한 결과, BaO를 0.025[mol.] 과잉으로 첨가한 조성 (0.975[mol.])의 경우 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 76.52, 3001(at 3[GHz]), +0.71[ppm/°C]로 화학양론적 조성 ($\text{Ba}=0.95$ [mol.])의 특성(78.14, 2938 (at 3[GHz]), +14.19[ppm/°C])과 비교하면 유전상수 및 품질계수는 유사하나, 공진주파수의 온도계수 특성은 크게 개선되었다. 따라서 BaO를 과잉으로 첨가하여 고유전을 공진기 재료의 공진주파수의 온도계수 특성을 크게 좌우하는 TiO_2 상의 석출을 억제함으로써 공진주파수의 온도계수를 크게 개선하였다.

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 기초전력공학 공동연구소 주관으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다. (과제관리번호: 94-025)

참 고 문 헌

- [1] 大内 宏, "마이크로파誘電體 세라믹스의 動向", 에レクトロニク 세라믹스, No.3, pp.9~19, 1988.
- [2] W. Wersing, "Electronic Ceramics", ELSEVIER APPLIED SCIENCE, pp.67~119, 1991.
- [3] K. Wakino et al., "Microwave Characteristics of (Zr, Sn) TiO_4 and $\text{BaO}-\text{PbO}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ Dielectric Resonators", J. Am. Ceram. Soc., Vol.67, No.4, pp.278~281, 1984.
- [4] Nishigaki et al. "Microwave Dielectric Properties of (Ba, Sr)O-Sm₂O₃-TiO₂ Ceramics" Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 66, No.9, pp.1405~1410, 1987.
- [5] H. O'Bryan et al., " $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ phase equilibria", J. Am. Ceram. Soc., Vol.66, pp.66~68, 1983.
- [6] Y. Kobayashi et al., "Microwave Measurement of Dielectric Properties of Low-Loss Materials by the Dielectric Rod Resonator Method", IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques, Vol.MTT-33, No.7, pp. 586~592, 1985.
- [7] B. W. Hakki et al., "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", IRE Trans. on Microwave Theory and Techniques, Vol.MTT-24, No.10, 402~410, 1960.
- [8] 河島俊一郎 等, "마이크로파誘電體의 評價方法", 에レクトロニク 세라믹스, No.1, pp.50~56, 1986.
- [9] M. Furuya et al., "Microwave Dielectric Properties for $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-\text{A}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ (A=Ba, Sr and Ca)

Ceramics", Jap. J. Appl. Phys., Vol.33, No.9B, pp. 5482~5487, 1994.

[10] J. Wu et al., "Reaction Sequence and Effects of Calcination and Sintering on Microwave Properties of (Ba,

Sr)O-Sm₂O₃-TiO₂ Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No.6, pp.1599~1605, 1984.

[11] Y. Konish, "Novel Dielectric Waveguide Components - Microwave Applications of New Ceramic Materials", Pro. of IEEE, Vol.79, No.6, pp.726~740, 1991.

저 자 소 개



박인길 (朴仁吉)

1964년 2월 1일생. 1986년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1988년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 1995년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(공박)



정장호 (鄭長鎬)

1962년 4월 10일생. 1986년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1990년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 현재 광운대 대학원 전자재료공학과 박사과정



이성갑 (李成甲)

1963년 5월 1일생. 1985년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1987년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 1991년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(공박). 현재 서남대 공대 전자공학과 전임강사



이영희 (李永熙)

1950년 9월 23일생. 1973년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1975년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1981년 동 대학원 전기공학과 졸업(공박). 1985년~1986년 Penn. State MRL 객원연구원, 현재 광운대 공대 전자재료공학과 교수, 당학회 편집위원