

Glass 첨가 및 BaWO₄ 첨가에 따른 BaTiO₃-3TiO₂ 세라믹스의

고주파 유전특성

The effect of glass frit and BaWO₄ Addition Microwave Dielectric

Properties of BaTiO₃-3TiO₂ Ceramics

윤중락, 김지균, 이현용

명지대학교 공과대학 전기공학과

Jung-Rak Yoon, Jee-Gyun Kim, Heon-Yong Lee

Dept. of Electrical Eng. Myongji University

Abstract

The effect of glass frit addition on microwave dielectric properties of BaTiO₃-3TiO₂ ceramic was studied. Addition of glass frit to this system obtained sintered sample below sintering temperature 1050°C. At BaTiO₃-3TiO₂ + glass frit 3wt% + BaWO₄ 6 wt%, this ceramic showed excellent microwave properties of dielectric constant 34, Q×f 8,100, temperature coefficient of resonant frequency 4 ppm/°C.

1. 서론

전자산업의 발전과 정보화 시대로의 빠른 진입으로 인하여 이동통신기의 사용이 급증하고 있다. 특히 이동통신기의 소형, 경량화를 위해 전자부품의 소형화와 SMD(Surface Mounted Devices)화가 필수적이다. 이에 따라 적층형 capacitor나 다층 회로기판의 제작분야에서 보편화되어 있는 직층화기술이 주목받고 있다. 이동통신부품에 이용되는 적층형 부품을 제작하기 위해서는 내부도체금속의 저항에 의한 손실이 소자의 성능에 큰 영향을 끼치므로 내부도체금속은 Ag나 Cu와 같은 높은 전도도를 가지는 금속을 사용하는 것이 유리하며 금속과 동시소성이 가능한 저온소결용 유전체가 필요하다. 저온소성을 시키기 위한 대표적인 방법으로는 낮은 용점을 갖는 glass를

첨가하거나 Sol-gel 공정과 같은 화학 공정(chemical processing)을 이용하는 방법, 출발원료의 분말크기를 미세화 시키는 방법이 있다. 이 3가지 방법중 낮은 용점을 가지는 glass 성분을 첨가하는 것이 가장 효율적이고 경제적인 방법이나 glass 첨가에 따른 고주파유전특성의 연구가 미비한 실정이다⁽¹⁾. 따라서 본 논문에서는 고주파 유전특성이 많이 알려진 BaTi₄O₉에 저용점을 가지는 glass를 첨가하여 glass 함량에 따른 고주파 유전 특성 및 결정구조를 조사하고자한다. 또한 BaTi₄O₉ + glass 3wt% 조성에 대하여 공진주파수 온도개선을 위하여 BaWO₄를 첨가하여 고주파 유전특성을 개선하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 원료는 주원료는 BaTiO₃ (USA, Ferro 社, 219-6), TiO₂ (USA, Ferro 社, 203-1)이고 소결조제로 사용한 glass는 EG 2782(USA, Ferro 社)로서 열팽창 계수가 6 ppm/°C이고 전이점이 650°C로 glass 주 조성은 CaO-SiO₂-B₂O₃이다. BaTiO₃와 TiO₂를 몰비로 1 : 4가 되도록 평량한 후 glass를 1 ~ 10wt% 첨가하여 에탄올 중에서 24시간 습식 혼합 건조한 후 10wt% PVA 수용액을 5wt% 첨가하였다. BaTiO₃-3TiO₂ + glass 3wt% 조성의 공진주파수 온도계수 향상을 첨가한 BaWO₄는 BaCO₃ (日, 고순도 화학)와 WO₃ (日, 고순도 화학)를 습식 혼합 후 1100°C에서 2시간 하소하였다 세라믹 조성의 소결성과 유전특성 조사를 위해 직경이 15 mm인 원통형 급형에서 1 ton/cm²의 압력으로 성형하였다. 소결은 대기중에서 5°C/min의 속도로 승온하여 1020°C ~ 1110°C의 범위에서 2시간 유지한 후 5°C/min의 속도로 냉각하였다. 시편의 결정상을 확인하기 위하여 XRD 분석을 행하였다. 마이크로파 대역에서의 유전특성은 원주상의 시편을 평행한 두개의 도체 사이에 삽입한 다음 TE₀₁₁ 모드의 공진특성곡선을 얻어 유전체의 유전율과 품질계수를 계산하는 Hakki-Coleman법을 이용하였다.⁽²⁾ 그리고 공진주파수의 온도계수(TCF)는 세라믹에 은 코팅한 Cavity공진기내에 시편을 넣고 상온과 85°C에서의 공진주파수를 측정하여 다음식으로 계산하였다.

$$TCF = \frac{1}{f_{25}} \times \frac{(f_{85} - f_{25})}{60} \times 10^6 \text{ [ppm/}^\circ\text{C]} \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. Glass함량 및 소성온도에 따른 특성

그림 1은 BaTiO₃-3TiO₂를 1360°C와 1050°C에서 2시간 소결한 시편과 BaTiO₃-3TiO₂에

glass 분말을 1 ~ 10wt% 첨가하여 얻은 시편의 XRD 결과이다. BaTiO₃-3TiO₂를 1360°C에서 소결한 경우 BaTi₄O₉상이 주상으로 나타나고 Ba₂Ti₉O₁₁상도 존재함을 볼 수 있다. 1050°C의 경우는 BaTi₄O₉과 TiO₂, BaTiO₃이 미반응상으로 존재함을 볼 수 있다. glass 분말을 첨가한 경우 CaO-SiO₂-B₂O₃에 의해 결정상이 변화함을 볼 수 있으며 BaTi₄O₉과 TiO₂, BaTiO₃와 함께 다양한 상들이 존재함을 볼 수 있다.

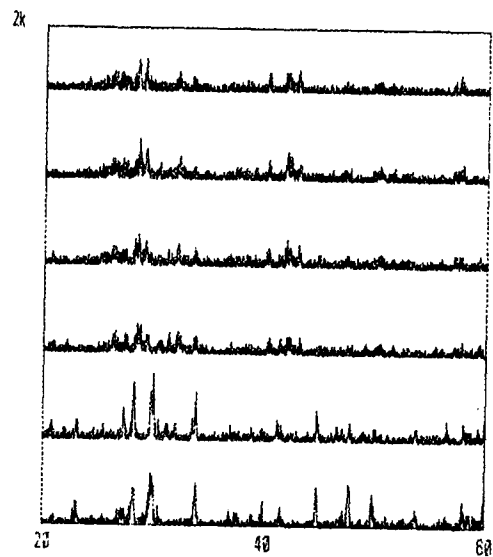


그림 1. glass함량에 따른 XRD 결과

그림 2는 glass 함량 및 소결온도에 따른 유전율의 변화로서 소결온도의 증가에 따라 유전율이 증가함을 볼 수 있다. 이와같은 결과는 소결온도의 증가에 따라 소결 구동력이 증가하여 유전율이 1인 기공의 감소와 소결온도에 따른 결정상의 변화에 기인한 것으로 예상된다. glass 함량에 유전율의 변화를 보면 glass 함량이 3wt%인 경우가 전 소성온도 구간에서 33 ~ 35로 양호한 값을 나타내고 있으나 glass 함량 변화에 따른 뚜렷한 특성을 볼 수 없었다. 일반적으로 다상의 유전체의 경우 유전율이 식(2)와 같이 경향을 따르므로 저유전율을 가지는 glass를 첨가한 본 실험의 경우 제적비에 의해 유전율이 감소할 것으로 예상하였으나 그리하지 않은 결과로 보아 glass가 자체로 존

재하는 것보다는 새로운 상을 생성하므로서 나타나는 결과로 예상된다.

$$\frac{k-1}{3k} = \sum \frac{(V_i(k_i-1))}{(k_i+2k)} \quad (2)$$

k : 조성의 유전율, k_i : i 번째상의 유전율, V_i : i 번째상의 체적비

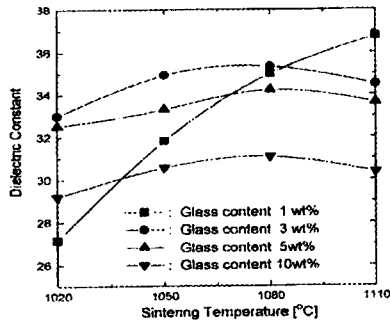


그림 2. glass 함량 및 소성온도에 따른 유전율

그림 3은 glass 함량 및 소성온도에 따른 품질계수는 소성온도에 따른 영향보다는 glass 함량에 따른 영향이 크게 나타남을 볼 수 있다. glass 함량이 증가할수록 품질계수가 감소하는 경향은 glass 첨가로 인하여 생성된 상들이 액상소결함으로 미세구조를 불균일하게 하거나 2차상으로 존재함으로서 나타나는 결과로 생각된다.

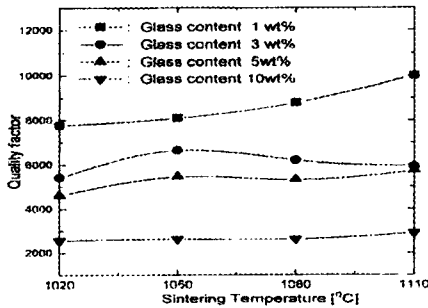


그림 3. glass 함량 및 소성온도에 따른 품질계수

그림 4는 1050°C의 소성온도에서 glass 함량에 따른 공진주파수의 온도계수를 나타내었으며 기존에 보고된 BaTi₄O₉의 온도계수인 14ppm/°C보다 큰 22ppm/°C 이상으로 glass 함량이 증가함에 따라 증가함을 볼

수 있다.

공진주파수 온도계수는 $\tau_f = -(\tau_\epsilon/2 + \alpha_f)$ 로 표현되며 일반적으로 고주파 유전체의 열팽창계수는 세라믹의 열팽창계수 α_f 은 8~15 ppm/°C으로서 본 실험에서 사용한 glass의 열팽창계수인 6ppm/°C과 큰 차이가 없다. 따라서 glass 함량에 따른 공진주파수의 온도계수의 증가도 유전율의 경우와 같이 공진주파수 온도계수가 높은 결정상이 생성되므로서 나타나는 결과로 예상된다.

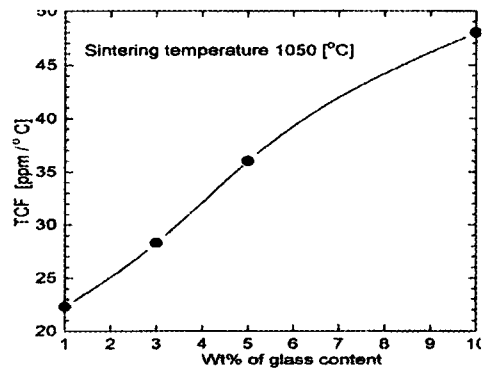


그림 4. glass 함량 및 소성온도에 따른 공진주파수 온도계수

3-2. BaWO₄ 함량 및 소성온도에 따른 특성

glass 함량 및 소성온도에 따른 특성 실험을 통하여 얻은 결과로부터 보다 우수한 유전 특성을 얻기 위하여 BaTiO₃-3TiO₂ + glass 3wt% 조성에 BaWO₄를 첨가하였다. 그림 5는 BaTiO₃-3TiO₂ + glass 3wt% 조성에 BaWO₄ 첨가량 및 소성온도에 따른 유전율의 변화이다. 소성온도 1080°C까지는 소성온도가 증가함에 따라 유전율이 증가함을 볼 수 있으며 이와같은 결과는 glass 첨가시와 동일한 현상으로 볼 수 있다. glass 첨가시와는 달리 BaWO₄ 함량이 증가할수록 유전율이 감소하는 것은 8GHz에서 유전율이 8.2인 낮은 유전율을 갖는 BaWO₄ 상에 의한 것으로 식(2)의 결과와 비슷한 경향이 나타남을 볼 수 있다.

그림 6은 BaTiO₃-3TiO₂ + glass 3wt% 조성에 BaWO₄ 첨가량 및 소성온도에 따른 품질계수의 변화이다. 품질계수가 소성온도 및 첨가량 증가에 따라 증가함을 볼 수 있는데 첨가량 증가에 따른 상승은 BaWO₄

의 첨가로 인하여 전하 보상이나 결정상의 변화에 기인한 것으로 예상되나 더 많은 분석이 요구되며 소성온도 증가에 따른 상승은 결정상 뿐만 아니라 밀도의 증가에도 영향을 받을 것으로 예상된다.

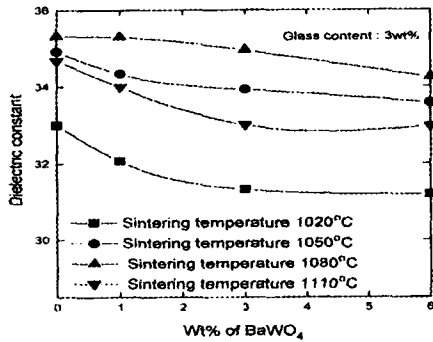


그림 5. BaWO₄ 함량 및 소성온도에 따른 유전율

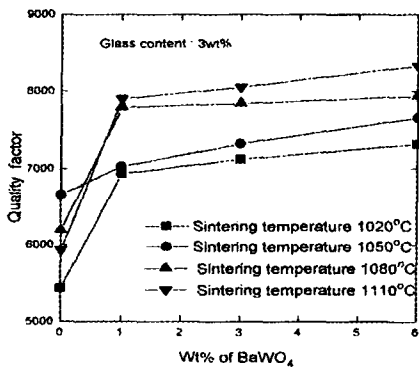


그림 6. BaWO₄ 함량 및 소성온도에 따른 품질계수

그림 7은 BaTiO₃-3TiO₂+glass 3wt% 조성에 BaWO₄ 첨가량에 따른 공진주파수 온도계수의 변화로서 첨가량이 증가할수록 거의 직선적으로 감소함을 볼 수 있으며 그림상에는 나타내지 않았으나 소성온도에 따라서는 큰 차이를 볼 수 없었다. 이와같은 결과는 -33 ppm/°C를 갖는 BaWO₄상⁽³⁾과 첨가제로 인한 공진주파수온도계수가 2 ppm/°C인 Ba₂Ti₉O₂₀상의 생성으로 인한 체적혼합법칙에 의한 결과로 예상되며 BaWO₄ 6wt% 첨가에서 공진주파수온도계수가 4ppm/°C인 양호한 특성을 얻을 수 있었다.

BaTiO₃-3TiO₂+glass 3wt% 조성에 BaWO₄ 6wt% 첨가하고 소성온도가 1050°C인 경우

유전율 34, 품질계수(Q×f) 8,100, 공진주파수온도계수가 4ppm/°C인 우수한 유전특성을 얻을 수 있었다.

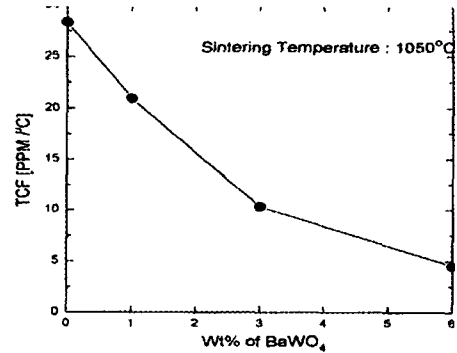


그림 7. BaWO₄ 함량 및 소성온도에 따른 공진주파수 온도계수

4. 결론

- (1) BaTiO₃-3TiO₂에 glass 분말을 첨가한 결과 glass를 첨가함으로 1050°C에서도 소결 가능한 고주파 유전체를 얻을 수 있었다.
- (2) BaTiO₃-3TiO₂ + glass 3wt% 첨가한 조성에 BaWO₄ 6wt% 첨가하고 소성온도가 1050°C인 경우 유전율 34, 품질계수(Q×f) 8,100, 공진주파수온도계수가 4ppm/°C인 우수한 유전특성을 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. Takahiro Takda et al "Effect of Glass Additions on BaO-TiO₂-WO₃ Microwave Ceramics." J.Am.Ceram.Soc.,77[7] 1909-16 (1994)
2. 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, MTT-8, 402-410 (1960)
3. S. Nishigaki et al "BaO-TiO₂-WO₃ Microwave Ceramics and Crystalline BaWO₄." J.Am.Ceram.Soc., 71(1) c-11-0-17 (1988)