Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 30, No. 2, PP. 101~106, 1993.

CaO첨가$(Ba, Pb)O$-Nd_2O_3-TiO_2 세라믹스의 고주파 유전특성

윤상옥* · 최 환 · 김경용
한국과학기술연구원 세라믹공정실
*강릉대학교 재료공학과
(1992년 11월 5일 접수)

Microwave Dielectric Properties of CaO Added $(Ba, Pb)O$-Nd_2O_3-TiO_2 Ceramics

Sang-Ok Yoon*, Whan Choi and Kyung-Yong Kim
Ceramics Processing Lab., KIST
*Department of Materials Engineering, Kangnung National University
(Received November 5, 1992)

요 약

$(Ba, Pb)O$-Nd_2O_3-TiO_2계 세라믹스의 고주파 유전특성에 영향을 미치는 CaO의 첨가효과를 조사하였다. CaO의 첨가량이 증가함에 따라 시편의 밀도는 소결성의 저하에 의해 감소되지만, 소결온도가 증가하면 TiO_2상에 의해 상대 유전상수가 증가된다. Q값은 1 wt% 첨가시까지 Pb빈자리를 Ca이온이 보상하여 증가되지만 그 이상 첨가할 경우 계면손실 효과에 의해 감소된다. 또한, 공진 주파수의 온도계수는 CaO 첨가량이 증가함에 따라 +방향으로 증가한다.

ABSTRACT

Effects of CaO on microwave dielectric properties of $(Ba, Pb)O$-Nd_2O_3-TiO_2 ceramic system were investigated. As the content of CaO increases, the sintered bulk density decreases due to the decrease of sinterability, However, with increasing the sintering temperature, the relative dielectric constants increases. This has been attributed to the formation of the 2nd phase inclusion, TiO_2(rutile). The Q values increase due to the compensation effect of Ca ions up to 1 wt%, and then decrease due to the interfacial relaxation effects. The temperature coefficient of resonance frequency increases to a positive direction with increasing the amounts of CaO.

1. 서 론

통신정보의 증가와 더불어 파장이 300 MHz부터 300 GHz를 총칭하는 마이크로파를 이용한 이동통신 및 위성통신 등의 통신시스템이 급증하고 있으며, 이러한 뉴미디어의 실용화에 대역통과(저지)필타 및 마이크로파 집적회로(MIC ; Microwave Integrated Circuit) 등에 고주파용 유전체 세라믹스의 응용이 크게 증대되고 있다[1].

이러한 고주파 유전체가 통신시스템에 사용되기 위해서는 1) 유전체내에서 마이크로파의 파장은 유전율의 1/2승에 반비례하므로 부품의 소형화를 위해서는 유전율이 커야 하며, 2) 유전손실은 주파수에 비례하여 증가되므로 고성능화를 위해서는 Q값이 높아야 하고, 3) 유전체 공진기의 공진주파수의 온도계수가 작아야 한다[2]. 또한, 부수적으로 경시변화가 작고, 열전도율이 커야 하며, 기계적 강도 등이 요구된다.

고주파용 유전체 세라믹스로는 매우 낮은 유전손실을 갖는 BaO-TiO_2계[3~5] 및 $Ba(M^{+2}_{1/3}M^{+5}_{2/3})O_3$로 대표되는 복합 perovskite형 물질[6~10]과 혼합상을 갖는 고유전율의 $(Ba, Pb)O$-Nd_2O_3-TiO_2계[11], BaO-Sm_2O_3-TiO_2계[12,13] 및 최근 보고된 $(Pb, Ca)ZrO_3$계[14]로 크게 구분된다. 주파수가 높아질수록 낮은 유전손실의 재료가 요구되며, 일반적으로 유전율이 큰 재료는 유전체 내부의 쌍극자(dipole)

Table 1. Chemical Analysis of Used Nd_2O_3 Powder

Impurity	La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Sm_2O_3	Y_2O_3
wt%	<0.2	<0.2	1.7	<0.3	0.06

와 결함(defect) 등으로 인하여 유전손실은 증가하게 된다. 고유전율 재료의 하나인 (Ba, Pb)O-Nd_2O_3-TiO_2계 세라믹스의 경우 이미 사용중에 있는 재료이면서도 이에 관한 연구는 미진한 상태이며, 본 연구실에서 이미 보고한 바와 같이 열처리에 의해서 안정한 상의 형성이 유전특성에 크게 영향을 미치고 있다[15].

따라서, 본 연구에서는 (Ba, Pb)O-Nd_2O_3-TiO_2계 세라믹스의 제조에 있어 CaO를 첨가함으로서 소결시 예상되는 PbO 증발에 따른 빈자리를 일부 보상함으로서 Q값 및 τ_f 변화 등 고주파 유전특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 시편의 기본조성은 K. Wakino 등[11]이 보고한 조성을 기초실험을 통하여 변형시킨 조성인 0.17 $(Ba_{0.53}Pb_{0.47})O$-0.16 Nd_2O_3-0.67 TiO_2이며, 사용원료 분말은 Nd_2O_3를 제외한 모든 원료는 99% 이상의 순도를 가지며, Nd_2O_3의 주요 불순물은 성분분석 결과 Table 1에 나타낸 바와 같다. 한편, 포함된 희토류 원소는 물론 Pr_6O_{11}의 경우 유전특성을 저하시키지 않는 것으로 보고되어 있어 본 실험에서 원료로 사용하였다[16].

각각의 원료들과 첨가제 CaO를 중량비로 2%까지 각각 첨가하여 평량한 후에 zirconia ball을 사용하여 12시간 동안 습식혼합하였으며, 혼합분말은 demixing 효과를 감소시키기 위해 감압건조기에서 60℃, 1시간 동안 건조한 후에 100℃로 유지된 건조기에서 12시간 동안 완전히 건조시켰다. 건조분말은 1100℃에서 각각 2시간 동안 하소하여 합성한 후 다시 12시간 동안 ball mill로서 습식분쇄하였다. 다시 잘 건조시킨 분말을 50 mesh체로 체거름한 후에 직경이 15 mm인 금속제 틀에서 1.5 ton /cm^2의 압력으로 성형하여 두께가 8 mm 정도인 시편을 제작하였으며, 전기로를 사용하여 공기중에서 1280, 1300 및 1330℃의 온도로 각각 2시간 동안 소결하였다.

소결시편은 표면을 잘 연마한 후에 XRD로 형성된 상을 분석하고 ASTM standard에 준하여 밀도를 측정하였으며[17], 1150℃에서 30분 동안 열부식시킨 후에 SEM을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

한편, 유전율은 두장의 은판 사이에서 TE_{011} 공진모드를 이용한 Hakki 및 Coleman의 방법[18]으로 측정하였으며, 같은 지름을 갖고 높이가 3배인 유전체 2개를 만들어 TE_{011}과 TE_{013} 그리고 은판의 표면저항(R_s)을 측정하여 유전손실을 계산하는 Kobayashi 및 Tanaka의 방법[19,20]으로 Q값을 얻었다. 또, 공진주파수의 온도계수는 25℃와 65℃의 온도에서 공진주파수를 측정하여 계산하였다.

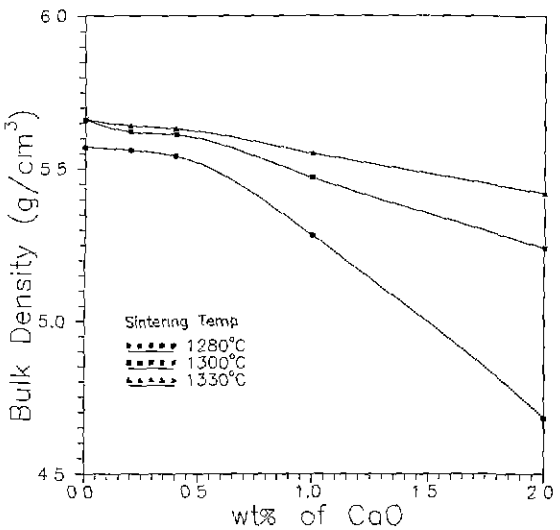

Fig. 1. Densities as a function of CaO contents in (Ba, Pb)O-Nd_2O_3-TiO_2 ceramics.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 CaO 첨가에 따른 소결밀도의 변화를 나타낸 그림으로 첨가량의 증가함에 따라 소결밀도는 감소함을 볼 수 있다. 이러한 소결밀도의 감소는 CaO가 3 wt% 이상 첨가될 경우 더욱 뚜렷이 나타났으며, 소결밀도가 무첨가 시편에 비해 60~70% 정도로 소결온도 범위내에서 거의 소결이 이루어지지 못하여 물성의 평가 또한 불가능하였다. 이러한 결과는 Fig. 2에서 보여주는 CaO의 첨가량과 소결온도에 따른 미세구조 사진에서도 잘 설명될 수 있다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 CaO의 첨가량이 증가하면서 결정립 사이에 큰 기공들이 존재하고 결정립의 크기가 불균일함을 볼 수 있으며, 소결온도가 높아짐에 따라 기공들은 소멸되는 반면 결정립은 작고 더욱 불균일함을 알 수 있다. 따라서 CaO의 첨가에 따른 소결밀도의 감소는 미소결로 인한 기공의 존재와 결정립 감소에 의한

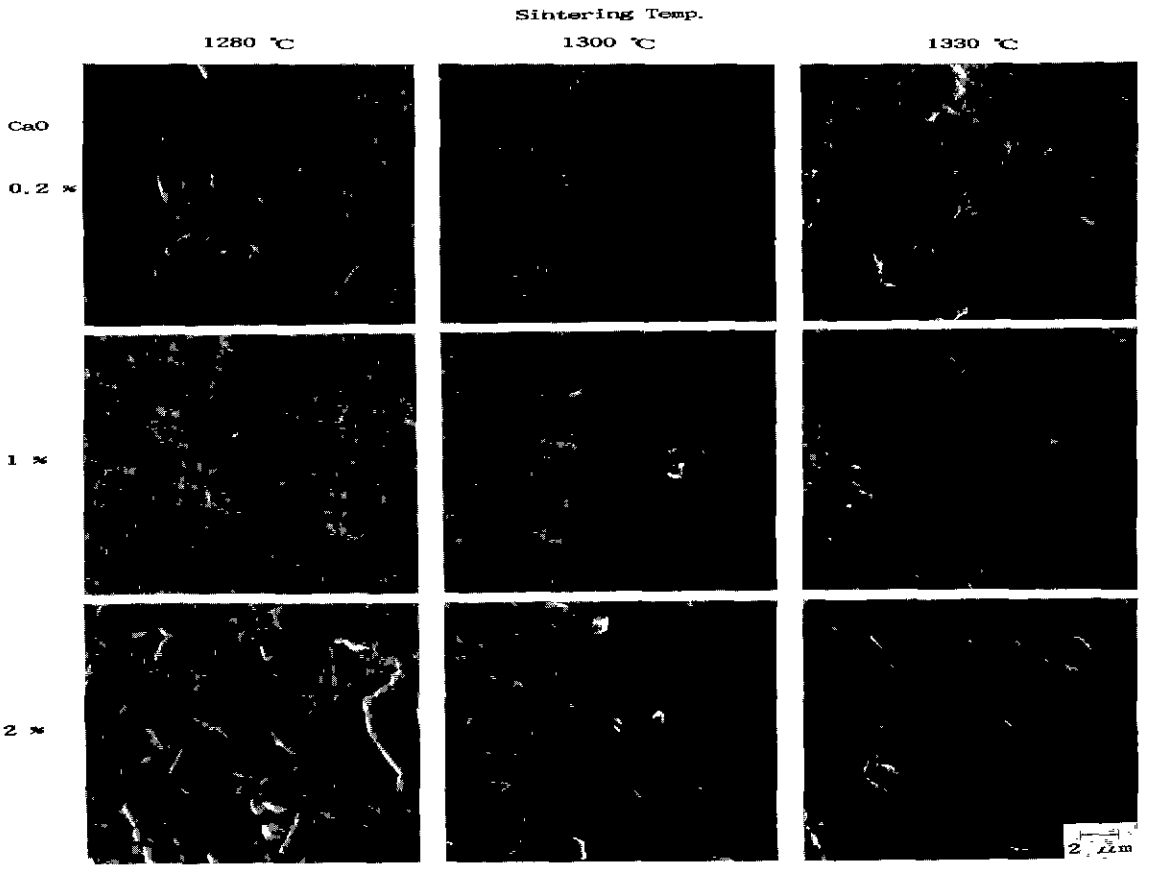

Fig. 2. The SEM photographs of CaO added (Ba, Pb)O-Nd_2O_3-TiO_2 ceramics sintered at various temperatures (×5000).

입계면적의 증가로서 설명할 수 있다.

Fig. 3은 CaO 첨가량에 대한 상대 유전율의 변화를 나타낸 그림으로 소결온도에 따라 큰 차이를 나타내고 있다. 1280℃의 소결의 경우 CaO 첨가량이 증가함에 따라 유전율의 큰 감소현상은 미소결에 의해 존재하는 기공(k=1)에 의해 나타난 결과로 밀도의 경향과도 일치함을 알 수 있다[21]. 한편, 1330℃의 소결시편은 밀도의 경향과 달리 CaO가 1 wt% 이상 첨가될 경우 상대유전율은 오히려 증가하고 있으며 이는 첨가된 원소에 의해 발생된 분극을 증가에 의한 유전율 상승 또는 유전율이 높은 제2상의 형성을 의미하는 것이다. 그러나, 첨가이온에 의한 자유전하분극(space charge polarization)은 GHz대의 고주파 영역에서는 무의미하므로 제2상에 의한 유전율의 상승으로 생각할 수 있다[22].

Fig. 4와 Fig. 5는 각각 CaO의 첨가량과 소결온도 변화에 따른 소결시편의 XRD 분석 결과를 나타낸 것으로

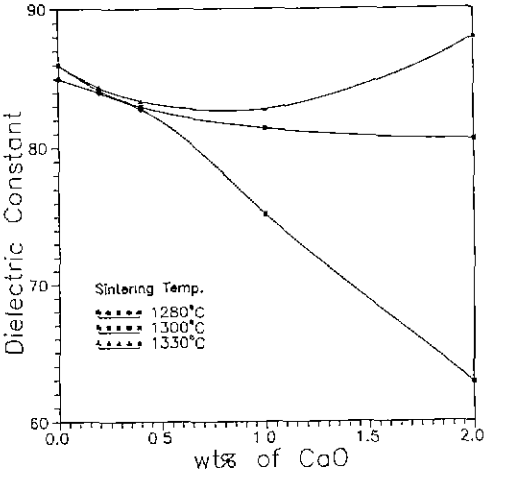

Fig. 3. Relative dielectric constants as a function of CaO contents in (Ba, Pb)O-Nd_2O_3-TiO_2 ceramics at 3 GHz.

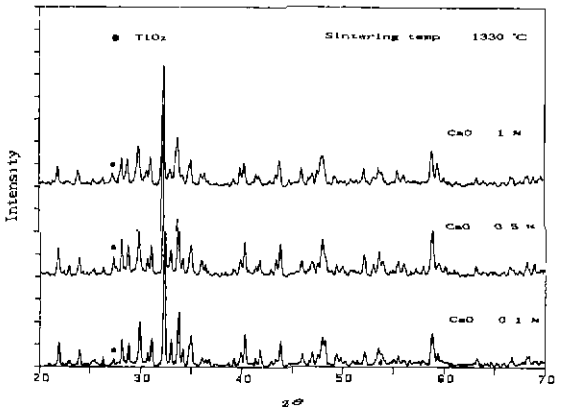

Fig. 4. The XRD patterns of CaO added (Ba, Pb)O-Nd_2O_3-TiO_2 ceramics sintered at 1330℃.

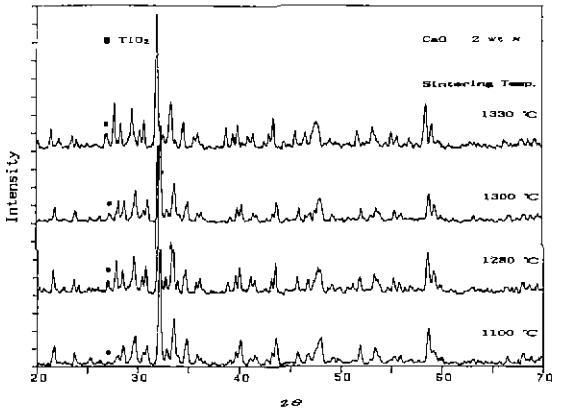

Fig. 5. The XRD patterns of 2 wt% CaO added (Ba, Pb)O-Nd_2O_3-TiO_2 ceramics sintered at various temperatures.

CaO가 증가하거나 소결온도가 올라갈 경우 TiO_2(rutile) 상이 증가함을 알 수 있다. TiO_2의 경우 상대 유전율이 3GHz 대역에서 100으로 TiO_2상의 형성은 유전율의 향상에 기여할 것이다[21]. 그러나 CaO가 어떤 반응기구에 의해 TiO_2상을 증가시키는지는 정확히 알 수 없다.

Fig. 6은 각 소결온도에서 CaO의 첨가량에 따른 Q값의 변화를 보여주는 그림으로 CaO가 1 wt%까지는 Q값이 증가하다 그 이상 첨가하게 되면 다시 감소함을 알 수 있다. 일반적으로 세라믹스 유전체에서의 손실은 결정립의 격자 빈자리(vacancy), 불순물 등에 의한 점결함과 입계, 기공, 제2상 등의 불균질한 미세구조로 인해서 일어나게 된다[2]. 즉, 본 실험에서 사용된 (Ba, Pb)O-Nd_2O_3-TiO_2계의 경우 소결중에 PbO의 휘발에 의해 다음과

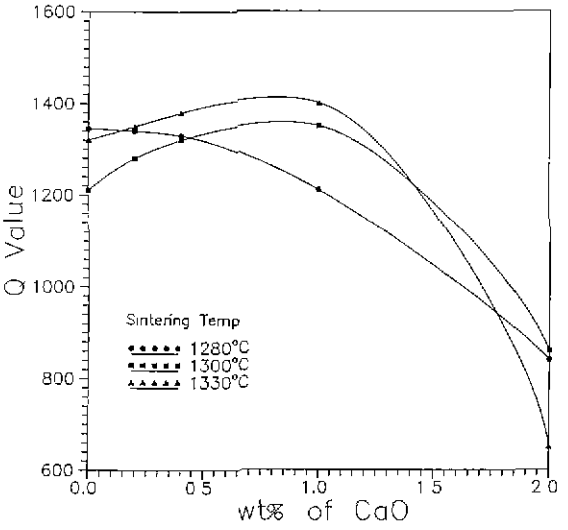

Fig. 6. Q values as a function of CaO contents in (Ba, Pb)O-Nd_2O_3-TiO_2 ceramics at 3 GHz.

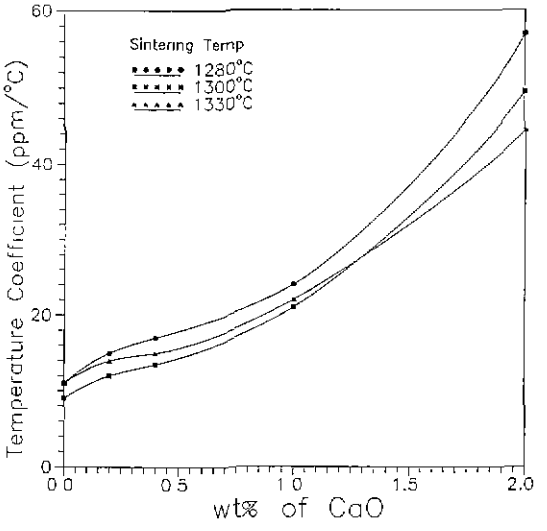

Fig. 7. Temperature coefficients of resonance frequency as a fuction of CaO contents in (Ba, Pb)O-Nd_2O_3-TiO_2 ceramics at 3 GHz.

같은 결함반응이 예상된다[21].

$$Pb_{Pb} + 1/2\ O_2 = V_{Pb}'' + 2\,h + PbO(gas)$$

여기서, Pb_{Pb}와 V_{Pb}는 각각 Pb자리의 Pb원자와 빈자리이며, h는 정공(hole)을 의미한다. 한편, 발생되는 Pb 빈자리는 첨가한 Ca 이온에 의해 다음과 같은 반응에 의해 보상(compensation)이 이루어진다.

$Ca^{2+} + 2e + V_{Pb}'' + 2h = Ca_{Pb}$

여기서, e는 Ca가 이온화하면서 발생된 전자이며, Ca_{Pb}는 Pb자리의 Ca이온을 나타낸다. 따라서, 첨가된 Ca이온은 휘발된 Pb이온 빈자리를 보상함으로서 격자결함에 의한 유전손실을 감소시켜 Q값이 증가한다고 설명할 수 있다.

그러나, CaO를 1 wt% 이상 첨가하는 경우 앞서 미세구조 관찰과 XRD 분석에서 설명한 바와 같이 결정립 감소에 의한 입계면적의 증가와 TiO_2상의 증가로 인한 계면손실 효과의 증가로 Q값은 급격히 낮아짐을 알 수 있다.

Fig. 7은 CaO 첨가량에 따른 소결온도별 공진주파수의 온도계수의 변화를 나타낸 그림으로 CaO 첨가량이 증가함에 따라 온도계수는 +방향으로 증가함을 볼 수 있다. 공진주파수의 온도계수는 형성되는 상에 크게 의존하게 되며 따라서 XRD 분석에서 본 바와 같이 +의 온도계수 특성이 큰 TiO_2(+450 ppm/K)에 의한 결과로 설명할 수 있다[24]. 한편, 소결온도가 올라감에 따라 온도계수의 증가폭이 적은 것으로 보아 Ca가 치환된 주상인 (Ba, Pb)O·Nd_2O_3·$5TiO_2$상의 온도계수 또한 −방향으로 변화하는 것으로 예측된다.

4. 결 론

(Ba, Pb)O-Nd_2O_3-TiO_2계 세라믹스에서 유전율은 CaO의 첨가량이 증가함에 따라 낮은 소결온도에서는 소결성의 저하에 의해 감소되지만 소결온도가 높아지면 TiO_2상의 증가에 의해 증가된다. Q값은 1 wt% CaO 첨가시까지는 Pb빈자리를 Ca이온이 보상하여 증가되지만 그 이상 첨가할 경우 계면손실 효과에 의해 감소된다. 또한 공진주파수의 온도계수는 CaO 첨가량이 증가함에 따라 TiO_2상의 형성에 기인하여 +방향으로 증가된다.

REFERENCES

1. H. Ouchi and S. Kawashima, "Dielectric Ceramics for Microwave Application," *Jpn. J. Phys.*, **24**(suppl. 24-2), 60-64 (1985).
2. W. Wersing, "High Frequency Ceramic Dielectrics and their Application for Microwave Components," Electronic Ceramics (ed. by B.C.H. Steele), Elsevier Sci. Pub. Co., New York 67-69 (1991).
3. H.M. O'Bryan, Jr. and J. Thomson, Jr., "A New BaO-TiO_2 Compound with Temperature Stable High Permittivity and Low Microwave Loss," *J. Am. Ceram Soc.*, **57**(10), 450-453 (1974).
4. S. Nomura, K. Tomaya and K. Kanata, "Effect of Mn Doping on the Dielectic Properties of $Ba_2Ti_9O_{20}$ Ceramics at Microwave Freqency," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**(7), 1125-118 (1983).
5. S. Nisikaki *et al.*, "BaO-TiO_2-WO_3 Microwave Ceramics and Crystalline $BaWO_4$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(1), C-11-C-17 (1988).
6. S. Kawashima *et al.*, "$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Ceramics with Low Dielectric Loss at the Microwave Frequency," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(6), 421-423 (1983)
7. H. Tamura and K. Wakino, "Improvement High Q Dielectric Resonator with Complex Perovskite Structure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4), C-59-C-61 (1984).
8. K. Endo and K. Murakawa, "Dielectric Properties of Ceramics in $Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Solid Solutions," *J Am. Ceram Soc.*, **70**(9), C-215-C-218 (1987).
9. K. Tochi *et al.*, "An Optimum Composition for High Q Value in the $Ba(Nb_{1/3}Ta_{2/3})O_3$-$Sr(Nb_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Solid Solution System," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **97**(2), 182-186 (1989).
10. S.G. Mhaisakar, D.W. Readey and S.A. Akbar, "Microwave Dielectic Properties of Doped $BaTi_4O_9$," *J Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), 1894-1898 (1991).
11. K. Wakino *et al.*, "Microwave Characteristics of (Zr, Sn)TiO_4 and BaO-PbO-Nd_2O_3-TiO_2 Dielectric Resonators," *J. Am. Ceram. Soc*, **67**(4), 278-281 (1983).
12. 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)
13. J.M. Wu and M.C. Chang, "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).
14. J. Kato, "Material Prodeces Small Resonators with High Dielectric Constant," JEE, Sep, 114-118 (1991).
15. K.Y. Kim, S.O. Yoon *et al.*, "The Effects of Al_2O_3 on Microwave Dielectric Properties of (Ba, Pb)O-Nd_2O_3-TiO_3 Ceramics," *Kor Appl Pysics*, in print (1993).
16. 大内 外, 日本特許公報, 昭60-222446 (1985. 6).
17. A.I. Kingon and J.B. Clack, "Sintering of PZT Ceramics; 1. Atmosphere Controll," *J Am Ceram. Soc.*, **66**(4), 253-256 (1983).
18. B.w. Hakki and P.D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacitance in the Millimeter Range," *IRE Tran. Microwave Theory Techn.*, **8**, 402-410 (1960).
19. Y. Kobayashi and S. Tanaka, "Measurement of Complex Dielectric Constant by Columnar Dielectric Resonator," (in Japanese), Institute of Electron & Communication Engineers of Japan, CPM 72-33 (1972).

20. K.Y. Kim, W.S. Kim, H. Choi and J.D. Kim, "A study on the Measurment for Electrical Characteristics of High Permittivity Dielectric Resonator at High Frequency Range," *Korean Applied Physics*, **4**(3), 392-399 (1991).
21. J.M. Herbert, "Ceramic Dielectrics and Capacitors," p. 21, Gordon and Breach Sci. Pub., New York (1985).
22. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," (2nd ed.), p. 913, John Wiley and Sons Inc., New York (1976).
23. A.I. Kingon and J.B. Clack, "Sintering of PZT Ceramics; 1. Atmosphere Controll," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(4), 253-256 (1983).
24. A. Yamada, Y. Utsumi and H. Watarai, "The Effect of Mn Addition on Dielectric Properties and Microstucture of BaO-Nd_2O_3-TiO_2 Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2350-2353 (1991).