

(Ba, Pb)O-Nd₂O₃-TiO₂ 세라믹스의 고주파
유전특성에 미치는 공정변수의 영향
- 반응표면법에 의한 통계적 분석

正會員 金旺變*, 崔 煥*, 金敬龍*

Effects of the Processing Variables on the Microwave
Dielectric properties of (Ba,Pb)O-Nd₂O₃-TiO₂ Ceramics
-Statistical Analysis by Response Surface Methodology

Wang Sup Kim*, Whan Choi* and Kyung Yong Kim* Regular Members

要 約

반응표면분석법으로 (Ba, Pb)O-Nd₂O₃-TiO₂ 세라믹스의 고주파 유전특성에 미치는 소결온도, 소결시간, 성형압의 영향에 대해 연구하였다. 유전율은 소결 밀도가 증가함에 따라 직선적으로 증가하며 Q값은 직선적으로 감소하였다. 공정변수 중 물성에 영향을 가장 크게 미치는 것은 소결시간과 성형압보다 소결온도였다. 성형압 525~600 kg/cm², 소결온도 1285~1297 °C, 소결시간이 2.5~3.5 시간일때의 고주파 유전특성으로는 유전율이 88~89, Qxf₀ 값이 4500 이상, τ_f = ±1ppm/°C 의 최적의 조건을 얻었다.

ABSTRACT

The effects of sintering temperature, sintering time and forming pressure on the microwave dielectric properties of (Ba,Pb)O-Nd₂O₃-TiO₂ ceramics were investigated using the response surface methodology. With the increase of the dielectric constants, the sintered densities were increased linearly whereas Q values were decreased linearly. The sintering temperature was the dominant factor to affect the dielectric properties among the processing variables studied. When the sample was pressed at 525~600 kg/cm² and sintered at 1285~1297 °C for 2.5~3.5 hrs, the sample showed the optimum dielectric properties which were the dielectric constant of 88-89, Qxf₀ of >4500, and τ_f = ±1ppm/°C.

*한국과학기술연구원, 세라믹공정센터
Ceramic Processing Center, KIST
論文番號 : 94341-1129
接受日字 : 1994年 11月 29日

1. 서론

고주파 유전체의 유전율 및 Q 값, 온도계수 등의 특성은 유전체의 조성과 미세구조에 따라 변화한다. [1] 여기에서 미세구조라 함은 소결밀도, 입경, 입계의 구조 및 기공의 분포등이다. 따라서 조성이 결정된 경우라도 이와 같은 미세구조의 차이에 의해 고주파 유전체의 특성이 변화하게 되는 것에 유념해야 한다.

이와 같은 미세구조의 차이는 공정변수들에 의해 영향을 받는다. 공정변수에는 여러가지가 있지만 대표적인 것으로는 소결온도, 소결시간, 성형압을 들 수 있다. Kawashima 등[2]은 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 계에서 장시간 소성하는 프로세스적 요인에 의해서 Q값이 대폭 향상된다는 것을 보고한 바 있다. 그러나 이제까지의 연구는 각 공정변수를 독립적으로 취급하여 왔기 때문에 각 공정변수간의 상호작용 등을 파악하는 데는 미흡한 실정이다. 또한 공정변수의 편차가 미치는 영향 등을 분석하여 실제 제품을 제조할 경우 가장 재현성 있는 조건을 선정하는 등의 연구결과는 거의 보고된 바 없다.

본 연구에서는 (Ba,Pb)O-Nd₂O₃-TiO₂(이하 BPNT라 약칭)계 고주파 유전체를 대상으로 하여 소결온도, 소결온도 및 성형압이 고주파 유전체의 특성에 미치는 영향과 그 정도를 고찰하고 가장 재현성 있는 공정변수를 선택하려 하였다. 또한 공정변수의 제어를 통하여 원하는 물성을 구현할 수 있는 가를 조사하였다.

특별히 본 연구를 진행하는 데는 여러 공학분야에서 많이 사용되어 그 효과가 입증된 반응표면분석법(Response Surface Methodology)이라고 하는 통계적 방법을 사용하였다. [3~6]

II. 실험방법

본 실험에서 사용한 시편의 기본 조성은 0.17(Ba_{0.53}Pb_{0.47})O-0.16-Nd₂O₃-0.67TiO₂ 으로 이 조성은 K. Wakino 등이[7] 1984년에 보고한 조성을 변화시킨 것이며 기초실험을 거친 것이다. Zirconia ball을 사용하여 12시간 동안 습식혼합하였으며, 혼합분말은 demixing 효과를 감소시키기 위해 감압 건조기에서 60℃, 1시간 동안 건조한후에 100℃ 로 유지된 건조기에서 12시간 동안 완전히 건조시켰다. 건조분말은 1100℃ 에서 2시간 동안 하소하여 합성한 후 다시 12

시간 동안 ball mill 로써 습식분쇄하였다. 다시 건조시킨 분말을 50 mesh 체로 체거름한 후에 직경이 15 mm 인 금속제 틀에서의 압력으로 성형하여 두께가 8 mm 정도인 시편을 제작하였으며, 전기로를 사용하여 공기중에서 1240℃~1300℃ 의 온도로 2~4시간 동안 소결하였다. 소결시편은 표면을 잘 연마한 후 ASTM standard[8]에 준하여 밀도를 측정하였으며, 1150℃ 에서 30분간 열부식시킨 후 SEM을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

한편, 유전율은 두 장의 은판 사이에서 TE₀₁₁ 공진모드를 이용한 Hakki 및 Coleman 방법[9]으로 측정하였으며, 같은 지름을 갖고 높이가 3배인 유전체 2개를 만들어 TE₀₁₁ TE₀₁₃ 그리고 은판의 표면저항(Rs)을 측정하여 유전손실을 계산하는 Kobayashi 및 Tanaka 방법[10~12]으로 Q값을 얻었다. 유전율 및 Q값을 25℃와 65℃ 온도범위에서 측정하여 온도계수를 계산하였다. 이 때 측정시편은 직경 약 12mm, 두께 약 6mm 였으며 측정주파수는 시편의 크기와 유전율에 따라 3~4 GHz 범위에서 나타났다.

반응표면분석은 여러개의 변수 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$ 가 복합적인 작용을 함으로써 어떤 반응변수 η 에 영향을 주고 있을 때, 이러한 반응의 변화가 이루는 반응표면에 대한 통계적인 분석방법이다. 일반적으로 반응표면분석법을 통하여 얻을 수 있는 정보는 다음과 같다. 첫째, 독립변수들 ($\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$)과 종속변수 η 간의 함수관계를 데이터로부터 추정하여 독립변수들의 값의 변화에 따라서 반응량(종속변수의 값)이 어떻게 변화하는가에 대한 정보이고 둘째, 종속변수의 값을 최적화시킬 수 있는 독립변수의 값 및 범위에 대한 정보이다.

통상은 독립변수의 값을 선형변환하여 변수의 범위가 -1에서 1 사이에 위치하도록 새로운 독립변수(이하에서는 변환변수라 칭함)를 설정한다. 또한 회귀모형도 여러가지를 선택할 수 있으나 반응표면이 곡선으로 표시될 것이라고 예측하는 경우는 2차 회귀모형을 많이 사용한다. 실험계획법은 중심합성계획법을 사용하였다.

각 공정변수는 다음의 식에 의해서 선형변환하였다.

$$\text{변환온도} = \frac{(\text{소결온도}-1270)}{30} \quad (1-1)$$

$$\text{변환시간} = \frac{(\text{소결시간}-3)}{2} \quad (1-2)$$

$$\text{변환압} = \frac{(\text{성형압}-900)}{200} \quad (1-3)$$

Table.1 에 나타낸 것은 이와 같이 변환된 실험조건이다. 각 실험조건 마다 3개씩의 시편을 제조하여 그 평균값과 표준편차를 분석에 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1과 2는 측정의 재현성을 조사하기 위하여 1개의 시편을 10회 반복 측정한 결과를 나타낸 것이다. 소결 후 시편의 크기를 측정한 결과 시편의 상하면 직경이 0.05~0.1 mm 정도의 편차가 있음이 발견되었다. 유전율과 Q값을 계산할 때는 평균값을 사용하였으며 시편의 상하면을 바꿔가면서 측정을 하였다. 그림에서 환원으로 표시된 값은 작은 쪽을 위로 하여 측정한 것이고

검은 원은 그 반대이다. 유전율의 경우는 시편의 형상에 무관하며 측정치가 87.96±0.04로서 0.045%의 범위 이하의 편차를 나타내는 우수한 신뢰성을 얻을 수 있었다. Q값의 경우는 형상에 약간의 영향을 받지만 한방향으로 시편 위치를 고정하였을 경우 측정치가 각각 1345±15, 1315±15로서 약 1.1% 이내의 편차를 나타냈으며 형상을 고려하지 않았을 경우라도 5% 이내의 편차를 나타내었다.

Table 2 는 Table 1 에 나타낸 실험조건에 의한 시편의 물성치를 나타낸 것이다.

실험조건에 관계없이 소결밀도가 증가할 수록 유전율이 직선적으로 증가하는 경향을 나타낸다. 따라서 유전율을 증가시키기 위해서는 어떤 실험조건을 사용하든지 소결밀도를 최대로 하는 것이 중요하다. Fig. 4는 시편의 소결밀도와 Qxfo와의 관계를 도시한 것으로서 유전율의 경우와는 달리 소결밀도가 증가하면서 Q(Qxfo)값은 직선적으로 감소하는 경향을 나타낸다.

따라서 유전율과 Q(Qxfo)와의 관계를 도시하면 Fig. 5와 같이 직선적으로 반비례하는 것을 알 수 있다. 이것은 알려진 바와 같이 유전율이 증가할 수록 상대적으로 유전손실도 증가하여 Q(Qxfo)이 감소하기 때

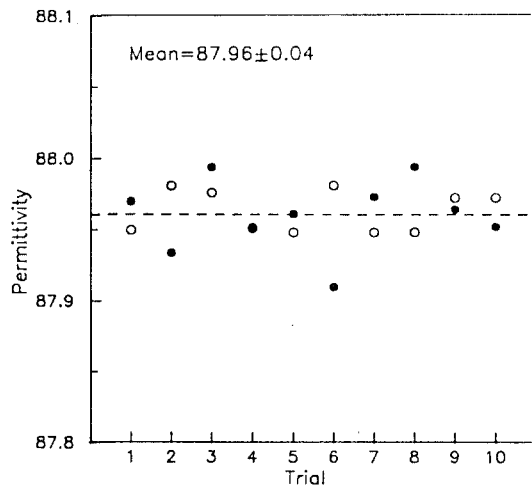


그림 1. 유전율 측정의 오차 범위.
Fig. 1. Error range of the permittivity measurement.

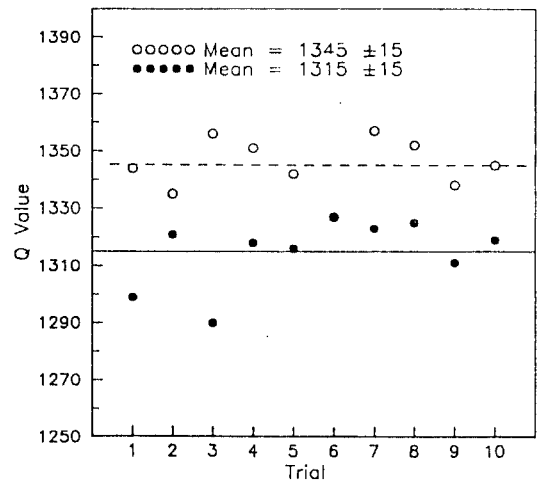


그림 2. Q값 측정의 오차 범위.
Fig. 2. Error range of the Q value measurement.

표 1. 변환된 실험 조건.

Table 1. Transformed experimental conditions

실험번호	변환압(X1)	변환온도(X2)	변환시간(X)
1	-0.5	-0.5	-0.5
2	-0.5	-0.5	-0.5
3	-0.5	-0.5	-0.5
4	-0.5	-0.5	-0.5
5	-0.5	-0.5	-0.5
6	-0.5	-0.5	-0.5
7	-0.5	-0.5	-0.5
8	-0.5	-0.5	-0.5
9	-1	0	0
10	0	0	0
11	1	0	0
12	0	0	-1
13	0	0	1
14	0	-1	0
15	0	1	0

표 2. 실험 결과.

Table 2. Experimental Results

실험번호	소결밀도	유전율	Q(Q * f ₀)
1	5.5548	85.3	1327(4920)
2	5.5675	85.5	1330(4941)
3	5.5979	86.5	1323(4914)
4	5.6026	86.6	1334(4915)
5	5.7214	89.5	1237(4564)
6	5.7246	89.8	1245(4583)
7	5.7237	89.9	1252(4619)
8	5.7404	89.9	1255(4612)
9	5.6765	88.2	1331(4817)
10	5.6784	87.9	1320(4786)
11	5.6827	88.2	1326(4792)
12	5.6227	86.4	1329(4850)
13	5.6655	88.4	1305(4833)
14	5.4467	83.2	1362(5183)
15	5.7248	90.6	1259(4626)

문이다.

이상의 결과로부터 유전율 및 Q(Qxf₀)을 제어하기 위해서는 소결밀도를 제어하는 것이 가장 좋은 방법임을 알 수 있다.

반응표면분석법으로 변수와 소결밀도의 관계를 분석한 결과 회귀계수(Regression Coefficient)가 99.7로서 아주 잘 일치하고 있으며 소결밀도와 변환변수와 의 관계는 다음과 같은 식으로 표현됨을 알았다.

$$\text{소결밀도} = 5.6848 + 0.0062 X_1 + 0.1429 X_2 + 0.0227 X_3 + 0.0012 X_1 X_2 + 0.0027$$

$$X_1 X_3 - 0.0300 X_2 X_3 - 0.0020 X_1^2 - 0.0958 X_2^2 - 0.0374 X_3^2 \quad (2)$$

위 식에서도 알 수 있듯이 변환변수(따라서 실험변수)가 소결밀도에 영향을 미치는 형태는 second order polynominal 방정식으로 표시되기 때문에 몹시 다양하여 통상의 방법으로는 분석이 불가능하며 또한 각 변수들 간의 상호작용을 알아낼 수가 없다. 이러한 경우 반응표면분석법이 유용한 도구로 활용될 수 있다. Fig. 6에서 12는 소결밀도와 변수와의 관계를 반응표면분석법으로 분석하고 그 중 한 변수를 고정시킨 후 나머지 두 변수와 소결밀도와의 관계를 2차원 등고선으로 표시

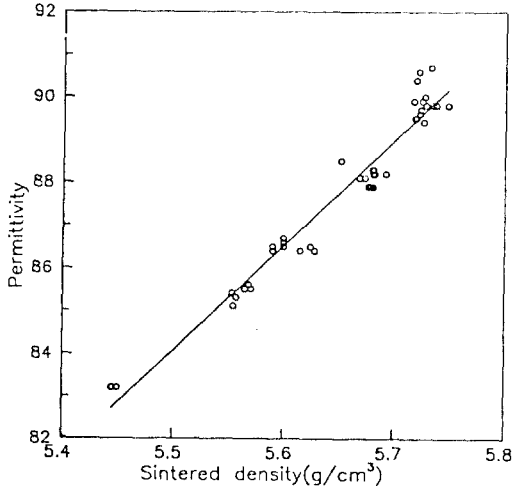


그림 3. 소결 밀도와 유전율과의 관계
Fig. 3. Relationship between the sintered density and the permittivity.

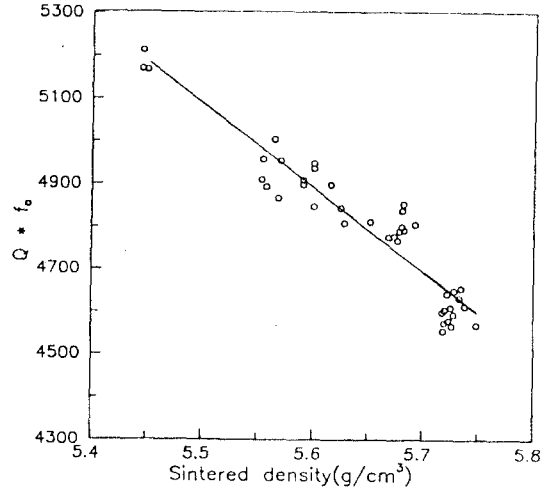


그림 4. 소결 밀도와 Qxfo 값과의 관계
Fig. 4. Relationship between the sintered density and the Qxfo value.

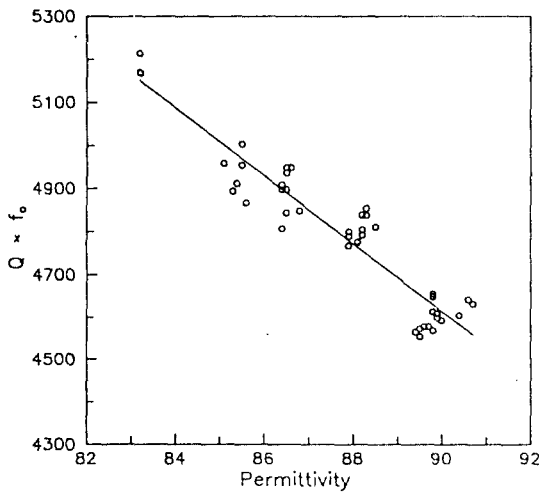


그림 5. Qxfo 값과 유전율과의 관계
Fig. 5. Relationship between the Qxfo value and the permittivity.

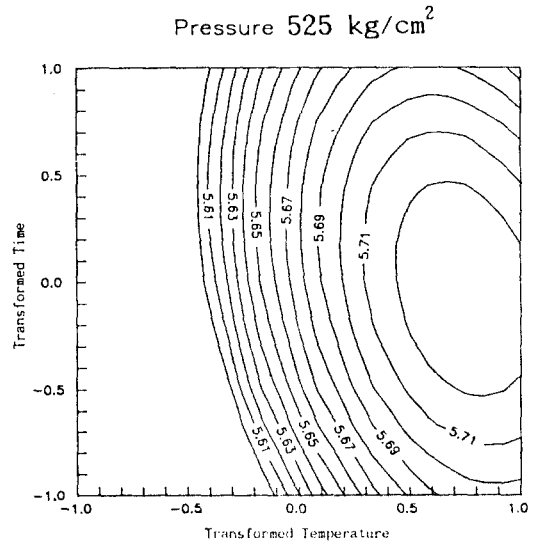


그림 6. 525 kg/cm² 으로 성형하였을 경우 소결온도 및 시간의 함수로 표현한 소결밀도.
Fig. 6. Sintered density as a function of the sintering temperature and time at the forming pressure of 525 kg/cm².

한 것이다.

Fig. 6은 성형압이 525 kg/cm² 인 경우 소결온도와 시간에 따른 소결밀도를 나타낸 것이다.

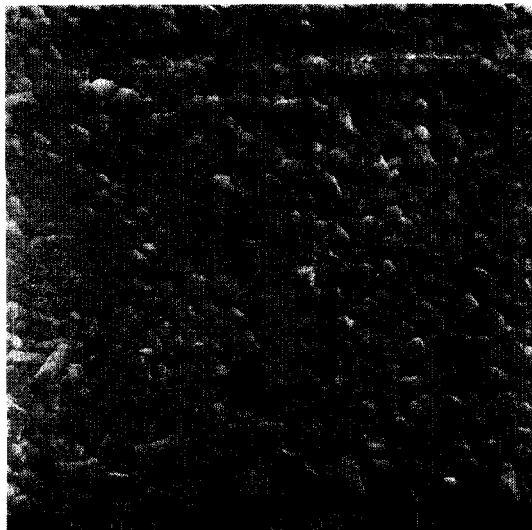
그림에서도 알 수 있듯이 소결온도가 증가되면 소결밀도도 증가하지만 시간의 영향은 온도에 비해 미미함을 알 수 있다. 또한 소결온도가 1280°C 이상인 경우는 소결시간이 과다하면 오히려 소결밀도가 저하되는 경향을 보인다. 이것은 고온에서의 PbO 휘발이나 과대입성장에 의한 영향때문이라고 생각된다.(Fig.7)

Fig.8은 등고선의 간격이 좁은 영역은 변수의 약간의 변화에 의해서 물성변화가 심한 영역이다. 따라서 물성의 재현성이나 공정변수의 미세변화에 무관하게 물성을 나타낼 수 있는 영역이 관심의 대상일 경우도 있다. 이런 경우에는 등고선 간격이 좁은 영역의 조건을 선택하지 않는 것이 유리하다. 성형압이 600 kg/cm² 인 경우에는 비교적 저온영역에서는 Fig. 6과 큰 차이를 보이지 않으나 고온영역에서는 소결밀도가 약간 증가하는 경향을 보인다.

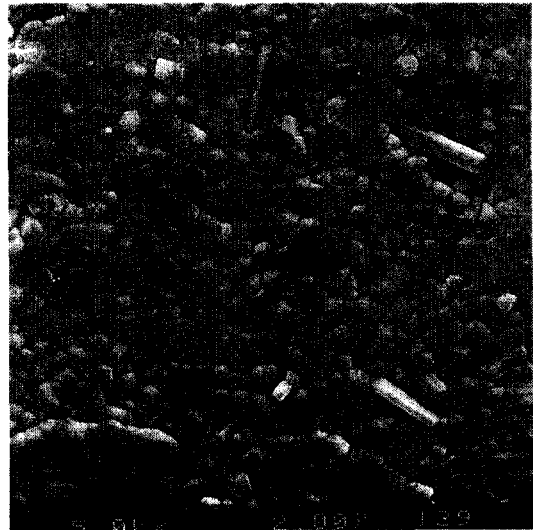
Fig. 9~12도 같은 관점에서 분석해 볼 수 있다. 따라서 이와 같은 분석을 기초로 하여 양산시 제조공정 변수의 변동에 무관하고 소결밀도를 최대화하기 적절한 조건은 소결온도 1285~1297°C, 소결시간 2.5~3.5 시간, 성형압 565~600kg/cm²가 적당하다는 것을 알 수 있다.

위에서 통상적인 방법으로 소결밀도와 유전율 및 Q값의 관계를 설명할 때 소결밀도의 증가에 따라 유전율은 증가하지만 Q값은 감소한다는 것을 설명한 바 있다. 따라서 어떤 유전율과 Q값을 얻기 위해서는 최적의 소결밀도와 이를 구현할 수 있는 공정조건이 모색되어야 한다. Fig. 13는 이와 같은 관점에서 성형압이 600 kg/cm² 일 때 소결온도와 시간에 따른 유전율 및 Q값의 변화를 함께 나타낸 것이다. 이 도표에 의하면 만약 유전율이 88~89, Q×f₀값이 4850 이상인 유전체를 제조하려면 소결온도 1265~1275°C, 소결시간은 4시간 이상의 조건을 선택해야 할 것이다.

공진주파수의 온도계수는 유전율, Q값과는 달리 공정



(a)



(b)

그림 7. 1280°C에서 소결한 (Ba, Pb)O-Nd₂O₃-TiO₂ 세라믹스의 전자현미경 사진.
(a) 2시간 (b) 4시간

Fig. 7. SEM micrographs of (Ba, Pb)O-Nd₂O₃-TiO₂ ceramics sintered at 1280°C.
(a) 2hrs (b) 4hrs

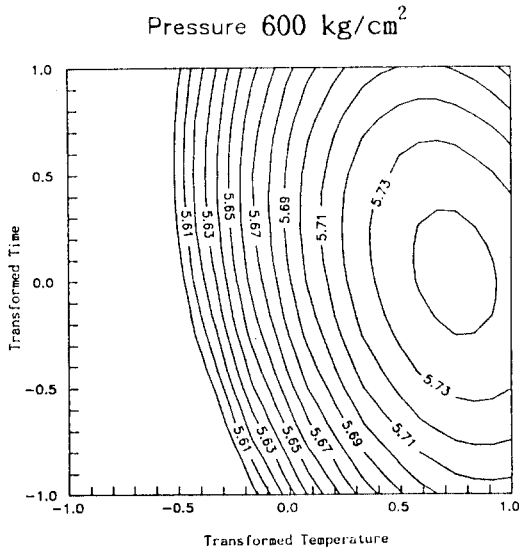


그림 8. 600 kg/cm² 으로 성형하였을 경우 소결온도 및 시간의 함수로 표현한 소결밀도.
 Fig. 8. Sintered density as a function of the sintering temperature and time at the forming pressure of 600kg/cm².

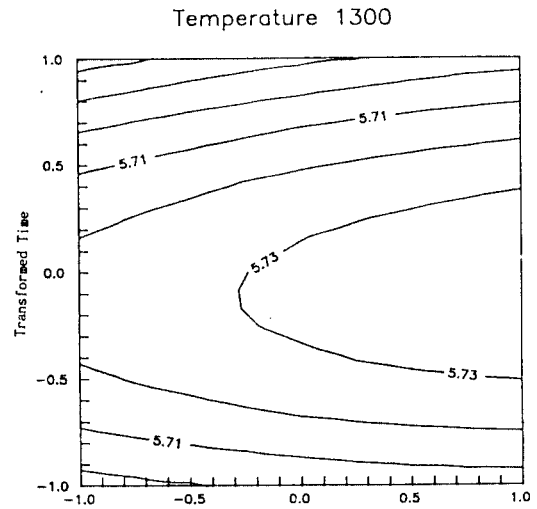


그림 9. 1300°C에서 소결한 시편의 소결시간 및 성형압의 함수로 표현된 소결밀도.
 Fig. 9. Sintered density as a function of the sintering time and the forming pressure at 1300°C.

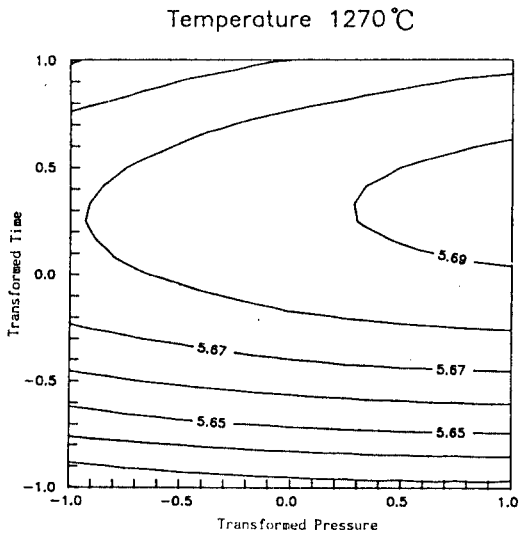


그림 10. 1270°C에서 소결한 시편의 소결시간 및 성형압의 함수로 표현된 소결밀도.
 Fig. 10. Sintered density as a function of the sintering time and the forming pressure at 1270°C.

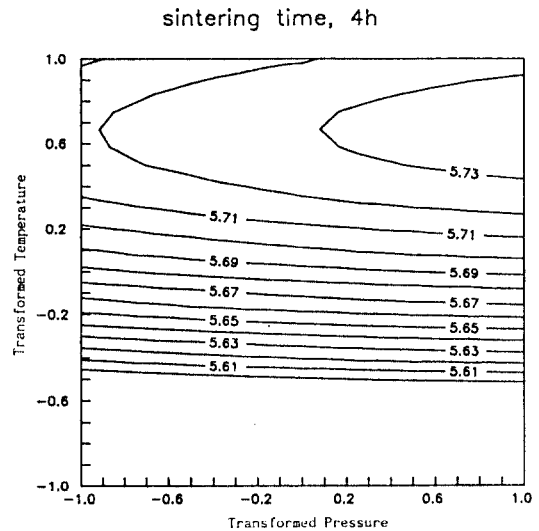


그림 11. 4시간 소결한 시편의 소결온도 및 성형압의 함수로 표현된 소결밀도.
 Fig. 11. Sintered density as a function of the sintering temperature and the forming pressure at 4h.

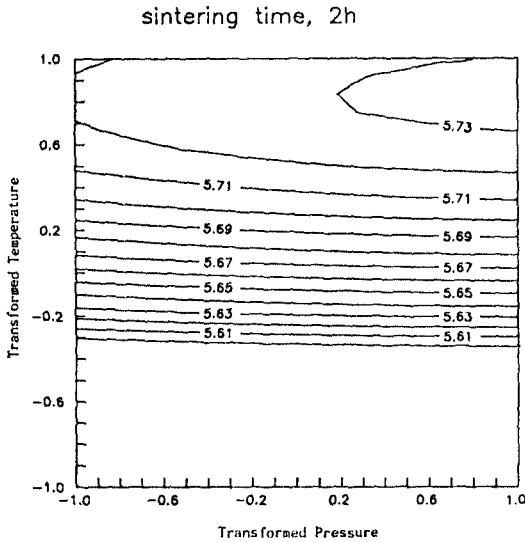


그림 12. 2시간 소결한 시편의 소결시간 및 성형압의 함수로 표현된 소결밀도.
Fig. 12. Sintered density as a function of the sintering temperature and the forming pressure at 2h.

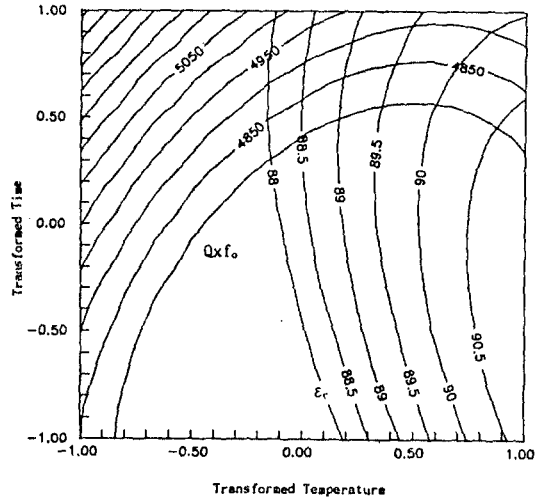


그림 13. 600kg/cm²으로 성형한 시편의 소결온도 및 시간의 함수로 표현한 유전율 및 Q×f₀ 값.
Fig. 13. Permittivity and Q×f₀ value as a function of the sintering temperature and the time at the forming pressure of 600kg/cm².

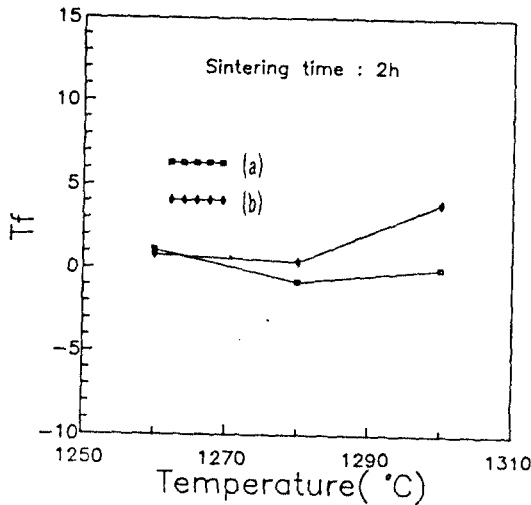


그림 14. (Ba, Pb)O-Nd₂O₃-TiO₂ 세라믹스의 소결온도와 공진주파수 온도 계수와의 관계
Fig. 14. Temperature coefficients of resonant frequency as a function of sintering temperature in (Ba, Pb)O-Nd₂O₃-TiO₂ ceramics.

변수의 변화에 의해 큰 영향을 받지 않았다.

Fig. 14는 모든 실험조건에 대한 시편에 대하여 소결온도 별로 공진주파수의 온도계수를 나타낸 그림으로서 각 소결온도에서 다른 공정변수가 변화함에 따라 약간의 편차는 존재하지만 모두 온도계수가 ±1 ppm/°C 내에 들어오는 안정된 특성을 나타내고 있다.

VI. 결론

- (1) 조성이 고정되어 있는 경우 유전체의 물성은 소결 밀도와 매우 밀접한 관계를 가지고 있다. 유전율은 소결밀도가 증가함에 따라 직선적으로 증가하며 Q 값은 직선적으로 감소하는 경향을 나타내고 있다.
- (2) 소결밀도는 소결온도, 소결시간 및 성형압에 의해 영향을 받는데 그 관계가 second order polynomial 방정식으로 표현될 정도로 복잡하여 통상적인 방법으로는 전체 경향을 파악하기 어렵지만 반응표면분석법을 사용하였을 경우 이와 같은 것이 가능하다.

- (3) 각 공정변수 중의 변화, 예를 들어 노내의 온도분포 차이에 기인한 소결온도 및 시간의 미세 변동이나 성형압의 미세변동과 같은 효과를 최소화하여 물성을 재현성을 극대화할 수 있는 방법이 있음을 알았다.
- (4) 공정변수 중 물성에 영향을 가장 크게 미치는 것은 소결온도였다. 소결시간과 성형압은 소결온도에 비해서는 그 효과가 작았지만 특히 소결시간과 같은 경우 비교적 높은 온도에서 소결할 경우 과도하게 길 경우는 물성을 크게 저하시키는 경향이 나타났다.
- (5) 성형압 565~600kg/cm², 소결온도 1285~1297℃, 소결시간 2.5~3.5 시간일때 유전율이 88~89, Qxf₀ 값이 4500 이상, τ_f = ±1 ppm/℃ 의 최적의 조건을 선정할 수 있었다.

참고 문헌

- 1. S.Hirano, et al. "Chemical processing and microwave characteristics of (Zr,Sn)TiO4 microwave dielectrics," J. Am. Ceram. Soc., 76(6), 1320(1991).
- 2. S.kawashima, et al., "Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequency," J. Am. Ceram. Soc., 66(6), 421(1983).
- 3. Box,G.E.P, et al., Annals of Mathematical

- Stastics, 28, 195(1957).
- 4. Cornell,J.A., "Experiments with mixture," Technometrics, 21, 95(1979).
- 5. Draper,N.R., "Ridge analysis of response surface," Technometrics, 5, 469(1963).
- 6. Frankel,S.A., "Statistical design of experiments for process development of MBT," Rubber Age, 89, 453(1961).
- 7. K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, "Microwave characteristics of (Zr,Sn)TiO₄ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ dielectric resonators," J. Am. Ceram. Soc., 67, 278(1983).
- 8. ASTM standard C373-72(reapproved 1977).
- 9. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range," IRE Tran. Microwave Theory Techn., 8, 402(1960).
- 10. 小林禰夫, 田中周三, "誘電體共振器用材料の溫度特性の測定," 電子通信學會, CPM72-33(1972).
- 11. 김경용, 김왕섭, 최환, 김진덕, "고주파대역의 고유전율 유전체 공진기의 전기적 특성에 관한 연구," 응용물리 (한국물리학회지), 4(3), 392(1991).
- 12. 김정필, 박위상, "초고주파 유전체 공진기의 복소유전율 측정," 전자공학회 논문집, 27(11), 1644(1990).

金 旺 燮(Wang Sup Kim)

성회원

1993년 8월 : 고려대학교 대학원 재료공학과 박사
 1993년 12월 - 현재 : 한국과학기술연구원 세라믹공정센터 선임연구원
 제18권 6호 참조.



崔 煥(Whan Choi)

성회원

1987년 : 명지대학교 공과대학 전자공학과 학사.
 1994년 : 고려대학교 대학원 재료공학과 석사(세라믹스).
 1988년 2월~1993년 11월 : 한국쌍신전기 연구소.
 1994년 9월~현재 : 고려대학교 대학원 재료공학과 박사과정 재학중
 현재 : 한국과학기술연구원 세라믹공정센터 학생연구원 근무중

金敬龍(Kyung Yong Kim)

정회원

현재 : 한국과학기술연구원 세라믹공정센터 책임연구원
제18권 6호 참조