

BaO-TiO₂ 계 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

Microwave Dielectric Properties of BaO-TiO₂ Ceramics

박인길*, 이영희 광운대학교 전자재료공학과
김현재, 윤석진 한국 과학 기술 연구원 세라믹스부

Park In-Gil*, Lee Young-Hie Dept. of Electronic Materials Eng.
Kwang Woon Univ.
Kim Hyun-Jae, Yoon Seok-Jin Division of Ceramics, KIST

ABSTRACT

BaO-TiO₂ ceramics (BaO:TiO₂=18.2:81.8 [mol.%]) were fabricated by mixed-oxide method. Microwave dielectric properties were investigated with sintering temperature and annealing time. Increasing the sintering temperature, the sintered density was decreased. At the sintering temperature of 1400[°C], dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency had a good values of 35.03, 5690, -4.433[ppm/°C], respectively. Increasing the annealing time, dielectric constant and quality factor were increased and temperature coefficient of resonant frequency was decreased.

1. 서 론

최근 전자, 통신 및 정보 산업의 발전에 따라 마이크로파를 이용한 이동통신, 위성통신 및 위성방송 시스템의 급속한 발전과 더불어 대역통과필터(Band pass filter), 공진기 소자 또는 마이크로파 집적회로(MIC)등에 유전체 세라믹스의 응용이 크게 증대되고 있다. 유전체 공진기를 사용함으로써 마이크로파 소자의 소형화, 경량화 및 저가격화를 도모할 수 있을 뿐만 아니라 온도 안정성도 크게 향상시킬 수 있다.

고주파용 유전체 재료가 갖추어야 할 가장 중요한 특성은 1) 공진기의 크기가 1λ_g에 비례하여 감소하므로 유전 상수(ε_r)가 커야 한다. 2) 공진 주파수의 선택성을 좋게 하기

위해서는 유전손실이 작아야 한다.(즉 무부하 Q가 커야 함) 3) 온도 변화에 따른 안정성을 높이기 위해 공진 주파수의 온도계수(τ_f)가 작아야 한다.¹⁾

지금까지 보고된 대표적인 마이크로파 유전체 재료는 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃와 같이 유전율이 20~30 대에서 높은 Q값을 나타내는 복합 페로브스카이트형 재료²⁾, Ba₂Ti₄O₉³⁾ 또는 (Zr,Sn)TiO₄와 같이 유전을 30~40 대로 중간 정도의 Q값을 갖는 고용체⁴⁾ 그리고 (Ba,Pb)O·Nd₂O₃·TiO₂와 같이 유전을 80~90 정도로 높으나 비교적 낮은 Q값을 갖는 재료⁵⁾ 등이 있으며, 최근에는 유전율이 100~120 정도의 (Pb,Ca)ZrO₂계 세라믹스도 개발되었다.⁶⁾

따라서 본 연구에서는 0.182BaO-0.818TiO₂ 세라믹을 선택하여 소결 온도 및 Annealing 온도변화에 따른 마이크로파 유전 특성을 조사하여 유전체 공진기로의 응용 가능성을 고찰하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시편의 제작

본 실험에서는 순도 99.9[%]이상의 BaCO₃와 TiO₂를 조성식에 따라 평량한 후 아세톤을 분산매로 하여 볼밀로 24 [hr] 동안 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄한 시료를 1200[°C]에서 2[hr] 동안 하소시킨 후 원통형 금형(φ=30[mm])에 넣고 800[kg/cm²]의 압력으로 성형한 후 1350~1400[°C]에서 2[hr] 동안 소결하였다. 소결된 시편의 표면을 연마한 다음 Microwave 유

전 특성을 조사하였다.

2-2. 측 정

시편의 소결 온도 및 Annealing 온도 변화에 따른 소결 성 및 2차상의 존재를 관찰하기 위해 Rigaku 사의 D/MAX - IIC X-ray generator 를 사용하여 X-선 회절 분석을 하였다. 또한 전자 현미경 (JEOL, TSM35CF, JAPAN)을 사용하여 미세 구조를 관찰하였다.

연마된 시편을 두장의 도체판 사이에 넣고 Spectrum Analyzer (HP8563A)를 사용하여 TE₀₁₁공진 모드를 이용하는 Hakki - Coleman 방법으로 마이크로파 유전 특성을 측정하였다. 공진 주파수의 온도계수(τ_f)는 25[°C] 및 75[°C]에서 공진주파수 f_0 를 측정하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 0.182BaO-0.818TiO₂ 시편의 소결 온도에 따른 미세구조를 나타낸 것이다. 1350[°C]에서 소결시킨 시편의 경우 구형 결정립과 bar-shape의 결정립이 공존하고 있으며 소결 온도가 증가함에 따라 구형의 결정립은 감소하고 bar-shape의 결정립이 증가하였다.

그림 2는 0.182BaO-0.818TiO₂ 시편의 소결 온도에 따른

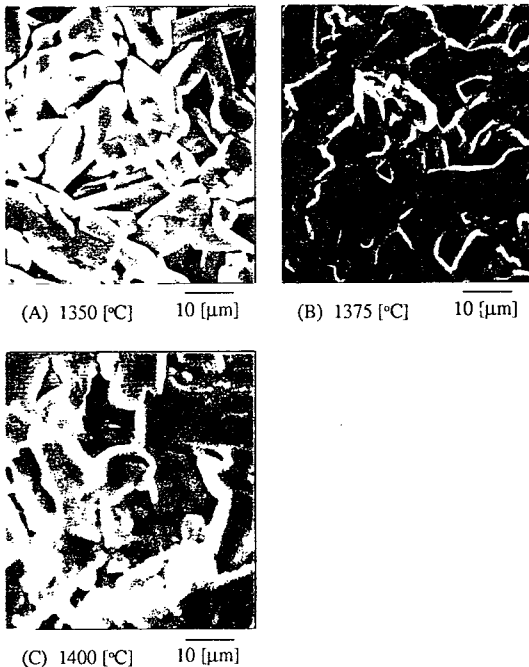


그림 1 0.182BaO-0.818TiO₂ 시편의 소결 온도에 따른 미세구조
Fig. 1 Microstructure as a function of sintering temperature of 0.182BaO-0.818TiO₂ specimens.

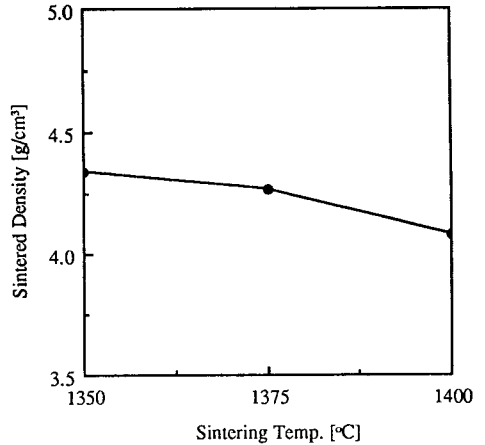


그림 2 0.182BaO-0.818TiO₂ 시편의 소결 온도에 따른 소결 밀도
Fig. 2 Sintered density as a function of sintering temperature of 0.182BaO-0.818TiO₂ specimens.

소결 밀도를 나타낸 것이다. 소결 온도가 1350에서 1400[°C]로 증가함에 따라 소결 밀도는 4.34에서 4.08[g/cm³]로 감소하였으며, 이는 소결 온도가 증가함에 따라 그림 1의 미세구조에서 알 수 있는 바와 같이 bar-shape 결정립의 성장으로 인하여 void가 증가하였기 때문으로 사료된다.⁶⁾

그림 3은 0.182BaO-0.818TiO₂ 시편의 소결 온도에 따른 유전율과 품질계수를 나타낸 것이다. 1375[°C]에서 소결시킨 시편의 경우 유전율 및 품질계수는 32.78, 2610($f = 2.59$ [GHz])의 최소값을 나타내었으며, 이는 시편 내에 중간 반응물인 BaTi₄O₉의 존재에 기인한 것으로 사료된다. 소결 온도가 증가

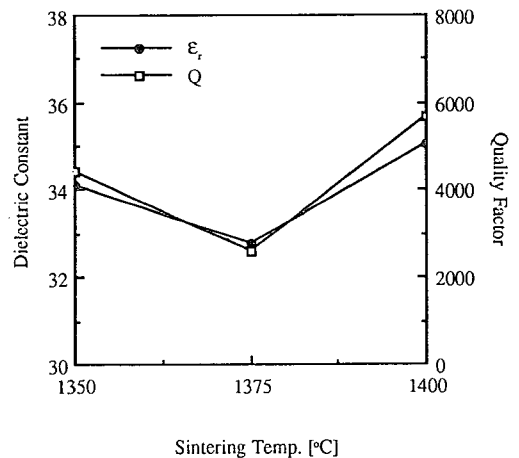


그림 3 0.182BaO-0.818TiO₂ 시편의 소결 온도에 따른 유전율 및 품질계수

Fig. 3 Dielectric constant and quality factor as a function of sintering temperature of 0.182BaO-0.818TiO₂ specimens.

합에 따라 $BaTi_3O_9$ 은 TiO_2 와 반응하여 $Ba_2Ti_3O_{20}$ 을 형성하게 되며, 1400[°C]에서 소결시킨 시편의 경우 유전을 및 품질계수는 각각 35.03, 5690($f_0=2.533$ [GHz])의 최대값을 나타내었다.

그림 4는 0.182BaO-0.818TiO₂ 시편의 소결온도에 따른 공진주파수의 온도계수(τ_f)를 나타낸 것이다. 1350[°C]에서 소결시킨 시편의 경우 τ_f 는 +12.54[ppm/°C]를 나타내었으나, 소결온도가 증가함에 따라 τ_f 는 negative 특성을 나타내어 1375 [°C]에서 소결시킨 시편의 경우 -6.03[ppm/°C], 1400[°C]에서 소결시킨 시편의 경우 -4.43[ppm/°C]의 매우 양호한 특성을 나타내었다.

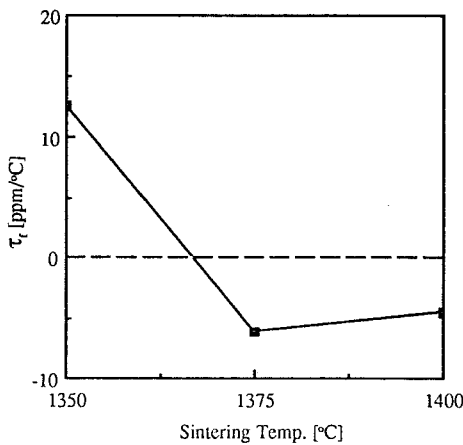


그림 4 0.182BaO-0.818TiO₂ 시편의 소결온도에 따른 공진 주파수의 온도계수(τ_f)
Fig. 4 Temperature coefficient of resonant frequency(τ_f) as a function of sintering temperature of 0.182BaO-0.818TiO₂ specimens.

따라서 위의 실험 결과를 기초로 하여 τ_f 가 positive에서 negative로 바뀌는 1375[°C] 시편에 대해 annealing 온도를 1350[°C]로 고정시키고 시간을 0~4[hr] 까지 변화시켜 Microwave 유전 특성 변화를 고찰하였다.

그림 5는 annealing 시간에 따른 유전을 및 품질계수를 나타낸 것이다. Annealing 시간이 증가함에 따라 유전율은 증가하였으며, 4[hr] annealing 시킨 시편의 경우 35.84의 최대값을 나타내었다. 품질계수도 annealing 시간이 증가함에 따라 증가하여 2[hr] annealing 시킨 시편의 경우 5190($f_0=2.587$ [GHz])의 최대값을 낸 후 4[hr] annealing 시킨 시편의 경우 4570($f_0=2.5$ [GHz])으로 감소하였다.

그림 6은 annealing 시간에 따른 공진주파수의 온도계수(τ_f)를 나타낸 것이다. Annealing 을 하지 않은 시편의 경우 τ_f 는 -6.03[ppm/°C]을 나타내었으나, annealing 시간이 증가함에 따라 τ_f 는 감소하여 4[hr] annealing 시킨 시편의 경우 -4.116 [ppm/°C]으로 감소되었다.

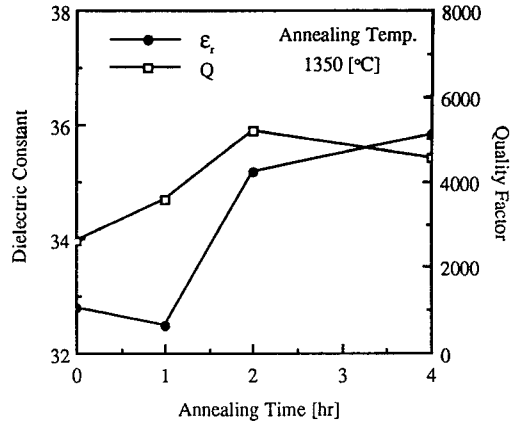


그림 5 0.182BaO-0.818TiO₂ 시편의 Annealing 시간에 따른 유전을 및 품질계수
Fig. 5 Dielectric constant and quality factor as a function of annealing time of 0.182BaO-0.818TiO₂ specimens.

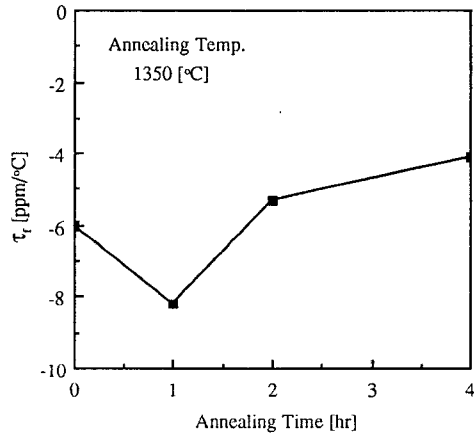


그림 6 0.182BaO-0.818TiO₂ 시편의 annealing 시간에 따른 공진 주파수의 온도계수(τ_f)
Fig. 6 Temperature coefficient of resonant frequency(τ_f) as a function of annealing time of 0.182BaO-0.818TiO₂ specimens.

4. 결 론

본 연구에서는 0.182BaO-0.818TiO₂ 세라믹을 선택하여 소결온도 및 annealing 시간 변화에 따른 Microwave 유전 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결온도가 1350에서 1400[°C]로 증가함에 따라 소결 밀도는 4.34 에서 4.08[g/cm³]로 감소하였다.
2. 1400[°C]에서 소결시킨 시편의 경우 유전율, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 35.03, 5690, -4.43 [ppm/°C]로 양호한 특성을 나타내었다.

3. Annealing 시간이 증가함에 따라 유전율과 품질계수는 증가하는 경향을 나타내었으며, 공진 주파수의 온도 계수는 감소하였다.
4. Annealing 을 2시간 행한 시편의 경우 유전율, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 35.18, 5190, -5.284 [ppm/°C]로 양호한 특성을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. W. Wersing, "Electronic Ceramics", ELSEVIER APPLIED SCIENCE, pp.67~119, 1991.
2. K. Matsumoto et al., "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Ultra-low Loss at Microwave Frequencies ", In proc. of the Sixth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, pp.278~281, 1973.
3. J. K. Plourde et al., "Ba₂Ti₃O₂₀ as a Microwave Dielectric Resonator", J. Am. Ceram. Soc., Vol.58, No.9~10, pp.418~420, 1975.
4. K. Wakino et al., " Microwave Characteristics of (Zr,Sn)TiO₄ and PbO-Nd₂O₃-TiO₂ Dielectric Resonators " J. Am. Ceram. Soc., Vol.67, No.4, pp.278~281, 1973.
5. K. Junichi, "마이크로 波用 高誘電率 세라ミック의 特徵と 應用", 電子材料, Vol.9, pp.112~118, 1991.
6. J. M 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, 1599~1605, 1990.