

Y₂O₃ 첨가에 따른 BaTi₄O₉ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

김정훈*, 김지현*, 정장호**, 박인길***, 이영희*
*광운대학교, **한원마이크로웨이브, ***신성대

Microwave Dielectric Properties of BaTi₄O₉ Ceramics with addition of Y₂O₃

Jung-Hun Kim*, Ji-Heon Kim*, Jang-Ho Chung**, In-Gil Park***, Young-Hie Lee*
*kwangwoon univ, **KFC Ltd., ***Shinsung college

Abstract - The BaTi₄O₉ ceramics with Y₂O₃ (0.5wt%) were prepared by the conventional mixed oxide method. The structural properties were investigated with sintering temperature by XRD. The microwave dielectric properties also were investigated as a function of sintering temperature. According to the X-ray diffraction pattern of the BaTi₄O₉ ceramics with Y₂O₃(0.5wt%), the orthorhombic BaTi₄O₉ were appeared. In the case of BaTi₄O₉+Y₂O₃ (0.5wt%) ceramics sintered 1400°C, dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency were 41.3, 41,600, +3.2ppm/°C, respectively.

Y₂O₃(99.9%)를 사용하였다. BaCO₃, TiO₂, Y₂O₃를 조성식에 따라 평량하고 증류수를 분산매로 사용해 지르코니아 볼로 24시간 동안 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄한 분말을 100°C 전기오븐에서 24시간 동안 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 1050°C에서 2시간 하소하였다. 하소시 전기로의 승온속도는 5°C/min로 하였고 하소분말은 알루미늄 유발을 이용하여 분쇄하였다. 그 후 100mesh로 체가름을 하고 원통형 금형(φ=12.8mm)에 넣어 1000kg/cm²의 압력을 가해 일축가압 성형하였다. 성형한 시료는 1350, 1400°C의 온도에서 3시간 동안 소결하였다. 이상의 실험과정은 그림 1에 나타내었다.

1. 서 론

최근 마이크로파를 이용하는 이동통신 및 위성통신의 급속한 발전과 더불어 이런 마이크로파에 사용되는 유전체 소자에 대한 관심도 증가하고 있다. 마이크로파 유전체 세라믹스는 이동통신 매체에서 유전체 공진기로서 대역통과필터, 발진자, 안테나등에 사용되며 유전체 세라믹스가 마이크로파용 소자에 사용되기 위해서는 소자의 소형화를 위한 높은 유전율, 주파수 특성이 안정되고 선택도가 우수하기 위한 높은 품질계수, 회소소자의 공진 주파수가 온도에 안정하기 위하여 zero에 가까운 공진 주파수의 온도계수가 요구된다.[1] 일반적으로 마이크로파 유전체는 유전율에 따라 60이상인 고유전율 재료, 40~50인 중간유전율 재료, 30이하인 저유전율재료로 분류할 수 있으며 지금까지는 주로 고유전율 재료인 BaO-Re₂O₃-TiO₂계(Re=rare earth)[2]와 저유전율 저손실재료인 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃[3], Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃[4]와 같은 복합 페로브스카이트 유전체 재료에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나 최근 중간 유전율(ε_r>40)과 높은 품질계수(Q×f_r>35,000)를 가진 유전체 재료에 대한 관심이 높아지고 있다. 대표적인 유전체 재료로는 BaTi₄O₉ 세라믹스(ε_r=39.8, Q×f_r=38,000, τ_f=+15ppm/°C)[5]와 Ba₂Ti₉O₂₀ 세라믹스(ε_r=39~40, Q×f_r=32,000, τ_f=+2ppm/°C)[6]가 있다. 이 중 BaTi₄O₉ 세라믹스는 Ba₂Ti₉O₂₀ 세라믹스보다 높은 품질계수를 갖지만 공진 주파수의 온도계수가 크기 때문에 마이크로파 유전체 공진기로의 응용에 어려움을 가지고 있다.

따라서 본 실험에서는 BaTi₄O₉ 세라믹스의 공진주파수의 온도계수를 개선하기 위해 Y₂O₃(0.5wt%)를 첨가한 BaTi₄O₉ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 유전체 공진기로의 응용가능성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 출발원료로 BaCO₃(99.9%), TiO₂(99.9%),

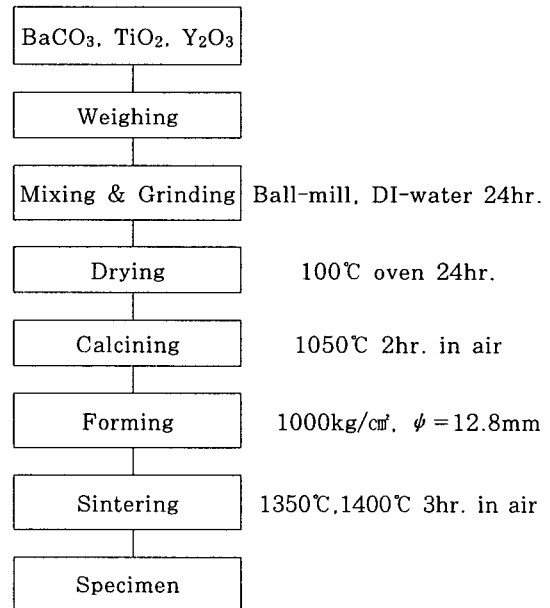


그림 1. Y₂O₃(0.5wt%)를 첨가한 BaTi₄O₉ 세라믹스의 제조공정

2.2 측정

조성변화에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 관찰하기 위해 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuKα(λ=1.542Å)를 사용하였으며, 스텝폭과 주사속도는 0.05deg., 3.0deg./min으로 하였다. 전자 현미경을 사용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 관찰하였고 아르키메데스 방법을 이용하여 밀도를 측정하였다. 마이크로파 유전특성은 양면용 거울면 연마한 실린더형 시편들에 대하여 Hakki와 Coleman[7]에 의해 제시되고 Kobayashi[8]등이 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 유전율(ε_r)을 측정하였고, 투과모드의 공동 공진기법

(cavity resonator method)으로 무부하 Q와 공진주파수의 온도계수(τ_f)를 측정하였다. 그리고 τ_f 값은 25°C와 85°C에서 측정된 주파수를 식(1)에 넣어서 계산하였다.

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

3. 결과 및 고찰

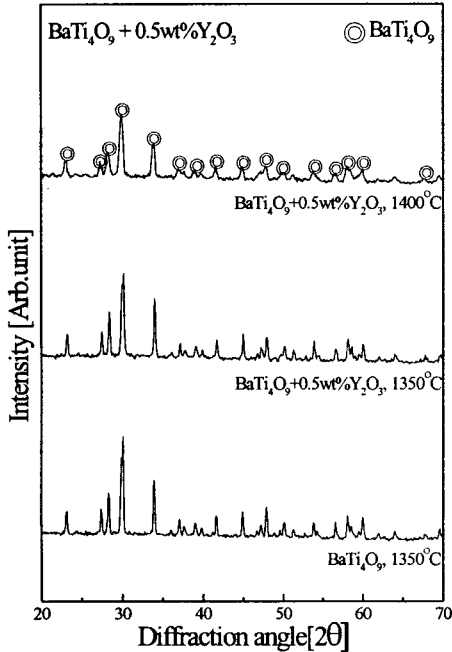


그림 2. 1350°C에서 소결한 BaTi₄O₉ 세라믹스와 Y₂O₃ (0.5wt%)를 첨가된 BaTi₄O₉ 세라믹스의 X-선 회절모양

그림 2는 1350°C에서 소결한 BaTi₄O₉ 세라믹스와 Y₂O₃ (0.5wt%)가 첨가된 BaTi₄O₉ 세라믹스의 X-선 회절 모양이다. 그림 2의 X-선 회절분석 결과 전체적으로 이차상이 나타나지 않았고 Y₂O₃의 첨가에 관계없이 유사한 형태를 보이고 있다. 이는 Y₂O₃의 첨가량이 매우 적어 X-선 회절분석에서는 검출되지 않았기 때문이다. 그러나 전체적인 회절강도는 BaTi₄O₉ 세라믹스가 더욱 강하게 나타났다. 이것은 첨가제인 Y₂O₃의 높은 용점(m.p.=2410°C)에 의해 BaTi₄O₉의 결정립 성장이 억제되었거나 BaTi₄O₉와 Y₂O₃ (0.5wt%)의 고용에 의해 생성된 이차상의 영향을 받은 것으로 생각된다. 소결 온도가 1350°C에서 1400°C로 증가함에 따라 회절강도는 감소하며, 이는 소량의 Y₂O₃ (0.5wt%) 첨가로 X-선 회절분석에서는 검출되지 않는 매우 적은 양의 이차상에 의한 것으로 생각된다.

그림 3은 1350°C에서 소결한 BaTi₄O₉와 Y₂O₃ (0.5wt%)가 첨가된 BaTi₄O₉ 세라믹스의 밀도이다. 1350°C에서 소결한 BaTi₄O₉ 세라믹스의 밀도는 4.32g/cm³이다. 소결온도가 1350°C로 일정한 경우 BaCO₃와 TiO₂보다 상대적으로 원자량이 큰 Y₂O₃ (0.5wt%)가 밀도의 증가에 기여하는 것으로 생각된다. Y₂O₃ (0.5wt%)가 첨가된 BaTi₄O₉ 세라믹스의 경우 소결온도가 증가함에 따라 증가하였다. 이것은 소결온도의 증가로 인한 분말의 활성화도가 증가하여 결정립이 성장

하고 기공과 결정립계가 감소하기 때문인 것으로 사료된다. Y₂O₃ (0.5wt%)가 첨가된 BaTi₄O₉ 세라믹스의 밀도는 1350°C와 1400°C에서 각각 4.83g/cm³와 5.33g/cm³이었다.

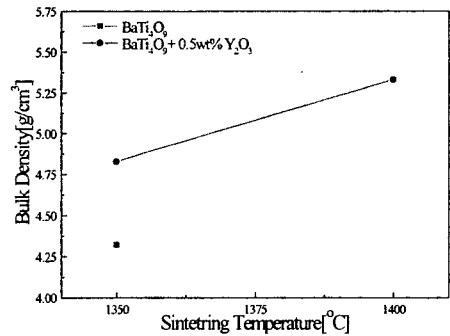
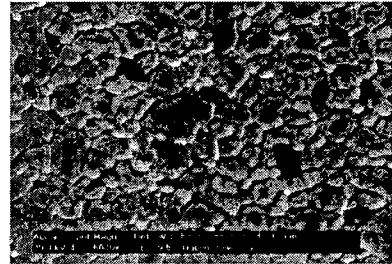
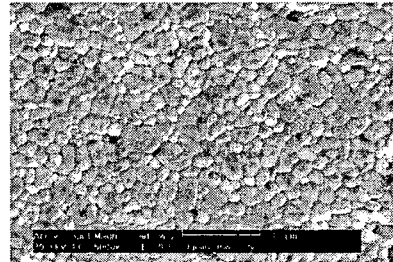


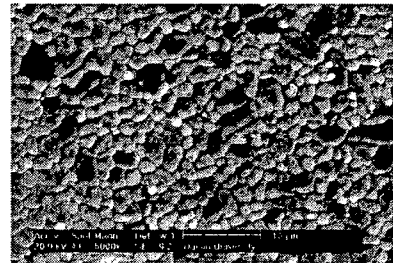
그림 3. 1350°C에서 소결한 BaTi₄O₉ 세라믹스와 Y₂O₃ (0.5wt%)를 첨가된 BaTi₄O₉ 세라믹스의 밀도



(a) BaTi₄O₉ 1350°C



(b) BaTi₄O₉+0.5wt%Y₂O₃ (1350°C)



(c) BaTi₄O₉+0.5wt%Y₂O₃ (1400°C)

그림 4. 1350°C에서 소결한 BaTi₄O₉ 세라믹스와 Y₂O₃ (0.5wt%)를 첨가된 BaTi₄O₉ 세라믹스의 미세구조

4. 결 론

그림 4는 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 BaTi₄O₉ 세라믹스와 Y₂O₃(0.5wt%)가 첨가된 BaTi₄O₉ 세라믹스의 미세구조이다. 그림 4(a)의 경우 결정립은 구형의 형태로 일정하게 나타났지만 약간의 기공도 나타났다. 소결온도가 1350°C로 일정한 경우 Y₂O₃(0.5wt%)가 첨가된 BaTi₄O₉ 세라믹스의 결정립 크기가 작은 것으로 나타났다. 이는 Y₂O₃의 높은 융점 (m.p.=2410°C)에 의해 결정립 성장이 억제되기 때문인 것으로 사료되며 품질계수의 감소를 야기시킬 것이라고 생각된다. 그림 4(b)와 4(c)는 각각 1350°C와 1400°C에서 소결하고 Y₂O₃(0.5wt%)가 첨가된 BaTi₄O₉ 세라믹스의 미세구조이다. 소결온도가 1350°C에서 1400°C로 증가함에 따라 기공이 감소하고 결정립 성장이 나타났다. 이 소결온도의 증가로 인해 각 입자간의 접촉 면적이 증가함으로써 원소간의 이동이 용이해져 결정립 크기가 증가하는 것으로 생각된다. 그림 4(b)와 (c)는 그림 4(a)의 결정립 크기보다 약간 작지만 균일하고 치밀하며 기공이 거의 없는 미세구조를 나타내었다. 위와 같이 치밀하고 균일한 미세구조는 마이크로파 유전특성의 향상에 영향을 끼칠 것으로 사료된다.

BaTi₄O₉ 세라믹스와 Y₂O₃(0.5wt%)가 첨가된 BaTi₄O₉ 세라믹스의 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. X-선 회절분석결과 orthorhombic 구조의 BaTi₄O₉ 상이 나타났고 이차상은 나타나지 않았다.
2. 소결온도가 1350°C로 일정한 경우 Y₂O₃가 BaCO₃와 TiO₂보다 상대적으로 큰 원자량을 가지고 있어 Y₂O₃(0.5wt%)를 첨가한 BaTi₄O₉ 세라믹스의 밀도가 크게 나타났으며 소결온도의 증가에 따라 밀도는 증가하였다.
3. 1350°C에서 소결한 BaTi₄O₉ 세라믹스의 유전율, 품질계수, 공진주파수의 온도계수는 각각 38.2, 47.580, +22ppm/°C를 나타내었다.
4. 1400°C에서 소결하고 Y₂O₃(0.5wt%)가 첨가된 BaTi₄O₉ 세라믹스의 유전율, 품질계수, 공진주파수의 온도계수는 각각 41.3, 43.900, +3.2ppm/°C를 나타내었다.

이상의 결과로부터 Y₂O₃(0.5wt%)가 첨가된 BaTi₄O₉ 세라믹스는 비교적 높은 품질계수와 안정된 온도특성을 가지므로 마이크로파 유전체 공진기로의 응용이 가능할 것으로 생각된다.

표 1. BaTi₄O₉ 세라믹스와 BaTi₄O₉+0.5wt%Y₂O₃ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

Sintering Temperature, Y ₂ O ₃ (wt%)	Dielectric constant (ε _r)	Quality factor (Q×f _r)	Temperature coefficient of resonant frequency (τ _f)
1350°C, 0	38.2	47,580	+22ppm/°C
1350°C, 0.5	39.8	41,600	+4.5ppm/°C
1400°C, 0.5	41.3	43,900	+3.2ppm/°C

(참 고 문 헌)

표 1은 BaTi₄O₉ 세라믹스와 Y₂O₃(0.5wt%)를 첨가한 BaTi₄O₉ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 나타내었다. D. J. Masse[9]등이 발표한 BaTi₄O₉ 세라믹스의 마이크로파 유전특성과 비교해본 결과 유전율은 약간 낮았지만 품질계수와 공진주파수의 온도계수는 47,580와 +22ppm/°C로 더 크게 나타났고 이는 제조 조건의 차이때문인 것으로 사료된다. Y₂O₃(0.5wt%)가 첨가된 BaTi₄O₉ 세라믹스의 경우 유전율은 증가하고 품질계수는 감소하였다. 유전율은 Y₂O₃(0.5wt%)의 첨가와 소결온도 증가에 따라 증가했다. 유전율의 향상은 그림 4에서 보는 바와 같이 균일한 결정립 성장에 의한 기공을 감소의 결과로서 생각된다. Y₂O₃(0.5wt%) 첨가 시 품질계수의 감소는 소량의 Y₂O₃첨가로 인한 매우 적은 이차상의 생성과 결정립 크기의 감소에 의한 것으로 생각되며, 소결온도에 따른 품질계수의 증가는 밀도의 증가와 결정립 성장에 의한 것으로 생각된다. 공진주파수의 온도계수는 소결온도가 1350°C로 동일한 경우 Y₂O₃(0.5wt%)를 첨가함으로써 +22ppm/°C에서 +4.5ppm/°C로 향상되었고 Y₂O₃(0.5wt%)가 첨가된 BaTi₄O₉ 세라믹스의 경우 소결온도가 1350°C에서 1400°C로 증가함에 따라 온도특성이 향상됨을 알 수 있었다. 1400°C에서 소결하고 Y₂O₃(0.5wt%)가 첨가된 BaTi₄O₉ 세라믹스의 유전율, 품질계수, 공진주파수의 온도계수는 41.3, 43.900, +3.2ppm/°C를 나타내었다.

- [1] H. Ouchi and S.Kawashima : Jpn. J. Appl. Phys., 24 Supp. 24-2, 60-64 (1985).
- [2] Ohsato, H., Nishigaki, S. and Okuda, T., Superlattice and dielectric properties of BaO-Re₂O₃-TiO₂ (R=La, Nd and Sm) microwave dielectric compounds. Jpn J. Appl. Phys., 31, 3136-3138, (1992)
- [3] S. Nomura, T. Toyama and K. Kaneta : Jpn. J. Appl. Phys. 21 L642-646. (1982)
- [4] S. Nomura : Ferroelec. 49, 61-70 (1983).
- [5] H. M. O'Bryan and J. Thomson, Jr., "A New BaO-TiO₂ Compound with Temperature-Stable High Permittivity and Low Microwave Loss." J. Am Ceram Soc., 57 [10] 450-453 (1974).
- [6] H. M. O'Bryan and J. Thomson, Jr., "Ba₂Ti₉O₂₀ as a Microwave Dielectric Resonators." J. Am. Ceram. Soc., 58(9-10) 418-420 (1975)
- [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, (1960)
- [8] 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, (1985)
- [9] D. J. Masse et al., "A New Low High-K Temperature-Compensated Dielectric for Microwave Applications." Proc. IEEE. 59(11) 1628-1629 (1971)