

# CoO 첨가에 따른 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성

최의선, 이문기, 류기원\*, 배선기\*\*, 이영희  
광운대학교, 여주대학\*, 인천대학교\*\*

## Microwave Dielectric Properties BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> Ceramics with Addition of CoO

Eui-Sun Choi, Moon-Kee Lee, Ki-Won Ryu\*, Seon-Gi Bae\*\* and Young-Hie Lee  
Kwangwoon Uni., Yeojoo Institute of Tech.\*, Incheon Univ.\*\*

### Abstract

The BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ceramics with CoO(0.5wt%) were prepared by the conventional mixed oxide method. The sintering temperature and time were 1350°C, 3hr., respectively. The structural properties were investigated with sintering temperature by XRD. Also the microwave dielectric properties of the BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ceramics were studied. According to the X-ray diffraction pattern of the BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ceramics with CoO(0.5wt%), the orthorhombic BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> structure was appeared. In the case of BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ceramics with CoO(0.5wt%), dielectric constant( $\epsilon_r$ ), quality factor( $Q \times f_r$ ) and temperature coefficient of resonant frequency( $\tau_f$ ) were 40.8, 43,270 and 2.5ppm/°C, respectively.

**Key Words :** BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, Dielectric constant( $\epsilon_r$ ), Temperature coefficient of resonant frequency( $\tau_f$ )  
CoO, Quality factor( $Q \times f_r$ )

### 1. 서론

최근 이동·위성통신 부품에 이용하기 위하여 높은 품질계수( $Q \times f_r$ ), 안정된 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ ) 및 높은 유전율( $\epsilon_r$ )을 가진 마이크로파 유전체에 대하여 많은 연구가 진행 되어왔다. 일반적으로 마이크로파 유전체는 유전율이 60 이상인 고 유전율 재료, 40~50 정도인 중간유전율 재료 그리고 30 이하의 저손실 재료로 나눌 수 있다. 지금까지는 주로 BaO-Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>(Re = rare earth)계와 (Pb,Ca)ZrO<sub>3</sub> 같은 고유전율 유전체와 Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 및 Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 같은 저손실, 저 유전율을 가진 복합 페로브스카이트계 유전체에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다.[1-6] 하지만 최근 중간유전율( $\epsilon_r > 40$ )과 높은 품질계수( $Q \times f_r > 35,000$ )를 가진 유전체에 대한 관심이 높아지고 있

다. 중간유전율을 가진 대표적인 유전체로  $Q \times f_r=38,000$ ,  $\epsilon_r=39.8$ ,  $\tau_f=15\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 인 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 세라믹스가 있다. 이 재료는 비록 높은 품질계수를 가지고 있지만 낮은 유전율과 양(+의) 방향으로 큰 온도계수를 가지고 있는 단점이 있다.[7]

따라서, 본 연구에서는 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 세라믹스의 유전율과 공진주파수의 온도계수를 개선하기 위하여 CoO(0.5wt%)를 첨가하여 마이크로파 유전특성을 조사하여, 마이크로파 유전체로서의 응용가능성을 조사하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 시편의 제조

본 연구에서는 출발원료로 BaCO<sub>3</sub>(99.9%), TiO<sub>2</sub>(99.9%), CoO(99.9%)를 사용하여 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 세라믹스를 일반 소성법으로 제작하였다. 먼저 BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>와 CoO를 조성식에 따라 평량한 후,

아세톤을 분산매로하여 지르코니아볼로 24시간 동안 각각 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄한 분말을 100℃ 전기오븐에서 24시간 동안 건조한 후, 알루미늄 도가니에 넣어 1050℃에서 2시간 동안 하소하였다. 하소시 전기로의 온도상승율은 5℃/min.로 하였다. 하소한 분말은 알루미늄 유발을 이용하여 분쇄하고 100mesh로 체가름 한 분말을 원통형 금형( $\phi=12.8\text{mm}$ )에 넣고, 1000kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축가압 성형하였다. 성형한 시료를 1350℃에서 2시간 동안 소결하였다. 이상의 제조과정은 그림 1에 나타내었다.

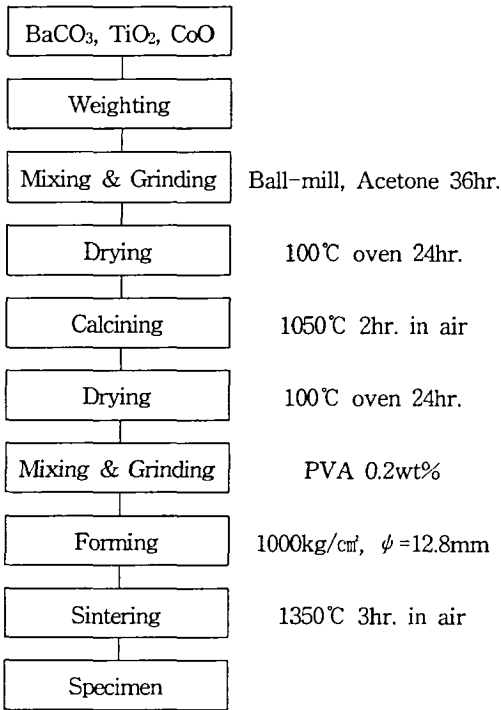


그림 1. BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 세라믹스 제조과정.

## 2.2 측정

조성변화에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 관찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuK $\alpha_1$ ( $\lambda=1.542\text{\AA}$ )을 사용하였으며, 스텝 폭과 주사 속도는 0.05deg., 10deg./min로 하였다. 전자현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 관찰하였다. 마이크로파 유전 특성은 양면을 거울면 연마한 실린더형 시편들에 대하여 Hakki와 Coleman에 의해 제시되고 Kobayashi등이[8-9] 보정한 평판형 공진기법

(parallel plate method)으로 유전율( $\epsilon_r$ )을, 그리고 투과모드의 캐비티 공진기법(cavity resonator method)으로 무부하 Q와 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )값을 측정하였다. 그리고  $\tau_f$  값은 25℃와 85℃에서 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

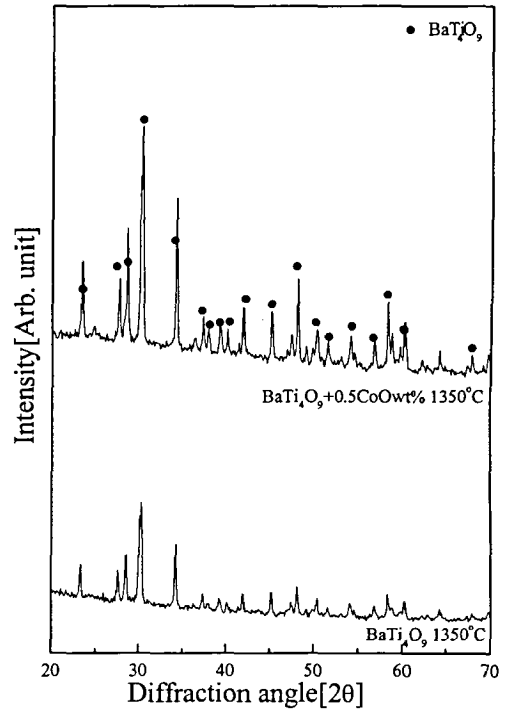
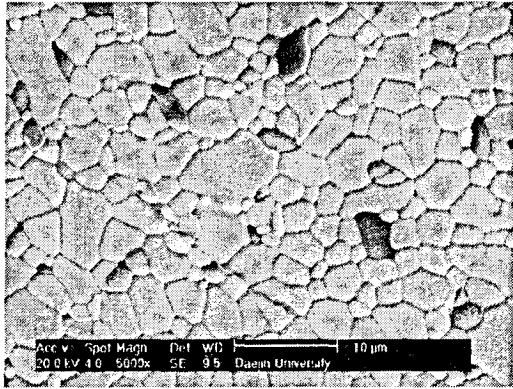
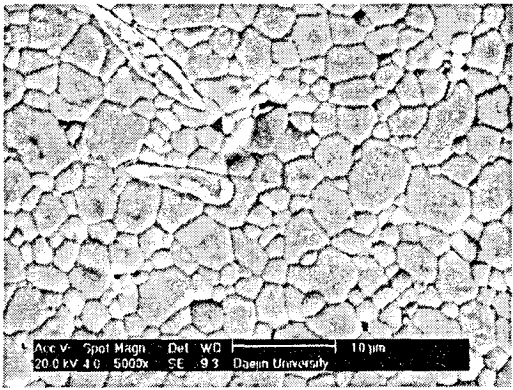


그림 2. 1350℃에서 소결한 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>와 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>+0.5CoOwt% 세라믹스의 X-선 회절모양

그림 2는 1350℃에서 소결한 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>와 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>+0.5CoOwt% 세라믹스의 X-선 회절 모양이다. BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>와 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>+0.5CoOwt% 전체에서 이차상은 발견되지 않았다. 전체적으로 회절강도는 CoO를 첨가한 시편에서 더욱 강한 회절강도를 나타내었다. 이것은 CoO가 전체적으로 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 결정립 성장에 영향을 미치는 것으로 생각된다.



(a) BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 1350°C



(a) BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>+0.5CoOwt% 1350°C

그림 3. 1350°C에서 소결한 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 와 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>+0.5CoOwt% 세라믹스 미세구조모양.

그림 3은 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 와 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>+0.5CoOwt% 세라믹스 결정립의 형태로서 소결체의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 그림 3(a)의 경우 결정립이 구형의 형태로 일정한 결정립 크기를 나타내었다. 그림 3(b)의 경우 3(a)의 결정립 크기보다 약간 작지만 전체적으로 일정한 크기를 가지고 있다. 결정립 크기의 불균형은 마이크로파 유전특성 감소 시키는 요건중 하나이다. BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>+0.5CoOwt% 세라믹스의 경우 그림 3(b)에서 나타나듯이 결정립 크기의 일정함으로 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 세라믹스보다 더욱 향상된 마이크로파 유전특성이 나타낼 것으로 사료된다.

표 1. BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 와 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>+0.5CoOwt% 세라믹스 마이크로파 유전특성

CoO (wt%)	Dielectric constant ( $\epsilon_r$ )	Quality factor ( $Q \times f_r$ )	Temperature coefficient resonant frequency ( $\tau_f$ )
0	38.2	47,580	+22ppm/°C
0.5	40.8	43,270	+2.5ppm/°C

표 1은 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 와 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>+0.5CoOwt% 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 나타내었다. BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 세라믹스의 경우 T. Negas등이[10] 발표한 마이크로파 유전특성과 상이하게 나타났다. 유전율의 경우 약간 낮았지만, 품질계수는 38,000보다 높은 47,580을 나타내었다. 공진주파수의 온도계수의 경우 +15ppm/°C 보다 약간 더 큰 +22ppm/°C를 나타내었다. BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>+0.5CoOwt%의 경우 유전율은 향상되었지만, 품질계수는 감소하였다. 유전율 향상의 경우 미세구조모양에서 나타나듯이 좀더 균일한 결정립성장여에 의하여 기공을 감소에 의한 유전율 향상으로 사료된다. 품질계수의 경우 미량의 CoO 첨가에 따라 X-선 회절모양에서는 나타나지 않았지만 약간의 이차상의 생성에 의하여 감소된 것으로 사료된다. 공진주파수의 온도계수는 +22ppm/°C에서 +2.5ppm/°C로 아주 좋은 특성을 가지게 되었다. CoO를 첨가함에 따라 온도계수는 감소함을 알수 있다.

#### 4. 결론

BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 와 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>+0.5CoOwt% 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. X-선 회절모양 결과 Orthorhombic구조의 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 상을 나타내었으며, 이차상은 나타나지 않았다.
2. 1350°C에서 소결한 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 세라믹스의 유전율, 품질계수, 공진주파수의 온도계수는 각각 38.2,

47,580, +22ppm/°C를 나타내었다.

3. CoO를 0.5wt% 첨가한 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 세라믹스의 경우 유전율, 품질계수, 공진주파수의 온도계수는 각각 40.8, 43,270, +2.5ppm/°C를 나타내었다.

이상의 결과로부터 CoO(0.5wt%) 첨가에 따른 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 세라믹스는 높은 품질계수와 안정화된 온도계수에 의하여 중간유전을 마이크로파 유전체 공진기로의 응용이 가능할 것으로 생각된다.

### 참고 문헌

- [1] K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, "Microwave characteristics of (Zr, Sn)TiO<sub>2</sub> and BaO-PbO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dielectric Resonators", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 67, No. 4, p. 278, 1984.
- [2] W. Wersing, "High Frequency Ceramic Dielectrics and Their Application for Microwave Components", Electronic Ceramics, Ed. by B.C. Steel, Elsevier Science Publ. Co., New York, p.67, 1991.
- [3] M. Valant and D. Suvorov, "New High-Permittivity AgNb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>3</sub> Microwave Ceramics: Part II, Dielectric Characteristics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82, No. 1, p.88, 1999.
- [4] H. Oshato, J. Sugino, A. Komura, S. Nishigaki and T. Okuda, "Microwave Dielectric Properties of Ba<sub>4</sub>(Nd<sub>28/3-y</sub>R<sub>y</sub>)Ti<sub>18</sub>O<sub>54</sub> (R=Eu,Dy,Ho,Er and Yb) Solid Solution", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, p.5625, 1999.
- [5] J. Kato, H. Kagata and K. Nishimoto, "Dielectric Properties of Lead Alkaline-Earth Zirconate at Microwave Frequencies", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, p. 2343, 1991.
- [6] S. Nomura, K. Toyama and K. Kaneta, "Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics with Temperature-Stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 21, No. 19, p.L624, 1982.
- [7] Jin-Ho Choy, Yang-Su Han and Sung-Ho Hwang, "Citrate Route to Sn-Doped BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> with Microwave Dielectric Properties", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 81, No. 12, p.3197, 1998.
- [8] B. W. Hakki, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", IRE Trans. on Microwave Theory and techniques, Vol. MTT-24, No. 10, p. 402, 1960.
- [9] Y. Kobayashi, "Resonant Modes of Dielectric Rod Resonator Short-Circuited at Both Ends by Parallel Conducting Plates", IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques, Vol. MTT-28, No. 10, p. 1077, 1980.
- [10] T. Negas, G. Yeager, S. Bell, N. Coats and I. Minis, "BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> Based Ceramics Resurrected for Modern Microwave Applications", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 72, No. 80, p.89, 1993.