

## BaWO<sub>4</sub>-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 세라믹스의 CaTiO<sub>3</sub> 첨가에 따른 고주파 유전특성

박일환<sup>†</sup> · 김경용\* · 김병호

고려대학교 재료공학과, \*한국과학기술연구원  
(2001년 1월 29일 접수, 2001년 3월 12일 승인)

### Effects of CaTiO<sub>3</sub> Additions on Microwave Dielectric Properties in BaWO<sub>4</sub>-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Ceramics

Il-Hwan Park<sup>†</sup>, Kyung-Yong Kim\* and Byong-Ho Kim

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

\*Ceramic Processing Research Center, KIST, Seoul, 130-791, Korea

(Received January 29, 2001, Accepted March 12, 2001)

#### 초 록

10 이하의 저유전율을 갖는 (1-x)BaWO<sub>4</sub>-xMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(x=0.1~0.9) 세라믹스의 미세구조와 고주파 유전특성을 조사하였다. (1-x)BaWO<sub>4</sub>-xMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(x=0.1~0.9) 세라믹스는 정방정(tetragonal) 구조를 가진다. 0.1BaWO<sub>4</sub>-0.9Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 세라믹스는 BaWO<sub>4</sub>와 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>의 상들이 공존하는 혼합상을 보였으며, MgSiO<sub>3</sub>가 이차상으로 형성된 것이 관찰되었다. 1200°C~1400°C에서 2시간 동안 소결된 (1-x)BaWO<sub>4</sub>-xMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(x=0.1~0.9) 세라믹스는  $\epsilon_r=6.37\sim 8.21$ ,  $Q \cdot f=15000\sim 99422$  그리고  $\tau_f=-73.9\sim -48.9$  ppm/°C의 고주파 유전특성을 가졌다.  $\tau_f$ 를 보정하기 위해, CaTiO<sub>3</sub>(1.5 wt%)가 (1-x)BaWO<sub>4</sub>-xMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(x≥0.9) 세라믹스에 첨가되었다. 1350°C에서 2시간 동안 소결된 0.1BaWO<sub>4</sub>-0.9Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>+CaTiO<sub>3</sub>(5 wt%) 세라믹스는  $\epsilon_r=7.3$ ,  $Q \cdot f=30532$  그리고  $\tau_f=30$  ppm/°C의 고주파 유전특성을 얻었다.

#### ABSTRACT

Microwave dielectric properties and microstructure of (1-x)BaWO<sub>4</sub>-xMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (x=0.1~0.9) ceramics with low dielectric constant below 10 were investigated. (1-x)BaWO<sub>4</sub>-xMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (x=0.1~0.9) ceramics have an tetragonal structure. 0.1BaWO<sub>4</sub>-0.9Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ceramics showed the mixed phases of BaWO<sub>4</sub> and Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MgSiO<sub>3</sub> was observed for secondary phase. (1-x)BaWO<sub>4</sub>-xMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (x=0.1~0.9) ceramics, sintered at 1200°C~1400°C for 2 h, have the microwave dielectric properties:  $\epsilon_r=6.37\sim 8.21$ ,  $Q \cdot f=15000\sim 99422$  and  $\tau_f=-73.9\sim -48.9$  ppm/°C. In order to adjust the temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ), CaTiO<sub>3</sub> (1.5 wt%) was added in (1-x)BaWO<sub>4</sub>-xMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (x≥0.9) ceramics. 0.1BaWO<sub>4</sub>-0.9Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>+CaTiO<sub>3</sub> (5 wt%) ceramics, sintered at 1350°C for 2 h, obtained the microwave dielectric properties of  $\epsilon_r=7.3$ ,  $Q \cdot f=30532$ , and  $\tau_f=30$  ppm/°C.

**Key words :** Microwave dielectric properties, Low dielectric constant, BaWO<sub>4</sub>, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, CaTiO<sub>3</sub>

#### 1. 서 론

최근에 정보통신의 급속한 발전으로 인해 고주파를 이용하는 위성통신 또는 위성방송용 통신시스템의 중요성이 크게 부각되고 있다. 고주파 유전체 세라믹스는 이런 통신시스템을 구성하는 중요 부품인 대역통과필터, 듀플렉스, 발진기 그리고 안테나 등에 사용되는 유전체공진기의 재료를 말한다. 특히 이동통신의 발달과 더불어 고성능, 고효율의 통신 단말기가 요구되고 있다. 이런 요구조건을 만족하는 이동통신용 단말기의 구성 부품중 가장 핵심적인 역할을 하는 것이 안테나이다.<sup>1-3)</sup> 이런 시점에서 발달하고 있는 것이 유

전체 세라믹을 이용한 안테나이다. 유전체 세라믹 안테나는 저가격, 경량, 작은 측면도(profile)를 요구하는 GPS(Global Positioning System)의 필요성을 만족하여 많이 쓰이고 있다. GPS(Global Positioning System)란, 지구상공 약 20,000 km를 주회하는 인공위성으로부터 신호를 수신하여, 수신자의 위치를 정확히 결정할 수 있는 측위 시스템이다. 이미 선진국에서는 GPS(Global Positioning System)를 국방 및 경제 산업용으로 널리 일반화 하고 있다. 안테나의 최저차 mode에 있어서 유전체의 크기는 유전율의 제곱근( $\epsilon_r^{1/2}$ )에 반비례하므로, 유전율이 높은 재료를 사용함으로써 안테나의 소형화를 이룰 수 있다. 그러나 유전율이 높은 재료를 사용하면, 안테나의 이득의 감소나 주파수 대역 폭의 감소를 동반하기 때문에 테프론등의 저유전율 기판을 이용하는 것이 일반적

<sup>†</sup>Corresponding author : ihpark@kist.re.kr

이다. GPS(Global Positioning System) 안테나는 -120 dB 정도의 신호를 동시에 복수 개수신하기 때문에 무지향성으로, 저양각에서도 고이득인 것이 필요하다. 그러므로 각종의 유전체를 이용한 안테나의 비대역폭, 이득, 지향성을 검토해야 한다. 유전체 세라믹 안테나의 일반적인 구조는 유전체 기판이 접지된 면위에 놓여있고, 이 유전체 위에 전도성막(patch)이 입혀져 있다. 이 전도성막은 원칙적으로는 여러 가지 형태로 제작될 수 있지만, 실제로는 정사각형(square), 직사각형(rectangular), 원형(circular), 정삼각형(equitriangular), 환형(annular ring)이 사용되고 있다. 급전(feed)의 형태는 크게 동축케이블(coaxial cable)과 스트립선로(stripline)로 나누며, 이것은 source에서부터 유전체 내부로 전자기 에너지를 유도한다. 이 에너지의 일부는 Patch의 경계부분을 넘어서 공간상으로 방사(radiation)된다.<sup>4,6)</sup>

Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(forsterite)는 사방정(orthorhombic)의 결정구조, 밀도는 약 3.27~3.37 g/cm<sup>3</sup>, ε<sub>r</sub>=6.0~7.0, Q·f=50000~60000 그리고 τ<sub>f</sub>=60~50 ppm/°C를 갖는다. 또한, 전온도역을 통해 구조적으로 안정하고, 분위기의 영향도 받지 않는다.<sup>7)</sup> BaWO<sub>4</sub>는 scheelite-type의 정방정(tetragonal)구조, 밀도는 약 5.04 g/cm<sup>3</sup>, ε<sub>r</sub>=8.2, Q=2250(at 8 GHz) 그리고 τ<sub>f</sub>=33 ppm/°C를 갖는 것으로 알려져 있다.<sup>8,9)</sup> CaTiO<sub>3</sub>는 perovskite 구조를 가지며, ε<sub>r</sub>=170, Q·f=3600 그리고 τ<sub>f</sub>=+800 ppm/°C를 갖는다.<sup>10)</sup> 따라서 본 연구에서는 기본조성으로 저유전율을 갖는 BaWO<sub>4</sub>와 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>를 양론적으로 합성하였으며, 공진주파수의 온도계수(τ<sub>f</sub>)를 보정하기 위해 CaTiO<sub>3</sub>를 첨가하였으며 이에 따른 유전체 세라믹 안테나의 유전체 기판으로 사용할 수 있는 10 이하의 저유전율, 높은 Q·f값 및 안정한 공진주파수의 온도계수(τ<sub>f</sub>)를 갖는 고주파 유전체 세라믹스의 소결거동 및 고주파 유전특성에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서의 시편제조는 산화물 혼합법으로 행하였는데, 이때 사용한 출발원료는 MgO, SiO<sub>2</sub>, BaO, WO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub> (99.9%, Japan, 고순도)를 사용하였다. Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>와 BaWO<sub>4</sub>를 각각 조성비로 칭량하여, 에틸알코올을 분산매로 하여 지르코니아볼로 24시간 습식혼합분쇄하였다. 혼합분쇄한 분말은 각각 전기오븐에서 120°C로 건조하였다. 건조후, 5°C/min의 승온온도로 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>는 1100°C에서, BaWO<sub>4</sub>는 700°C에서 3시간 동안 하소하였다. 하소된 분말은, (1-x)BaWO<sub>4</sub>-xMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>를 기본조성으로 하여 x가 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 및 0.9일때의 물분율로 칭량하였다.<sup>11)</sup> 또한 이 조성에 공진주파수의 온도계수(τ<sub>f</sub>)를 보정하기 위해 CaTiO<sub>3</sub>를 첨가물로 하여 정확히 칭량하였다. 여기에 5 wt%의 PVA 수용액을 결합제로 10 wt% 첨가한 다음, 다시 24시간 동안 2차 혼합분쇄한 후 전기오븐에서 120°C로 건조하였다. 건조한 분말은 지름이 14 mm인 금형몰드를 사용하여 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으

로 성형한 후, 1200°C~1450°C에서 2시간 동안 소결되어졌다. 소결밀도는 아르키메데스법으로 측정하였으며, 소결 후 조성과 온도변화에 따른 결정상의 변화와 특성은 XRD (Rigaku Co., Japan)를 이용하여 분석하였다. 소결된 시편의 표면은 0.3 μm의 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말로 연마한 다음, 1200°C에서 20분 동안 열부식(thermal etching)한 후 주사 전자 현미경(SEM)으로 미세구조를 관찰하였다. 미세구조내 상의 확인은 WDX(Jeol JXA-8600)로 정성 및 정량분석 하였다. 고주파 유전특성은 2개의 평행 도체판 사이에서 TE<sub>011</sub> 공진모드를 이용한 post resonator method<sup>12)</sup>로, 11~15 GHz에서 공진주파수(f)를 측정하였다. 공진주파수의 온도계수(τ<sub>f</sub>)는 open cavity resonator method<sup>13)</sup>로 -25°C~+85°C의 온도범위에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. BaWO<sub>4</sub>(BW)-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(MS) 세라믹스

Fig. 1은 1350°C에서 2시간 동안 소결한 (1-x)BW-xMS (x=0~0.9) 세라믹스의 XRD 분석결과이다. 여기에서 (1-x)BW-xMS(x=0~0.9) 세라믹스의 결정구조는 정방정(tetragonal) 구조임을 BaWO<sub>4</sub>의 주피크(2θ=26.5°)로 부터 알 수 있었다. Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>의 첨가량이 증가함에 따라, x=0.5에서 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 피크들이 보이기 시작하였다. x=0.9에서는 BaWO<sub>4</sub>와 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>의 상들이 각기 공존하는 혼합상을 보였으며, 여기에서는 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>의 많은 첨가량으로 인해 MgSiO<sub>3</sub>가 이차상으로 형성된 것을 관찰할 수 있었다.

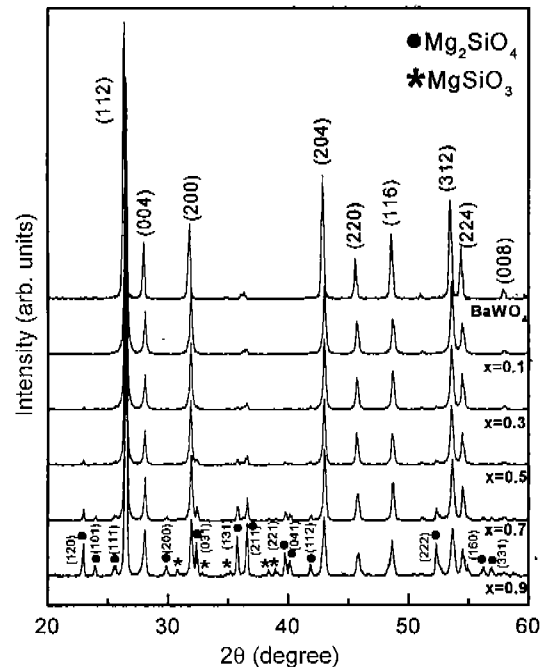


Fig. 1. The XRD pattern of (1-x)BaWO<sub>4</sub>-xMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (x=0~0.9) ceramics sintered at 1350°C for 2 h.

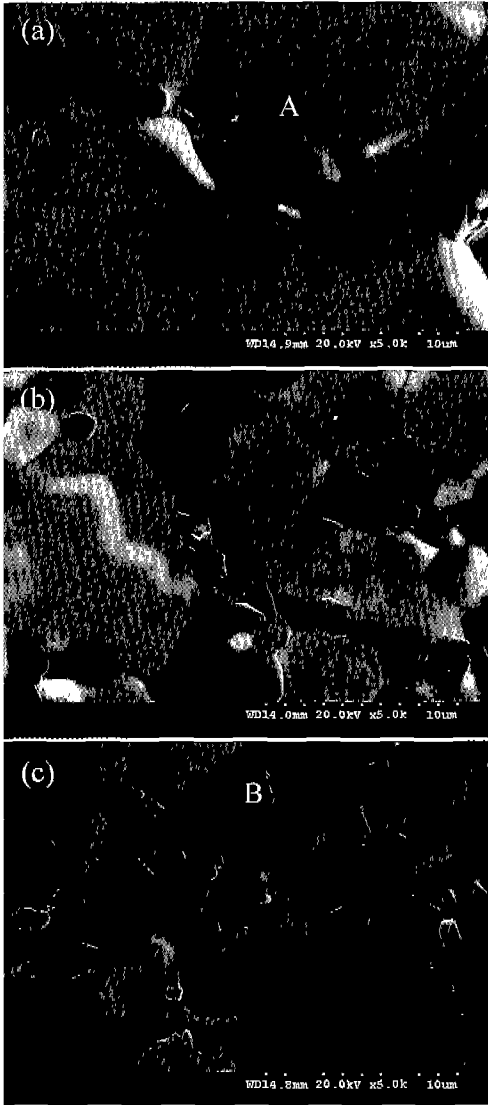


Fig. 2. SEM image of  $(1-x)\text{BaWO}_4-x\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  ceramics sintered at  $1350^\circ\text{C}$  for 2 h; (a)  $x=0.1$ , (b)  $x=0.5$  and (c)  $x=0.9$ .

Fig. 2는  $1350^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 소결한  $(1-x)\text{BW-xMS}$  ( $x=0.1, 0.5$  및  $0.9$ ) 세라믹스의 전자주사현미경 사진이다. 이 그림에서  $x$ 가 증가함에 따라 평균 결정립의 크기가 감소함을 관찰할 수 있다.  $\text{BaWO}_4$ 의 융점( $1475^\circ\text{C}$ )이  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 의 융점( $1890^\circ\text{C}$ )보다 상대적으로 낮다.<sup>14)</sup> 그러므로, Fig. 2(a)는 과대 입성장으로 인해 결정립의 크기가 커졌으며, 약간의 균열을 관찰할 수 있었다. Fig. 2(c)의 0.1BW-0.9MS 세라믹스는 여러 소결 온도중에  $1350^\circ\text{C}$ 의 소결온도에서 치밀한 미세구조를 보였다. Fig. 2(a)의 평균 결정립의 크기는 약  $8\sim 10\ \mu\text{m}$ 이며, Fig. 2(c)의 평균 결정립의 크기는 약  $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 인 것으로 나타났다. 또한 구조내 상들의 명암이 확실히 차이나는 것을 볼 수 있다. 이 상들의 더 명확한 정성 및 정량분석을 위하여 WDX(wave dispersive X-ray spec-

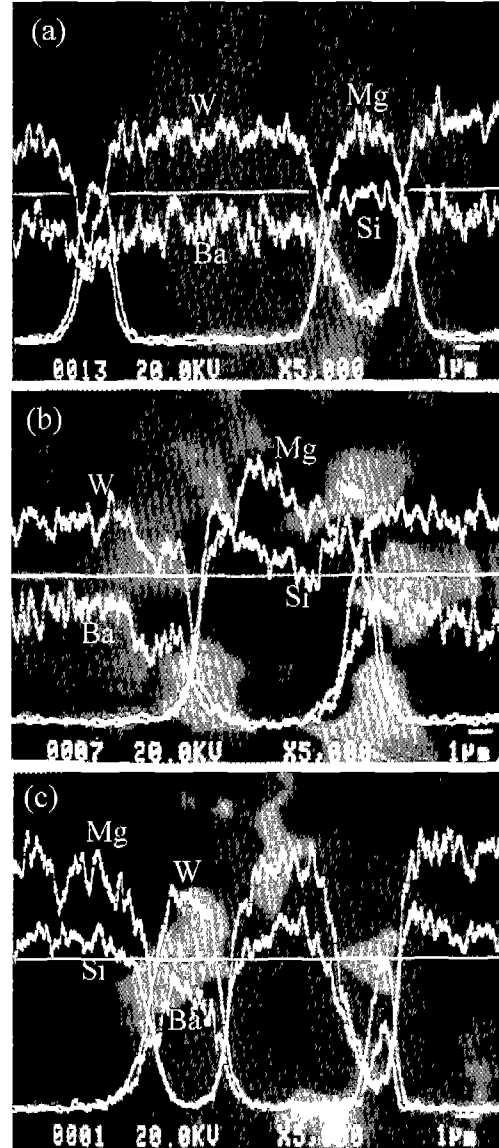


Fig. 3. The qualitative line-profile analysis on backscattered image of  $(1-x)\text{BaWO}_4-x\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  ceramics sintered at  $1350^\circ\text{C}$  for 2 h; (a)  $x=0.1$ , (b)  $x=0.5$  and (c)  $x=0.9$ .

trometer)를 이용하였다.

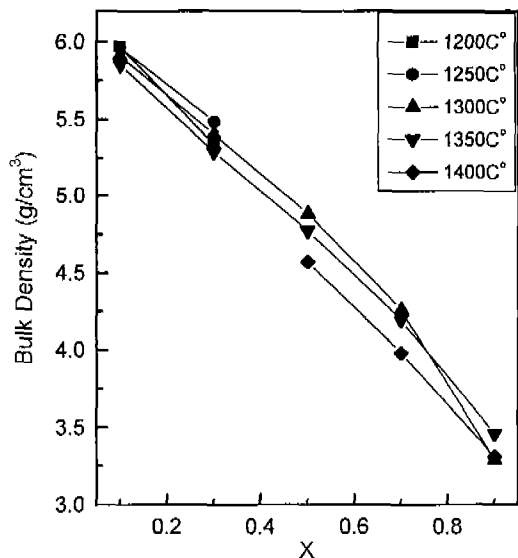
Fig. 3은  $1350^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 소결한  $(1-x)\text{BW-xMS}$  ( $x=0.1, 0.5$  및  $0.9$ ) 세라믹스의 backscattered image 위에 정성적인 line-profile을 나타낸 사진이다. 전체적으로 밝은 색을 띠는 상은  $\text{BaWO}_4$ 이고 어두운 색을 띠는 상은  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 임을 확인할 수 있었다.

Fig. 3(a)의 0.9BW-0.1MS 세라믹스에서 주상은  $\text{BaWO}_4$  이고,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 는 이차상으로 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 의 첨가량이 많아질수록 어두운 색의 상들( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )이 많아지는 것으로부터,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 상의 조성이 형성되는 것을 알 수 있었다.

Table 1은 0.9BW-0.1MS 세라믹스와 0.1BW-0.9MS 세

**Table 1.** WDX Quantitative Analysis of Secondary Phase in (a) 0.9BaWO<sub>4</sub>-0.1Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Ceramics and (b) 0.1BaWO<sub>4</sub>-0.9Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Ceramics

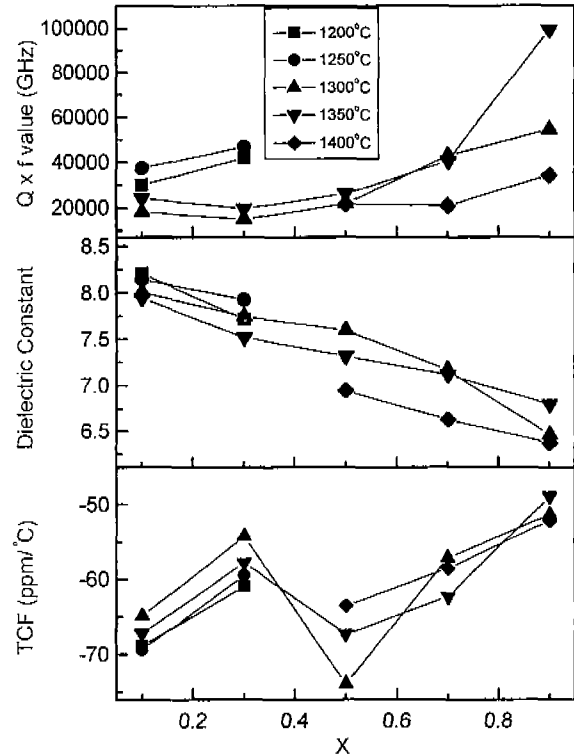
(a)			(b)		
Element	Line	Phase (A) atom (%)	Element	Line	Phase (B) atom (%)
Si	Kα	36.301	Si	Kα	55.431
Mg	Kα	60.497	Mg	Kα	44.069
Ba	Lα	1.939	Ba	Lα	0.291
W	Lα	1.263	W	Lα	0.209
Expected Phase		Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Expected Phase		MgSiO <sub>3</sub>

**Fig. 4.** Bulk densities of (1-x)BaWO<sub>4</sub>-xMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (x=0.1~0.9) ceramics as a function of sintered temperature.

라믹스의 이차상을 WDX로 정량분석한 결과이다. Table 1(a)는 Fig. 2(a)의 A영역을 정량분석한 것으로, 위에서 언급한 것과 같이 미량의 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>가 첨가되어 이차상으로 형성되는 것을 보여준다. Table 1(b)는 Fig. 2(c)의 B영역을 정량분석한 것으로, Fig. 1의 XRD 분석결과에서 언급한 것과 같이 다량의 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 첨가로 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>상, BaWO<sub>4</sub>상 이외에 MgSiO<sub>3</sub>가 이차상으로 생성된 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 소결온도의 변화에 따른 (1-x)BW-xMS(x=0.1~0.9) 세라믹스의 밀도를 나타낸 것이다. 밀도는 BaWO<sub>4</sub> 보다 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>가 상대적으로 낮기 때문에, 전체적으로 x가 증가할수록 밀도는 감소하였다. BaWO<sub>4</sub>와 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>의 용점의 차이에 의해 x가 증가할수록 소결 적정 온도는 높아진다. 이 그림에서, 각 조성의 가장 높은 밀도값을 갖는 소결온도가 그 조성에서의 소결 적정 온도로 볼 수 있다.

Fig. 5는 소결온도의 변화에 따른 (1-x)BW-xMS(x=0.1~0.9) 세라믹스의 고주파 유전특성을 나타낸 것이다. 유전율은 상대적으로 낮은 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>로 인해 x가 증가할수록, 전체적으로 유전율은 8.21에서 6.37로 감소하였다. 또한 소결온

**Fig. 5.** Microwave dielectric properties of (1-x)BaWO<sub>4</sub>-xMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (x=0.1~0.9) ceramics as a function of sintered temperature.

도에 따른 각 조성에서의 유전율을 변화는 밀도 변화와 거의 일치함을 보였다. 다시 말하면, (1-x)BW-xMS(x=0.1~0.9) 세라믹스는 각 조성의 적절한 소결상태에서 밀도가 높을수록 유전율도 높은 것으로 조사되었다. 높은 Q·f값을 갖는 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>의 첨가량이 증가할수록, Q·f값은 15000에서 99422로 증가하였다. x=0.1과 0.3에서는 1250°C에서 가장 높은 Q·f값을 가지며, 그 이상의 온도에서는 시편의 과소결로 인해 Q·f값이 저하되었다. x=0.5에서는 소결온도에 따라 거의 비슷한 Q·f값을 가졌으며, x=0.7과 0.9에서는 밀도 변화와 같이 Q·f값이 변화하였다. 특히 x=0.9에서는 1350°C에서 가장 높은 Q·f값(99422)을 가졌으며, 그 이상의 온도에서는 다시 저하되었다. 이것은 0.1BW-0.9MS 세라믹스의 소결 적정 온도 1350°C에서 치밀한 미세구조의 형성, BaWO<sub>4</sub>상과 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>상이 각기 공존하는 상형성 및 이차상으로 형성된 MgSiO<sub>3</sub>의 영향인 것으로 생각된다. 공진주파수의 온도계수(τ<sub>f</sub>)는 각 조성에서 구조와 이차상에 밀접한 관련이 있다고 생각되어진다. x가 0.1에서 0.3까지 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>가 이차상으로 존재하므로써 τ<sub>f</sub>는 양의 값으로 증가하였으며, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>가 상을 형성하는 x=0.5부터, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>와 BaWO<sub>4</sub>가 공존하는 혼합상을 나타내는 x=0.9까지 τ<sub>f</sub>는 다시 증가하는 경향을 보였다. (1-x)BW-xMS(x=0.1~0.9) 세라믹스는 τ<sub>f</sub>≤-48.9 ppm/°C의 큰 음의 값을 갖는다. 그러므로 온도계수를 보정해 주기 위해 CaTiO<sub>3</sub>(ε<sub>r</sub>=170, Q·f=

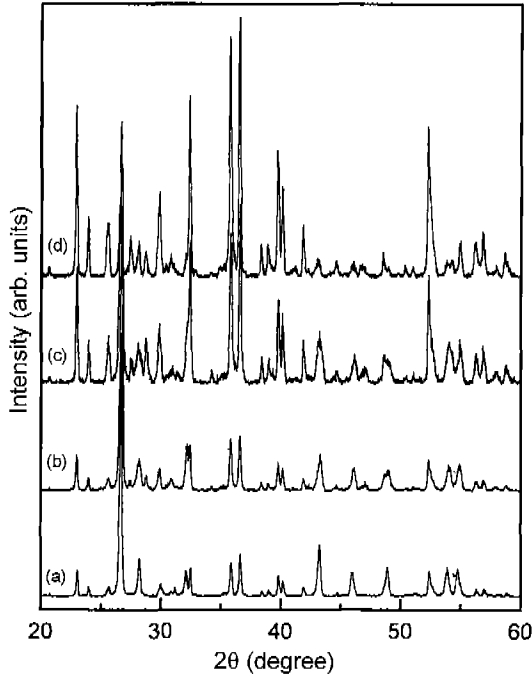


Fig. 6. The XRD pattern of (1-x)BaWO<sub>4</sub>-xMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(x≥0.9)+CaTiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1350°C for 2 h; (a) 0.1BW-0.9MS+CT (1 wt%), (b) 0.1BW-0.9MS+CT (5 wt%), (c) 0.05BW-0.95MS+CT (5 wt%) and (d) 0.01BW-0.99MS+CT (5 wt%).

3600, τ<sub>f</sub>=+800 ppm/°C)를 첨가한 조성에 관하여 실험을 행하였다.

3.2. CaTiO<sub>3</sub>(CT)의 첨가에 따른 효과

(1-x)BW-xMS 세라믹스에서 적당한 저유전율, 높은 Q·f 값 및 비교적 안정한 τ를 갖는 조성으로 x≥0.9에서 CaTiO<sub>3</sub>를 1 wt%와 5 wt% 첨가하였다.

Fig. 6은 1350°C에서 2시간 동안 소결한 (1-x)BW-xMS (x≥0.9)+CT 세라믹스의 XRD 분석결과이다. Fig. 1에서 언급한 것과 같이 x≥0.9에서도 BaWO<sub>4</sub>와 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>가 공존하는 혼합상이 나타났으며, x≥0.9로 증가함에 따라 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 피크의 intensity는 점점 증가하였다. (1-x)BW-xMS(x≥0.9)+CT 세라믹스는 0.9≤x≤0.95에서 정방정(tetragonal)의 결정구조를 보였으나, x=0.99에서는 사방정(orthorhombic)의 결정구조로 바뀌었다. 이것은 0.9≤x≤0.95에서의 주피크는 2θ=26.5°(BaWO<sub>4</sub>)이었으나, x=0.99에서는 주피크의 위치가 2θ=36.55°(Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)로 변화한 것으로도 알 수 있었다.

Fig. 7은 1350°C에서 2시간 동안 소결한 (1-x)BW-xMS (x≥0.9)+CT 세라믹스의 전자주사현미경 사진이다. Fig. 3에서 언급한 것과 같이 전체적으로 밝은 부분은 BaWO<sub>4</sub>, 어두운 부분은 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>이다. 또한 Fig. 7(b)~(d)에 해당하는 (1-x)BW-xMS(x≥0.9)+CT(5 wt%) 세라믹스에서는 판상이 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 이 상들의 명확한 정량분석

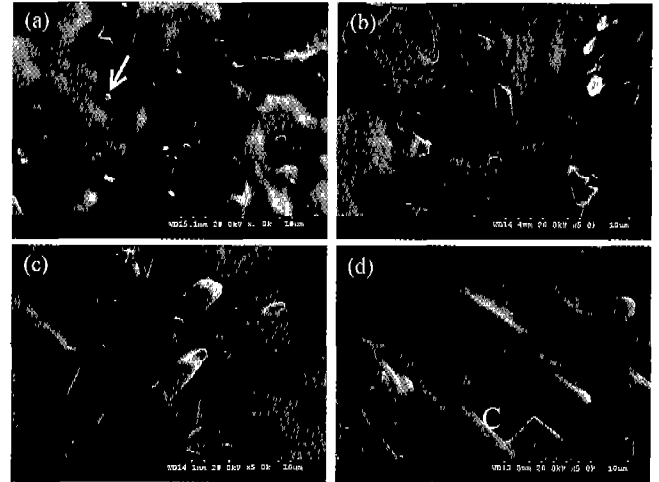


Fig. 7. SEM image of (1-x)BaWO<sub>4</sub>-xMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(x≥0.9)+CaTiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1350°C for 2 h; (a) 0.1BW-0.9MS+CT (1 wt%), (b) 0.1BW-0.9MS+CT (5 wt%), (c) 0.05BW-0.95MS+CT (5 wt%) and (d) 0.01BW-0.99MS+CT (5 wt%).

Table 2. WDX Quantitative Analysis of Secondary Phase in 0.01BaWO<sub>4</sub>-0.99Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>+CaTiO<sub>3</sub> (5 wt%) Ceramics

Element	Line	Phase (C)
		atom (%)
Si	Kα	40.493
Mg	Kα	35.856
Ba	Lα	0.086
W	Lα	0.124
Ca	Kα	10.629
Ti	Kα	12.813
Expected Phase		Mixed Phase

을 위해서 WDX(wave dispersive X-ray spectrometer)를 이용하였다.

Table 2는 Fig. 7(d)의 C영역을 WDX로 정량분석한 결과이다. 이 결과로 C영역의 판상은 (1-x)BW-xMS(x≥0.9) 세라믹스에 CaTiO<sub>3</sub>(5 wt%)의 첨가로 인해 생성된 혼합상으로 생각되어진다. Fig. 7(a)의 화살표로 표시한 상은 CaTiO<sub>3</sub>(1 wt%)의 첨가로 인해 생성된 미립상으로 분석되어졌다.

Fig. 8은 소결온도의 변화에 따른 (1-x)BW-xMS(x≥0.9)+CT 세라믹스의 고주파 유전특성을 나타낸 것이다. 유전율은 전체적으로 소결온도가 증가함에 따라 감소하였다. 각 소결온도에서의 유전율은 0.1BW-0.9MS+CT(5 wt%) 세라믹스가 가장 높고, 0.1BW-0.9MS+CT(1 wt%) 세라믹스가 가장 낮은 값을 보였다. 이것은 CaTiO<sub>3</sub>의 높은 유전율(ε<sub>r</sub>=170)로 인한 것으로 생각된다. 또한 상대적으로 낮은 유전율을 갖는 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>로 인해 0.05BW-0.95MS+CT(5 wt%) 세라믹스가 0.01BW-0.99MS+CT(5 wt%) 세라믹스보다 유전율이 높을 것이라는 예상과는 달리, 0.01BW-0.99MS+CT(5 wt%)

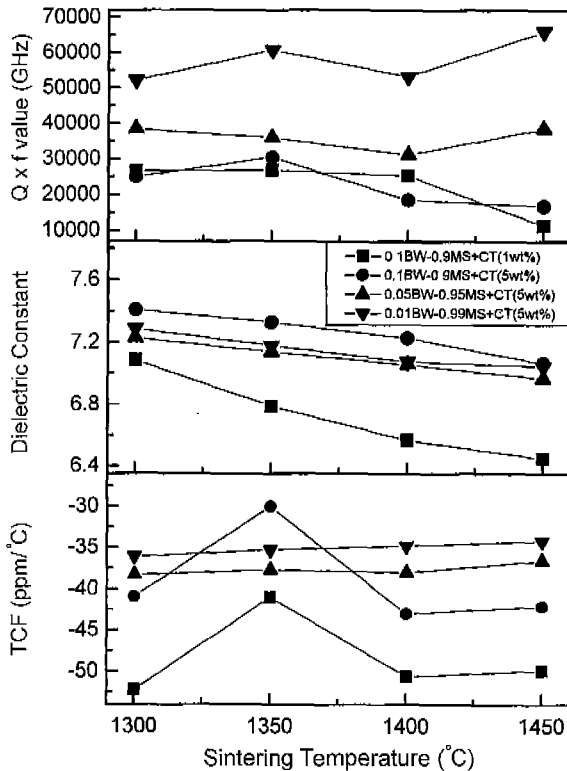


Fig. 8. Microwave dielectric properties of  $(1-x)\text{BaWO}_4-x\text{Mg}_2\text{SiO}_4(x \geq 0.9)+\text{CaTiO}_3$  ceramics as a function of sintered temperature.

세라믹스가 상대적으로 더 높은 유전율을 가졌다. 이런 미세한 차이의 변화는 결정구조의 변화와  $\text{MgSiO}_3$ 가 이차상으로 생성하는 것에서 기인된 것이라 생각된다.  $Q \cdot f$ 값은 대체적으로, 0.1BW-0.9MS+CT(1,5 wt%) 세라믹스는 소결온도가 증가함에 따라 감소하였으며,  $(1-x)\text{BW}-x\text{MS}(x=0.95, 0.99)+\text{CT}(5 \text{ wt}\%)$  세라믹스는 소결온도가 증가함에 따라 증가하였다. 또한  $(1-x)\text{BW}-x\text{MS}(x \geq 0.9)+\text{CT}$  세라믹스에서,  $Q \cdot f=3600$ 을 갖는  $\text{CaTiO}_3$ 의 첨가로 인해  $(1-x)\text{BW}-x\text{MS}(x=0.1 \sim 0.9)$  세라믹스보다는 낮은  $Q \cdot f$ 값을 나타냈다.  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 의 첨가량이 증가함에 따라  $Q \cdot f$ 값도 증가하였으며, 특히 0.01BW-0.99MS+CT(5 wt%) 세라믹스에서 상대적으로 높은  $Q \cdot f$ 값을 나타내었다. 소결온도에 따른  $(1-x)\text{BW}-x\text{MS}(x=0.95, 0.99)+\text{CT}(5 \text{ wt}\%)$  세라믹스의  $\tau_f$ 는 거의 일정한 값을 가졌으며, 0.1BW-0.9MS+CT(1,5 wt%) 세라믹스의  $\tau_f$ 는 소결온도 1350°C까지는 양의 값으로 증가하다가, 그 이상의 온도에서는 감소하였다. 또한  $\text{CaTiO}_3$ 를 1 wt% 첨가한 것보다 5 wt% 첨가한 경우에 더 높은  $\tau_f$ 를 나타내었다. 이와 같이  $(1-x)\text{BW}-x\text{MS}(x \geq 0.9)$  세라믹스에  $\text{CaTiO}_3$ 의 첨가는 격자결합의 농도변화와 미세구조의 변화를 동시에 유발하는 것으로 생각되어진다. 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )를 더 보정하기 위해  $\text{CaTiO}_3$ 를 5 wt% 이상 첨가해 보았으나,  $\tau_f$ 는 거의 변화가 없고 유전율은 증가,  $Q \cdot f$ 값은 감소하는 양상

이 급속히 나타났다. 1350°C에서 2시간 동안 소결된 0.1BW-0.9MS+CT(5 wt%) 세라믹스는  $\epsilon_r=7.3$ ,  $Q \cdot f=30532$  그리고  $\tau_f=30 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 의 고주파 유전특성을 얻었다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는  $(1-x)\text{BaWO}_4-x\text{Mg}_2\text{SiO}_4(x=0.1 \sim 0.9)$  세라믹스의 소결거동 및 고주파 유전특성 그리고  $\text{CaTiO}_3$ 의 첨가에 따른 효과에 대한 연구가 행해졌으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.  $(1-x)\text{BaWO}_4-x\text{Mg}_2\text{SiO}_4(x=0.1 \sim 0.9)$  세라믹스의 결정구조는 정방정(tetragonal)구조를 가진다.  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 상은  $x \leq 0.3$  일 때는 이차상으로 형성된 미세구조를 보였으나,  $x \geq 0.5$ 부터는 상이 형성되었다.  $x=0.9$ 에서는,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 상과  $\text{BaWO}_4$ 상이 공존하는 혼합상으로 관찰되었고 다량의  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  첨가로 인해  $\text{MgSiO}_3$ 가 이차상으로 형성되었는데, 이  $\text{MgSiO}_3$ 는 약간의 유전율과  $Q \cdot f$ 값을 증가시키는 작용을 하였다.

2.  $(1-x)\text{BaWO}_4-x\text{Mg}_2\text{SiO}_4(x=0.1 \sim 0.9)$  세라믹스의 고주파 유전특성은  $\epsilon_r=6.37 \sim 8.21$ ,  $Q \cdot f=15000 \sim 99422$ 의 특성값을 얻었으나, 공진주파수의 온도계수는  $\tau_f \leq -48.9 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 의 큰 음의 값을 가졌다.

3. 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )를 보정해 주기 위한 조성인,  $(1-x)\text{BaWO}_4-x\text{Mg}_2\text{SiO}_4(x \geq 0.9)+\text{CaTiO}_3(1,5 \text{ wt}\%)$  세라믹스에서도  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 상과  $\text{BaWO}_4$ 상이 공존하는 혼합상으로 관찰되었고, 0.01BaWO<sub>4</sub>-0.99Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>+CaTiO<sub>3</sub>(5 wt%) 세라믹스는 사방정(orthorhombic)의 결정구조로 바뀌었다.  $\text{CaTiO}_3$ 의 첨가는 격자결합의 농도변화와 미세구조의 변화를 동시에 유발하는 작용을 하였다.

4. 1350°C에서 2시간 동안 소결된 0.1BaWO<sub>4</sub>-0.9Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>+CaTiO<sub>3</sub>(5 wt%) 세라믹스는  $\epsilon_r=7.3$ ,  $Q \cdot f=30532$  그리고  $\tau_f=30 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 의 고주파 유전특성을 얻었다. 따라서 이 실험에서는 조성 및 첨가물의 변화를 통해 저유전율, 높은  $Q \cdot f$ 값을 갖도록 유지 및 개발하면서 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )를 좀 더 개선하는 연구가 필요할 것이라 사료된다.

#### REFERENCES

1. K. Wakino, K. Minami and H. Tamura, "Microwave Characteristics of  $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$  and  $\text{BaO}-\text{PbO}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  Dielectric Resonators," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4), 278-81 (1984)
2. H. Takahashi, Y. Baba, K. Ezaki and K. Shibata, "Microwave Dielectric Properties and Crystal Structure of  $\text{CaO}-\text{Li}_2\text{O}-(1-x)\text{Sm}_2\text{O}_3-x\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  (Ln:lanthanide) Ceramic System," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 5069-73 (1996).
3. M. Watanabe, H. Ogawa, H. Ohsato and C. Humphreys, "Microwave Dielectric Properties of  $\text{Y}_2\text{Ba}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{O}_5$  Solid Solutions," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 5360-63 (1998).
4. D. M. Pozar and D. H. Schaubert, "Microstrip Antennas The

- Analysis and Design of Microstrip Antennas and Arrays," IEEE Press, 375-77 (1995).
5. G. A. Deschamps, "Microstrip Microwave Antennas," Presented at the 3rd USAR symposium on Antennas, (1953).
  6. 우동찬, 이희영, 한주환, 김태홍, 최태구, "불순물 첨가에 따른  $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{CaTiO}_3$  세라믹스의 마이크로웨이브 유전 특성변화," 한국요업학회지, **34**(8), 843-53 (1997).
  7. H. D. Megaw, Crystal Structures : A Working Approach, pp. 249-257, W. B. Saunders Co., London, 1973.
  8. S. Nishigaki, S. Yano, H. Kato, T. Hirai and T. Nonomura, "BaO-TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> Microwave Ceramics and Crystalline BaWO<sub>4</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(1), C-11-C-17 (1988).
  9. A. Koller, Structure and Properties of Ceramics, pp. 301, Elsevier Science Publ Co., Tokyo, 1994.
  10. 우성수, 안영수, 한문희, 노광수, "CaTiO<sub>3</sub> 유전 재료의 소결 온도와 조성변화에 따른 물리적 및 전기적 특성 변화," 한국요업학회지, **32**(10), 1111-16 (1995).
  11. 우창수, 김민한, 남산, 최창학, 이확주, 박현민, "(1-x)NdAlO<sub>3</sub>-xCaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 결정구조와 마이크로파 유전 특성 연구," 한국세라믹학회지, **37**(12), 1229-33 (2000).
  12. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Milimeter Range," *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, MTT-8, 402 (1960).
  13. E. L. Ginzton, Microwave Measurements, pp. 403, McGraw-Hill, New York, 1957.
  14. A. M. Alper, High Temperature Oxides, Part IV, pp. 113-119, Academic Press, New York and London, 1971.