

$(\text{Ba}_{1-2x}\text{Na}_{2x})(\text{Mg}_{0.5-x}\text{Zr}_x\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

윤상옥¹, 홍창배², 이윤중¹, 김 신^{1,a}

¹ 강릉원주대학교 세라믹신소재공학과

² (주) 알엔투 테크놀로지 제2공장 나노재료사업부

Microwave Dielectric Properties of $(\text{Ba}_{1-2x}\text{Na}_{2x})(\text{Mg}_{0.5-x}\text{Zr}_x\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ Ceramics

Sang-Ok Yoon¹, Chang-Bae Hong², Yun-Joong Lee², and Shin Kim^{1,a}

¹ Department of Advanced Ceramic Materials Engineering, Gangneung-Wonju National University, Gangneung 25457, Korea

² Nano Materials Division, RN2 Technologies Branch (2nd Factory), Gangneung 25451, Korea

(Received March 21, 2017; Revised March 29, 2017; Accepted March 29, 2017)

Abstract: We investigated the phase evolution, microstructure, and microwave dielectric properties of Na- and Zr-doped $\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ [i.e., $(\text{Ba}_{1-2x}\text{Na}_{2x})(\text{Mg}_{0.5-x}\text{Zr}_x\text{W}_{0.5})\text{O}_3$] ceramics. BaWO_4 as a secondary phase was observed in all compositions, and it increased as the dopant concentration increased. All specimens revealed a dense microstructure. For the composition of $x=0.01$, polyhedral grains were observed. As the dopant concentration increased, the densification and the grain growth were promoted by a liquid phase. The quality factor($Q \times f_0$) decreased remarkably, whereas the dielectric constant (ϵ_r) tended to decrease as the dopant concentration increased. The dielectric constant, quality factor, and temperature coefficient of the resonant frequency of the composition of $x=0.01$ sintered at $1,700^\circ\text{C}$ for 1 h were 18.6, 216,275 GHz, and -22.0 ppm/ $^\circ\text{C}$, respectively.

Keywords: $\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$, BaWO_4 , Polyhedron, Liquid phase sintering, Microwave dielectrics

1. 서론

최근, 무선통신산업의 급격한 발달에 따라서 휴대전화, 무선 LAN (local area network), GPS (global position satellite), 군용radar시스템, 지능교통시스템 (intelligent transport system, ITS) 등에 사용되는 마이크로파 유전체 세라믹스에 대한 연구·개발이 활발하게 이루어지고 있다 [1,2]. 상기 시스템에서 사용되는 공진기, 필터, 발진기용 유전체 세라믹스에는 높은 유전상수(ϵ_r), 높은 품질계수($Q \times f_0$), 0에 가까운 공진주

파수의 온도계수(τ_f)가 요구된다 [3].

한편, 마이크로파 영역에서 사용되는 유전체 공진기로서 많은 세라믹스가 개발되고 있는 가운데 복합 perovskite인 $\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ (BMW)는 1997년 Takahashi 등이 $\epsilon_r=16.7$, $Q \times f_0=42,000$ GHz, $\tau_f=-33.6$ ppm/ $^\circ\text{C}$ 의 값을 나타내는 것으로 보고한 이래 많은 연구가 진행되고 있다 [4-8]. $\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ 의 높은 $Q \times f_0$ 값은 B-site의 1:1규칙화에 의해서 나타내며, 이에 따라서 고품질계수를 갖는 유전체 세라믹스로서 응용이 기대된다 [5]. Bian 등은 $\text{Ba}(\text{Mg}_{(1-x)/2}\text{Y}_{x/3}\text{□}_{x/6})\text{W}_{1/2}\text{O}_3$ 계에서 $x=0.3$ 조성이 $\epsilon_r=21.9$, $Q \times f_0=133,000$ GHz, $\tau_f=-2.4$ ppm/ $^\circ\text{C}$ 의 값을 나타내는 것으로 보고하였다 [6]. Lin 등은 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ 계에서 $x=0.25$ 조성이 $\epsilon_r=20.6$, $Q \times f_0=152,600$ GHz, $\tau_f=+24.0$ ppm/ $^\circ\text{C}$ 의 값을 나타내는 것으로 보고하였다 [7]. 또한 Wu 등은 $(1-x)\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3-(x)\text{Ba}(\text{Y}_{0.67}\text{W}_{0.33})\text{O}_3$ 계

a. Corresponding author; perovskite@empas.com

에서 $x=0.02$ 조성이 $\epsilon_r=20$, $Q \times f_0=160,000$ GHz, $\tau_f=-21.0$ ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 의 값을 나타내는 것으로 보고하였다 [8].

본 연구에서는 Ba^{2+} 이온 자리에 Na^+ 이온을, Mg^{2+} 이온 자리에 Zr^{4+} 이온을 각각 치환한 $(\text{Ba}_{1-2x}\text{Na}_{2x})(\text{Mg}_{0.5-x}\text{Zr}_x\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ 계 소결체의 마이크로파 유전특성을 평가하고 결과에 대해서 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 BaCO_3 (순도 99.5%, 일본 사카이화학공업(Sakai Chem. Ind. Co., Ltd)), Na_2CO_3 (순도: 99.5%, 삼전순약공업(주)), MgO (순도: 99%, 일본 고순도화학연구소(Kojundo Chem. Lab. Co., Ltd)), ZrO_2 (순도: 98%, 상동) 및 WO_3 (순도: 99.9%, 상동)를 출발원료로 사용하였다. 각 조성에 해당하는 분말, 지르코니아 볼 및 에틸알코올을 폴리에틸렌 용기에 넣고 24시간 혼합하였다. 건조 후 혼합분말을 직경 25 mm의 금속재질 몰드에 넣고 1축 가압성형한 후 $900\sim 1,100^{\circ}\text{C}$ 에서 10시간 하소하였다. 하소된 성형체를 상기 혼합방법으로 ball milling하였다. 건조 후 하소분말을 직경 15 mm의 금속재질 몰드에 넣고 50 MPa의 압력으로 1축 가압성형하였다. 소결온도 및 시간은 $1,600\sim 1,700^{\circ}\text{C}$ 및 1시간이었으며, 승온속도 및 $1,200^{\circ}\text{C}$ 까지의 냉각속도는 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이었다. Archimedes법으로 소결체의 밀도를 측정하였으며, 소결체를 분쇄하여 얻은 분말에 대해서 X-선 회절분석(D/MAX-2500V/PC, Rigaku, Japan)을 하였다. 소결체의 미세구조를 FE-SEM (field emission scanning electron microscope, Quanta 250 FEG, FEI, U.S.A.)으로 관찰하였다. 마이크로파 유전특성 중에서 품질계수($Q \times f_0$) 및 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 cavity법으로, 유전상수는 Hakki-Coleman법으로 각각 Network Analyser를 사용하여 측정하였다. 공진주파수의 온도계수는 모델명 R3767CG (advantest, Japan)를 사용하였으며, 품질계수 및 유전상수는 모델명 E5071C (Keysight, U.S.A.)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

$1,700^{\circ}\text{C}$ 에서 소결한 $(\text{Ba}_{1-2x}\text{Na}_{2x})(\text{Mg}_{0.5-x}\text{Zr}_x\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ 계

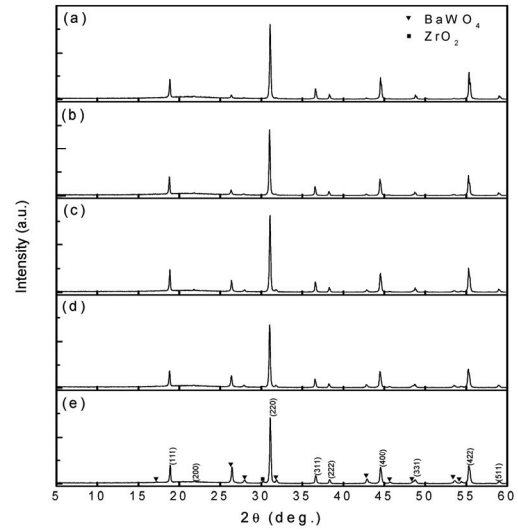


Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns of $(\text{Ba}_{1-2x}\text{Na}_{2x})(\text{Mg}_{0.5-x}\text{Zr}_x\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics sintered at $1,700^{\circ}\text{C}$ for 1 h, (a) $x=0.01$, (b) $x=0.02$, (c) $x=0.03$, (d) $x=0.04$, and (e) $x=0.05$.

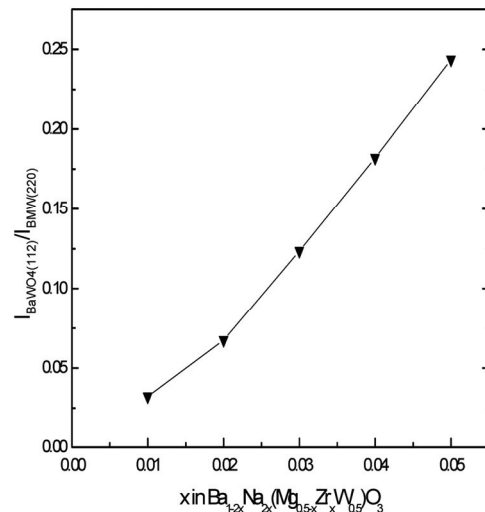


Fig. 2. $I_{\text{BaWO}_4(112)}/I_{\text{BMW}(220)}$ of $(\text{Ba}_{1-2x}\text{Na}_{2x})(\text{Mg}_{0.5-x}\text{Zr}_x\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics sintered at $1,700^{\circ}\text{C}$ for 1 h.

소결체의 분말 X-선 회절분석 결과를 그림 1에 나타내었다. $\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ (ICDD file number 72-2023) 외에 BaWO_4 (ICDD file number 43-0646, \blacktriangledown)이 2차 상으로 관찰되었다. BaWO_4 는 BMW계 소결과정에서 생성되는 것으로 보고되고 있다 [5-8]. BMW (220)면의 회절강도($I_{\text{BMW}(220)}$)에 대한 BaWO_4 (112)면($2\theta \sim 26.5^{\circ}$)의 회절강도($I_{\text{BaWO}_4(112)}$) 비를 그림 2에 나타내었다. x 값이

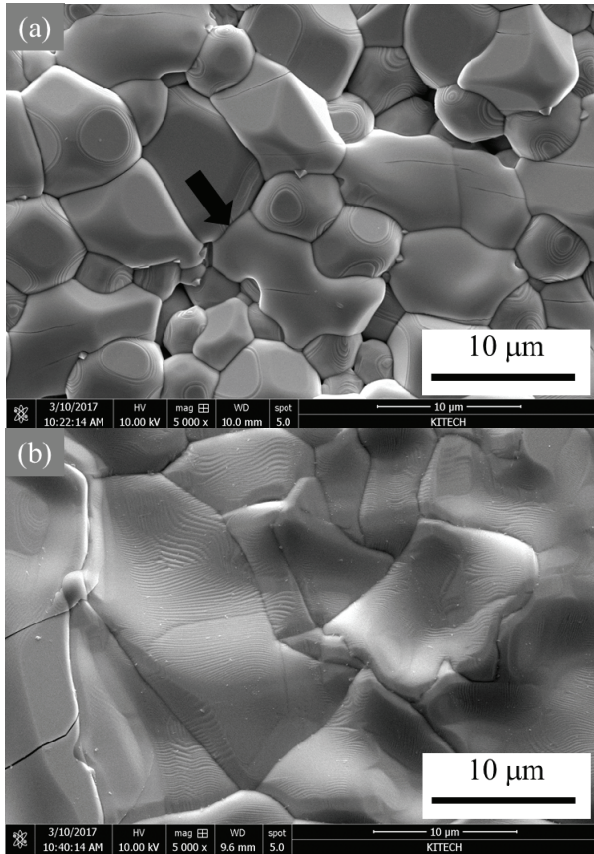


Fig. 3. Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) images of $(\text{Ba}_{1-2x}\text{Na}_{2x})(\text{Mg}_{0.5-x}\text{Zr}_x\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics sintered at $1,700^\circ\text{C}$ for 1 h, (a) $x=0.01$ and (b) $x=0.05$.

증가함에 따라서 회절강도비가 증가하는 결과로부터 첨가된 Na_2O 및/또는 ZrO_2 는 BaWO_4 의 생성을 촉진하는 것으로 판단된다. 한편, $x=0.05$ 조성에서는 $2\theta \sim 30.5^\circ$ 에서 또 다른 2차상의 피크(■)가 관찰되었으며, 이는 첨가된 ZrO_2 로 판단되지만 상대적으로 낮은 회절강도 및 다른 회절피크의 부재로 인해서 명확하지는 않으며, 이에 대한 추가적인 연구가 필요하다고 생각된다.

조성 $x=0.01$ 및 $x=0.05$ 를 $1,700^\circ\text{C}$ 에서 1시간 소결한 후 FE-SEM으로 관찰한 미세구조를 그림 3에 나타내었다. 두 조성 모두 매우 치밀한 미세구조를 나타내었다. $x=0.01$ 조성은 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 크기의 입자로 이루어져 있으며, 약 $5 \mu\text{m}$ 크기의 입자는 다면체(polyhedron) 형상을 나타내는데 비해서 약 $10 \mu\text{m}$ 크기의 입자는 그림 3(a)에서 화살표로 나타낸 것과 같이 부정형의 형상을 나타내었다. $x=0.05$ 조성에서는 다면체 입자를 관

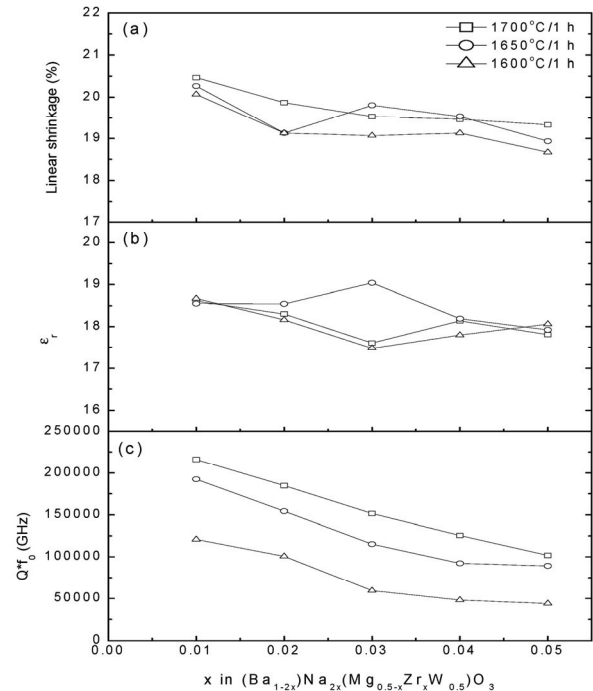


Fig. 4. (a) linear shrinkage, (b) dielectric constant, and (c) quality factor of $(\text{Ba}_{1-2x}\text{Na}_{2x})(\text{Mg}_{0.5-x}\text{Zr}_x\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics as a function of x .

찰할 수 없었고 $10 \mu\text{m}$ 이상의 부정형 입자만이 관찰되었다. 다면체 형상의 입자가 존재하는 것은 고상소결에 의해서 치밀화가 이루어졌으며, 부정형의 입자가 존재하는 것은 액상소결도 함께 일어났다는 것을 시사한다. $x=0.05$ 조성에서는 다면체 입자를 관찰할 수 없었으며, 매우 큰 입자로 이루어져 있고 입계가 편평한(flat) 결과로부터 액상소결에 의해서 치밀화가 이루어진 것으로 보인다. 액상의 생성은 분말 X-선 회절분석(그림 1)에서 관찰된 BaWO_4 에 의한 것으로 판단된다. BaWO_4 의 융점은 본 연구의 소결온도보다 낮은 $1,475^\circ\text{C}$ 이며 [9], 따라서 승온과정 또는 소결과정에서 생성된 BaWO_4 가 액상을 생성하여 치밀화에 기여하는 것으로 생각된다.

선수축률, 유전상수(ϵ_r) 및 품질계수($Q \times f_0$)를 그림 4에 나타내었으며, 소결온도는 각각 $1,600^\circ\text{C}$, $1,650^\circ\text{C}$ 및 $1,700^\circ\text{C}$ 이었다. 모든 조성이 $18.7 \sim 20.5\%$ 의 비교적 높은 선수축률을 나타내었으며, 각각의 소결온도에서 x 값이 증가함에 따라서 선수축률 및 유전상수가 감소하는 경향을 나타내지만 유의한 수준은 아니라고 판단된다. x 값이 증가함에 따라서 유전상수가 감소하는 경

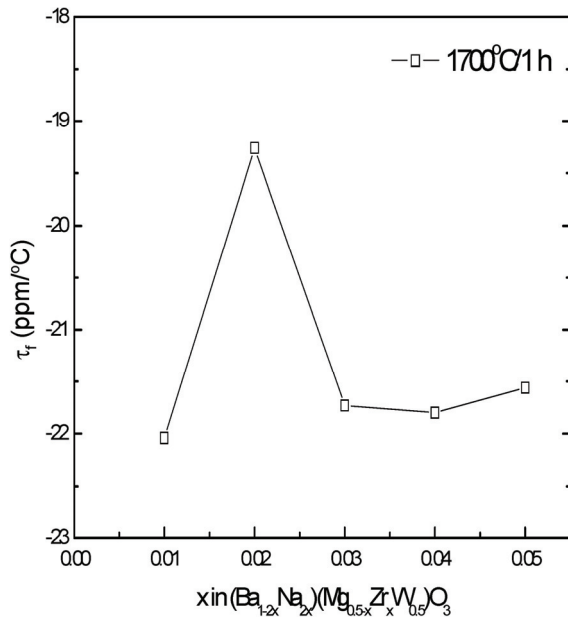


Fig. 5. Temperature coefficient of resonant frequency of $(\text{Ba}_{1-2x}\text{Na}_{2x})(\text{Mg}_{0.5-x}\text{Zr}_x\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics sintered at $1,700^\circ\text{C}$ for 1 h as a function of x .

향을 나타내는 것은 perovskite구조의 A-자리인 Ba^{2+} 이 온 자리($\alpha_{\text{Ba}^{2+}} = 6.40 \text{ \AA}^3$)에 이온 분극률이 낮은 Na^+ 이온($\alpha_{\text{Na}^+} = 1.80 \text{ \AA}^3$)이 치환되었기 때문으로 생각된다 [10]. 또한 BMW의 유전상수(17~20)보다 낮은 BaWO_4 (8.1)의 생성량이 증가한 영향도 있을 것으로 판단된다 [11]. x 값이 증가함에 따라서 선수축률 및 유전상수가 감소하는 경향을 나타내는데 비하여 $1,650^\circ\text{C}$ 및 $1,700^\circ\text{C}$ 에서 소결한 $x=0.01$ 조성의 품질계수 값은 200,000 GHz 전후의 매우 높은 값을 나타내지만, x 값이 증가함에 따라서 크게 감소하는 결과를 나타내었다. 이는 분말 X선 회절분석(그림 1)에서 나타낸 것과 같이 BaWO_4 2차상의 액상생성 및 이에 따른 과도한 입자성장 등과 관련이 있을 것으로 생각된다. Alford와 Penn은 유전손실은 내부적요인과 외부적요인으로 나눌수 있으며, 외부적요인은 불순물, 미세결함, 입계, 기공률, 미세균열 등의 영향을 받는다고 하였다 [12]. $1,700^\circ\text{C}$ 에서 소결한 소결체에 대한 공진주파수의 온도계수(τ_r)를 그림 5에 나타내었으며, $x=0.02$ 조성을 제외하면 대체적으로 $-22.0 \sim -21.6 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 의 값을 나타내었다. 본 연구의 결과를 지금까지 보고된 BMW계와 함께 표 1에 나타내었다. $1,700^\circ\text{C}$ 에서 1시간 소결한 $x=0.01$ 조성의 선수축률, 유

Table 1. Microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ based ceramics.

Composition	Sintering temperature ($^\circ\text{C}$)	ϵ_r	$Q \times f_0$ (GHz)	τ_r (ppm/ $^\circ\text{C}$)	Remarks
$\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$	1,500	16.7	42,000	-33.6	[4]
$\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$	1,575	18.9	97,200	-27.7	[7]
$\text{Ba}[(\text{Mg}_{0.35}\text{Y}_{0.1}\square_{0.05})\text{W}_{0.5}]\text{O}_3$	1,550	21.9	133,000	-2.4	[6]
$(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$	1,400	20.6	152,600	+24.0	[7]
$\text{Ba}(\text{Mg}_{0.49}\text{Y}_{0.013}\text{W}_{0.497})\text{O}_3$	1,575	20.0	160,000	-21.0	[8]
$\text{Ba}_{0.98}\text{Na}_{0.02}(\text{Mg}_{0.49}\text{Zr}_{0.01}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$	1,700	18.6	216,275	-22.0	This study
$\text{Ba}_{0.94}\text{Na}_{0.06}(\text{Mg}_{0.47}\text{Zr}_{0.03}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$	1,700	17.6	151,580	-21.7	This study
$\text{Ba}_{0.90}\text{Na}_{0.10}(\text{Mg}_{0.45}\text{Zr}_{0.05}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$	1,700	17.8	101,873	-21.6	This study

전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 20.5%, 18.6, 216,275 GHz, $-22.0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 이었다.

4. 결론

$(\text{Ba}_{1-2x}\text{Na}_{2x})(\text{Mg}_{0.5-x}\text{Zr}_x\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ 계 소결체의 생성상, 미세구조 및 마이크로파 유전특성에 대해서 연구하였다. $\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ 외에 BaWO_4 가 2차상으로 생성되었으며, x 값이 증가함에 따라서 생성량도 증가하였다. 모든 조성에서 치밀한 미세구조를 나타내었으며, $x=0.01$ 조성에서는 고상소결에 의한 다면체 입자가 관찰되었다. BaWO_4 의 생성량이 증가함에 따라서, 즉 소결온도에서 액상량이 많아짐에 따라서 액상소결에 의한 치밀화 및 거대 입자생장이 일어났다. x 값의 증가에 따라서 유전상수는 감소하는 경향을 나타내는데 비하여 품질계수는 크게 감소하였다. $1,700^\circ\text{C}$ 에서 1시간 소결한 $x=0.01$ 조성의 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 18.6, 216,275 GHz, $-22.0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 이었다.

감사의 글

본 연구는 미래창조과학부와 한국산업기술진흥협회의 산학연협력클러스터사업으로 수행된 연구결과입니다.

REFERENCES

- [1] H. Ohsato, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **113**, 703 (2005). [DOI: <http://doi.org/10.2109/jcersj.113.703>]
- [2] S. B. Narang and S. Bahel, *J. Ceram. Process. Res.*, **11**, 316 (2010).
- [3] Y. Zhou, S. Meng, H. Wu, and Z. Yue, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 2933 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04450.x>]
- [4] H. Takahashi, K. Ayusawa, and N. Sakamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 5597 (1997). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.36.5597>]
- [5] J. Y. Wu and J. J. Bian, *Ceram. Int.*, **39**, 3641 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.193>]
- [6] J. J. Bian and J. Y. Wu, *Ceram. Int.*, **42**, 3290 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.120>]
- [7] Y. J. Lin, S. F. Wang, S. H. Chen, Y. L. Liao, and C. L. Tsai, *Ceram. Int.*, **41**, 8931 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.166>]
- [8] J. Y. Wu and J. J. Bian, *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**, 880 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/jace.12726>]
- [9] E. M. Levin, *Phase Diagrams for Ceramists* (The American Ceramic Society, Ohio, 1969).
- [10] R. D. Shannon, *J. Appl. Phys.*, **73**, 348 (1993). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.353856>]
- [11] S. H. Yoon, D. W. Kim, S. Y. Cho, and K. S. Hong, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 2051 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.09.058>]
- [12] N. M. Alford and S. J. Penn, *J. Appl. Phys.*, **80**, 5895 (1996). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.363584>]