

0.5Ba₂Ti₉O₂₀-0.5MgTiO₃ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

김재식*, 최의선*, 임성수**, 정장호***, 이영희*
 광운대학교*, (주)KEC**, (주)한원마이크로웨이브***

Microwave Dielectric Properties of 0.5Ba₂Ti₉O₂₀-0.5MgTiO₃ Ceramics

Jae Sik Kim*, Eui Sun Choi*, Sung Soo Lim**, Jang Ho Chung***, Young Hie Lee*
 Kwangwoon Univ.*. KEC Co.**. Korea First Microwave Co.***

Abstract - The 0.5Ba₂Ti₉O₂₀-0.5MgTiO₃ ceramics were prepared by the conventional mixed oxide method. The structural properties were investigated with sintering temperature by XRD. According to the X-ray diffraction patterns, major phases of the 0.5Ba₂Ti₉O₂₀-0.5MgTiO₃ ceramics were coexisted. Also the secondary phase of MgTi₂O₅, BaMg₆Ti₆O₁₉ and the unreacted TiO₂ phase were existed. In the case of 0.5Ba₂Ti₉O₂₀-0.5MgTiO₃ ceramics sintered 1350°C, dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency were 33.7, 54,900GHz, -12.5ppm/°C, respectively.

평량한 후, 아세톤을 분산매로 지르코니아볼로 24시간 동안 혼합분쇄 하였다. 혼합분쇄한 Ba₂Ti₉O₂₀와 MgTiO₃ 분말을 각각 100°C 전기오븐에서 24시간 동안 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 1100°C에서 3시간 동안 하소하였다. 하소시 전기로의 온도상승율은 5°C/min.로 하였다. 하소한 Ba₂Ti₉O₂₀와 MgTiO₃ 분말을 몰비에 따라 아세톤을 분산매로 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 동안 혼합분쇄하였으며, 충분히 건조하였다. 혼합된 분말을 원통형 금형(φ=12.8mm)에 넣고 1000kg/cm²의 압력을 가해 성형을 하였으며, 성형한 시료를 1300°C~1400°C에서 3시간 동안 소결하였다. 이상의 제조과정은 그림 1에 나타내었다.

1. 서 론

최근 정보통신의 비약적인 발전에 의하여 고주파용 유전체에 대한 수요가 증가하고 있다. 특히 이동통신, 위성통신 및 위성방송의 사용이 급증함에 따라 마이크로파 영역(주파수 3~30GHz)에서 사용가능한 세라믹 유전체 공진기의 개발이 필요해졌으며, 이들 공진기는 그 사용 용도상 소형화, 높은 주파수 선택성 및 고신뢰도 등의 특성을 갖추어야 한다. [1-3] 선진국에서는 이러한 요청에 부응하여 새로운 마이크로파 유전체 재료의 개발에 노력하여 이동통신용(사용주파수 800MHz~3GHz)공진기 재료로서 (Zr, Sn, Ti)O₂ 및 (Ca, Sr, Ba)ZrO₂ 등을, 위성통신 및 위성방송용(10~12GHz)으로 BMT계 등이 실용화에 이르렀고, 또한 대부분의 물질은 선진국에서 원천특허를 가지고 있다. [4-6] 이와 같은 특허등 외국 의 자본력 및 기술의 의존도를 낮추기 위해서는 새로운 물질 개발을 통하여 경쟁력을 가져야한다.

본 실험에서는 일반적으로 알려진 Ba₂Ti₉O₂₀ 물질을 실험한 결과 새로운 결과 값을 얻게 되었다. 일반적으로 Ba₂Ti₉O₂₀ 물질은 유전율 40, 품질계수 32,000GHz 및 온도계수 4ppm/°C를 가지고 있다. [7] 본 실험에서 측정 한 결과 유전율 43.25, 품질계수 68,500GHz 및 온도계수 +50ppm/°C의 새로운 결과 값을 얻게 되었다. 이와 같은 재료에 공진주파수의 온도계수가 음의 값을 갖고 또한 낮은 유전손실을 갖는 재료인 MgTiO₃(유전율 16.6, 품질계수 : 89,750GHz, 온도계수 : -55ppm/°C)를 혼합하여 (1-x)Ba₂Ti₉O₂₀-xMgTiO₃ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 Ba₂Ti₉O₂₀의 공진주파수의 온도계수를 개선하기 위하여 공진주파수의 온도계수가 음(-)의 방향을 갖는 MgTiO₃(τ_f: -45ppm/°C)를 혼합하여 0.5Ba₂Ti₉O₂₀-0.5MgTiO₃ 세라믹스를 일반적인 산화물 혼합법으로 제작하였다. 출발원료는 BaCO₃, MgO, TiO₂를 사용하였다. MgO, BaCO₃와 TiO₂를 조성식에 따라

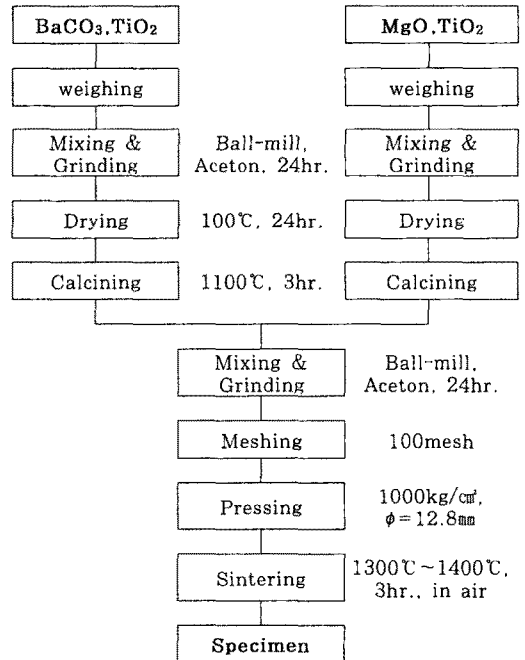


그림 1. (1-x)Ba₂Ti₉O₂₀-xMgTiO₃ 세라믹스의 제조과정

2.2 측정

소결온도 및 조성변화에 따른 결정구조의 변화 및 고체 형성과정을 고찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuKα₁(λ=1.542Å)을 사용하였으며, 스텝폭과 주사 속도는 0.05deg., 10deg./min로 하였다. 주사전자현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 고찰하였다. 시편의 소결상태를 알아보기 위하여 Archimedes method를 이용하여 측정하였다.

마이크로파 유전특성은 양면을 거울면 연마한 실린더형 시편들에 대하여 Hakki와 Coleman에 [8] 의해 제시되고 Kobayashi등이 [9] 보정한 평판형 공진기법 (parallel plate method)으로 유전율(ϵ_r)을, 그리고 투과모드의 캐비티 공진기법(cavity resonator method)으로 무부하 Q와 공진주파수의 온도계수(τ_f) 값을 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

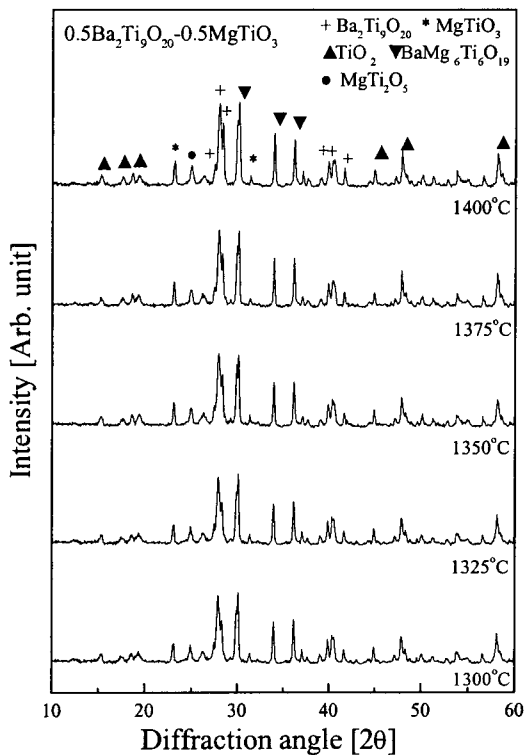


그림 1. 소결온도에 따른 0.5Ba₂Ti₉O₂₀-0.5MgTiO₃ 세라믹스의 X-선 회절모양

그림 1은 소결온도에 따른 (1-x)Ba₂Ti₉O₂₀-xMgTiO₃ 세라믹스의 X-선 회절모양이다. 전체의 소결 온도에서 이차상인 BaMg₆Ti₆O₁₉, MgTi₂O₅와 TiO₂상이 나타났다. 다량인 MgO가 BaCO₃와 TiO₂에 고용하여 BaMg₆Ti₆O₁₉상의 회절강도가 강하게 나타났다. MgTiO₃상의 경우 BaMg₆Ti₆O₁₉상에 의하여 약한 회절강도가 나타났다. 또한 반응하지 않은 TiO₂상도 나타났다. 1300°C ~ 1350°C 범위에서 소결온도의 증가에 따라 이차상의 회절강도는 감소하였으나, 1375°C 이상의 범위에서는 이차상의 회절강도는 증가하였다.

그림 2는 소결온도에 따른 (1-x)Ba₂Ti₉O₂₀-xMgTiO₃ 세라믹스의 밀도이다. MgTiO₃의 경우 1400°C에서 가장 높은 밀도를 나타내었다. 0.5Ba₂Ti₉O₂₀-0.5MgTiO₃와 Ba₂Ti₉O₂₀ 경우 1350°C에서 가장 높은 밀도를 나타내었다. 1350°C 이상의 소결 온도에서는 밀도가 감소하였으며, 이는 X-선 회절에서 나타나듯이

1350°C 이상에서는 이차상의 회절강도의 증가에 의한 것으로 생각된다.

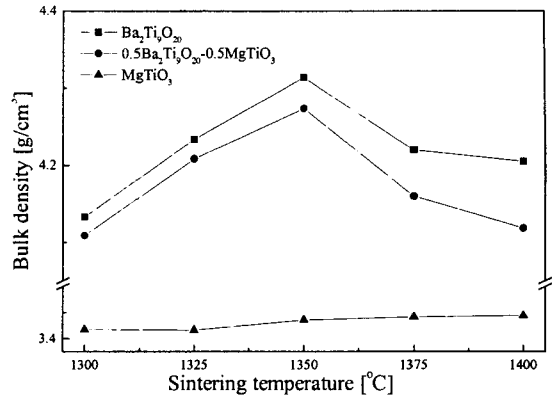


그림 2. 소결온도에 따른 (1-x)Ba₂Ti₉O₂₀-xMgTiO₃ 세라믹스의 밀도

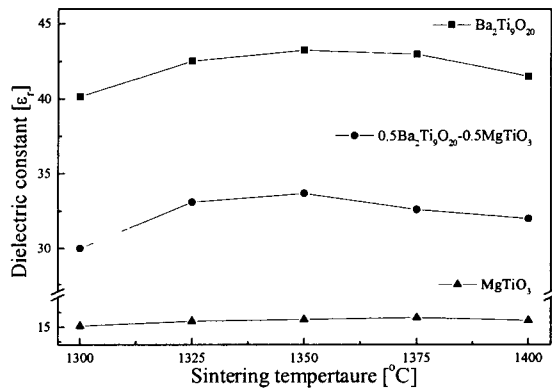


그림 3. 소결온도에 따른 (1-x)Ba₂Ti₉O₂₀-xMgTiO₃ 세라믹스의 유전율

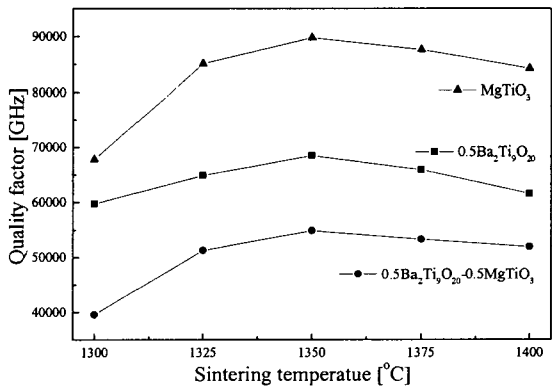


그림 4. 소결온도에 따른 (1-x)Ba₂Ti₉O₂₀-xMgTiO₃ 세라믹스의 품질계수

그림 3은 소결온도에 따른 (1-x)Ba₂Ti₉O₂₀-xMgTiO₃ 세라믹스의 유전율이다. MgTiO₃의 경우 1375°C에서 가장 높은 유전율($\epsilon_r = 16.6$)을 나타내었

다. $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 경우 $1350^\circ C$ 에서 가장 높은 유전율 ($\epsilon_r=43.25$)을 나타내었다. $0.5Ba_2Ti_9O_{20}-0.5MgTiO_3$ 세라믹스의 경우 $1350^\circ C$ 에서 33.7의 유전율을 나타내었다. $0.5Ba_2Ti_9O_{20}-0.5MgTiO_3$ 세라믹스 X-선 회절에서 이차상인 TiO_2 의 경우 105의 유전율을 가지고 있지만, $MgTi_2O_5$ 의 경우 14의 낮은 유전율을 가지고 있다. 또한 $BaMg_6Ti_6O_{19}$ 의 경우 약 30의 유전율을 가지고 있다. 이와 같은 이차상에 의하여 $0.5Ba_2Ti_9O_{20}-0.5MgTiO_3$ 세라믹스의 유전율은 대수혼합법칙(10)에 의한 계산치($\epsilon_r=29.5$) 보다 높은 유전율이 나타났다.

그림 4는 소결온도에 따른 $(1-x)Ba_2Ti_9O_{20}-xMgTiO_3$ 세라믹스의 품질계수이다. $MgTiO_3$ 의 경우 $1350^\circ C$ 에서 89,750Ghz의 높은 품질계수를 나타내었다. $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 경우 $1350^\circ C$ 에서 68,500Ghz의 높은 품질계수를 나타내었다. 이 두 물질을 혼합한 $0.5Ba_2Ti_9O_{20}-0.5MgTiO_3$ 세라믹스의 경우 대수 혼합법칙에 의하여 계산한 경우 약 75,000Ghz의 높은 품질계수를 기대하였다. 그러나 X-선 회절에서 나타나듯이 이차상인 $MgTi_2O_5$ 와 $BaMg_6Ti_6O_{19}$ 에 의하여 $1350^\circ C$ 에서 54,900Ghz의 값을 나타내었다.

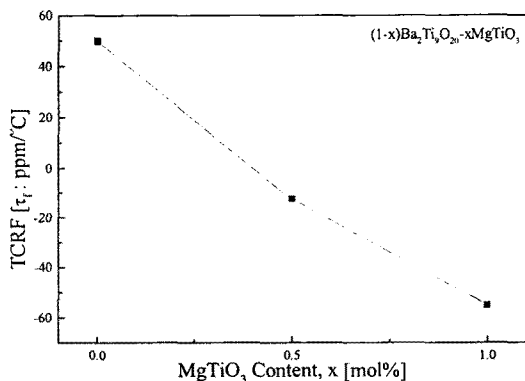


그림 5. $1300^\circ C$ 에서 소결한 $(1-x)Ba_2Ti_9O_{20}-xMgTiO_3$ 세라믹스의 공진주파수의 온도계수

그림 5는 $1300^\circ C$ 에서 소결한 $(1-x)Ba_2Ti_9O_{20}-xMgTiO_3$ 세라믹스의 공진주파수의 온도계수이다. $Ba_2Ti_9O_{20}$ 와 $MgTiO_3$ 의 공진주파수의 온도계수는 각각 $+50ppm/^\circ C$, $-55ppm/^\circ C$ 이다. 이 두 물질을 혼합한 $0.5Ba_2Ti_9O_{20}-0.5MgTiO_3$ 세라믹스의 공진주파수의 온도계수는 $-12.5ppm/^\circ C$ 이다.

4. 결 론

$0.5Ba_2Ti_9O_{20}-0.5MgTiO_3$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. X-선 회절분석 결과 $0.5Ba_2Ti_9O_{20}-0.5MgTiO_3$ 세라믹스는 주 상인 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 과 $MgTiO_3$ 상이 공존하였으며, 이차상인 $BaMg_6Ti_6O_{19}$, $MgTi_2O_5$ 상과 미반응상인 TiO_2 상이 나타났다.
2. $0.5Ba_2Ti_9O_{20}-0.5MgTiO_3$ 세라믹스의 유전율과 품질계수는 소결온도의 증가에 따라 증가하였으며, $1375^\circ C$ 이상의 소결온도에서는 감소하였다.
3. $1350^\circ C$ 에서 소결한 $0.5Ba_2Ti_9O_{20}-0.5MgTiO_3$ 세라믹스의 경우, 품질계수, 유전율 및 공진주파수의 온도계수는 각각 54,900Ghz, 33.7, $-12.5ppm/^\circ C$ 이었다.

감사의 글

본 연구는 2002년 산·학·연 공동기술개발 콘소시엄의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다. 2002-C18

(참 고 문 헌)

- [1] N. Negas, G. Yeager, S. Bell, and R. Amren, "Chemistry and Properties of Temperature Compensated Microwave Dielectrics", NIST spec. publ. 804, in Chemistry of Electronic Ceramic Materials, pp.21, 1991.
- [2] E. Nagata, J. Tanaka, M. Tsutumi and E. Bannai, "Distribution of Calcium Ion in the Crystal of $MgTiO_3-CaTiO_3$ System", Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, pp.3173~3174, 1983.
- [3] D. Kolar and D. Suvorov, "High Permittivity Microwave Ceramics", Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 32, pp.751~760, 1995.
- [4] 이영희 등, "소결온도와 Sr몰비에 따른 $Mg_{1-x}Sr_xTiO_3$ 세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전특성", 대한전기학회, Vol.50C(5), pp.226~231, 2001.
- [5] K. Wakino et al., "Dielectric Materials for Dielectric Resonator", in 1976 Joint Convention Record of Four Institute of Electrical Engineers, No.235, Japan, 1976.
- [6] J. Burn, "Flux Sintered $BaTiO_3$ Dielectrics", J. Mater. Sci., 117, pp.1398~1408, 1982.
- [7] J. K. Plourde et al., " $Ba_2Ti_9O_{20}$ as a Microwave Dielectric Resonator", J. Am. Ceram. Soc., Vol.58, No.9~10, pp.418~420, 1975.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] K. Tatsuki, "Dielectric Properties of $PbO-ZrO_2-REOX$ Ceramics at Microwave Frequency", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.26(Suppl. 26-2), pp.80~82, 1987.