

BMT-BCN 세라믹의 구조 및 마이크로파 유전특성

이문기\*, 박인길\*\*, 류기원\*\*\*, 이영희\*

\*광운대학교 전자재료공학과, \*\*신성전문대학 전자과, \*\*\*여주대학 전자과

Structural and Microwave Dielectric Properties of BMT-BCN Ceramics

Moon-Kee Lee\*, In-Gil Park\*\*, Ki-Won Ryu\*\*\*, Young-Hie Lee\*

\* Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon Univ.

\*\* Dept. of Electronic, Shingsung Junior College

\*\*\*Dept. of Electronic, Yeojoo Institute of Technology

**Abstract-** Ba(Mg,Ta)O<sub>3</sub>-Ba(Co,Nb)O<sub>3</sub> ceramics were prepared by the conventional mixed oxide method. The ceramics were sintered at the temperature of 1500~1575°C for 5[hr.] in air.

The crystal structure was investigated by the XRD. The microstructure of the ceramics were observed by SEM. The microwave properties of dielectric resonators were investigated as a function of composition and sintering temperature.

Ba(Mg,Ta)O<sub>3</sub>-Ba(Co,Nb)O<sub>3</sub> ceramics have a structure of complex perovskite type, and have peaks of (101), (102), (201), (202) and (212).

In the case of the 0.7Ba(Mg,Ta)O<sub>3</sub>-0.3Ba(Co,Nb)O<sub>3</sub> ceramic resonator, dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency(TCRF, τ<sub>f</sub>) were a good value of 26.5, 11,500 at 10[Ghz] and -1.3[ppm/°C] from 25°C to 60°C, respectively.

1. 서 론

최근 급속한 정보산업의 발전 및 통신 정보량의 증가에 따라 유선통신 및 마이크로파를 이용한 무선통신 분야의 전자산업이 급속하게 발전하고 있다. 이 중 마이크로파 통신은 레이더와 위성통신 등 주로 군사용이나 특수산업용으로 사용되어 왔으나, 최근에는 개인용 이동통신 및 SHF 위성통신 등 점차 일반화되어가고 있다.[1]

마이크로파의 부품 중 유전체 공진기(Dielectric resonator, DR)는 안테나 공용기, 대역통과 필터, 발진기 등에 사용되고 있으며, 우수한 주파수의 온도 안정성, 저손실과 고신뢰성 및 열적 안정성 등의 특징으로 셀룰러 이동통신 단말기의 핵심부품으로 이용되고 있다.

현재까지 개발된 마이크로파 유전체 공진기용 재료는 유전율 및 품질계수의 크기에 따라 저 유전율(20~30) 및 높은 품질계수(>10,000)를 나타내는 복합 페로브스카이트(complex perovskite)재료[2], 중간정도의 유전율(30~40) 및 품질계수(≈8,000)를 나타내는 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> 또는 ZST계 재료[3], 고유전율(70~90)과 낮은 품질계수(3,000~4,000)를 나타내는 BaO-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계 재료[4]로 크게 구분되어진다.

개발 초기에는 통신기기의 소형화 추세에 따라 소형화 및 저가격화가 용이한 고유전율 재료에 집중되어 왔으나, 민생주파수가 10[Ghz]대역이상으로 높아지고, 통신시스템의 디지털화에 따라 높은 품질계수를 갖는 복합 페로브스카이트 재료에 대한 필요성과 개인 휴대통신의 발달에 따른 대전력 유전체 공진기의 중요성이 증가하고 있다. 그러나, 현재까지 발표된 복합 페로브스카이트 재료는 Ba(Mg,Ta)O<sub>3</sub>[BMT], Ba(Zr,Ta)O<sub>3</sub> [BZT]계 세라믹이 주류를 이루고 있으나, 1600[°C]이상의 소결온도와 N<sub>2</sub>

분위기에서 장시간 소결해야하는 문제점이 있다.[5]

따라서 본 연구에는 소결온도를 낮추고 높은 품질계수를 갖는 마이크로파 유전체 공진기를 개발하기 위하여 BMT에 비교적 낮은 소결온도를 갖는 Ba(Co,Nb)O<sub>3</sub> [BCN]를 고용시킨 BMT-BCN 세라믹을 제조하여 소결 온도 및 조성에 따른 구조적 특성 및 마이크로파 유전특성을 고찰하여 유전체 공진기로서의 실용가능성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 xBa(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-(1-x)Ba(Co<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> [x=0.4,0.5,0.6,0.7]을 기본조성으로 선택하여 일반소성법으로 시편을 제작하였다. 출발원료로 BaCO<sub>3</sub>, MgO, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CoO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(순도 99.9% 이상)를 사용하였다. 각 시료를 조성식에 따라 평량한 후 Acetone을 분산매로 하여 zirconia ball로 24시간 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄한 시료를 건조한 후, BMT는 1300°C, BCN은 1100°C에서 각각 2시간 하소하였다.

하소한 분말을 재 분쇄한 후 원통형 금형(φ=6.5mm)에 넣고 1,000kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 인가한 후 성형하였으며, 성형한 시료를 1500~1575°C에서 5시간 소결하였다. 이상의 제조공정을 그림 1에 나타내었다.

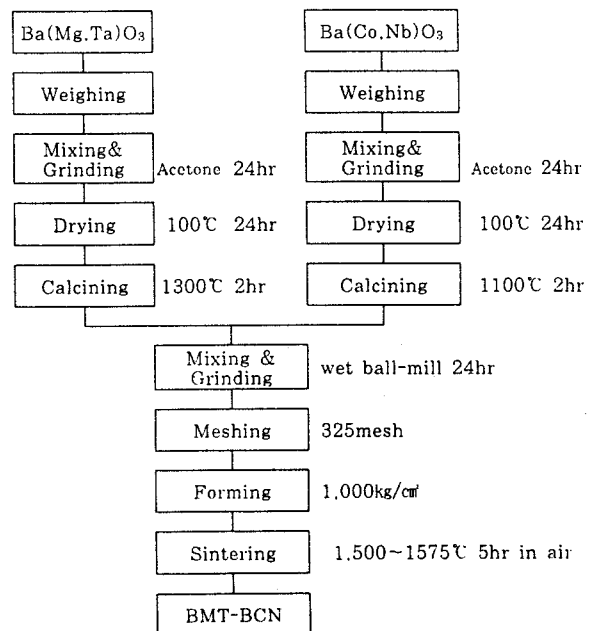


그림 1. BMT-BCN 세라믹의 제조공정

## 2.2 측정

시료의 가열과정 중에서 발생하는 물리화학적 변화는 시차열분석(DTA) 및 열중량분석(TGA)을 통하여 관찰하였으며, BMT-BCN 세라믹의 소결온도 및 조성변화에 따른 결정구조와 미세구조적 특성은 XRD와 SEM을 이용하여 조사하였다. 제작된 시편의 마이크로파 유전특성은 Hakki와 Coleman에 의해 제시되고, Kobayashi 등이 보정한 유전체 공진기법을 이용하였으며, HP 8720C network analyzer를 사용하여 측정하였다. 측정장치를 그림 2에 나타내었다.

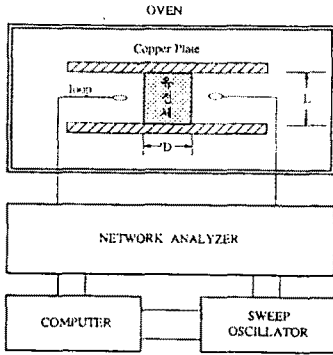


그림 2. 마이크로파 유전특성 측정장치도

## 3. 결과 및 고찰

하소후 혼합한 BMT-BCN 분말의 온도에 따른 물리, 화학적 변화 및 고용체 형성과정을 관찰하기 위하여 25~1300°C의 온도범위에서 시차열분석 및 열중량 분석을 하였으며, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 282°C에서의 발열피크와 0.244%의 중량감소가 발생하였으며, 이는 휘발성 분산물 및 혼합과정에서 유입된 유기물의 연소에 의해 발생한 것이다.[6] 또한, 575°C부근의 중량감소는 잔존유기물과 CO<sub>2</sub>의 휘발에 의한 것으로 사료된다. 1100°C이상의 발열피크는 BMT와 BCN의 고용체 형성에 의한 것으로 사료된다. 전 구간에 걸쳐 큰 중량감소는 발생하지 않았으며, 이는 1차 하소에 의하여 CO<sub>2</sub> 및 잔존 유기물이 대부분 휘발하였기 때문으로 사료된다. 1200°C이후의 발열피크의 증가가 나타나는 것으로부터 BMT와 BCN의 고용체가 형성이 1300°C 이상에서 일어난다고 사료된다. 조성에 따른 큰 변화는 나타나지 않았다.

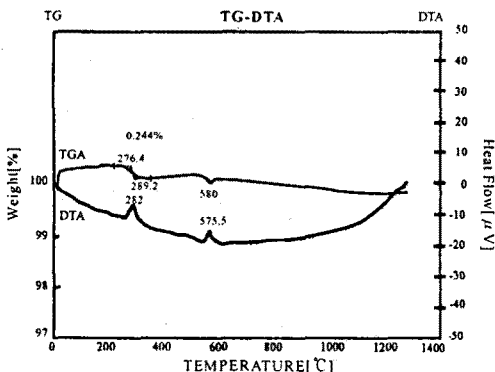


그림 3. 0.4BMT-0.6BCN시료의 시차 열분석 및 열중량분석

하소한 분말을 혼합분쇄한 후 성형하여 1500~1575°C까지 25°C 간격으로 변화시켜 5시간 동안 소결하였으

며, 시편의 결정학적 변화를 관찰하고자 X-선 회절분석을 하였으며 그 결과를 그림 4에 나타내었다.

소결온도 증가에 따라 전 조성에 걸쳐 이차상 및 중간상의 회절강도는 감소하였으며, (101), (102), (201), (202), (212)의 회절피크가 확인되어 복합 페로브스카이트상으로 형성된 것을 알 수 있었다.

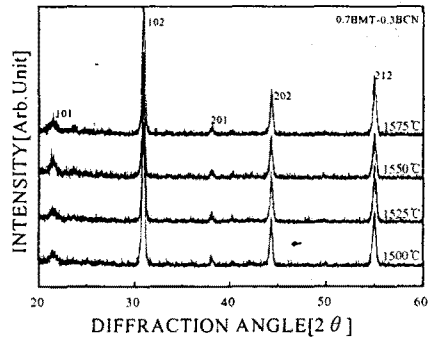


그림 4. 소결온도에 따른 0.7BMT-0.3BCN 세라믹의 X-선 회절모양.

사진 1은 0.4BMT-0.6BCN 세라믹의 미세구조 특성을 나타낸 것이다. 소결온도가 1500°C에서 1525°C로 상승에 따라 결정립이 성장하였으며, 결정립 사이의 기공이 감소하여 치밀한 구조를 나타내었다. 그러나, 1550°C에서는 표면이 기공이 증가하였으며, 이는 BCN이 주도하는 결정상에서의 과잉열처리에 의해 발생하는 것으로 생각되며 품질계수의 감소특성과 밀접한 관련이 있다고 사료된다.

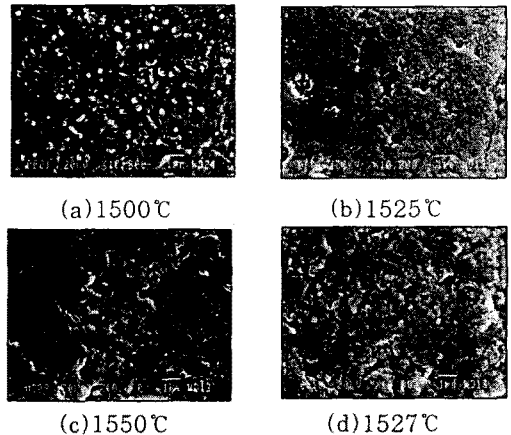


사진 1. 소결온도에 따른 0.4BMT-0.6BCN 세라믹의 미세구조 특성

소결온도 및 조성변화에 따른 BMT-BCN 시편의 유전율과 유전손실 특성을 그림 5와 6에 나타내었다. BMT의 조성이 증가함에 따라 유전율은 낮아졌으며, 이는 BMT의 유전율(≈25)이 BCN의 유전율(≈31)보다 낮은 것에 의한 것으로 사료된다. 0.4BMT-0.6BCN 조성의 경우 유전율과 유전손실은 31과 1% 미만으로 나타났다. 0.7/0.3 조성의 경우 26정도의 유전율과 0.3% 미만의 우수한 특성을 나타내었다. 또한 유전율의 감소에 따라 공진주파수가 증가하는 전형적인 유전특성을 나타내었다.

소결온도 및 조성에 따른 BMT-BCN시편의 품질계수 특성을 그림 7에 나타내었다. 0.7/0.3 조성의 경우 전 소결온도에 걸쳐 100,000(at GHz)이상의 우수한 품질계수 특성을 나타내었으며 0.4/0.6 시편의 경우에도

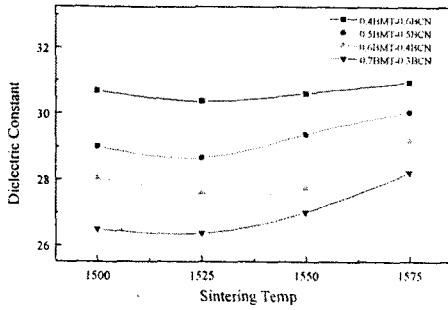


그림 5. 소결온도 및 조성변화에 따른 BMT-BCN 세라믹의 유전율 특성

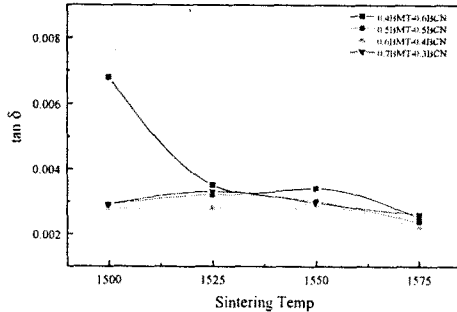


그림 6. 소결온도 및 조성변화에 따른 BMT-BCN 세라믹의 유전손실 특성

1500°C와 1525°C에서 100,000[at GHz] 이상의 값을 나타내었으나, 1550°C 이상의 온도에서는 파인열처리에 의하여 특성의 저하가 나타났다. 0.5/0.5 조성파와 0.6/0.4 조성의 시편에서는 50,000 이하의 값을 나타내었다.

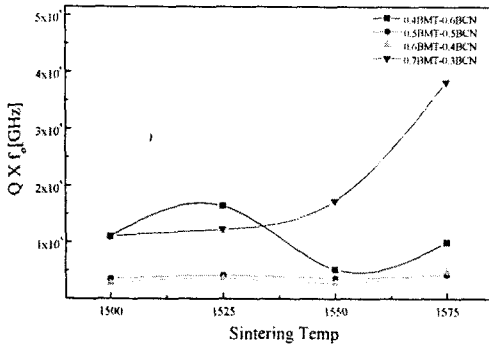


그림 7. 조성 및 소결온도에 따른 BMT-BCN 세라믹의 품질계수 특성

그림 8은 조성에 따른 BMT-BCN 세라믹의 공진주파수의 온도계수 변화를 나타낸 것이다. BMT의 조성비가 증가함에 따라 공진주파수의 온도계수도 -3.0에서 -1.3[ppm/°C]으로 변화하였으며, 열처리 온도에 의존하는 변화를 나타내지 않았다.

이상의 결과로부터 1500°C에서 5시간 소결한 0.7 BMT-0.3BCN 시편의 경우, 유전율과 유전손실은 각각 26.5, 0.0029였으며, 품질계수는 115,000 이상이었고 공진주파수의 온도계수는 -1.3[ppm/°C]의 특성을 나타내었다.

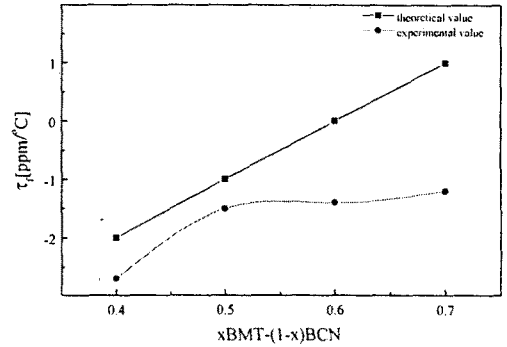


그림 8. 조성에 따른 BMT-BCN 세라믹의 공진주파수의 온도계수의 변화

#### 4. 결 론

본 연구에서는 BMT에 BCN을 고용시켜 높은 품질계수를 갖는 마이크로파 유전체 공진기를 제조하고, 조성 변화 및 소결온도에 따른 구조 및 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. XRD와 SEM으로 관찰한 미세구조 분석으로부터 BMT-BCN의 복합 페로브스카이트상을 확인하였다.
2. 소결온도의 증가에 따라 0.7/0.3 조성의 경우 품질계수는 증가하는 경향을 나타내었으며, 공진주파수의 온도계수는 소결온도의 변화에 의존하지 않았다.
3. 1500°C에서 5시간 소결한 0.7/0.3 조성의 시편의 경우 유전율, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 26.5, 115,000[at GHz], -1.3[ppm/°C]의 우수한 특성을 나타내었다.
4. BMT의 조성 증가에 따라 유전율은 감소하였으며, 공진주파수의 온도계수는 0[ppm/°C]으로 증가하였다.
5. 0.7/0.3 시편의 경우 전 소결조건에서 100,000이상의 품질계수와 안정한 공진주파수의 온도특성을 나타내었다.

이상의 결론으로부터 0.7BMT-0.3BCN의 세라믹은 기존의 복합페로브스카이트 물질에 비해 1600°C이하의 소결온도에서 제작가능하고, 높은 품질계수를 나타내어 마이크로파 유전체 공진기로서의 실용가능성이 기대된다.

#### (참 고 문 헌)

- [1] 西垣 進, "마이크로파 誘電體", 機能性 セラミックス, 日本ファインセラミックス協會, pp.85~94, 1989
- [2] S. Nomura et al., "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.10, pp.L624~L626, 1982
- [3] K.Wakino et al., "Microwave Characteristics of (Zr, Sn)TiO<sub>4</sub> and BaO-PbO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Dielectric Resonators", J.Am.Ceram.Soc.Bull., Vol.72, No.1, pp.278~281, 1984
- [4] D. Kolar et al., "High Stability, Low Loss Dielectric in the System BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Ferroelectrics, Vol.27, pp.269~272, 1980
- [5] K. Kageyama, "Crystal Structure and Microwave Dielectric Properties of Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-(Sr, Ba)(Ga<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics", J.Am.Ceram.Soc., Vol.75, pp.1767~1771, 1992
- [6] K. Okazaki, "Ceramic Engineering for Dielectrics", 學獻社, 1978