

Ba(Mg,Co)(Ta,Nb)O₃ 세라믹의 마이크로파 유전특성에 관한 연구

이문기*, 정장호*, 배선거**, 이영희*
 *광운대학교 전자재료공학과, **인천대학교 전기과

A study on the Microwave Dielectric Properties of Ba(Mg,Co)(Ta,Nb)O₃ Ceramics

Moon-Kee Lee*, Jang-Ho Chung*, Seon-Gi Bae**, Young-Hi Lee*
 *Kwangwoon. Univ. **University of Incheon.

Abstract - Ba(Mg_(1-x)Co_x)_{1/3}(Ta_(1-x)Nb_x)_{2/3}O₃ (x=0.3~0.6) ceramics were prepared by the conventional mixed oxide method. The sintering temperature and time were of 1400~1575 [°C].5[hr.] respectively. The structural and microwave dielectric properties were investigated with composition ratio and sintering temperature. And then the application for the microwave dielectric resonator was investigated.

2.2 측정

혼합분쇄된 시료의 가열 과정 중에서 발생하는 물리, 화학적 변화는 시차열분석(DTA) 및 열중량분석(TGA)을 통하여 관찰하였다. 또한 소결온도 및 조성변화에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정은 X-선 회절분석을 통하여 관찰하였으며, 전자현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 관찰하였다.

1. 서 론

최근 산업구조가 정보통신 시스템을 주축으로 하는 고도 정보화 사회로 진행됨에 따라 고기능성을 발휘하는 통신부품의 필요성이 날로 급증하고 있다. [1] 특히 통신 주파수가 위성통신에서 사용하는 4~12[Ghz] 외에 20[Ghz] 이상의 K-band(18~26.5[Ghz])로 대폭 확장되고 통신시스템의 디지털화가 가속됨에 따라 상주파수대에서 높은 품질계수를 갖는 복합 페로브스카이트 재료 [2] 및 이를 이용한 유전체 공진기의 필요성이 절실히 요구되고 있다. 이와 같은 재료 중 Ba(Mg,Ta)O₃ 세라믹은 25의 유전율과 10[Ghz]에서 16,800이상의 품질계수를 갖으며, Ba(Zn,Ta)O₃는 30의 유전율과 14,000 (at 10[Ghz])의 품질계수를 갖는다. ABO₃ 구조를 갖는 복합 페로브스카이트계 재료는 대부분 높은 품질계수와 우수한 유전적 특성을 나타내지만, 이들 화합물은 N₂ 분위기에서 1600[°C] 이상의 소결온도를 필요로 한다. 따라서 특성의 증가와 함께 낮은 소결온도로의 개선이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 소결온도를 낮추고 품질계수 특성을 향상시키기 위하여 우수한 품질계수 특성을 갖는 BMT에 낮은 소결온도를 갖는 BCN을 고용하여 Ba(Mg_(1-x)Co_x)_{1/3}(Ta_(1-x)Nb_x)_{2/3}O₃ (x=0.3~0.6) 세라믹을 제조하였으며, 소결온도와 조성에 따른 구조적 특성과 마이크로파 유전특성을 조사하여 마이크로파 소자로서의 응용가능성을 조사하였다.

2. 실 험

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 Ba(Mg_(1-x)Co_x)_{1/3}(Ta_(1-x)Nb_x)_{2/3}O₃ (x=0.3~0.6)를 기본조성으로 선택한 후 일반소성법으로 시편을 제작하였다. 출발원료로 BaCO₃, MgO, Ta₂O₅, CoO, Nb₂O₅(순도 99% 이상)를 사용하였으며, 높은 품질계수를 갖는 BMT와 낮은 소결온도를 갖는 BCN을 합성하여 시편을 제작하였다. 시편의 제조공정을 그림 1에 나타내었다.

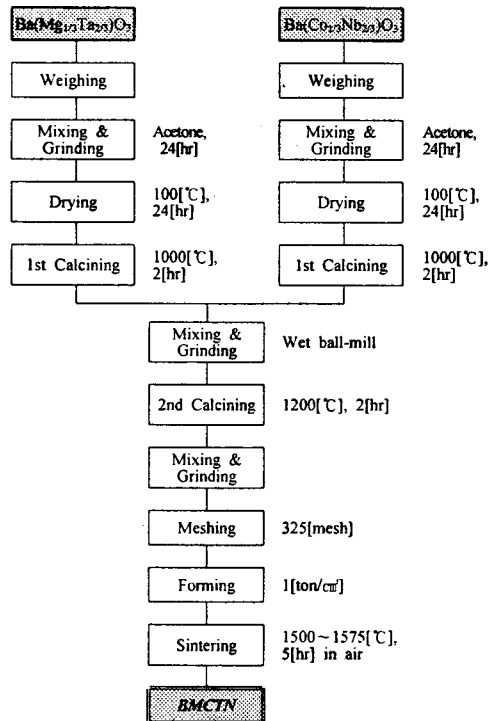


그림 1. BMCTN 세라믹의 제조공정

제작한 BMCTN 시편의 마이크로파 유전특성은 Hakki와 Coleman에 의해 제시되고 Kobayashi 등이 보정한 유전체 공진기법 [3]을 사용하여 측정하였다. 유전체 공진기법은 무한 도체 원판 사이에 원통형 도체를 넣어 구성하며, 이때 두 도체판의 표면 저항에 의한 유전손실을 최소화하기 위하여 표면 연마된 구리판을 사용하였다. 따라서 TE_{01δ}를 측정모드로 이용하므로 전계의 법선 성분이 양 도체 판 표면에서 0이 되어 정확한 측정이 가능하다. 또한 여진과 검파는 반사법보다 산란이 적은 투과법을 이용하였다. 본 연구에서는 원통형 유전체의 주 공진모드인 TE₀₁₁ 공진피크를 선택하여 공진주파수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

BMT 분말을 25[°C]~1400[°C]의 범위에서 시차 열분석(DTA) 및 열중량 분석(TGA)을 하였으며, 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 310.33[°C]에서 휘발성 불순물 및 불일 혼합과정 중 혼합된 유기물의 연소에 의해 발열 피크와 중량의 감소가 발생하였다. 또한 650[°C]에서 990[°C]까지 넓은 온도 범위에 걸쳐 중량감소가 발생하였으며, 이는 시료 자체에 포함된 CO₂의 휘발에 의한 것이며, 829.89[°C] 및 973.87[°C]에서의 흡열피크는 BaO와 MgO 및 Ta₂O₅의 반응에 의한 고용체의 형성에 의한 것으로 사료된다. 1000[°C] 이상에서 큰 중량손실은 관찰되지 않았으며, 13.27%의 중량손실이 관찰되었다.

그림 3에 BCN 분말의 시차열분석 및 열중량분석의 결과를 나타내었다. 600[°C]에서 1000[°C]까지 넓은 온도 범위에서 시료 자체에 포함된 CO₂의 휘발에 의해 14.5%의 중량손실이 발생하였으며, 955.09[°C]에서의 흡열피크는 BaO와 CoO 및 Nb₂O₅의 반응에 의한 고용체의 형성에 의한 것으로 사료된다.

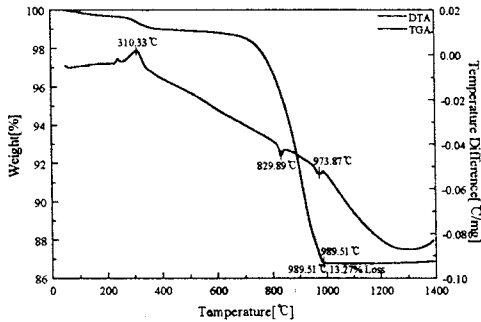


그림 2. BMT시료의 시차열분석 및 열중량분석

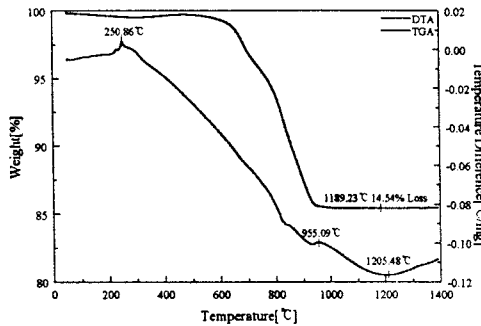


그림 3. BCN시료의 시차열분석 및 열중량분석

그림 2의 시차열분석 및 열 중량 분석 결과를 기초로 하여 더 이상의 중량 변화가 발생하지 않는 1100[°C]를 중심으로 1000~1200[°C]까지 100[°C]간격으로 변화시켜 2(hr)동안 하소한 BMT 분말에 대해 적정 하소 조건을 결정하기 위하여 X-선 회절분석을 하였으며, 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 1000[°C]에서 하소한 분말의 경우 먼저 BaO와 Ta₂O₅가 반응하여 Ba₅Ta₄O₁₅ 및 Ba₇Ta₆O₁₆상 등 Barium multi-tantalate상이 형성되었으며, 일부 미반응된 BaO와 Ta₂O₅상의 피크가 관찰되었다. 그러나, 하소 온도가 1200[°C]로 증가함에 따라 BaO와 MgO 및 Ta₂O₅의 미반응 피크가 감소되었으며, 이는 Ba(Mg_{0.33}Ta_{0.67})O₃상의 형성 및 이미 형성된 Barium multi-tantalate상과 반응하여 BaMgO₃ 및 BaTaO₃ 상을 형성하였기 때문으로 사료된다. 따라서 BMT의 1차 하소조건은 잔존 유기물과 CO₂의 휘발이 완료되어 중량의 큰 변화가 없는 1000[°C]로 하였다.

Ba(Co.Nb)O₃ 분말의 적정 하소 조건을 결정하기 위하여 900[°C]를 중심으로 800~1000[°C]까지 100[°C]간격으로 변화시켜 2(hr)동안 하소한 후 X-선 회절분석을 하였으며 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 하소 온도에 따른 큰 변화는 관찰되지 않았으며, 회절피크의 회절강도와 반폭치의 변화 등으로부터 BCN의 1차 하소조건을 1000[°C]로 하였다.

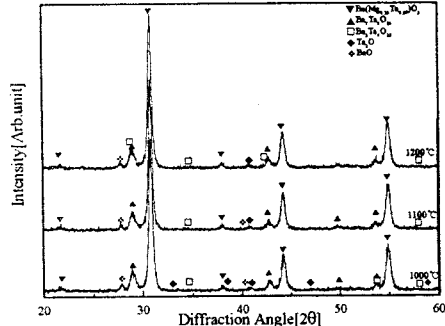


그림 4. 하소 온도를 변화시킨 Ba(Mg,Ta)O₃ 시료의 X-선 회절모양

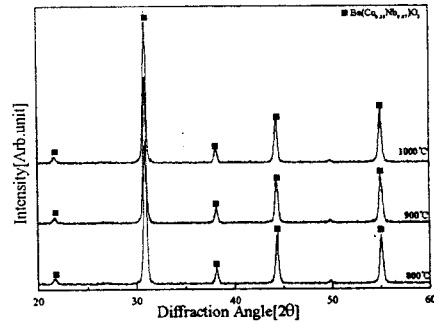


그림 5. 하소 온도를 변화시킨 Ba(Co,Nb)O₃ 시료의 X-선 회절모양

1차 하소한 BMT와 BCN을 Ba(Mg_(1-x)Co_x)_{1/3}(Ta_(1-x)Nb_x)_{2/3}O₃(x=0.3~0.6)의 조성비에 따라 혼합한 후 BMT-BCN을 예비 반응시키기 위하여 1200[°C]에서 2(hr) 2차 하소한 분말을 혼합 분쇄한 후 성형하여 1500~1575[°C]까지 25[°C] 간격으로 변화시켜 5시간 소결하였으며, 소결온도 변화에 따른 시편의 결정학적 변화를 관찰하고자 X-선 회절분석을 하여 그림 6에 나타내었다. 소결온도의 증가에 따라 전 조성에서 이차상 및 중간상의 회절강도는 감소하였으며, (101), (102), (201), (202) 및 (212)의 회절피크가 확인되어 복합 페로브스카이트상으로 형성된 것을 확인할 수 있었다.

소결온도 및 조성변화에 따른 BMCTN 시편의 유전율과 유전손실 특성을 그림 7에 나타내었다. 그림에서와 같이 Mg과 Ta의 조성이 증가함에 따라 유전율은 낮아졌으며, 이는 Ba(Mg,Ta)O₃의 유전율(≈25)이 Ba(Co,Nb)O₃의 유전율(≈31)보다 낮은 것에 의한 것으로 사료된다. 0.4/0.6조성의 경우 유전율과 유전손실은 각각 31과 1% 미만이었으며, 전 조성에 걸쳐 1525[°C]에서 약간의 유전율 감소가 나타났다. 0.7/0.3조성의 경우 28% 정도의 유전율과 0.3% 미만의 우수한 특성을 나타내었다. 소결온도 및 조성에 따른 BMCTN 시편의 무부하 품질계수 특성을 고찰하기 위하여 그림 8에 나타낸 TE₀₁₁ 공진 피크로부터 공진주파수와 3dB 대역폭을 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1. 조성 및 소결온도 변화에 따른 BMCTN 시편의 공진특성

조성 (Mg,Ta Co,Nb)	소결온도 (°C)	공진주파수 f_0 (MHz)	품질계수 (Q) (9[dB])	τ_f (ppm/ °C)
0.4/0.6	1500	9.94	12195	-2.7
	1525	9.93	18260	
	1550	10.17	5749	
	1575	9.96	11020	
0.5/0.5	1500	10.20	3854	-1.5
	1525	10.15	4240	
	1550	10.41	3012	
	1575	10.23	4652	
0.6/0.4	1500	10.39	3002	-1.4
	1525	10.36	3977	
	1550	10.36	2983	
	1575	10.40	5228	
0.7/0.3	1500	10.95	13329	-1.2
	1525	11.05	13573	
	1550	10.99	19186	
	1575	10.85	26162	

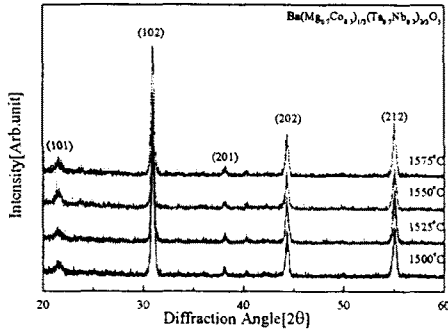
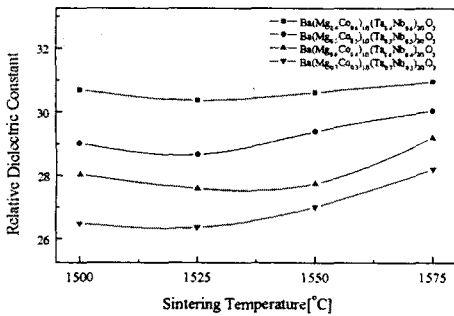
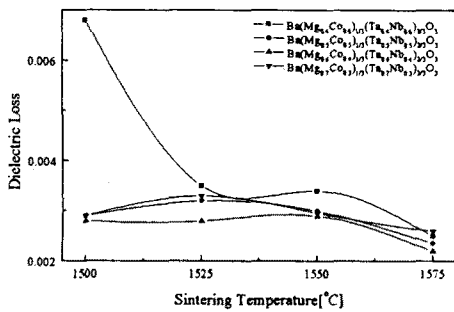


그림 6. 소결온도에 따른 BMCTN 시편의 X-선 회절모양



(a)



(b)

그림 7. 소결온도 및 조성변화에 따른 BMCTN 시편의 유전율(a)과 유전손실(b)

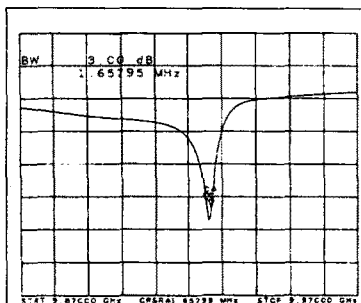


그림 8. TE₀₁₁모드의 협대역 주파수 특성

4. 결 론

본 연구에서는 소결온도를 낮추고 품질계수특성을 향상시키기 위하여 $Ba(Mg_{1-x}Co_x)_{1/3}(Ta_{1-x}Nb_x)_{2/3}O_3$ ($x=0.3\sim0.6$) 세라믹을 제조하였으며, 소결온도와 조성에 따른 구조적 특성과 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. X-선 회절분석으로부터 BMT와 BCN의 복합 페로브스카이트상을 확인하였다.
2. 소결온도의 증가에 따라 $Ba(Mg_{0.7}Co_{0.3})_{1/3}(Ta_{0.7}Nb_{0.3})_{2/3}O_3$ 조성의 경우 품질계수는 증가하는 경향을 나타내었으며, 공진주파수의 온도계수는 소결온도의 변화에 의존하지 않았다.
3. 1575°C에서 5시간 소결한 0.7/0.3 조성의 경우 유전율, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 28, 283,800[at 1dB], -1.2[ppm/°C]의 우수한 특성을 나타내었다.
4. Mg,Ta의 증가에 따라 유전율은 감소하였으며, 공진주파수의 온도계수는 0[ppm/°C]으로 증가하였다.

이상의 결론으로부터 $Ba(Mg_{0.7}Co_{0.3})_{1/3}(Ta_{0.7}Nb_{0.3})_{2/3}O_3$ 세라믹은 1600[°C]이하의 소결온도와 N₂ 가스 등 분위기가 없는 대기중에서 제작 가능하고 250,000[at 1dB]의 아주 높은 품질계수 특성을 나타내어 마이크로파 유전체 공진기 및 고품질계수를 요하는 기저국용 Band-pass filter로서 실용 가능하다고 사료된다.

(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_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Temperature-Stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss", Jpn.J.Appl.Phys., Vol.21, No.10, pp.L624~L626, 1982.
- (3) Y.Kobayashi et al., "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, pp.1077~1085, 1980.

본 연구는 한국과학재단 산학협력 연구비 지원에 의한 결과의 일부임. (과제번호: 97-2-07-02-01-1)