

조성비에 따른 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃(BMT-BCN) 세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전특성

황태광, 박인길, 이성갑, 배선기, 이영희

광운대학교 전자재료공학과, 신성대학 전자과, 세남대학교 전자전기공학과, 인천대학교 전기공학과

The Structural and Microwave Properties of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃(BMT-BCN)

Tae-Kwang Hwang, In-Gil Park, Sung-Gap Lee, Seon-Gi Bae, Young-Hie Lee
Kwangwoon University, Shinsung College, Seonam University, Inchon University

Abstract - The structural and microwave properties of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics were investigated with composition ratio. The specimens were sintered at 1525°C for 5 hours in air. All specimens exhibited superlattice reflection planes of (100), (111), (200), (201), and (112). Increasing mole ratio of BCN ceramics, the peak intensity of superstructure reflection plane were decreased, while dielectric constant was slightly increased. The dielectric constant and quality factor of the 0.8BMT-0.2BCN ceramics were 27.51, 103.681[at 1GHz], respectively.

가니에 넣고 각각 1300°C와 1100°C에서 5시간 동안 1차 하소하였다. 하소시 온도상승율은 5°C/min.로 하였다. 1차 하소한 BMT와 BCN 분말을 물비에 따라 아세톤을 분산매로 지르코니아 불을 사용하여 24시간동안 혼합분쇄한 후 1300°C에서 2시간 동안 2차 하소하였다. 2차 하소한 BMT-BCN 분말을 원통형 금형(φ=6.8mm)에 넣고 1000kg/cm²의 압력을 가해 성형하여 1525°C에서 5시간 동안 소결하였다. 이러한 BMT-BCN 세라믹스의 제조 공정을 그림 1에 나타내었다.

1. 서 론

현재까지 개발된 마이크로파 유전체 공진기용 재료 중에서 일반적으로 A(B'B'')O₃(A=Ba, Sr, B'=Zn, Mg, Ni, B''=Ta, Nb)로 표현되는 복합페로브스카이트 세라믹스는 마이크로파 시스템 응용에 적합한 높은 품질계수로 인하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 재료의 마이크로파 유전특성을 향상시키기 위해서는 B-site의 ordering, 격자결함제어, 미세구조제어 등을 고려해야 한다.[1-3]

유전체 공진기용 복합페로브스카이트 재료로서는 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃계와 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃계가 우수한 특성을 나타내고 있으나 높은 소결온도(≥1600°C)와 장시간의 열처리 등의 큰 문제점을 지니고 있어[4] 실제적인 응용을 위해서는 소결온도의 감소, B-site의 ordering과 미세구조에 크게 의존하는 마이크로파 유전특성 등을 조절하기 위한 연구가 이루어져야 할 것이다.

따라서 본 연구에서는 우수한 마이크로파 유전특성을 나타내는 BMT의 열처리 과정의 개선과 B-site의 규칙화 및 미세결합의 제어를 위하여 1400°C의 소결온도를 갖는 BCN을 고용하여 BMT-BCN 세라믹스를 제조하였으며, 조성비에 따른 시편의 고용체 형성과정과 미세구조를 분석하고, 이에 따른 마이크로파 유전특성을 고찰하여 소결공정과 그 특성의 향상 가능성을 고찰하였다.

2. 실 험

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 시편의 조성을 (1-x)Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-xBa(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃[(1-x)BMT-xBCN] (x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)으로 선택한 후, 일반소성법으로 시편을 제조하였다. 출발 원료로 BaCO₃, MgO, Ta₂O₅, CoO, Nb₂O₅를 사용하였다. 먼저 BMT와 BCN을 조성식에 따라 각각 평량한 후 아세톤을 분산매로 지르코니아 불을 사용하여 24시간 동안 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄된 BMT와 BCN 분말을 각각 100°C 전기오븐에서 24시간동안 충분히 건조한 후 알루미늄나 도

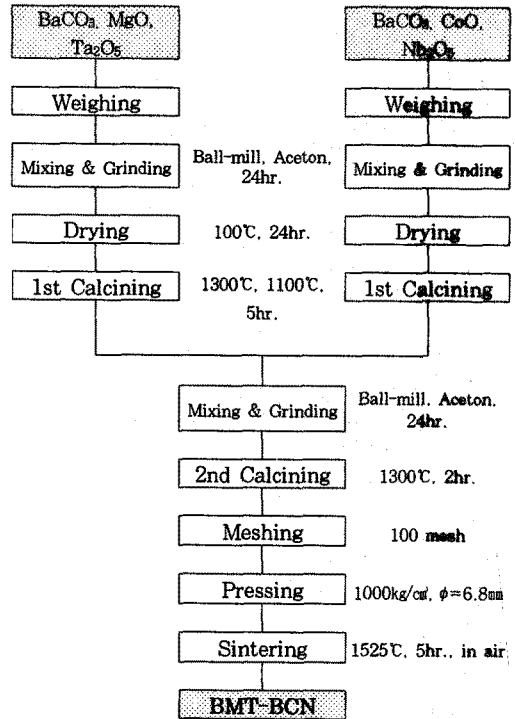


그림 1. BMT-BCN 세라믹스의 제조공정

2.2 측정

하소한 분말과 소결한 시편의 고용체 형성과정 및 결정구조의 변화를 고찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. 이때 스텝폭과 주사속도는 각각 0.2deg., 10deg./min.로 하였으며, (422)와 (226)면의 피크분리를 측정하기 위한 113.5°~116°에서의 스텝폭과 주사속도는 각각 0.01 deg., 2.0deg./min.으로 하였다. 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조는 SEM을 이용하여 고찰하였으며, 마이크로파 유전특성은 Hakki와 Coleman[5]이 제시하고 Kobayashi[6] 등이 보정한 유전체 공진기법을 이용한

HP8757D Network analyzer를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 2차 하소한 BMT-BCN 분말의 X-선 회절모양이다. 조성변화에 따라 이차상 및 미반응상은 나타나지 않았다. 하소시 발생하는 미반응상과 이차상은 마이크로파 유전특성을 감소시킬 수 있다. [7] 1300°C에서 5시간 동안 하소한 BMT 분말의 X-선 회절분석 결과와 비교해 보면 그 회절피크가 큰 변화가 없는 것으로 보아 전 조성에서 미반응상과 이차상이 없는 단일상의 BMT-BCN으로 합성되었으며, BCN의 증가에 따라 회절각(2θ)이 약간 이동하였다. 이는 BMT-BCN상 형성과정 중에 일어난 것으로 생각된다. 전 조성에서 나타난 초격자 반사면인 (100)면으로부터 BMT와 BCN의 반응이 진행되면서 규칙화(ordering)가 서서히 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

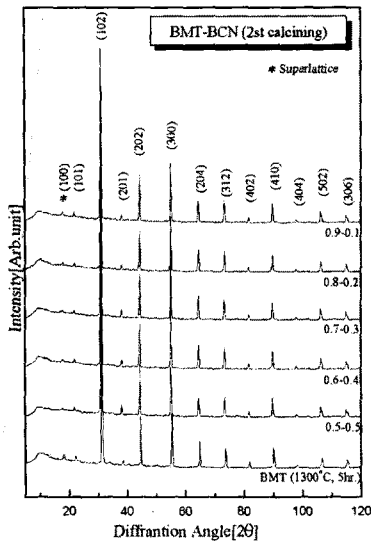


그림 2. 2차 하소한 BMT-BCN 분말의 X-선 회절모양

그림 3은 1525°C에서 5시간 동안 소결한 BMT-BCN 세라믹스의 회절 모양이다. 1650°C에서 5시간 동안 소결한 BMT 세라믹스에서 나타난 복합 페로브스카이트상과 큰 차이가 없는, 전 조성에서 이차상이 없는 복합 페로브스카이트상을 형성하고 있다. 복합 페로브스카이트 구조에서 규칙구조(ordered structure)를 형성할 때 나타나는 초격자 피크인 (100), (111), (200), (103), (112)면이 나타났으며, (1-x)BMT-xBCN 조성에서 BCN의 몰비(x)의 증가에 따라 그 회절강도는 감소하였다. 이는 고용한계 초과에 의해 규칙화(ordering)가 감소하였기 때문이다. 조성변화에 따른 규칙화의 감소는 초격자 반사면인 (100) 피크의 상대강도(relative intensity)의 측정치와 이로부터 계산한 규칙도(ordering parameter, S)로부터 BCN의 몰비(x)가 증가함에 따라 감소한 것으로써 확인할 수 있었다.

그림 4는 BMT-BCN 세라믹스의 113.5°~116°의 X-선 피크 분리모양이다. B-site에서 규칙화를 나타냄에 따라 X-선 회절의 면지수 합인 (2H+K+L)/3이 정수가 아닌 초격자 피크를 나타내며 격자 비틀림 현상을 수반하므로써 (422)와 (226)면의 분리가 일어난다. [8] 본 실험의 (1-x)BMT-xBCN에서 피크분리는 BCN의 몰비(x)가 증가함에 따라 잘 일어나지 않았으며, 이는 고용한계에 기인한 규칙화가 감소하였기 때문이다. 전

조성에서의 완전하지 못한 피크분리는 소결시간과 온도의 조절 등을 통해 개선시킬 수 있을 것이라 생각된다.

그림 5는 소결한 (1-x)BMT-xBCN 세라믹스의 표면과 파단면의 미세구조이다. BCN의 몰비(x)가 증가함에 따라 기공이 증가하고 밀도가 감소하였다. 유전체 세라믹스는

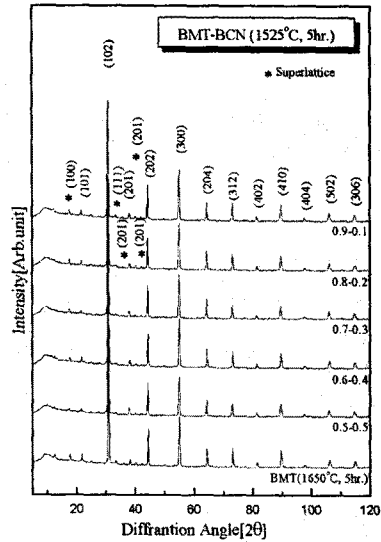


그림 3. BMT-BCN 세라믹스의 X-선 회절 모양(1525°C, 5hr.)

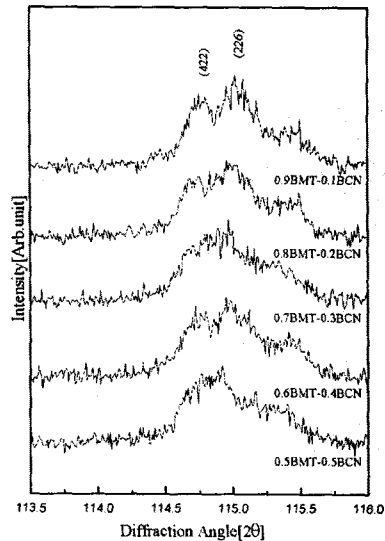
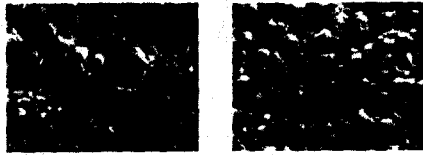


그림 4. BMT-BCN의 (422)와 (226)면의 피크 분리모양

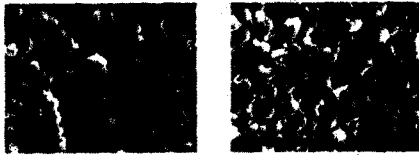
기공 형성 등으로 인한 밀도 감소나 결정립의 과대성장 및 결정립 크기의 분포가 불균일 할수록 품질계수값이 작아진다. [9] x=0.1, 0.2에서 결정립은 잘 형성되었으나 일부 결정립은 BCN이 주도하는 과잉 소결로 인하여 과대성장을 나타내어 마이크로파 유전특성을 저하하는 요인이 되며, 그 외의 조성에서는 결정립의 비정상적인 성장과 결정립 크기가 불균일하였다. 이는 고용체 형성과정에서 낮은 소결온도(1400°C)를 갖는 BCN이 결정립 성장을 주도하여 생긴 결과로 생각된다. 이것은

또한 BCN의 몰비(x)가 증가함에 따라 평균 결정립 크기가 감소하는 원인이 되기도 한다.

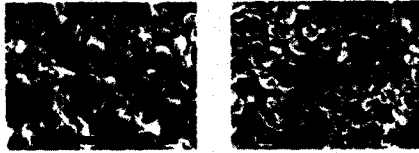
그림 6은 (1-x)BMT-xBCN 세라믹스의 품질계수 및 유전상수이다. BCN의 몰비(x)가 증가함에 따라 유전율은 증가하였으며, 이는 BMT의 유전율(≈ 25)보다 BCN의



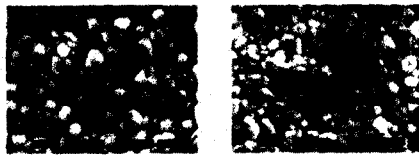
표면 단면
(a) 0.5BMT-0.5BCN



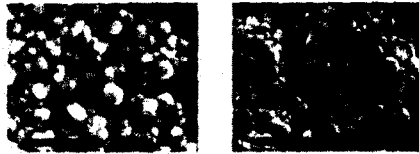
표면 단면
(b) 0.6BMT-0.4BCN



표면 단면
(c) 0.7BMT-0.3BCN



표면 단면
(d) 0.8BMT-0.2BCN



표면 단면
(e) 0.9BMT-0.1BCN

그림 5. (1-x)BMT-xBCN 세라믹스의 표면과 파단면

유전율(≈ 31)이 높기 때문이다. 0.8BMT-0.2BCN 세라믹스의 품질계수($Q \times f_0$)는 103,681[GHz]이었다. BCN의 몰비가 0.3보다 큰($x \geq 0.3$) 조성에서는 고용한계의 초과와 규칙화의 감소, 그리고 결정립의 비정상적인 성장과 밀도저하에 의해 품질계수는 감소하였다.

4. 결 론

소결온도를 낮추고, 규칙화 및 미세결합 제어를 통한 우

수한 마이크로파 유전특성을 얻기위해 BMT에 BCN을 고용시킨 BMT-BCN 세라믹스를 제조하여 구조 및 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

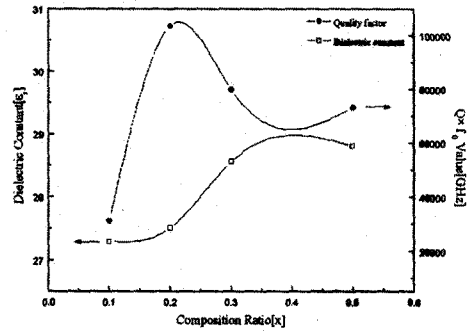


그림 6. (1-x)BMT-xBCN 세라믹스의 품질계수 및 유전상수

- 1525°C에서 5시간 동안 소결한 (1-x)BMT-xBCN 세라믹스는 복합 페로브스카이트상이었다.
- (1-x)BMT-xBCN 세라믹스는 BCN의 몰비(x)가 증가함에 따라 규칙도는 감소하였으며, 비정상적인 결정립 성장을 나타내었고, 유전율은 증가하였다.
- 0.8BMT-0.2BCN 세라믹스의 유전율(ϵ_r) 및 품질계수($Q \times f_0$)는 각각 27.51, 103681[GHz]이었다.

0.8BMT-0.2BCN 세라믹스는 기존의 높은 소결온도를 갖는 BMT보다 소결온도를 낮추어 제작가능하였으며, 유전율과 품질계수 등의 마이크로파 유전특성은 우수하였다.

(참 고 문 헌)

- S. Nomura, "Ceramics for Microwave Dielectric Resonator", *Ferroelectric*, 49, 61-70, 1983
- S. B. Desu and H. M. O'bryan, "Microwave Loss Quality of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(10), 546-551, 1985
- M. Sugiyama, T. Inuzuka, and H. Kubo, "Effects of Processing on Microstructure and Dielectric Properties in Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics", *Ceramic Transition*, 15, 153-166, 1989
- S. Nomura, K. Toyama, and K. Kaneta, "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Temperature-Stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21(10), L624-L626, 1982
- B. W. Hakki et al., "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", *IRE Trans. on Microwave Theory and Technique*, Vol. MTT-24, No. 10, 1960
- 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
- M. Furuya et al., "Microwave Dielectric Properties for Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_{2/3}-A(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃ (A=Ba, Sr and Ca) Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 33, No. 9B, 1994
- S. Kawasima, M. Nishida, I. Ueda, and H. Ouchi, "Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies", *J. Am. Ceram. Soc.*, 66(6), 421-423, 1983
- K. Wakino, "Relations between Microwave Dielectric Losses and Microstructure on (Zn,Sn)TiO₃ Dielectric Ceramics", *日本窯業協會誌*, 88(8), 475-482, 1980