

소결온도에 따른 0.8Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.2Ba(Co<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 세라믹스의 구조적 특성

배경인\*, 이문기, 임성수\*\*, 김 김\*\*\*, 류기원<sup>§</sup>, 이영희\*  
 \*광운대학교 전자재료공학과, \*\*한국전자(주), \*\*\*춘천기술대학 전자과, <sup>§</sup>여주대학 전자과

The Structural Properties of 0.8Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.2Ba(Co<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics with Sintering Temperature

Kyoung-In Bae\*, Moon-kee Lee\*, Sung-Soo Lim\*\*, Kang Kim\*\*\*, Ki-Won Ryu<sup>§</sup>, Young-Hie Lee\*  
 \*Kwangwoon University, \*\*Korea Electronic Co.Ltd., \*\*\*Chunchon Polytechnic College, <sup>§</sup>Yeoju College

**Abstract** - The 0.8Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.2Ba(Co<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(0.8BZT-0.2BCN) ceramics were prepared by conventional mixed oxide method. The structural properties of the 0.8BZT-0.2BCN ceramics with the sintering temperature were investigated by XRD and SEM. The 0.8BZT-0.2BCN ceramics had a superstructure reflection plane of (100), (200). Increasing the sintering temperature, the ordering parameter of B-site atoms were increased. The lattice constant of 0.8BZT-0.2BCN ceramics was 3.97 Å. Increasing the sintering temperature, the average grain sizes were increased. In the case of the 0.8BZT-0.2BCN ceramics sintered at 1500°C, the average grain size and bulk density were 1.56µm, 6.93g/cm<sup>3</sup>, respectively.

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 0.8BZT-0.2BCN 세라믹스를 제조하기 위해 일반소성법으로 시편을 제작하였다. 출발원료로는 BaCO<sub>3</sub>, ZnO, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CoO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (순도 99.99%)를 사용하여 조성식에 따라 각각 평량하였다. 분산매인 아세톤과 지르코니아 불을 사용하여 24시간 동안 혼합분쇄 하였으며, 혼합 분쇄한 시료를 100°C 전기오븐에서 24시간 건조하였다. 건조한 후 알루미나 도가니에서 BZT와 BCN을 각각 1200°C에서 2시간, 1100°C에서 2시간동안 하소하였으며, 하소시 전기로의 온도상승율은 5°C/min.로 하였다. 각각 하소한 BZT와 BCN을 0.8/0.2로 평량하여 혼합 및 재분쇄를 한 후에 원통형 금형(φ=6.8mm)에 넣고 1000kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 성형 하였으며, 성형한 시료를 각각 1400°C~1500°C의 온도범위에서 5시간 동안 소결하였다. 이러한 0.8BZT-0.2BCN 세라믹스의 제조공정을 그림 1에 나타내었다.

1. 서 론

정보통신 산업의 발전에 따라 마이크로웨이브를 이용한 개인용 이동통신(1~3GHz), 위성통신(4~12GHz) 및 위성방송(12GHz)등의 무선통신 산업이 급속하게 발전되고 있으며, 고부가가치 산업인 무선통신 단말기와 위성방송 수신기용 부품의 개발은 중요한 개발과제 중의 하나로 지적되고 있다. 특히 마이크로파 대역에서 사용되는 소자는 용도에 따라서 자기 요구되는 특성이 다르기 때문에 그 요구에 맞는 다양한 재료의 개발 및 연구가 시급한 실정이다.

마이크로파 유전체 재료로는 복합페로브스카이트 구조를 가지는 세라믹스 물질로 Ba(Mg,Ta)O<sub>3</sub>(BMT)계 [1], Ba(Zn,Ta)O<sub>3</sub>(BZT)계, Ba(Zn,Nb)O<sub>3</sub>(BZN)계 [2] 등이 있으며, 이를 다른 세라믹스와 고용하거나 치환하는 방법으로 품질계수(Q)와 온도안정성을 개선하는 노력이 진행되고 있다. [3,4] 현재 활발하게 연구되고 있는 마이크로파 유전체 재료중에서, BZT는 12GHz에서 유전율은 30이며, 품질계수(Q)는 14000, 공진주파수의 온도계수는 0±0.5ppm/°C의 우수한 마이크로파 유전특성을 가지고 있다. 그러나, 이러한 BZT 세라믹스의 마이크로파 유전특성은 Zn과 Ta의 ordering 정도에 영향을 받으며, ordering은 높은 소결온도와 장시간의 열처리 과정을 요구한다. 또한 ZnO휘발에 의한 기공형성은 마이크로파 유전특성을 저하시킨다.

따라서, 본 연구에서는 이러한 BZT 세라믹스의 Zn과 Ta의 규칙화(ordering)를 높이며, 제조공정의 개선을 위해 낮은 소결온도를 가지는 BCN 세라믹스를 고용하여 0.8BZT-0.2BCN 세라믹스를 제조하였고, 소결온도에 따른 고용체 형성과정과 구조적 특성을 조사하였다.

2. 본 론

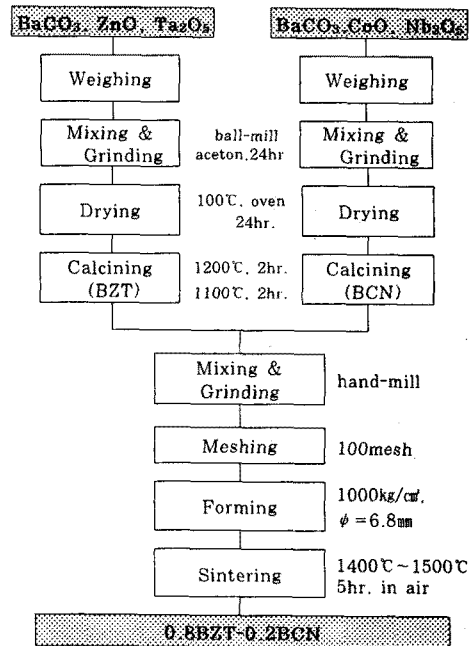


그림 1. 0.8BZT-0.2BCN 세라믹스의 제조공정

2.2 측정

소결온도에 따른 0.8BZT-0.2BCN 세라믹스의 결정상

및 변화는 5°~120°의 범위에서 X-선 회절분석으로 조사하였으며, 이때 주사속도는 각각 0.2deg./10deg./min.으로 하였다. 파단면의 결정화 형태 및 결정립계, 기공 등의 미세구조를 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰하였다. 소결온도에 따른 벌크 밀도 변화는 아르키메데스의 원리를 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 소결온도에 따른 0.8BZT-0.2BCN 세라믹스의 X-선 회절모양을 나타낸 것이다. 모든 소결온도에서 초격자구조 반사면을 나타내는 (100), (200)면이 나타났으며, 1450°C에서 소결한 시편의 (100)면의 회절강도가 작게 나타났다. 이는 ZnO 휘발 및 BZT-BCN 세라믹스의 고용체 형성에 의한 것으로 사료된다.

단위격자의 크기 변화를 조사하기 위해, 그 구조를 입방정계구조로 가정하여 다음 식에 의하여 격자상수  $a'$ 의 값을 계산하였으며, BZT 세라믹스의 경우  $Z=3$ 이다. [5]

$$a' = 3 \sqrt{\frac{\text{단위격자의부피}}{\text{단위격자당분자수}(Z)}}$$

X-선 회절분석 결과로부터 계산한 0.8BZT-0.2BCN 세라믹스의 격자상수  $a'$ 는 BZT 세라믹스의 격자상수 4.09Å보다 작은 3.97Å이었으며, 소결온도의 증가에 따라 큰 변화는 나타나지 않았다.

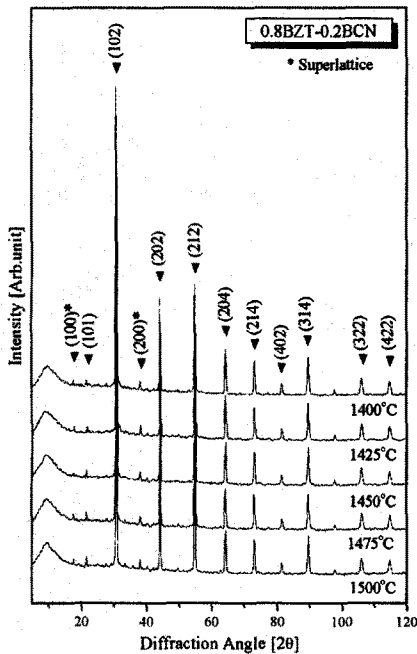


그림 2. 소결온도에 따른 0.8BZT-0.2BCN 세라믹스의 X-선 회절모양

복합 페로브스카이트 구조를 갖는 세라믹스의 B-site 원자 ordering 정도는 (422), (226)면의 피크분리를 조사한다. 따라서 본 연구에서도 0.8BZT-0.2BCN 세라믹스의 Zn, Ta, Co, Nb의 B-site

원자의 ordering 정도를 조사하기 위해 (422), (226)면의 피크분리를 조사하였으며, 그림 3에 그 결과를 나타내었다.

소결한 시편에서 (422), (226)면의 피크분리는 명확히 나타나지 않았으며, (422)피크의 2θ 값이 소결온도의 증가에 따라 감소되었다. 이는 0.8BZT-0.2BCN 세라믹스의 고용체를 형성하는 과정에서 생성되는 격자구조의 비틀림에 의한 것으로 사료된다. 소결온도가 증가함에 따라 (422)면의 밴드폭이 감소하였으며, 이는 Zn, Ta, Co, Nb의 ordering 증가에 기인한 것으로 사료된다.

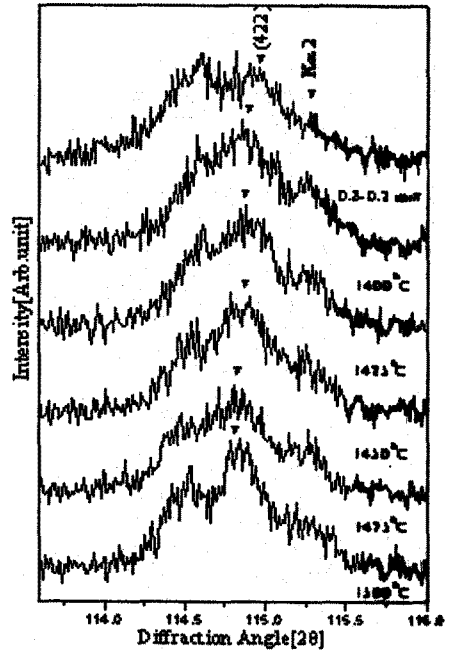


그림 3. 소결온도에 따른 0.8BZT-0.2BCN 세라믹스의 (422)면과 (226)면의 피크분리모양

그림 4는 소결온도에 따른 0.8BZT-0.2BCN 세라믹스의 파단면 미세구조를 나타내었다. 소결온도의 증가에 따라 결정립은 균일하게 성장하였으며 결정립의 크기도 증가하였다. 이에 비해 기공은 감소하였다. 1400°C에서 소결한 시편의 경우, 명확한 결정립이 형성되지 않았으며, 기공도 생성되었다. 이는 낮은 소결온도로 인해 BZT와 BCN이 고용되지 않고, BCN만이 결정립을 형성하였기 때문이다. 1425°C와 1450°C에서 소결한 시편의 경우, 결정립이 명확하게 형성되었다. 1475°C에서 소결한 시편의 경우, 명확한 결정립이 관찰되지만 기공이 생성되었다. 이는 ZnO가 휘발하였기 때문이다. 1500°C에서 소결한 시편의 경우, 비교적 우수한 구조적 특성을 나타내었다.

그림 5는 소결온도에 따른 0.8BZT-0.2BCN 세라믹스의 평균 결정립크기를 나타낸 것이다. 1450°C에서 소결한 시편의 경우 결정립크기의 감소는 BCN과 BZT의 고용체 형성을 통한 재결정화 과정에 의한 것으로 사료된다. 소결온도의 증가에 따라 결정립의 크기는 증가하였으며, 1500°C에서 소결한 시편의 경우 평균 결정립 크기는 1.56μm이었다.

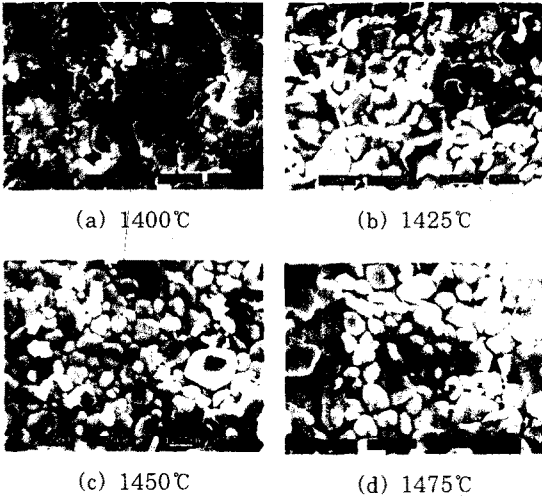


그림 4. 소결온도에 따른 0.8BZT-0.2BCN 세라믹스의 파단면

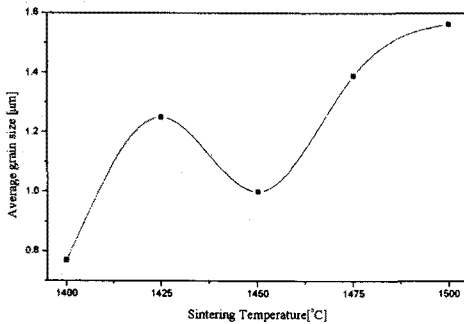


그림 5. 소결온도에 따른 0.8BZT-0.2BCN 세라믹스의 평균 결정립크기

그림 6은 소결온도에 따른 0.8BZT-0.2BCN 세라믹스의 밀도변화를 나타낸 것이다. 1425°C에서 소결한 시편의 경우 이론밀도(7.92g/cm<sup>3</sup>)에 근접한 7.81g/cm<sup>3</sup>의 소결체를 얻을 수 있었다. 이는 BCN 세라믹스의 결정립 크기 증가로 치밀화가 진행되었으며, 기공은 감소되어 밀도가 증가된 것이다. 1450°C에서 소결한 시편의 경우 시료표면에서 ZnO의 휘발로 인하여 급격하게 밀도가 감소하였다. 1500°C에서 소결한 0.8BZT-0.2BCN 세라믹스의 밀도는 6.93g/cm<sup>3</sup>이었다.

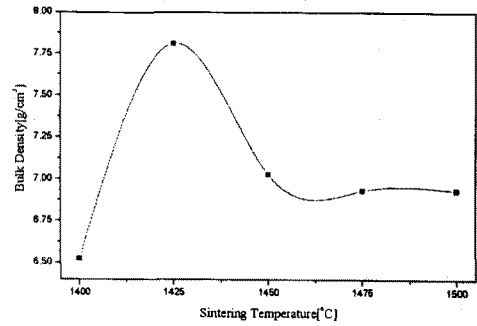


그림 6. 소결온도에 따른 0.8BZT-0.2BCN 세라믹스의 밀도변화

#### 4. 결 론

소결온도에 따른 0.8BZT-0.2BCN 세라믹스의 구조적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 0.8BZT-0.2BCN 세라믹스의 (422), (226)면의 명확한 피크분리는 나타나지 않았으며, B-site의 ordering은 증가하였다.
2. 소결온도의 증가에 따라 결정립은 균일하게 형성되었으며, 크기는 증가하였다.
3. 0.8BZT-0.2BCN 세라믹스의 격자상수는 3.97Å로 소결온도의 증가에 따라 큰 변화는 나타나지 않았다.
4. 1500°C에서 소결한 시편의 경우, 평균결정립의 크기와 밀도는 각각 1.56μm, 6.93g/cm<sup>3</sup>이었다.

이상의 결론으로부터 1500°C에서 소결한 0.8BZT-0.2BCN 세라믹스는 우수한 구조적 특성을 나타내었으며, 제조공정의 개선가능성을 나타내었다.

#### [참 고 문 헌]

- (1) H. Matsumoto, H. Tamura, K. Wakino, "Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-BaSnO<sub>3</sub> High-Q Dielectric Resonator," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 30, No. 9B, pp. 2347-2349, 1991
- (2) K. Endo, K. Fujimoto, K. Murakawa, "Dielectric Properties of Ceramics in Ba(Co<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 70, No. 9, c-215~218, 1987
- (3) H. Tamura, T. Konoike, Y. Sakabe, K. Wakino, "Improved High-Q Dielectric Resonator with Complex Perovskite Structure," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 67, No. 4, c-59~c-61, 1984
- (4) K. Wakino, M. Murata, H. Tamura, "Far Infrared Reflection Spectra of Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> Dielectric Resonator Material," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 69, No. 1, pp. 34-37, 1986
- (5) F. Galasso, *Structure, Properties, and Preparation of Perovskite-Type Compounds*, Pergamon Press