

(1-x)Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-xBa(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃(x=0.25~0.5) 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

The Microwave Dielectric Properties of (1-x)Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-xBa(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃(x=0.25~0.5) Ceramics

황태광*, 김 강**, 임성수***, 이성갑****, 이영희*

(Tae-Kwang Hwang, Kang Kim, Sung-Soo Lim, Sung-Gap Lee, Young-Hie Lee)

Abstract

The microwave dielectric properties of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃[BMT-BCN] ceramics were investigated. The specimens were prepared by the conventional mixed oxide method. It was found that Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ and Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ formed a solid solution with complex perovskite structure. Increasing the BCN content, dielectric constant was increased, but temperature coefficient of resonant frequency was decreased. In the range of x≥0.4, dielectric constant was about 30. 0.55BMT-0.45BCN ceramics showed excellent microwave dielectric properties with ε_r=30.84, Q×f₀=75,325[GHz] and τ_f=-2.9015[ppm/°C].

Key Wards(중요어구) : Microwave dielectric properties, X-band, Complex perovskite structure, Conventional mixed oxide method

1. 서론

지금까지 개발되어 X-band에서 상용화된 마이크로파 유전체 재료는 BaTi₄O₉¹⁾, (Zr,Sn)TiO₄²⁾ 등이 있으나 통신부품의 디지털화가 추진됨에 따라 더 높은 품질계수(Q×f₀)를 갖는 재료가 절실히 요구되어진다. 이러한 추세에 따라 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃[BMT]와 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃[BZT]를 중심으로 한 높은 품질계수를 갖는 복합 페로브스카이트 재료가 마이크로파 시스템 응용분야에서 많이 연구되어 왔다. 이러한 재료에서 마이크로파 유전특성을 향상시키기 위해서는

B-site 이온의 규칙화(ordering), 격자결합 및 미세구조의 제어 등을 고려해야 한다.^{3),4)}

X-band에서의 유전체 재료로써 BMT는 우수한 마이크로파 유전특성을 나타내고 있으나 까다로운 열처리, 비용 등의 제조공정상의 문제점과 비교적 낮은 유전율 등의 문제점을 지니고 있어 그 개선을 위한 연구가 이루어져야 할 것이다.

따라서 본 연구에서는 우수한 마이크로파 유전특성을 지니고 있는 BMT(ε_r=25, Q×f₀=176,000[GHz], τ_f=+4.4[ppm/°C])에 BCN(ε_r=31, Q×f₀=60,000[GHz], τ_f=-6[ppm/°C])을 고용하여 BMT-BCN 세라믹스를 제조하였으며, 구조적 특성 및 마이크로파 유전특성을 조사하여 열처리 공정의 개선 가능성과 X-band 용 마이크로파 유전체 재료로써의 응용 가능성을 고찰하였다.

* 광운대학교 전자재료공학과
(서울 노원구 월계동 447-1, Fax: 02-915-8084
E-mail : yhlee@daisy.kwangwoon.ac.kr)
** 춘천기능대학 전자기술과
*** Korea Electronics Co., Ltd.
**** 서남대학교 전기전자공학과

2. 실험

2.1 시편의 제조.

본 연구에서는 시편의 조성을 $(1-x)\text{BMT}-x\text{BCN}$ ($x=0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5$)으로 선택한 후 일반소성법으로 시편을 제조하였다. 출발원료로 BaCO_3 , MgO , Ta_2O_5 , CoO , Nb_2O_5 를 사용하였다. 먼저 BMT와 BCN을 조성식에 따라 각각 평량한 후, 아세톤을 분산매로 지르코니아 볼을 사용하여 24시간동안 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄된 BMT와 BCN을 각각 100°C 전기오븐에서 24시간동안 충분히 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣고 1300°C 와 1100°C 에서 5시간 동안 1차 하소하였다. 하소시 온도상승율은 $5^\circ\text{C}/\text{min}$.로 하였다. 1차 하소한 BMT와 BCN 분말을 물비에 따라 혼합한 후 다시 24시간동안 혼합분쇄 및 건조하였으며, 1300°C 에서 2시간동안 2차 하소하였다. 2차 하소한 BMT-BCN 분말을 원통형 금형($\phi=12\text{mm}$)에 넣고 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형한 후 1575°C 에서 5시간동안 소결하여 시편을 제조하였다.

2.2 측정

하소한 분말과 소결한 시편의 고용체 형성과정 및 결정구조의 변화를 고찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1.542\text{\AA}$)을 사용하였으며, 스텝폭과 주사속도는 0.2deg. , $10\text{deg.}/\text{min}$.로 하였다. 주사전자현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 고찰하였다. 시편의 마이크로파 유전특성은 Hakki와 Coleman⁵⁾에 의해 제시되고 Kobayashi⁶⁾ 등이 보정한 유전체 공기기법을 이용하여 HP8757D Network analyzer를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 2차 하소한 BMT-BCN 분말의 X-선 회절모양이다. 1300°C 에서 5시간동안 하소한 BMT 분말의 회절피크와 큰 차이를 나타내지 않은 것으로 보아 전 조성에서 미반응상과 이차상이 나타나지 않은 BMT-BCN으로 합성되었으며, 초격자 반사면인 (100)면의 존재로부터 BMT와 BCN의 고용체 형성을 위한 규칙화가 서서히 진행됨을 확인할 수 있었다.

그림 2는 1575°C 에서 5시간동안 소결한 BMT-BCN 세라믹스의 X-선 회절모양이다. 전 조성에서 미반응상과 이차상이 없는 BMT-BCN 상을 형성하였으며, 복합 페로브스카이트상 형성을 확인할 수 있었다. 하소 분말에 비하여 B-site의 원자들이 규칙 구조를 형성함에 따라 X-선 분석에서 관찰되는 (100) 초격자 피크의

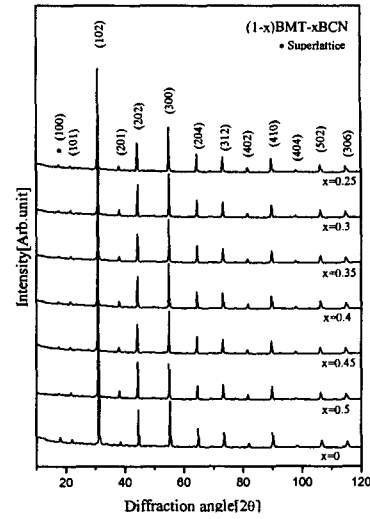


그림 1. 2차 하소한 BMT-BCN 분말의 X-선 회절모양

강도와 그 외 초격자 피크인 (111), (200), (112), (103)면으로부터 그 규칙도가 증가함을 확인할 수 있었다. 그러나 규칙도는 BCN의 몰비가 증가함에 따라서 감소하였으며, 전 조성에서 완전히 규칙화된 BMT에 비하여 규칙도가 낮게 나타났다. B-site의 규칙화를 통해 마이크로파 유전특성을 향상시킬 수 있는 복합 페로브스카이트 구조의 BMT-BCN 세라믹스에서 이러한 규칙도의 감소는 마이크로파 유전특성을 감소시킬 것으로 생각된다.

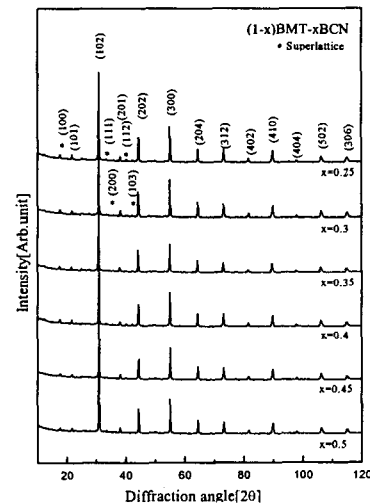


그림 2. 1575°C 에서 소결한 BMT-BCN 세라믹스의 X-선 회절모양

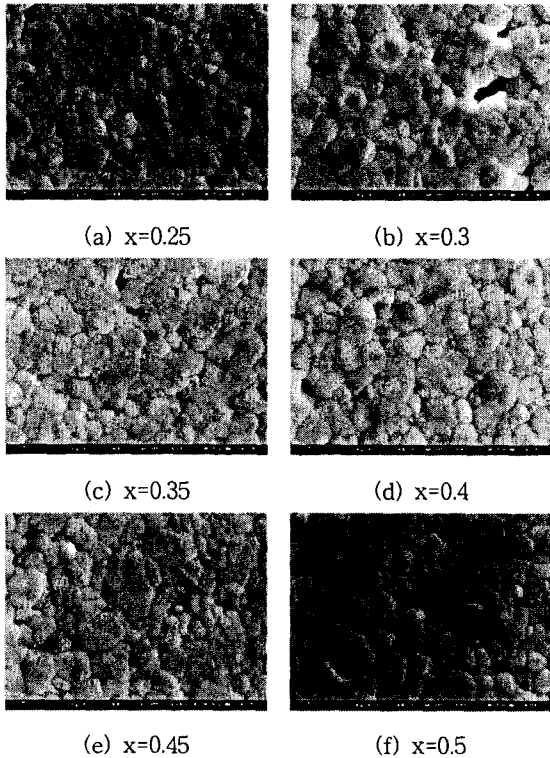


그림 3. BMT-BCN 세라믹스의 미세구조

그림 3은 1575℃에서 5시간동안 소결한 BMT-BCN 세라믹스의 미세구조이다. 전 조성에서 마이크로파 유전특성을 저하시킬 수 있는 불균일한 결정립 분포를 나타내었으며⁷⁾, 이는 낮은 소결온도(≈1400℃)를 갖는 BCN이 높은 소결온도로 인하여 과대 성장을 하였기 때문이며, 이러한 결과로부터 더 낮은 온도에서 소결 하였을 경우, 더 균일한 결정립 분포를 통하여 마이크로파 유전특성을 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

그림 4는 BMT-BCN 세라믹스의 품질계수 및 유전율이다. 유전율은 재료의 조성에 의하여 결정된다. 두 물질을 혼합하여 고용하였을 때, 대수 혼합 법칙(logarithmic mixing rule)^{8),9)}과 잘 부합하여 BMT(≈25)에 비하여 더 높은 유전율(≈31)을 갖는 BCN의 고용량이 많아질수록 유전율은 증가하였다. 모든 시편에서 평균 결정립의 크기는 약 1μm 정도로 결정립이 유전율에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 생각된다. 0.7BMT-0.3BCN 시편의 경우, 가장 높은 품질계수(Q×f₀)값을 나타내었다. 이는 다른 조성의 시편들에 비해 비교적 규칙도가 높고 결정립 분포가 더 균일하기 때문이라 생각된다. X-band용 마이크

로파 유전체에서 요구되는 유전율(≥30)을 가진 0.55BMT-0.45BCN 세라믹스의 경우 품질계수(Q×f₀)는 75,325[GHz]의 양호한 특성을 나타내었다.

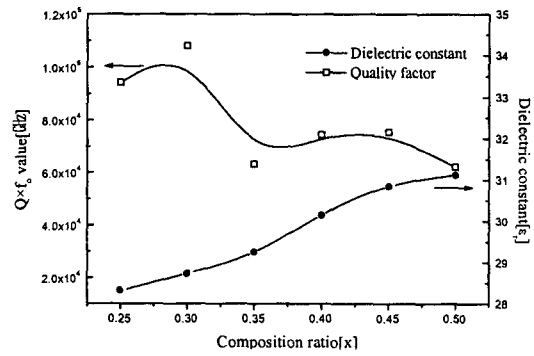


그림 4. BMT-BCN 세라믹스의 품질계수 및 유전율

그림 5는 각 조성비에 따른 BMT-BCN 세라믹스의 공진 주파수의 온도계수이다. 다상(multi-phase)으로 구성된 세라믹스에서 공진 주파수의 온도계수는 각 구성상들의 체적비에 의존하여 대수 혼합 법칙(logarithmic mixing rule)에 따라 결정된다. 공진 주파수의 온도계수가 양의 값($\tau_f = +4.4 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$)인 BMT에 음의 값($\tau_f = -6 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$)을 갖는 BCN의 고용에 의하여 BCN의 몰비(x)가 증가할수록 그 값은 음의 방향으로 이동하였다. 모든 조성의 시편들은 이론치보다 낮은 값을 나타내었으며, 이는 완전한 규칙화가 이루어지지 못하였기 때문이라 생각된다.

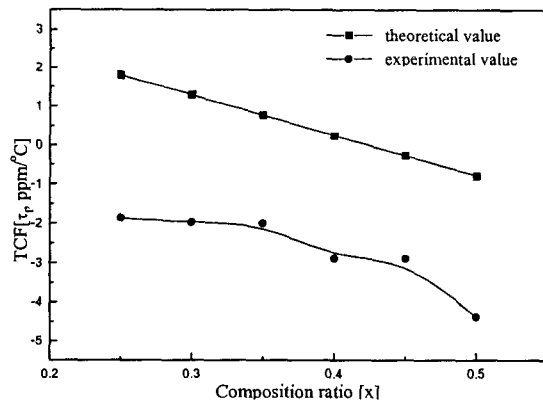


그림 5. BMT-BCN 세라믹스의 공진주파수의 온도계수

4. 결론

열처리 공정의 개선과 미세구조의 제어를 통하여 우수한 마이크로파 유전특성을 갖는 X-band용 마이크로파 유전체를 제조하기 위하여 BMT에 BCN을 고용하여 다음과 같은 특성을 얻었다.

1. 1575°C에서 5시간동안 소결한 모든 시편은 이차상 및 미반응상이 없는 복합 페로브스카이트 구조의 BMT-BCN상을 형성하였다.
2. BCN의 몰비가 증가함에 따라 규칙도는 감소하였으며, 불균일한 결정립의 분포는 증가하였다.
3. BCN의 몰비가 감소함에 따라 공진주파수의 온도계수는 증가하였으며, 유전율은 감소하였다.
4. 0.7BMT-0.3BCN 세라믹스는 108,021[GHz]의 높은 품질계수를 나타내었으며, 0.55BMT-0.45BCN 세라믹스는 유전율, 품질계수, 공진주파수의 온도계수가 각각 30.84, 75,325[GHz], -2.901[ppm/°C]로 양호한 특성을 나타내었다.

이상의 결론으로부터 0.55BMT-0.45BCN 세라믹스는 기존의 복합 페로브스카이트 물질에 비해 양호한 마이크로파 유전특성을 나타내므로 X-band에서의 마이크로파 유전체 재료로 적합할 것으로 생각한다.

감사의 글

본 연구는 산·학·연 공동 기술 개발 컨소시엄의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.
(A10)

참고 문헌

- [1]. S. Nishigaki, S. Yono and H. Kato, "BaO-TiO₂-WO₃ Microwave Ceramics and Crystalline BaWO₄", J. Am. Ceram. Soc., 71(1), c-11-17, 1988.
- [2]. R. Christoffersen, P. K. Davies and X. Wei, "Effect of Sn Substitution on Cation Ordering in (Zr_{1-x}Sn_x)TiO₄ Microwave Dielectric Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 77(6), pp.1441~1450, 1994.
- [3]. 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), pp.546~551, 1985.
- [4]. S. Nomura, K. Toyama, and K. Kaneta, "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Temperature -Stable Loss", Jpn. J. Appl. Phys. 21(10), L624~L626, 1982.
- [5]. 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.
- [6]. 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.
- [7]. K. Wakino, "Relations between Microwave Dielectric Losses and Microstructure on (Zn,Sn)TiO₃ Dielectric Ceramics", 日本窯業協會誌, 88(8), pp.475~482, 1980.
- [8]. J. M. Wu, "Reaction Sequence and Effect of Calcination and Sintering on Microwave Properties of (Ba,Sr)O-Sm₂O₃-TiO₂ Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol.73, No.6, pp.1599~1605, 1990.
- [9]. M. Onoda, "Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Solid Solution Ceramics with Temperature -Stable, High Dielectric Constant and Low Microwave Loss", Jpn. J. Appl., Vol.21, No.12, 1982.