

소결온도에 따른 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃[BZT] 세라믹스의 구조적 특성

Structural Properties of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃[BZT] Ceramics with Sintering Temperature

이상철*, 김지현*, 김강**, 이성갑***, 이영희*

(Sang-Chul Lee, Ji-Hoon Kim, Kang Kim, Sung-Gap Lee, Young-Hie Lee)

Abstract

The Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics were prepared by conventional mixed oxide method. The structural properties of the BZT ceramics with the sintering temperature were investigated by XRD, SEM. The BZT ceramics have a complex-perovskite structure. The BZT ceramics sintered at 1550°C had a superstructure plane of BZT(100). Increasing the sintering temperature, the bulk density and ordering were increased. The bulk density of the BZT ceramics sintered at 1550°C was 7.50[g/cm³]. Increasing the sintering temperature, the average grain size were increased and pore were decreased.

Key word(중요어구) : Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃[BZT] Ceramics(BZT 세라믹스), Sintering temperature(소결온도), Structural Properties(구조적 특성)

1. 서론

최근 이동 및 위성 통신과 위성방송의 수요가 급증함에 따라 주파수 3~300[GHz]의 마이크로파 영역에서 사용이 가능한 높은 주파수 선택성과 신뢰도를 가지며, 소형화된 세라믹스 유전체 공진기에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 특히 위성통신 및 위성 방송의 주파수 대역인 10~12[GHz]에서 사용 가능한 공진기 재료의 개발이 절실히 요구되고 있다. 이러한 마이크로파 유전체 세라믹스는 높은

유전율($\epsilon_r=20\sim90$), 높은 품질계수($Q=1/\tan \delta$, 3[GHz]에서 3000~3500), 작은 공진주파수의 온도계수($\tau_f < 2$ [ppm/°C])를 가지며,¹⁾ 위성통신이나 위성방송에 사용되는 무선통신 시스템의 소형화와 비용절감에 많은 이점을 가지게 한다.

현재 활발하게 연구되어지고 있는 마이크로파 유전체 세라믹스 중에서 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃[BZT]는 12 [GHz]에서 유전율이 30, 품질계수는 14000, 공진주파수의 온도계수는 0±0.5[ppm/°C]의 우수한 마이크로파 유전특성²⁾을 나타내어 위성통신이나 위성방송용 마이크로파 유전체 세라믹스로서 많은 연구가 진행되고 있다. Kawashima³⁾ 등은 1350°C에서 32시간 이상의 장시간의 소결과 이러한 소결시간의 증가에 따라 ordering의 정도가 높아지며, 그에 따라 품질계수도 증가하는 것으로 보고하였다.³⁾

* : 광운대학교 전자재료공학과
(서울 노원구 월계동 447-1, FAX:(02)-915-8084
E-mail: yhlee@daisy.kwangwoon.ac.kr)

** : 춘천기능대학 전자기술과

*** : 서남대학교 전기전자공학과

따라서, 본 연구에서는 하소조건 및 소결조건을 변화시켜 BZT 세라믹스 제특성을 고찰하고, 제조상의 고온 및 장시간 열처리 과정등을 개선하고자 한다.

2. 실험

본 연구에서는 출발원료로서 $BaCO_3$, ZnO , Ta_2O_5 (순도 99.99%)를 사용하였으며, 열처리과정 중에 발생하는 Zn의 휘발을 고려하여 평량시 10wt%의 ZnO를 과잉 첨가하였다. 아세톤을 분산매로 하여 지르코니아 볼로 24시간 동안 혼합분쇄 하였으며 혼합 분쇄한 시료를 전기오븐에서 100℃, 24시간동안 건조하였다. 적정하소 조건을 결정하기 위해, 1100℃에서 2시간동안 1, 2차의 두 번의 하소한 시료와 1200℃에서 2시간동안 1회 하소한 시료의 결정학적 특성을 고찰하여 제조공정의 개선가능성을 조사하였다. BZT 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하기 위하여 하소한 분말을 원통형 금형 ($\phi=6.8mm$)에 넣고 1000[kg/cm²]의 압력을 가해 성형을 하였으며, 1350℃, 1450℃, 1550℃에서 5시간 동안 각각 소결하였다. 이러한 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 세라믹스의 제조공정을 그림 1에 나타내었다.

소결온도에 따른 결정구조의 변화, 피크 분리, 고용체 형성과정을 조사하기 위하여 X-선 회절분석을 하였으며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.05[deg.], 10[deg./min.]으로 하였다. 주사 전자 현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

BZT 세라믹스의 적정하소 조건은 1100℃에서 2시간 동안 1차 하소한 후 재분쇄하여, 1100℃, 2시간 동안 2차 하소하는 것으로 보고되어지고 있다²⁾. 이러한 1, 2차의 하소공정을 단일한 하소공정으로 수행하기 위하여, 본 연구에서는 1200℃, 2시간동안 하소한 후 X-선 회절분석을 하여 두 공정을 비교하였다. 그림 2는 1100℃에서 2시간동안 1차 및 2차 하소한 BZT 시료와 1200℃에서 2시간동안 1회 하소한 BZT 시료의 X-선 회절분석 결과이다. 두 시료의 X-선 분석결과 동일한 결정상을 나타내었다.

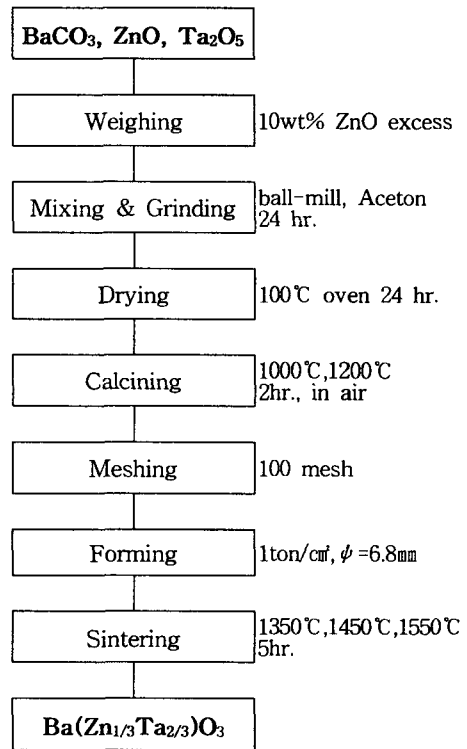


그림 1. $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 세라믹스의 제조공정

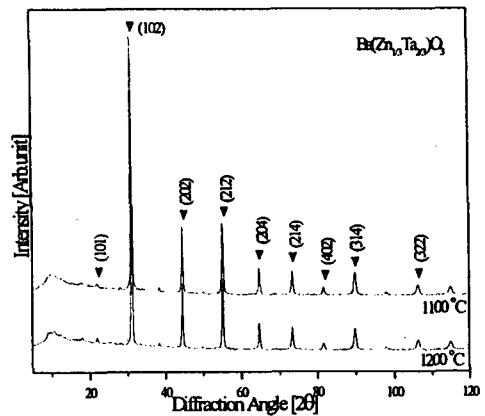


그림 2. 하소온도에 따른 BZT 세라믹스의 X-선 회절모양

미반응상 및 이차상은 나타나지 않았으며, 1100℃에서 2회 하소한 경우와 1200℃에서 1회 하소한 시료와의 큰 변화는 나타나지 않았다. 따라서 이후의 실험의 하소조건은 1200℃, 2시간으로 수행하였다.

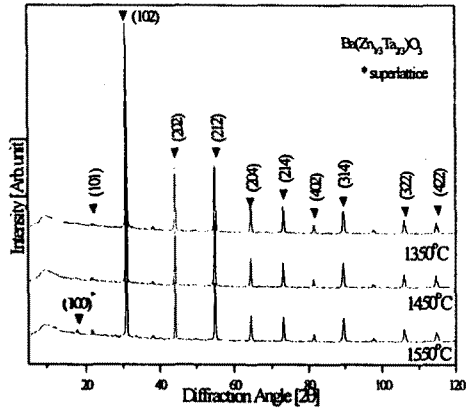


그림 3. 소결온도에 따른 BZT 세라믹스의 X-선 회절모양

그림 3에 소결온도에 따른 BZT 세라믹스의 X-선 회절분석의 결과를 나타내었다. 소결온도의 증가에 따라 BZT (102) 회절면의 강도가 증가하였으며, 1550°C에서 소결한 시편의 경우 규칙화(ordering)에 따른 (100)의 초격자 구조(superlattice line)의 회절선이 관찰되었다.

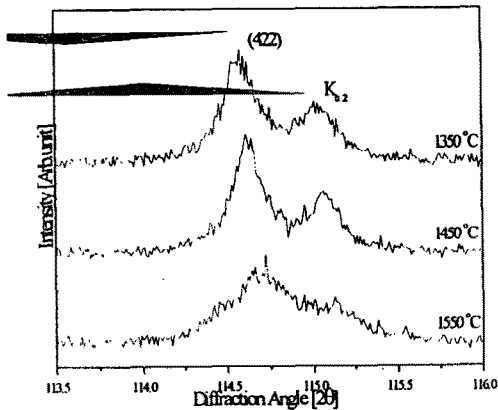


그림 4. 소결온도에 따른 BZT (422) 피크의 X-선 회절모양

규칙화도를 조사하기 위해, 소결온도의 증가에 따른 BZT (226), (422) 피크분리에 대한 X-선 회절분석 결과를 그림 4에 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 $K_{\alpha 2}$ 피크와 BZT (422) 피크는 감소하

였다. (422)와 (226) 면의 피크 분리는 일어나지 않았으며 이는 BZT의 규칙화를 위하여는 32시간 이상의 열처리를 요한다는 보고와 일치하는 결과를 나타내었다.

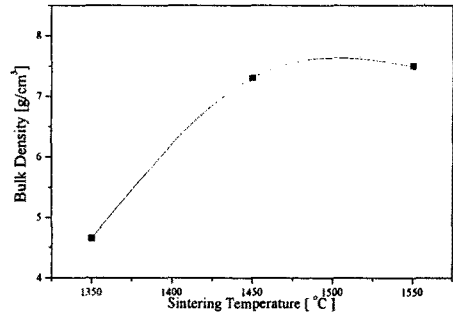
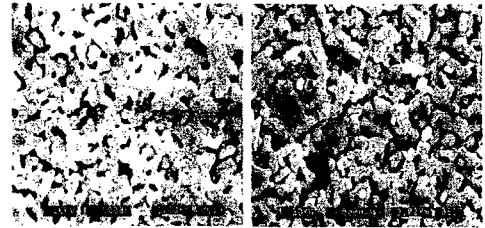
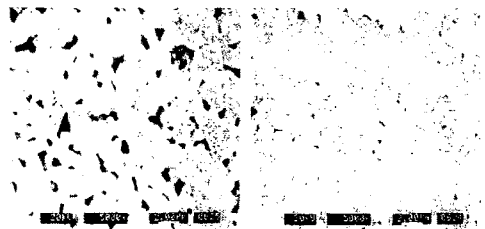


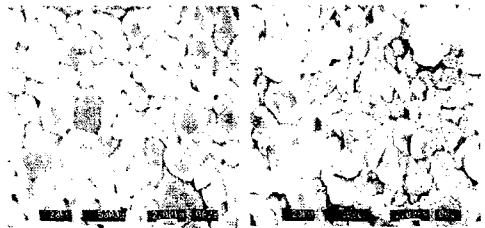
그림 5. 소결온도에 따른 BZT 세라믹스의 밀도변화



(a) 1350°C 단면 (b) 1350°C 표면



(c) 1450°C 단면 (d) 1450°C 표면



(e) 1550°C 단면 (f) 1550°C 표면

그림 6. 소결온도에 따른 BZT 세라믹스의 미세구조 특성

그림 5는 소결온도에 따른 BZT 세라믹스의 밀도 (bulk density) 변화를 나타낸 것이다. 소결온도가 1350°C에서 1450°C로 증가함에 따라 밀도는 급격히 증가하였다. 그러나 1450°C 이후의 소결온도에서는 큰 변화는 나타나지 않았다. 1550°C에서 소결된 BZT 세라믹스의 밀도는 7.50[g/cm³]으로 이론밀도 (7.92g/cm³)의 약 94.6%로 비교적 양호한 소결체를 얻을 수 있었으나 이론밀도의 96%이상인 소결체를 얻기 위하여는 소결시간의 증가가 필요한 것으로 사료된다.

그림 6에 소결온도에 따른 BZT 세라믹스의 단면 및 표면의 미세구조를 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 기공이 감소하였으며, 결정립의 크기는 증가하였다. 1350°C에서 소결된 BZT 시편의 경우 결정립이 성장되지 않았으며, 상대적으로 기공이 많이 생성되었다. 이것은 과잉 첨가된 ZnO의 휘발 및 낮은 소결온도에 의한 것으로 사료된다. 평균 결정립의 크기는 소결온도의 증가에 따라 증가하였다. 1350°C, 1450°C에서 소결된 BZT 세라믹스의 경우 기공과 작은 결정립에 의하여 마이크로파 유전특성의 저하에 많은 영향을 줄 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서 하소조건 및 소결온도에 따른 BZT 세라믹스의 구조적 특성에 대해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 1100°C에서 2시간 동안 2회 하소한 BZT 시료와 1200°C에서 1회 하소한 BZT 시료는 동일한 결정상을 나타내었다.
2. 1550°C에서 소결한 시편의 경우 BZT(100)의 초격자 구조를 형성하였다.
3. (226), (422) 피크가 명확하게 분리되지 않았으며, 소결온도의 증가에 따라 규칙화도는 증가하였다.
4. 1550°C에서 소결된 BZT 시편의 밀도는 7.50[g/cm³]이었다.
5. 소결온도가 증가함에 따라 기공이 감소하였으며, 평균 결정립의 크기는 증가하였다

이상의 결론으로부터 1200°C에서 1회 하소한 후 소결한 BZT 세라믹스는 1100°C에서 2회 하소한 것에 비해 오히려 우수한 구조적 특성을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. Jenn-Ming Wu and Hong-Lin Huang, "Microwave properties of zinc, barium and lead borosilicate glasses" *Journal of Non-Crystalline Solid* 260, 116~124, 1999.
2. S. Kawashima, 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), 421-23, 1983
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) 546-53, 1985.
4. F. Galasso and J. Pyle, "Ordering in Compounds of the A(B'_{0.33}Ta_{0.67})O₃ Type", *Inorg. Chem.*, 2(3), 483~84, 1963.