$Ba(Zn_{0.8}Co_{0.2})_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ 세라믹스의 구조적 특성

Structural Properties of $Ba(Zn_{0.8}Co_{0.2})_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ Ceramics

김지헌*, 임성수*, 이성갑**, 배선기***, 이영희*
(Ji-Heon Kim*, Sung-Su Lim*, Sung-Gap Lee**, Sun-Gi Bae***, Young-Hie Lee*)

Abstract

$Ba(Zn_{0.8}Co_{0.2})_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ [BZCT(80/20)] ceramics were prepared by the conventional mixed oxide method. The ceramics were sintered at the temperature of 1450~1550℃ for 5hr. in air. The structural properties of BZCT(80/20) ceramics were investigated as a function of sintering temperature. The BZCT(80/20) ceramics sintered at 1550℃ showed a polycrystalline complex perovskite structure without second phases and any unreacted materials. Increasing the sintering temperature, the bulk density and ordering were increased. The bulk density of the BZCT(80/20) ceramics sintered at 1550℃ was 7.50[g/㎤]. Increasing the sintering temperature, the average grain size were increased and pore were decreased.

Key Words : $Ba(Zn_{0.8}Co_{0.2})_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ ceramics, Sintering Temperature, Structural Properties

1. 서 론

현대 정보통신 산업의 눈부신 발전은 1세대의 아날로그 이동통신, 2세대인 현재 사용중인 디지털 이동통신과 더불어 차세대 이동통신(제3세대)이라 부르는 IMT-2000을 뛰어넘어 2007년 이후의 4세대 이동통신을 준비하는 단계에 이르렀다. 이와 같은 차세대 이동통신의 통신부품 중 세라믹을 이용한 유전체 재료는 안테나 공용기, 대역통과필터, 발진기 등에 사용되고 있으며, 다른 소자들에 비해 우수한 주파수의 온도안정성, 저손실, 고신뢰성 및 열적 안정성 등의 특징이 있어 현재 이동통신 단말기의 핵심부품으로 이용되고 있다. 유전체 재료는 유전율 및 품질계수에 따라 복합 페로브스카이트계[1], $Ba_2Ti_9O_{20}$ 또는 $(Zr,Sn)TiO_4$계[2][3], BaO -Ln_2O_3 -TiO_2계 재료로 크게 구분된다.[4] 초기 마이크로파 유전체 재료에 대한 연구는 통신기기의 소형화, 집적화 추세에 따라 고유전율 재료에 집중되어져 왔으며, 상용 주파수가 고대역화와 통신시스템의 디지털화에 따라 고품질계수를 갖는 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$[BZT]계와 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$[BMT] 등의 복합 페로브스카이트 세라믹스의 중요성이 확대되고 있다. 이와 같은 재료 중 $Ba(Zn,Ta)O_3$ [5]는 30의 유전율과 10㎓에서 14,000의 품질계수를 갖으며, $Ba(Mg,Ta)O_3$[6] 세라믹은 25의 유전율과 16,800이상(10㎓에서)의 품질계수를 갖는다. ABO_3 구조를 갖는 세라믹은 높은 품질계수와 우수한 유전적 특성을 나타내지만, 이들 화합물은 N_2 분위기에서 1600℃ 이상의 소결온도와 10시간이상의 장시간 열처리 과정를 갖는다. 따라서, 낮은 소결온도의 개선이 필요하다[7][8].

따라서 본 연구에서는 $Ba(Zn,Ta)O_3$ 세라믹스의 낮은 소결온도의 개선을 위해 CoO를 고용시켜 $Ba(Zn_{0.8}Co_{0.2})_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ 세라믹스를 일반소성법을 이용하여 제조하였으며, 소결온도에 따른 구조적 특성을 고찰하였다.

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

2. 실 험

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 $Ba(Zn_{0.8}Co_{0.2})_{1/3}Ta_{2/3}O_3$를 기본조성으로 선택한 후 일반소성법으로 시편을 제작하였다. 출발원료로 $BaCO_3$, ZnO, Ta_2O_5, CoO(순도 99% 이상)를 사용하였으며, 조성식에 따라 출발물질을 평량한 후, 아세톤을 분산매로 지르코니아볼을 이용하여 24시간 동안 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄한 BZCT 혼합분말을 100℃ 전기오븐에서 24시간 동안 건조하였으며, 건조 후 예비반응과 혼입 유기물을 제거하기 위하여 알루미나 도가니에 넣고 1200℃에서 2시간 동안 하소한 후. 하소한 BZCT 분말을 4wt%의 PVA를 첨가하여 알루미나 유발에 넣어 혼합 분쇄하였다. 하소한 BZCT 분말을 원통형 금형(φ=6.8㎜)에 넣고 1000kg/㎠ 압력으로 성형하였으며, 성형한 시료를 1450~1550℃에서 5hr.동안 소결하였으며, 이상의 제조과정은 그림 1에 나타내었다.

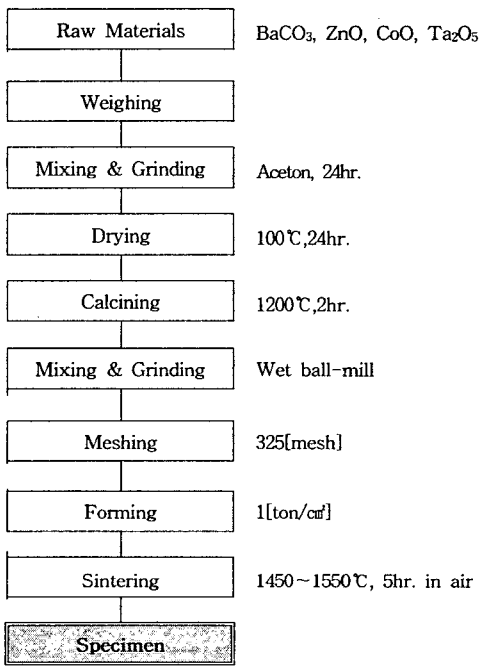


그림 1. BZCT(80/20) 세라믹스의 제조공정

Fig. 1. Manufacturing process for the BZCT(80/20) ceramics

2. 2 측 정

혼합 분쇄한 시료의 가열과정 중에서 발생하는 물리, 화학적 변화는 시차열분석(DTA) 및 열중량 분석(TGA)을 통해 관찰하였다. 하소 및 소결온도에 따른 결정구조의 변화, 고용체 형성과정, 초격자 생성과정을 조사하기 위하여 X-선 회절분석을 하였으며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.02[deg.], 10[deg./min.]으로 하였다. 소결 및 조성변화에 따른 시편의 밀도변화는 ASTM C373-72에 표시된 함수법을 이용하여 측정하였다. 주사 전자 현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공, 미세구조를 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

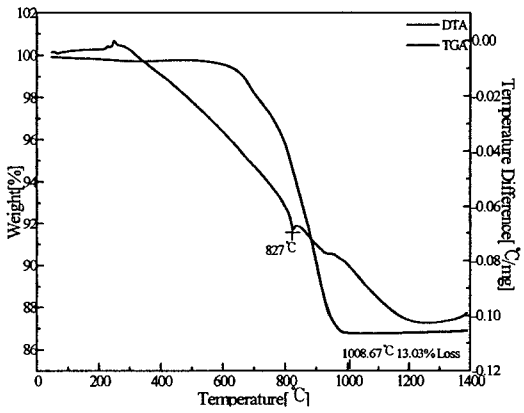


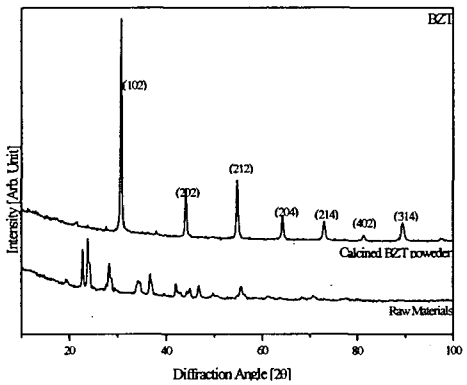
그림 2. BZCT(80/20) 분말의 DT/TGA

Fig. 2. DTA and TGA patterns of the BZCT(80/20) powder.

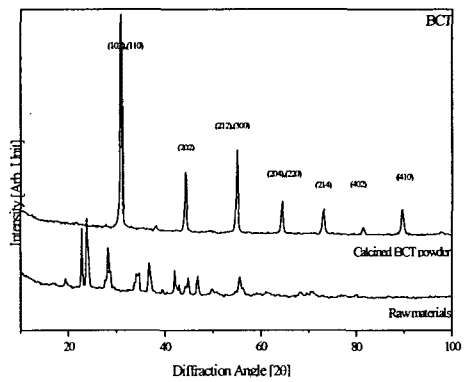
BZCT(80/20) 혼합분말을 25~1400℃의 범위에서 시차열분석(DTA) 및 열중량 분석(TGA)을 하였으며, 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 290℃에서 휘발성 불순물 및 볼밀 혼합 과정 중 혼합된 유기물의 연소에 의해 발열 피크와 중량의 감소가 발생하였다. 또한 650℃에서 990℃까지 넓은 온도범위에 걸쳐 중량감소가 발생하였으며, 이는 시료 자체에 포함된 CO_2의 휘발에 의한 것이며, 827℃ 및 950℃에서의 흡열피크는 BaO, MgO, CoO 및 Ta_2O_5의 반응에 의한 고용체의 형성에 의한 것으로 사료된다. 1000℃ 이상에서 큰 중량손실은 없었

으며, 13.03%의 중량손실이 나타났다.

BZT 세라믹의 적정하소 조건은 1100℃에서 2시간 동안 1차 하소한 후 재분쇄하여, 1100℃, 2시간동안 2차 하소하는 것으로 보고되어지고 있으나, 본 연구에서는 그림 2의 시차열분석 및 열중량 분석 결과를 기초로 하여 1200℃, 2시간동안 하소하였으며, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3(a)의 BZT 시료의 경우 먼저 BaO와 Ta_2O_5가 반응하여 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 및 $Ba_7Ta_6O_{16}$상 등 Barium multi-tantalate상을 형성하였으며 일부 미반응상이 나타났으나, 그림 3(b)의 Zn을 모두 Co로 치환한 BCT의 경우, ZnO(1975℃)에 비하여 낮은 CoO(1800℃)의 용융점에 의하여 이차상 및 미반응상이 나타나지 않았으며, BCT의 다결정 복합 페로브스카이트의 구조를 나타내었다.



(a) BZT powder



(b) BCT powder

그림 3. 하소한 BZT와 BCT 시료의 X-선 회절 모양

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the BZT and BCT powders calcined

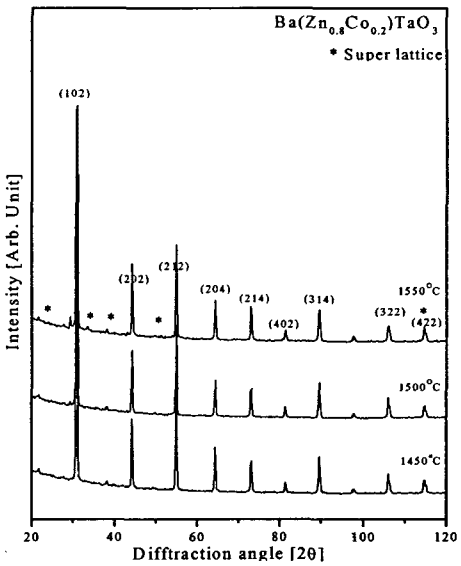


그림 4. 소결온도에 따른 BZCT(80/20)시편의 X-선 회절분석

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the BZCT(80/20) specimens with sintering temperature

1200℃에서 하소한 BZCT 분말을 1450℃에서 50℃의 간격으로 1550℃의 온도에서 소결하였으며, 1550℃에서 소결한 BZCT 시편의 X-선 회절분석 결과를 그림 4에 나타내었다. 복합 페로브스카이트 구조의 세라믹스는 1:2의 규칙화를 나타냄에 따라 X-선 회절의 면지수의 합인 (2H+K+L)/3이 정수가 아닌 초격자 회절선(superstructure line)이 나타난다. 본 연구에서도 소결온도의 증가에 따라 규칙화도는 증가하여 소결온도가 1550℃인 경우 (100), (111), (200), (112), (103) 등의 초격자 회절피크가 나타났다.

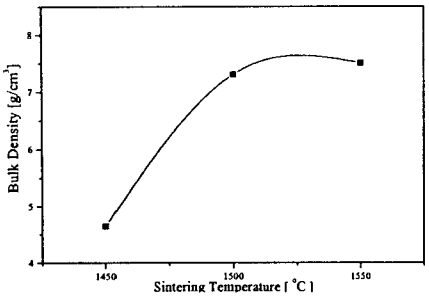
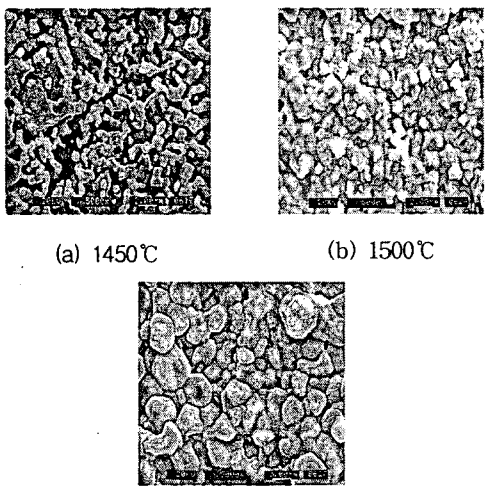


그림 5. 소결온도에 따른 BZCT(80/20)세라믹의 밀도변화**Fig. 5.** Bulk density of the BZCT(80/20) ceramics with sintering temperature.

그림 5는 소결온도에 따른 BZCT(80/20) 세라믹의 밀도(bulk density) 변화를 나타낸 것이다. 소결온도가 1450℃에서 1500℃로 증가함에 따라 밀도는 급격히 증가하였다. 그러나 1500℃ 이후의 소결온도에서는 큰 변화는 나타나지 않았다. 1550℃에서 소결된 BZCT(80/20) 세라믹의 밀도는 7.50[g/㎤]이었다.



(a) 1450℃ (b) 1500℃

(c) 1550℃

그림 6. 소결온도에 따른 BZCT(80/20) 시편의 미세구조

Fig. 6. Microstructure of the BZCT(80/20) specimens with sintering temperature

그림 6에 소결온도에 따른 BZCT(80/20) 시편 표면의 미세구조를 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 기공이 감소하였으며, 결정립의 크기는 증가하였다. 1450℃에서 소결된 시편의 경우 ZnO의 휘발 및 낮은 소결온도에 의하여 작은 결정립과 기공 등 불균일한 미세구조 특성을 나타내었으며, 이러한 기공의 증가와 결정립의 거대 성장은 BZCT(80/20) 세라믹스의 마이크로파 유전특성과 품질계수를 감소시키는 요인으로 작용할 것이라 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 소결온도를 낮추고 품질계수특성을 향상시키기 위하여 $Ba(Zn_{0.8}Co_{0.2})_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ 세라믹스를 제조하였으며, 소결온도에 따른 구조적인 특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결온도가 증가함에 따라 평균 결정립의 크기는 증가하였으며, 1550℃에서 소결한 BZCT (80/20) 세라믹은 복합 페로브스카이트 구조를 나타내었다.
2. 시편의 밀도와 규칙화도는 소결온도에 따라 증가하였으며, 1550℃에서 소결한 BZCT 시편에서 초격자 회절선을 나타내었다
3. 1550℃에서 5시간 소결한 BZCT(80/20) 시편의 밀도는 7.50[g/㎤]이었다.

이상의 결론으로부터 1550℃에서 5시간 소결한 $Ba(Zn_{0.8}Co_{0.2})_{1/3}Ta_{2/3}O_3$은 기존의 BZT 세라믹스에 비해 개선된 제조 공정과 우수한 구조적 특성을 나타내었다.

[참고문헌]

[1] S. Nomura, "$Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Ceramics with Temperature-Stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.21, No.10, pp.L624~L626, 1982.

[2] J. K. Plourde, "$Ba_2Ti_9O_{20}$ as a Microwave Dielectric Resonator", J. Am. Ceram. Soc., Vol.58, No.9-10, pp.418~420, 1975.

[3] K. Wakino, "Microwave Characteristics of $(Zr,Sn)TiO_4$ and $BaO-PbO-Nd_2O_3-TiO_2$ Dielectric Resonator", J. Am. Ceram. Soc., Vol.67, No.4, pp.278~281, 1984.

[4] S. Nishigaki, "Microwave Dielectric Properties

of (Ba,Sr)O-Sm_2O_3-TiO_2 Ceramics", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol.66, No.9, pp.1405~1410, 1987.

[5] S. Kawashima et al., "$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequency", J. Am. Ceram. Soc., Vol.66 No.6, pp.421, 1985.

[6] H. Tamura et al., "Improved High-Q Dielectric Resonator with Complex Perovskite Structur e", J. Am. Ceram. Soc., Vol.67, No.4, c-59, 1984.

[7] K. Wakino et al., "Dielectric Resonator Materials and Their Application for Mobile Communication Systems", Br. Ceram. Trans. J., Vol.89, No.2, pp.39, 1990.

[8] B. W. Hakki, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", IRE Trans. on Microwave Theory and techniques, Vol.Mtt-24, No.10, pp.402~410, 1960.