Ta_2O_5 첨가가 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 세라믹의 미세구조와 유전특성에 미치는 영향

정영훈, 김민한, 손진옥, 남 산, 박종철*, 강남기*, 이확주**
고려대학교 재료공학과, 전자부품연구원*, 한국표준과학연구원**

The Effects of Ta_2O_5 on Microstructure and Dielectric Properties of $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Ceramics.

Young-Hun Jeong, Min-Han Kim, Jin-Ok Son, Sahn Nahm, Jong-Cheol Park*, Nam-Kee Kang*, Hwack-Joo Lee**
Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Korea
Korea Electronics Technology Institute, Korea*
New Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science**

Abstract

Ta_2O_5가 첨가된 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$[BZT] 세라믹은 1:2 규칙화 정도가 증가하고 $Ba_3Ta_5O_{15}$의 이차상이 새롭게 형성된다. 1580℃ 보다 높은 온도에서 소결된 BZT 세라믹은 Ta_2O_5를 첨가하면 입자의 성장이 일어나고 액상이 형성된다. 품질계수(Q) 값은 1580℃ 보다 높은 온도에서 소결할 경우 미량의 Ta_2O_5 첨가만으로도 상당히 증가한다. 상대밀도는 Ta_2O_5 첨가량에 따라 감소하기 때문에 Q값의 증가는 상대밀도와는 무관하다. 반면에, Ta_2O_5의 첨가량에 따라 입자의 성장은 증가하였기 때문에 Q값의 향상은 입자크기와 관계가 있음을 알 수 있다. 많은 양의 Ta_2O_5 첨가시 비록 입자 크기가 증가했음에도 불구하고 Q값이 매우 낮은 것을 볼 때, Q값의 감소는 $Ba_3Ta_5O_{15}$ 상의 영향과 낮은 밀도 값에 기인한 것이다.

Key Words : $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, Ta_2O_5, 입자성장, 품질계수, 액상

1. 서 론

고주파 유전체는 통신부품에 응용하기 위해서 높은 유전상수, 0에 가까운 공진주파수 온도계수, 높은 품질계수(Q) 값을 가져야한다.

$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$[BZT]는 높은 Q값과 낮은 공진주파수 온도계수 그리고 높은 유전상수 값을 가진다.[1,2] BZT 세라믹의 고주파 유전특성은 구조에 영향을 많이 받으며 특히 높은 Q값은 ZnO의 휘발에 따른 결정학적인 뒤틀림이나 B 사이트의 1:2 규칙화로 설명이 되어왔다.[3] 그러나 이를 위해서는 장시간 소결이 필요하다는 단점이 있다. Tamura 등은 $(1-x)BZT-xBaZrO_3$ 고용체는 단지 1500℃에서 4시간 소결을 해서 높은 Q값을 보였지만 그 원인은 설명하지 못하였다.[4] 최근에 Davies 등은 BZT-BZ 세라믹에서 Q값의 향상을 도메인 경계부분에서의 안정화와 역상경계(Anti Phase Grain Boundary)의 자유에너지 감소와 관계가 있다고 보고하고 있다.[5] 최근에 본 연구실은 BZT 세라믹에 MO_2(M=Zr^{4+}, Sn^{4+} or Ti^{4+}) 또는 M_2O_3(M=Al^{3+} or Ga^{3+})을 첨가하여 미세구조와 고주파 유전특성에 끼친 영향에 대하여 보고하였다.[6-8] ZrO_2와 SnO_2를 첨가한 경우 Zr^{4+}이온과 Sn^{4+}이온이 Zn가 휘발한 후 비어있는 자리에 들어가서 1:2 규칙화 구조를 1:1 규칙화 구조로 변화시킨다.[6,7] ZrO_2를 첨가한 경우 입자크기와 밀도의 증가, SnO_2를 첨가한 경우는 입자의 성장으로 Q값의 향상을 설명하였다.[8] TiO_2를 첨가한 경우는 Ti^{4+}이온이 크기가 작아서 Zn 정공을 채울 수가 없기 때문에 1:2 규칙화 구조의 변화는 없었다. 하지만 Q값의 향상은 여전히 발견되었으며 역시 입자의 성장에 기인한 것임을 설명하였다. Al_2O_3가 첨가된 경우 1:2 규칙화 구조는 유지되었으나 Ga_2O_3가 첨가된 경우는 Ga^{3+}이온이

Zn 정공에 들어감으로써 불규칙 구조로 바뀌었다. 하지만 두 시료에서 모두 입장의 성장과 액상이 발견되면서 역시 Q값이 향상되었다.[9] 본 연구에서는 BZT에 Ta_2O_5를 첨가하여 1:2 규칙화 구조와 액상의 형성, 입자성장의 등에 주목하여 BZT 세라믹의 미세구조와 고주파 유전특성의 변화를 조사하였다. 특히 입자의 성장에 의한 Q값의 향상을 재확인할 수 있었다.

2. 실 험

$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$[BZT] 세라믹은 99.9%의 순도를 가지는 분말로 24시간 동안 ball mill 후 1350℃에서 4시간 동안 하소하였다. 하소한 시료에 Ta_2O_5를 4 mol% 까지 첨가하여 이를 다시 24시간 동안 ball mill한 후 건조시켜서 disk 형태로 성형하였다. 성형한 시편을 1530℃에서 1620℃까지 10시간 동안 소결한 후 미세구조와 고주파 유전특성을 조사하였다. 본 연구에서는 X-ray Diffractometer(XRD)를 사용하여 결정성을 조사하였으며, Scanning Electron Microscopy(SEM)을 통하여 제조된 시편의 미세구조를 확인하였으며, Transmission Electron Microscopy(TEM)을 통하여 1:2 규칙화 구조를 분석하였다. 소결된 시편의 밀도는 Archimedes 법을 이용하여 측정하였으며, 고주파 유전특성은 Network Analyzer(HP8720C, USA)를 이용하여 측정하였다. 유전상수는 Hakki와 Coleman[10]에 의해 제시된 평행도체판법(post resonant method)으로, Q값은 공동 공진기법(transmission cavity method)으로 측정하였다. 공진주파수 온도계수는 cavity를 사용하여 25℃에서 90℃까지 온도를 변화시키는 동안 공진주파수의 변화로써 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1350℃에서 4시간 하소한 BZT 세라믹과 이를 다양한 온도에서 10시간 소결한 BZT 세라믹의 X선 분석 결과이다. 1350℃에서 하소한 BZT 세라믹의 경우 asterisk로 표시된 1:2 규칙화 구조를 나타내는 피크가 관찰됨으로써 1:2 규칙화된 육방구조(Hexagonal Structure)를 형성하고 있음을 알 수 있다. 또한 1580℃에서 소결된 시료에도 여전히 1:2 규칙화는 존재하고 있음을 알 수 있다. 그러나 1600℃ 이상에서 소결한 경우 피크가 사라지는 것으로 보아 불규칙한 구조로 변형되었음을 예상하였다. 그러나 X선 분석만으로는 규칙화 구조의 변화를 설명하기에 부족하여 1600℃ 이상에서 소결된 BZT 세라믹 시편에 TEM 분석을 수행하였다.

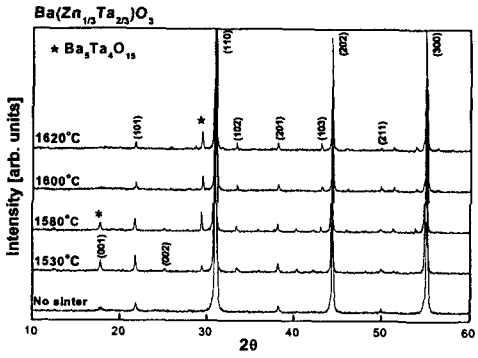

그림 1. XRD Patterns of BZT Calcined at 1350℃ and Sintered at Various Temperatures for 10h.

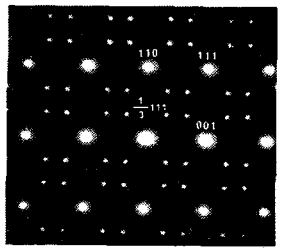

그림 2. Electron Diffraction Pattern of BZT Ceramic Sintered at 1600℃ for 10h.

그림 2는 1600℃에서 10시간 소결한 BZT 세라믹의 전자회절 패턴을 보여준다. 그림 2에서 볼 수 있듯이 1/3(111) 위치에 초격자 회절이 존재함을 알 수 있다. 따라서, 1600℃에서 소결된 BZT 세라믹에서는 비록 X선 분석으로는 관찰되지 않았지만 1:2 규칙성을 가지는 초격자 패턴의 육방구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 그러나 1600℃에서 소결된 BZT 세라믹의 1:2 규칙화된 정도가 비교적 저온(1530℃)에서 소결된 회절 분석 결과와 비교해서 더 작음을 볼 때 ZnO의 휘발은 1:2 규칙화의 정도에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 한편 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 이차상에 대한 회절 피크는 하소만 한 경우는 관찰되지 않았으나 1530℃ 이상에서 소결한 모든 시편에서는 관찰되었다. 따라서 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 이차상의 형성 역시 소결하는 동안 ZnO의 휘발에 기인한 것이다.

그림 3은 Ta_2O_5를 0~4.0 mol% 첨가한 후 1600℃에서 10시간 소결한 BZT 세라믹의 X선 회절 패턴이다. Ta_2O_5를 첨가한 BZT 세라믹에서도 역시 $Ba_5Ta_4O_{15}$의 이차상이 발견되었으며 첨가한 Ta_2O_5의 양에 따라 피크의 강도는 점점 증가하였다. 또

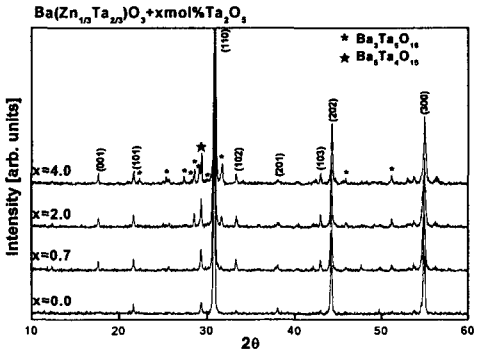

그림 3. XRD Patterns of BZT+xTa_2O_5 with 0≤ x≤4.0% Sintered at 1600℃ for 10h.

한 첨가한 Ta_2O_5의 양이 0.7 mol%를 초과하게 되면 새로운 2차상인 $Ba_3Ta_5O_{15}$상이 나타나며 첨가량의 증가에 따라 회절 피크의 강도 또한 증가하였다. 따라서 Ta_2O_5의 첨가량의 증가는 $Ba_5Ta_4O_{15}$와 $Ba_3Ta_5O_{15}$상의 이차상의 형성을 증가시켰으며 이들은 ZrO_2와 SnO_2를 첨가한 BZT 세라믹에서도 관찰되었다. 그러나 이 때는 ZrO_2와 SnO_2의 첨가량의 증가에 따라 $Ba_5Ta_4O_{15}$의 양은 오히려 감소하였다. 한편 1600℃에서 10시간 동안 소결한 BZT 세라믹이 1:2 규칙화된 육방구조를 가지고 있지만 (001) 초격자 회절 피크는 관찰되지 않았다. 그러나, Ta_2O_5를 첨가하였을 때, (001) 초격자 회절 패턴은 다시 나타났다. 그러므로 Ta^{5+} 이온의 일부는 BZT 세라믹의 모조성으로 들어가 1:2 규칙화를 증가시키는 것을 알 수 있다.

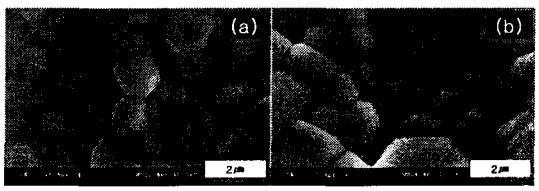

그림 4. SEM Images of (a)BZT and (b)BZT+ 4.0%Ta_2O_5 Sintered at 1580℃ for 10h.

Ta_2O_5를 첨가한 BZT 세라믹의 미세구조를 SEM을 통해서 조사하였다. 그림 4(a)와 4(b)는 BZT 세라믹과 4 mol% Ta_2O_5를 첨가한 BZT 세라믹의 1580℃에서 10시간 동안 소결한 시편의 SEM image를 각각 나타낸다. BZT 세라믹은 평균 1㎛의 입자 크기를 가진 균일한 미세구조를 가지고 있다. X선 회절 분석 결과에 따르면, $Ba_5Ta_4O_{15}$의 이차상이 BZT 세라믹에서 존재하였지만 SEM image에서는 확인하기 어려웠다. Ta_2O_5를 첨가하였을 때, 입자 크기는 약간 증가하였다. 그러나, 1600℃에서 소결한 경우 0.7 mol% Ta_2O_5를 첨가한 BZT 세라믹의 경우 입자는 성장하기 시작하였으며, Fig. 5(b)에서 알 수 있듯이 일부 입자는 이미 성장하였음을 알 수 있다. 2.0 mol% Ta_2O_5를 첨가한 BZT 세라믹의 경우, 모든 입자들은 이미 성장하였으며 평균 입자 크기는 약 8.0㎛ 정도였다. [Fig. 5(c)]

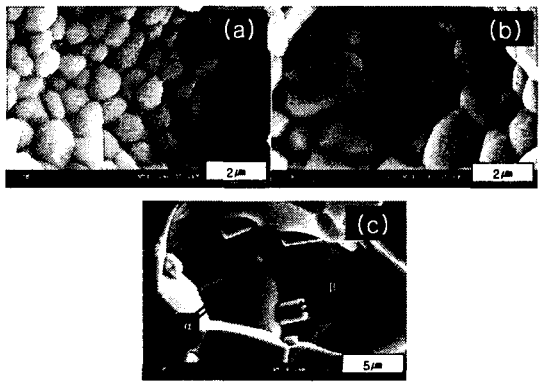

그림 5. SEM Images of (a)BZT and (b)BZT+ 0.7%Ta_2O_5 and (c)BZT+2.0%Ta_2O_5 Sintered at 1600℃ for 10h.

표 1. EDS Quantitative Analysis of (a) BZT matrix and (b) $Ba_3Ta_5O_{15}$ second phase

Element	(a) [Atomic %]	(b) [Atomic %]
Ba	48.69	36.41
Zn	15.89	
Ta	35.42	63.59
Total	100	100

한편 1.0 mol% Ta_2O_5를 첨가한 BZT 세라믹의 경우, 막대 모양의 이차상이 발견되었다. 이들 상의 조성을 분석하기 위하여 2.0 mol% Ta_2O_5를 첨가한 BZT 세라믹(α부분) 내부와 이차상(β부분)에 EDS 분석을 수행한 후 그 정량적인 분석을 각각 table 1에 나타내었다. BZT 내부는 조성이 이론적인 BZT 세라믹 조성과 일치함을 알 수 있었다. 반면에 이차상은 Ba과 Ta으로 이루어져 있으며, 그 정량적인 비를 분석하면 $Ba_3Ta_5O_{15}$의 조성임을 알 수 있다. ZrO_2와 SnO_2를 첨가한 BZT 세라믹에서 또한 유사한 결과가 얻어졌다. 또한, $Ba_3Ta_5O_{15}$상의 녹는점

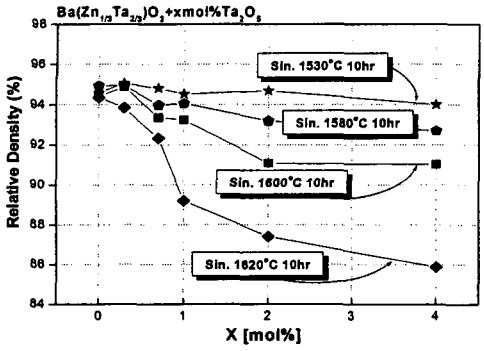

그림 6. Variation of Relative Density of BZT+xTa_2O_5 with $0 \le x \le 4.0$ Sintered at Various Temperatures for 10h.

은 1600℃ 보다 낮아서 1580℃보다 높은 온도에서 소결한 시편에서는 소결하는 동안에 $Ba_3Ta_5O_{15}$의 이차상이 액상으로 존재하며, 입자의 성장은 액상에 의한 것으로 생각된다.

그림 6은 다양한 양의 Ta_2O_5를 첨가한 BZT 세라믹의 소결 온도에 따른 상대밀도의 변화이다. 상대 밀도는 소결온도의 증가에 따라 감소했으며 이는 소결 온도의 증가에 따른 ZnO의 휘발량의 증가 때문이다. 또한 상대밀도는 Ta_2O_5의 첨가량의 증가에 따라서 감소했다. 특히 1580℃ 보다 높은 온도에서 소결한 경우 많은 양의 Ta_2O_5를 첨가했을 때, 비정상적인 입자의 성장으로 인하여 상대밀도는 급격히 감소했다.

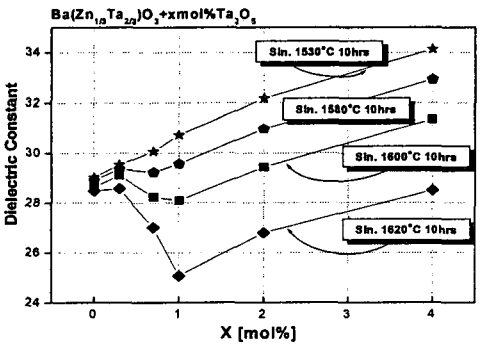

그림 7. Variation of Dielectric Constants of BZT+xTa_2O_5 with $0 \le x \le 4.0$ Sintered at Various Temperatures for 10h.

그림 7은 다양한 양의 Ta_2O_5를 첨가한 BZT 세라믹의 소결 온도에 따른 유전율의 변화이다. 1580℃ 보다 낮은 온도에서 소결한 경우 Ta_2O_5의 증가에 따라 비록 상대 밀도는 감소할 지라도 유전율은 증가했다. $Ba_3Ta_5O_{15}$상의 유전율은 대략 58정도이므로 Ta_2O_5의 첨가에 따른 유전율의 증가는 $Ba_3Ta_5O_{15}$의 이차상의 존재로 인한 것이다. 반면에 1580℃ 보다 높은 온도에서 소결한 시료의 경우 첨가한 Ta_2O_5의 양이 1 mol% 이하인 경우는 유전율이 감소하였으나 1mol% 보다 높은 경우는 오히려 증가하였다. 그림 5에서 보듯이 첨가한 Ta_2O_5의 양이 1 mol% 이하인 경우는 $Ba_3Ta_5O_{15}$의 이차상이 미량으로 존재하며 상대밀도 또한 감소한다. 따라서 이 때 유전율의 감소는 낮은 상대 밀도에 기인한 것이며 1 mol% 이상의 Ta_2O_5 첨가량에 따른 유전율의 증가는 $Ba_3Ta_5O_{15}$의 이차상의 증가에 따른 것이다.

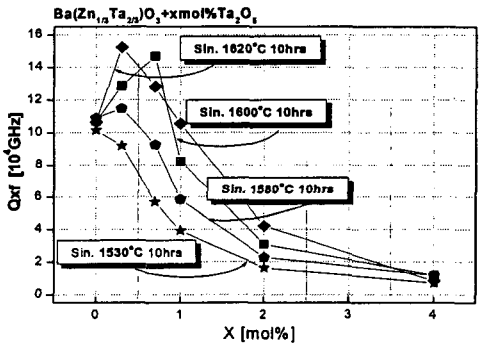

그림 8. Variation of Q×f Values of BZT+xTa_2O_5 with $0 \le x \le 4.0$ Sintered at Various Temperatures for 10h.

그림 8은 Ta_2O_5 첨가량에 따른 BZT 세라믹의 온도에 따른 품질계수(Q×f) 값의 변화이다. 소결 온도가 낮을 때, Q값은 Ta_2O_5의 첨가량에 따라 감소한다. $Ba_3Ta_5O_{15}$상의 Q×f 값은 대략 4,500㎓ 정도로 낮기 때문에 과량의 Ta_2O_5의 첨가에 따른 Q값의 감소는 낮은 상대밀도와 $Ba_3Ta_5O_{15}$의 이차상의 존재로 인한 것이다. 반면에 1600℃에서 소결한 시편의 경우, Q값은 Ta_2O_5의 첨가량에 따라 상당히 증가하며 0.7 mol%를 첨가했을 때 최대값을 나타내었다. 1620℃에서 소결한 경우에도 유사한 변화가 관찰되었으나 Q의 최고값은 0.3 mol%를 첨가하였을 때 나타났다. 1620℃에서의 상대밀도를 보면 오히려 감소하므로 Q값의 향상은 상대밀도와

는 무관하다. SEM image로부터 얻은 결과에 따르면 1600℃에서 소결한 시편의 경우 평균 입자 크기는 0.7 mol%를 첨가했을 때 증가하기 시작하였다. 입자간 경계(grain boundary)는 면결함이라서 Q값을 감소시킨다. 따라서 큰 입자를 가진 시편의 경우 입자의 성장이 입자간 경계를 감소시키기 때문에 높은 Q값을 가지게 된다. 결과적으로 Ta_2O_5의 양이 0.7 mol% 일 때 Q값의 향상은 입자 크기의 증가와 밀접한 관계가 있다. 또한 그림 8은 많은 양의 Ta_2O_5가 첨가되었을 때 비록 입자의 성장이 이미 이루어졌어도 Q값이 감소함을 알 수 있는데 이는 상대밀도의 감소와 $Ba_3Ta_5O_{15}$의 이차상의 증가 때문이다. 1620℃에서 소결한 시편의 경우, 0.3 mol% Ta_2O_5를 첨가했을 때 최대의 Q값을 나타낸 것으로 보아 이 때 입자의 성장이 이루어진 것으로 추측된다.

4. 결 론

Ta_2O_5를 4 mol% 까지 첨가한 BZT 세라믹의 미세구조와 고주파 유전특성을 조사하였다. 1:2 규칙화 정도는 BZT 세라믹이 1580℃ 보다 높은 온도에서 소결되었을 때 감소하였으며 이는 소결하는 동안 ZnO의 휘발량이 증가했기 때문이다. 그러나 1:2 규칙화 정도는 Ta_2O_5의 첨가량에 따라 증가하였다. 1580℃ 보다 높은 온도에서 소결한 시편의 경우, Ta_2O_5의 첨가량에 따라 입자의 크기가 증가하였으며 이는 $Ba_3Ta_5O_{15}$와 관련된 액상에 의한 것으로 생각된다. BZT 세라믹의 Q값은 1600℃ 보다 낮은 온도에서 소결한 시편의 경우 Ta_2O_5의 첨가에 따라 감소하였다. 낮은 상대밀도와 $Ba_3Ta_5O_{15}$이차상의 존재는 Q값을 감소시켰다. 반면에 1600℃ 이상의 온도에서 소결한 시편의 경우는 적은 양의 Ta_2O_5의 첨가량에도 Q값은 상당히 증가하였으며 평균 입자 크기도 역시 증가하였다. 따라서 Q값의 향상은 입자 크기의 증가와 밀접한 관련이 있다. 그러나 많은 양의 Ta_2O_5가 첨가되었을 때, 비록 입자 크기는 증가하였으나 Q값은 매우 낮은데 이는 낮은 상대밀도와 많은 양의 $Ba_3Ta_5O_{15}$ 이차상 때문이다. 이번 실험에서 최대 Q×f 값은 0.3 mol% Ta_2O_5를 첨가한 BZT 세라믹을 1620℃에서 10시간 소결한 경우 약 152,000㎓ 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 나노핵심기반기술개발사업비로 수행하였습니다.

참고 문헌

[1] S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda and H. Ouchi, Proc. Ferroelect. Mater. Appl, Vol.1, p. 29, 1977.

[2] S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda and H. Ouchi, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 66, p. 421, 1983.

[3] S. B. Desu and H. M. O'Bryan, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 68, p. 546, 1985.

[4] H. Tamura, T. Konoike, Y. Sakabe and K. Wakino, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 67, p. C-59, 1984.

[5] P. K. Davies and J. Tong, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 80, p. 1727, 1997.

[6] J. I. Yang, S. Nahm, C. H. Choi, H. J. Lee and H. M. Park, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 85, p. 165, 2002.

[7] J. I. Yang, S. Nahm, S. J. Yoon, H. Y. Park, and H. J. Lee, to be published in Jpn. J. Appl. Phys.

[8] M. H. Kim,S. Nahm, W. S. Lee, M. J. Yoo, N. G. Gang and H. J. Lee, to be published in J. European Ceram. Soc.

[9] J. I. Yang, S. Nahm, C. H. Choi, H. J. Lee, J. C. Kim and H. M. Park, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41, p. 702, 2002.

[10] B.W. Hakki and P.D. Coleman, IEEE Trans. Microwave Theory Tech. Vol. 8, p. 402, 1960.