

Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 세라믹의 미세구조 및 고주파 유전 특성에 대한 B₂O₃의 영향

김범중, 김민한, 이우성, 박종철, 이확주, 남 산
고려대학교, 한국전자부품연구원, 한국표준과학연구원

Effect of B₂O₃ on the Microstructure and the Microwave Dielectric Properties of the Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics

Beom-Jong Kim, Mi-Han Kim, Woo-Sung Lee, Jong-Chul Park, Hwak-Joo Lee, Sahn Nahm
Korea University, KETI, KRISST

Abstract

본 논문에서는 B₂O₃ 첨가가 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ (BMT)의 유전특성 및 미세구조의 변화에 미치는 영향에 대해 연구하였다. B₂O₃가 소량 첨가되었을 때는 결정립의 성장을 야기하여 치밀한 미세구조를 보였지만, 다량이 첨가된 경우 비정상 결정립 성장을 야기하여 치밀화가 떨어지는 미세구조를 보임과 동시에 Ba₃Ta₅O₁₅의 2차상을 형성했다. 이는 소량의 B₂O₃ 첨가가 유전특성의 향상을 가져왔지만, 다량의 첨가는 오히려 특성의 악화를 가져온 결과의 원인이라 생각된다. 0.5mol%의 B₂O₃를 첨가하여 1500℃에서 6시간 소결한 경우 $\epsilon_r=24$, $Q \times f=210,000\text{GHz}$ 의 유전 특성 값과 4.74ppm/℃의 T_{cf} 값을 얻었다.

Key Words : Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃, 고주파 유전체, B₂O₃ 첨가

1. 서 론

고주파 유전체는 높은 품질계수(Q×f), 안정된 온도 계수(T_{cf}) 및 높은 유전상수(ε_r)를 요구한다.^{[1],[2]} 이러한 재료로서 복합 페로브스카이트 구조를 가지는 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ (BMT)와 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ (BZT)는 높은 Q×f 값과 안정한 T_{cf}를 가지기 때문에 좋은 고주파 유전체 재료로서 많은 연구가 되어왔다. 또한, 많은 연구자들이 이 재료들의 유전특성을 향상시키기 위해 노력을 해왔다.^{[1]-[3]}

Hiroyuki Matsumoto는 BMT에 BaSnO₃를 첨가하여 1640℃에서 10시간 이상 소결하여 300,000GHz의 높은 Q×f 값과 0에 가까운 T_{cf}를 얻었으며,^[2] Hsiu-Fung Cheng은 MgTa₂O₆를 먼저 합성한 후 BaCO₃를 혼합하여 BMT를 합성하는 2단계 공정을 도입, 1550℃에서 소결하여 Q×f=100,000GHz, ε_r=26~30의 유전특성을 얻었다.^[4] Yonghan Fang은 하소조건을 변화시키면서 BMT를 합성한 후 소결을 통하여 유전특성을 향상시켰지만, 여전히 1600℃ 이상의 높은 소결 온도 조건을 벗어나지 못했다.^[5] BMT가 훌륭한 유전체 재료로서 꼽히지만, 좋은 유전특성을 갖기 위해서는 높은 온도에서 장시간 열처리를 해야 하는 문제점이 있다.

기존의 연구 결과에 의하면, B₂O₃는 BMN, BZT 등의 소결 온도를 낮추는 훌륭한 저온 소결조제임이 밝혀졌다. 그러므로 B₂O₃를 BMT에 첨가한 경우 소결온도를 낮출 것이라 예상된다. 이에 본 연구에서는 B₂O₃ 첨가가 BMT의 소결온도 및 유전특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험

BaCO₃(고순도 화학, 99.95%)와 MgO(고순도 화학, 99.9%), Ta₂O₅(고순도 화학, 99.9%)을 3:1:1 몰 비율로 배치하여 24시간 동안 1차 불 밀링을 한 후 1200℃에서 2시간 동안 하소하여 BMT 상을 합성하였다. 합성된 BMT 분말에 B₂O₃(JUNSEI, >99%) 분말을 0mol%에서 20mol%까지 변화시키면서 첨가하여 24시간 동안 2차 불 밀링 후 건조하여 B₂O₃가 첨가된 BMT합성 분말을 얻었다. 이렇게 얻어진 분말을 지름이 10mm인 몰드에 넣고 두께가 4mm정도가 되도록 100kg/cm²의 압력을 가하여 디스크 형태의 시편을 만든 후 1300℃부터 1500℃까지 온도를 변화시켜가면서 6시간 소결하였다.

소결된 시편의 Q×f 값 및 유전상수는 Hakki Coleman^[6]에 의해 제안된 평행판법으로 측정하였

고, 밀도는 아르키메데스 법으로 측정하였다. 소결된 BMT의 성분 및 구조는 XRD(Rigaku D/max-RC, Japan)와 SEM(Hitachi S-4300, Japan)을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 B_2O_3 를 0~20mol% 첨가한 후 1500℃에서 6시간 소결한 BMT의 XRD 패턴이다.

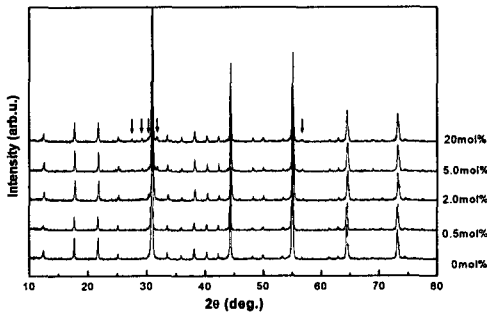


그림 1. B_2O_3 가 0~20mol% 첨가된 1500℃에서 6시간 소결한 BMT의 XRD 패턴. ↓: $Ba_3Ta_5O_{15}$.

B_2O_3 가 2.0mol% 이상 첨가된 경우 2차상이 발견되기 시작했으며, 5mol% 이상부터 이 2차상의 피크가 뚜렷해졌다. 이 2차상의 조성은 $Ba_3Ta_5O_{15}$ 인 것으로 밝혀졌다.^[7]

다음의 그림 2는 B_2O_3 가 첨가되지 않은 BMT와 0.5mol%, 2.0mol%, 20mol%의 B_2O_3 가 첨가된 BMT의 1500℃에서 6시간 소결한 시편의 파단면이다.

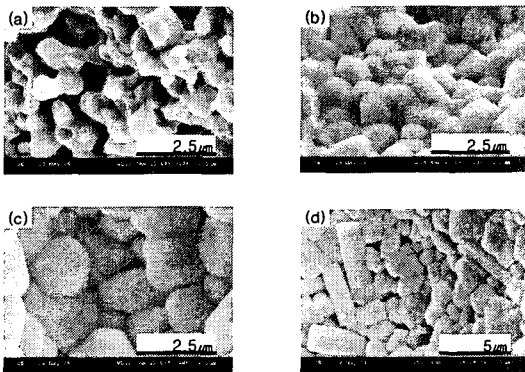


그림 2. SEM 이미지 (a) BMT, (b) BMT+0.5 B_2O_3 , (c) BMT+2.0 B_2O_3 , (d) BMT+20 B_2O_3 1500℃에서 6시간 소결.

그림 2의 (a)에서 볼 수 있듯이 B_2O_3 이 첨가되지 않은 경우 결정립의 성장이 제대로 이루어지지 않았으며, 기공도 매우 많음을 알 수 있다. 하지만 0.5mol%의 소량이 첨가되면서 1~2 μ m 크기의 비교적 균일한 결정립들이 치밀하게 분포하고 있다. 2mol%의 B_2O_3 가 첨가된 경우(그림 2의(b)) 비정상 결정립 성장이 눈에 띄게 나타나고 있으며, 20mol%가 첨가되자 막대 형태의 2차상들이 발견되었다.

따라서 소량의 B_2O_3 는 1600℃ 보다도 낮은 온도에서의 BMT의 치밀화를 가능하게 하지만, 다량(>2.0mol%)의 B_2O_3 는 오히려 비정상 결정립 성장 및 2차상의 성장을 야기하여 치밀화를 방해한다고 생각된다.

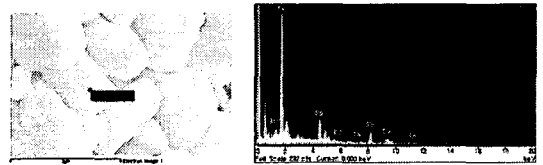


그림 3. BMT+20mol% B_2O_3 의 1500℃ 6h 소결되었을 때의 SEM 이미지와 EDX 분석 결과.

표 1. EDX 정량 분석 표

Element	Weight%	Atomic%
Mg K	0.60%	3.96%
Ba L	29.96%	34.81%
Ta M	69.44%	61.24%
Totals	100.00%	

B_2O_3 가 20mol% 첨가되어 1500℃에서 소결된 시편의 SEM 이미지에서 발견된 2차상의 EDX 분석 결과로 Ba와 Ta가 풍부한 상이 나타났는데(그림 3), 그 정량비가 Ba:Ta=3:5와 비슷했다(표 1). 이는 B_2O_3 가 첨가된 BMT가 고온에서 소결되는 경우에 나타나는 2차상이 $Ba_3Ta_5O_{15}$ 라는 앞의 결론과 일치한다.

이러한 B_2O_3 의 첨가에 의한 미세구조의 변화는 밀도의 변화와도 밀접한 관련이 있다고 생각된다.

그림 4는 B_2O_3 가 첨가에 따른 밀도 값의 변화를 보여주고 있다. 0.5~2.0mol%의 B_2O_3 가 첨가된 경우 이론 밀도(7.636g/cm³)에 대한 상대밀도가 약 96% 이르나, 2mol% 보다 많은 양의 B_2O_3 가 첨가되면서 밀도 값이 다소 감소함을 알 수 있다. 이는 앞에서 살펴본 SEM 상의 미세구조에서와 같이 2mol% 정도의 B_2O_3 가 첨가되면서 비정상 결정립 성장이 야기되며, 5mol% 이상의 다량의 B_2O_3 가 첨가되면 2차상의 증가로 치밀화가 잘 일어나지 않는

것이 그 원인이라 생각된다.

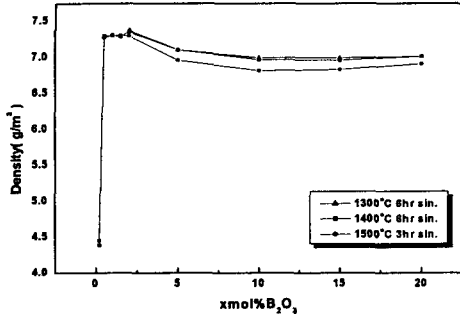


그림 4. B₂O₃가 첨가된 BMT의 온도별 밀도 값.

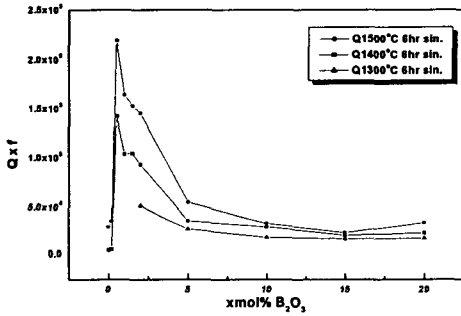


그림 5. B₂O₃가 첨가된 BMT의 온도별 Q x f 값.

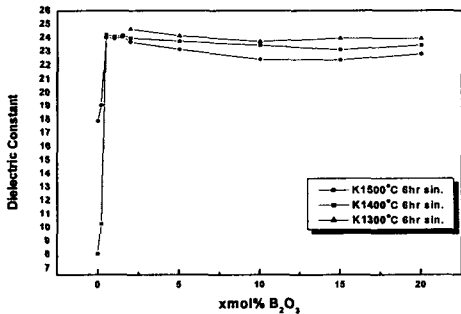


그림 6. B₂O₃가 첨가된 BMT의 온도별 ε_r 값.

그림 5와 그림 6은 각각 소결 온도별 Q x f 값과 ε_r 값의 변화를 나타낸 것이다. 2mol% 미만의 B₂O₃가 첨가된 BMT는 1300°C 이하에서 시편의 수축이 거

의 이루어지지 않았고(3%미만) 측정도 불가능했으나, 1400°C 이상에서는 측정이 가능했다.

그림 5에서와 같이 소량의 B₂O₃가 첨가됨에 따라 Q x f 값은 증가하여 B₂O₃이 0.5mol%가 첨가된 경우 1400°C와 1500°C에서 소결하여 각각 146,000GHz와 210,000GHz의 최대값을 얻었다. B₂O₃이 5mol% 이상이 첨가되면서 Q x f 값이 급격히 감소하지만 유전상수 값의 감소는 크지 않았으며, 동일 온도 상에서의 Q x f 값의 변화와 유전상수의 변화는 1300°C, 1400°C 그리고 1500°C 모두에서 비슷한 경향을 보였다. 반면, 같은 첨가량에 대하여 온도가 증가할수록 Q x f 값은 증가하지만 유전상수 값은 오히려 감소하는 상반된 결과를 얻었다.

XRD 패턴에서 5mol% 이상의 B₂O₃가 첨가되면서 2차상의 피크가 커지고, SEM 이미지에서도 2차상으로 보이는 결정립의 개수가 많아짐에도 불구하고 다량의 B₂O₃ 첨가에도 유전율이 안정한 것은 2차상인 Ba₃Ta₅O₁₅의 유전율이 높기 때문이라 추측된다.

B₂O₃가 첨가에 따른 유전상수 값의 변화와 밀도의 변화는 같은 경향을 보이고 있다. 그러므로 B₂O₃ 첨가에 따른 유전상수 값의 변화는 밀도의 변화(그림 4)와 밀접한 관계에 있다고 생각된다.

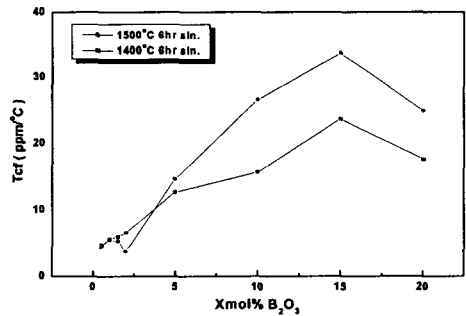


그림 7. B₂O₃가 첨가된 BMT의 온도별 T_{cf} 값.

T_{cf}는 소량의 B₂O₃가 첨가된 경우에는 큰 변화가 없었지만, 밀도와 유전특성 값의 변화에서와 같이 5mol% 이상에서 급격한 증가를 보였다(그림 7).

4. 결론

복합 페로브스카이트 구조의 BMT에 B₂O₃를 첨가하여 온도를 변화시켜가면서 소결을 하였다. XRD와 SEM 및 EDX 분석을 통해 B₂O₃가 첨가된 BMT의 고온 소결시 생기는 2차상은 Ba₃Ta₅O₁₅ 상으로 생각된다.

소량(<0.5mol%)의 B₂O₃ 첨가는 BMT의 소결온도 (1600℃) 보다 낮은 온도에서 결정립의 성장을 유도해 치밀화에 도움을 주지만, 다량의 B₂O₃ 첨가는 비정상 결정립 성장을 야기하여 치밀화를 방해하는 것으로 판단된다.

소량(<0.5mol%)의 B₂O₃를 첨가하였을 때, Q×f 및 ε_r의 증가를 얻었으며, T_{cf} 값은 4~5ppm/℃의 값을 얻었다. B₂O₃의 첨가량이 5mol% 이상으로 증가하면서 Q×f, ε_r과 밀도는 떨어지며 T_{cf} 값은 증가하였다. 특히 Q×f값과 T_{cf} 값은 급격하게 변화하였다. 이는 B₂O₃의 첨가량 증가에 따른 미세구조의 변화 및 2차상인 Ba₃Ta₅O₁₅ 상의 증가가 그 원인으로 생각된다.

참고 문헌

- [1] S. B. DESU, J. Am. Ceram. Soc., 68, [10], p. 546-51, 1985.
- [2] Hiroyuki Matsumoto, Hiroshi Tamura and Kikuo Wakino, Jap. J. Appl. Phys., Vol. 30, No. 9B, p. 2347-2349, September.
- [3] D. J. Barber, K. M. Moulding, Ji Zhou, J. Materials. Sci., 32, p. 1531-1544, 1997.
- [4] Hsiu-Fung Cheng, Yi-Chun Chen, Gang Wang, Xiao-Dong Xiang, Guan-Yu Chen, Khuo-Shung Liu, I-Nan Lin, J. Eur. Ceram. Soc., 23, p. 2667-2670, 2003.
- [5] Yonghan Fang, Ang Hu, Shixi Ouyang, Joung Jei Oh, J. Eur. Ceram. Soc., 21, p. 2745-2750, 2001.
- [6] B. W. Hakki and P. D. Coleman, IEEE Trans. Microwave Theory Tech., 18, p. 476, 1970.
- [7] Feger, C. R., Ziebarth, R. P., Chem. Mater., 7, p. 373, 1995.