

소결온도에 따른 Ba₅B₄O₁₅ (B=Ta,Nb) 세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전특성

이승준*, 이성갑**, 배선기***, 이영희*
 *광운대학교, **경상대학교, ***인천대학교

Structural and Microwave Dielectric Properties of the Ba₅B₄O₁₅ (B=Ta,Nb) Ceramics with Sintering Temperature

Sung-Jun Lee*, Sung-Gap Lee**, Seon-Gi Bae***, Young-Hie Lee*
 *Kwangwoon University, **Gyeongsang national University, ***University of Incheon

Abstract - In this study, structural and microwave dielectric properties of the Ba₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) cation-deficient perovskite ceramics with sintering temperature were investigated. All sample of the Ba₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) ceramics prepared by conventional mixed oxide method and sintered at 1325°C~1575°C. The bulk density and dielectric constant of the Ba₅Ta₄O₁₅ ceramics were increased continuously with increasing of sintering temperature. And the bulk density and dielectric constant of the Ba₅Nb₄O₁₅ ceramics was increased in 1375°C~1400°C but decreased in 1425°C. In the case of Ba₅Ta₄O₁₅ ceramics sintered at 1475°C and Ba₅Nb₄O₁₅ ceramics sintered at 1400°C, The dielectric constant and quality factor, and temperature coefficient of the resonant frequency (TCRF) were 25.15, 53,105 GHz, -3.06 ppm/°C and, 39.55, 28,052 GHz, 5.7 ppm/°C, respectively.

회절분석을 하였다. X-선은 CuKα1(λ=1.542Å)을 사용하였으며, 스텝 폭과 주사속도는 각각 0.05deg., 5deg./min.로 하였다. 시편의 소결상태를 알아보기 위해 Archimedes method를 이용하여 밀도를 측정하였다. 마이크로파 유전특성은 양면을 거울면 연마한 실린더형 시편들에 대해 Hakki와 Coleman에 의해 제시되고 Kobayashi 등이 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 HP8757D Vector Analyzer를 이용하여 유전상수(ε_r)와 무부하 Q값을 측정하였고,[4] 투과모드의 공동 공진기법(cavity resonant method)으로 공진주파수의 온도계수를 측정하였다. 공진주파수의 온도계수는 25°C와 85°C에서 측정된 공진주파수들 다음의 식에 넣어서 계산하였다

$$TCRF = \left(\frac{1}{f_{25}} \right) \cdot \left(\frac{f_{85} - f_{25}}{60} \right) \cdot 10^6 \text{ (ppm/}^\circ\text{C)}$$

1. 서 론

최근 정보통신의 발달함에 따라 마이크로파 구성요소로 응용되는 유전체 세라믹스 소자에 대한 관심이 증대되어 마이크로파 유전체 세라믹스에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.[1] 이들 유전체 세라믹스 소자는 그 사용 용도상 소자의 소형화, 우수한 주파수 선택성, 온도에 안정한 소자 구현 등을 위하여 큰 유전상수(ε_r), 높은 품질계수(Q×fr), "0"에 가까운 공진주파수의 온도계수(TCRF, τ_f)의 마이크로파 유전특성을 갖추어야 한다. 유전체 세라믹스 소자의 크기는 λ · k^{-1/2}(λ : wavelength, k : dielectric constant)에 비례하기 때문에 소자의 크기를 줄이기 위하여 1990년도 초에는 BaO-RezO₃와 (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃와 같은 높은 유전율(약 100)을 가지는 물질에 대한 연구가 활발히 진행되었다. 그러나 최근에는 이동 통신기기 사용의 급격한 증가에 의해 많은 사용자들 수용하기 위해 사용주파수가 고주파대역으로의 이동하게 되었다. 또는 주파수 이하에서는 (f≤100 GHz) 내부 유전 손실이 주파수에 비례하여 커지기 때문에 마이크로파 대역에서는 높은 유전상수보다 높은 품질계수(quality factor, Q≃tanδ⁻¹)특성을 중요시 여기게 되었다.[2] 따라서 고주파 대역에서 우수한 품질계수를 가지는 재료에 대한 연구가 요구되었고, 높은 품질계수의 특성을 가지는 물질로 MgTiO₃, SrTiO₃ 와 같은 복합 페로브스카이트 구조를 가지는 재료에 대한 연구가 진행되었다. 최근에는 복합 페로브스카이트 구조에서 약간 변형된 Cation deficient 페로브스카이트 구조가 많은 주목을 받고 있다. 이 구조는 A₅B₄O₁₅의 화학식을 가지고 있어 페로브스카이트구조인 ABO₃ 화학식으로 줄여 쓰면 AB_{0.8}O₃, 즉 음이온 B의 자리가 부족한 형태가 되어서 Cation deficient 페로브스카이트 구조라 불린다.[3]

본 논문에서는 높은 품질계수를 가지는 재료 개발을 위하여 Cation deficient 페로브스카이트 구조를 가지는 물질 중에서 Ba₅Ta₄O₁₅ 세라믹스와 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 소결특성을 고찰하고 소결온도에 따른 구조 및 마이크로파 유전 특성을 조사하였다.

2. 본 론

2.1 시편의 제조

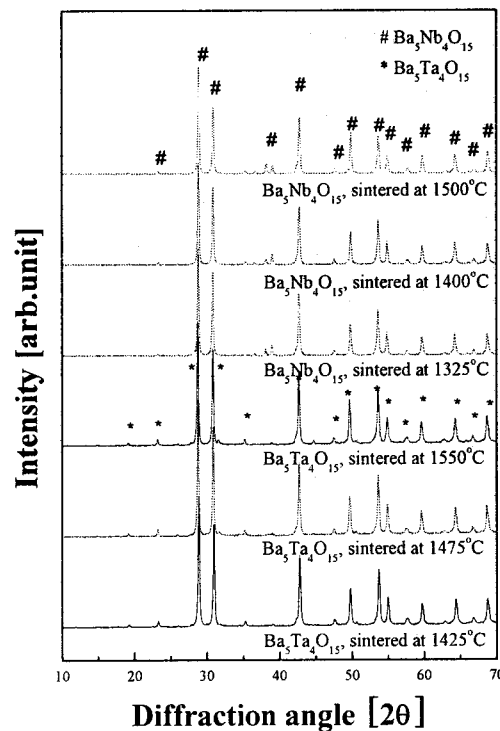
본 연구에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 Ba₅Ta₄O₁₅ 세라믹스를 제조하였다. 출발물질로는 BaCO₃, Ta₂O₅, Nb₂O₅ (high-purity, 99.9%)를 사용하였다. BaCO₃, Ta₂O₅, Nb₂O₅를 Ba₅Ta₄O₁₅, Ba₅Nb₄O₁₅ 화학식량에 맞게 평량한 후 알코올을 분산매로 사용하여 지르코니아볼로 24시간동안 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄한 분말을 100°C 전기오븐에서 24시간동안 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 1200°C~1325°C의 온도범위에서 3시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 알코올을 분산매로 사용하여 지르코니아볼로 12시간동안 재혼합 분쇄하였으며, 24시간동안 건조 후 #100 mesh로 체치기하였다. 분말을 원통형 금형(Φ=10mm)에 넣고 1ton/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 성형한 시편을 전기로에 넣고 1450°C~1575°C의 온도범위에서 5시간동안 소결하였다. 하소 및 소결시 전기로의 온도 상승률은 5°C/min.으로 하였다.

2.2 측정

소결온도에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 고찰하고자 X-선

3. 결과 및 고찰

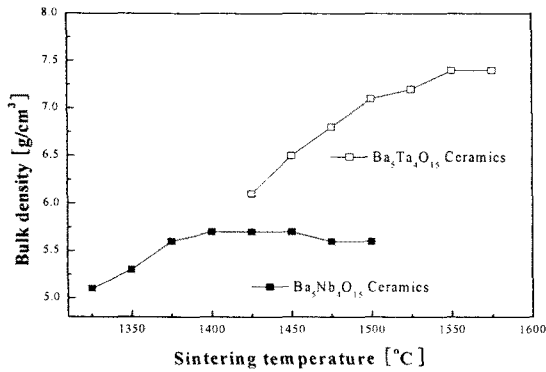
그림 1은 1300°C에서 3시간동안 하소한 Ba₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 소결온도에 따른 X-선 회절 패턴을 나타내었다. 모든 소결 온도에서 Ba₅Ta₄O₁₅ 세라믹스의 경우 Ba₅Ta₄O₁₅ 상이 주상으로 나타났고 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 경우 Ba₅Nb₄O₁₅ 상이 주상으로 나타났다. 소결 온도 증가에 따라 각각의 Ba₅Ta₄O₁₅ 상과 Ba₅Nb₄O₁₅ 상의 회절 강도가 증가하였고 새로운 상의 형성은 발생하지 않았다.



〈그림 1〉 Ba₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 X-선 회절 패턴.

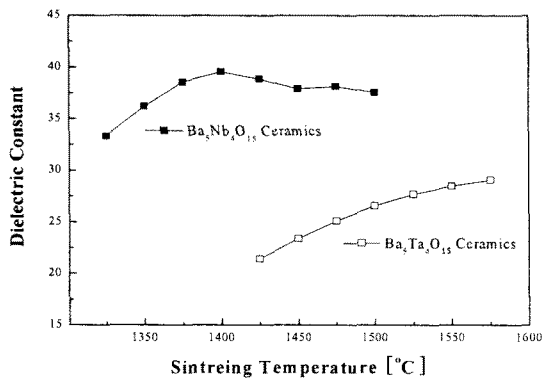
그림 2는 소결온도에 따른 Ba₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 밀도를 나타내었다. B-site의 Ta와 Nb는 2.09Å, 2.08Å의 거의 동일한 이온반경을 가지고 있지만 180.948, 92.906이라는 원자량을 가진다. 이 원자량의 차이에 의해 동일한 구조를 가지는 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스와 Ba₅Ta₄O₁₅ 세라믹스의 밀도가 그림 2와 같은 차이를 나타낸 것으로 생각된다. 소결온도가 증가함

에 따라 $Ba_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 밀도가 증가하였다. 이것은 소결 온도가 증가함에 따른 기공의 감소로 인하여 $Ba_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 치밀화가 증가되어 밀도가 증가하는 것으로 생각된다. 기공은 낮은 비유전율을 가지기 때문에 기공의 감소는 유전상수의 증가를 가져올 것으로 생각된다.



〈그림 2〉 소결온도에 따른 $Ba_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 소결 밀도.

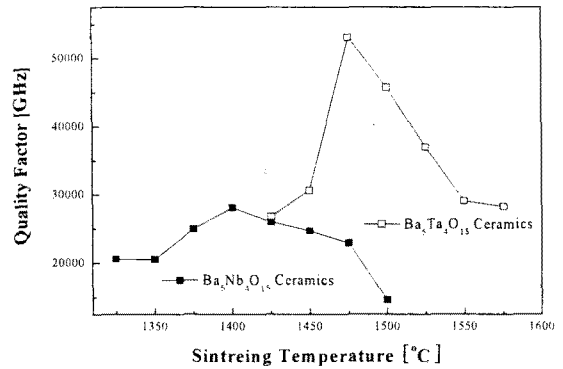
소결온도에 따른 $Ba_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 유전율을 그림 3에 나타내었다. $Ba_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 유전상수가 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 유전상수보다 높은 값을 나타내었다. 이것은 동일한 구조에서 Nb에 비해 더 큰 이온분극을 가지는 Ta가 포함된 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스가 더 높은 유전상수를 가질 것이라는 예상과 반대의 결과이다. N.E. Massa 등의 연구에서 $Ba_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 격자는 대칭성이 낮은 구조를 가지고 있어 격자의 불안정을 초래한다.[5] $Ba_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 격자는 상대적으로 안정적인 구조를 가지기 때문에 $Ba_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 유전상수가 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 유전상수보다 높은 값을 나타내었다고 생각된다. $Ba_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 경우 소결 온도가 증가함에 따라 유전율이 증가하였다. 1550°C까지의 유전율의 증가는 그림 2에서 알 수 있듯이 소결온도가 증가함에 따라 치밀화가 증진되어 기공이 감소하였기 때문으로 생각된다. $Ba_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 경우 소결 온도가 증가함에 따라 유전율이 증가하였고 1400°C 이후의 소결 온도에서 감소하였다. 1400°C의 소결 온도에서의 유전율의 감소는 시편의 파인 소결에 의한 파인성장 때문에 기공 형성이 형성되나 이런 결과를 나타낸 것으로 생각된다.



〈그림 3〉 소결온도에 따른 $Ba_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 유전 상수.

그림 4는 소결온도에 따른 $Ba_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 품질계수를 나타내었다. 품질계수는 구조적 결함과 기공, 2차상 등의 미세구조 결함에 의해 결정된다.[6] N.E. Massa 등의 연구에서 $Ba_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 격자는 대칭성이 낮은 구조를 가지고 있어 격자의 불안정을 초래한다.[5] $Ba_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 격자는 상대적으로 안정적인 구조를 가지기 때문에 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 품질계수가 $Ba_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 품질계수보다 높은 값을 나타내었다고 생각된다. $Ba_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 경우 1400°C까지의 소결 온도에서는 품질계수가 증가하다가 그 이상의 소결 온도에서는 감소하였다. 소결 온도가 증가함에 따라 기공의 감소로 인하여 품질계수가 증가하는 것으로 생각된다. 하지만 1425°C 이상의 소결 온도에서는 높은 소결 온도로 결정립이 파인 성장하여 미세구조 결합이 증가했기 때문에 품질계수가 감소하였다고 생각된다. $Ba_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 경우 1475°C까지 품질계수가 증가하다가 그 이상의 온도에서는 감소하였다. 이 결과는 그림 1과 2의 분석결과 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 단일상의 형성 및 밀도 증가에 따라 예상된 품질계수의 증가와 다른 결과이다. 이 현상에 대한 고찰은 차후 SEM 및 Ba-Ta 이온 사이의 상호 작용에 대한 분석을 함으로서 규명 지을 수 있을

것으로 생각된다.



〈그림 4〉 소결온도에 따른 $Ba_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 품질계수.

표 1에 1450°C에서 5시간동안 소결한 $Ba_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 마이크로파 유전 특성을 나타내었다. $Ba_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스와 $Ba_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스 공진주파수의 온도계수, TCRF는 각각 -3.06 ppm/°C와 5.7 ppm/°C를 나타내었다.

〈표 1〉 $Ba_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 마이크로파 유전 특성.

	t_r	$Q \times f_r$ [GHz]	τ_f [ppm/°C]
$Ba_5Ta_4O_{15}$ ceramics sintered at 1475°C	25.12	53,108	-3.06
$Ba_5Nb_4O_{15}$ ceramics sintered at 1400°C	39.55	28,052	5.7

4. 결 론

$Ba_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스를 소결온도를 달리하여 제조한 후, 구조 및 마이크로파 유전 특성에 대해 고찰하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. $Ba_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 X-선 회절 분석결과 모든 소결온도에서 주상으로 $Ba_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 상을 나타내었고 소결 온도 증가에 따라 새로운 상은 발견되지 않았다.
2. $Ba_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 밀도와 유전상수는 소결 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 또한 품질계수는 소결 온도의 증가에 따라 증가하다가 1475°C 이후의 소결 온도에서는 감소하였다. $Ba_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 밀도와 유전상수, 품질계수는 소결 온도의 증가에 따라 증가하다가 1400°C 이후의 소결 온도에서는 감소하였다.
3. $Ba_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스와 $Ba_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 유전상수, 품질계수, 공진주파수의 온도계수는 각각 25.15, 53,105 GHz, -3.06 ppm/°C 그리고 39.55, 28,052 GHz, 5.7 ppm/°C 이었다.

이상의 결과로 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스와 $Ba_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스가 고주파용 마이크로 구성소자로 응용이 가능할 것으로 생각된다. 차후 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 품질계수의 현상을 규명 지을 수 있는 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

[참 고 문 헌]

- [1] D. Kolar and D. Suvorov, "High Permittivity Microwave Ceramics", Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 32, p.751~760, 1995.
- [2] K. Wakino, D. A. Sagala and H. Tamura, Proc. 6th Int. Meet. Ferroelectricity, Kobe, Jpn. J. Appl. Phys., 24, p.1042, 1985.
- [3] R. Ratheesh, H. Sreemoolanadhan, and M. T. Sebastian, "Vibrational Analysis of $Ba_{x}Sr_{1-x}Nb_4O_{15}$ Microwave Dielectric Ceramic Resonators", J. Solid State Chem., 131, Issue 1, p.2~8, 1997.
- [4] B. W. Hakki et al., "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", IRE Trans. on Microwave Theory and Techniques, Vol.MTT-24, No.10, 1960.
- [5] N.E. Massa, S. Pagola, R. Carbonio., "Far Infrared Reflectivity and Raman Spectra of $Ba_5Nb_4O_{15}$ ", Phys. Rev. B53 p.8148~8150, 1996.
- [6] W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, Second edition, p.937~945, 1976.