

수산화법으로 합성한 $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_9$ 분말의 소결체 특성(II)

허혜경 · 지미정 · 안주삼 · 최병현

요업기술원

(1996년 3월 28일 접수)

Properties of Sintered Body of the $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_9$ Ceramics Synthesized by Oxalate Method (II)

Hye-Kyung Huh, Mi-Jung Jee, Zou-Sam Ahn and Byung-Hyun Choi

Institute of Ceramic Tech.

(Received March 28, 1996)

요 약

수산화법으로 $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_9$ 분말을 합성하였다. Ti 자리에 Sn이 치환되면 생성된 $BaTi_4O_9$ 은 고용체를 형성하기 때문에 안정화되었다. $BaTi_4O_9$ 결정상의 생성을 위한 최적 고용량은 0.16 mole이었으며, 그 이상 첨가시는 $BaTi_4O_9$ 결정 성장을 억제하였다. 0.16 mole Sn을 첨가하여 1350°C에서 30분 소결하였을 때 긴 막대형의 결정이 가장 잘 발달하였고, 이때 Q값이 가장 높았다. 그러나 Sn 첨가량이나 소결 유지시간을 변화시켜도 유전율은 거의 일정하였다.

ABSTRACT

$Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_9$ powder was synthesized by oxalate method. With the substitution of Sn into Ti site, the sintered $BaTi_4O_9$ crystal phase was stabilized due to the formation of solid solution. The optimal amounts of Sn solubility for formation of $BaTi_4O_9$ crystalline phase was 0.16 mole, and extra addition of Sn resulted in the prevention of $BaTi_4O_9$ crystal phase growth. When 0.16 mole of Sn was substituted and sintering was done at 1350°C for 30 minutes, long rod type crystal was well developed and the highest Q value was obtained. But dielectric constant was nearly constant without regarding to the Sn addition and the sintering time.

Key words: $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_9$, Oxalate method, Long rod, Quality factor, Dielectric constant

1. 서 론

유전체 공진기(dielectric resonator)는 통신기기가 할당된 주파수에서 신호를 송출하거나 혹은 할당된 주파수 이외의 수신 신호를 제거할 수 있게 하는 세라믹 소자이다. 이동통신, 위성통신 및 위성방송의 대역통과 filter로 사용되고 있는 유전체 공진기는 소형화, 고성능화 및 고집적화가 필요하다. 이러한 조건을 충족시키기 위해서는 마이크로파 영역(300 MHz~300 GHz)내에서 높은 유전상수, 낮은 손실(높은 Q값) 및 높은 온도에서의 주파수 안정성을 갖고 있어야 한다¹⁾.

한편 유전체 공진기에 대한 연구는 1960년대에 Cohn이 TiO_2 계 공진기에 대해 연구한 이래로 많은 연구자들에 의해 특성 향상에 대한 연구가 활발히 진행되

고 있는데 그 중에서도 BaO-TiO₂계는 마이크로파대에서 유전상수가 40전후, 품질계수(Q값)가 5,000~10,000인 특성을 갖고 있다²⁾.

BaO-TiO₂계 중에서 $BaTi_4O_9$ 조성은 Masse등이 처음으로 고주파 유전체 재료로서의 적합성을 연구 보고하였다 그 후 Subodh G. M.은 $BaTi_4O_9$ 에 Mn, Sn, Zr, Ca, Sr, Pb등을 첨가하여 마이크로파 유전특성에 미치는 영향을, Jonker등은 불순물로 SnO₂와 ZrO₂를 첨가하여 결정상의 안정화에 대해 보고한 바 있다³⁻⁷⁾.

앞서 언급한 유전체 공진기를 만들기 위해서 주로 산화물 혼합, 소성법을 이용하였지만 제조 공정 중 불순물등의 유입, 재료분말의 불균일, 온도등에 의한 이차상의 생성에 따라 유전손실이 크게 되므로 이를 해결하기 위해서 습식혼합법, 금속알코옥사이드법, 졸-겔법등의

새로운 제조 방법에 대해 연구 중에 있다. 그러나 위와 같은 방법으로 제조한 유전체 분말에 첨가제를 첨가할 경우는 유전체 분말과 첨가제와의 입도 분포, 크기등이 균일하지 못한 문제점이 있다.

따라서 본 연구에서는 고순도이면서 불순물의 혼입과 입자 크기를 미세하게 제어할 수 있는 수산염법으로 $Ba(Ti,Sn)_4O_9$ 를 합성하고 소결 후 결정상의 변화 및 마이크로파 유전특성에 대해 고찰하였다. 또한 합성된 $Ba(Ti,Sn)_4O_9$ 에서 Sn이 Ti자리에 치환되어 상의 안정화에 어떠한 효과를 주었는지에 대해서도 검토하였다.

2. 실험

2.1. 분말 합성 및 소결체 제조

분말합성을 위한 출발원료로는 제 1 보에서 언급한 바와 같이 Ep급인 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $TiCl_4$ 및 $SnCl_4$ 를 사용하여 합성하였다. 우선 oxalic acid와 ethanol을 혼합한 후, 혼합 용액에 Ba : Ti = 1 : 4(mole비)로 혼합한 수용액을 drop by drop시켜 5시간 교반하였다. 교반이 끝난 혼합 용액에 NH_4OH 를 첨가하여 pH를 7~10로 조절, 5시간 교반시켜 침전물을 형성한 후 여과, 건조하였다⁸⁾. 이때 Sn은 Ti에 대해 0.08~0.32 mole을 첨가하였다.

소결체는 700~1100°C에서 2시간 하소할 분말을 1 ton/cm²의 압력으로 일축 가압하여 직경 10 mm, 두께 4 mm인 성형체를 제작한 후 1250~1350°C의 소결온도에서 0.5~10시간 유지하여 제조하였다.

2.2. 특성 측정

합성분말의 특성으로 결정상을 조사하기 위하여 1000°C에서 2시간 하소할 분말을 사용하였다. 결정상은 X-선회절분석기(Model FR 590, Enraf Nomus사제, Netherlands)로 Cu K α target과 Ni filter를 사용하여 30 kW, 15 mA에서 행하였으며 결정의 형태, 크기등은 주사전자현미경(DS-130S, Akashi사제, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

소결된 시편은 ASTM C373의 방법으로 흡수율을 측정하였고, 유전특성은 Hakki와 Colman에 의해 제시되고 Kobayashi와 Tanata가 보정한 post resonator method를 사용하였다⁹⁾. 이때 시편은 SiC #400, #800 powder와 3 μ m, 1 μ m, 0.25 μ m diamond paste를 사용하여 완전히 평행되게 경면 연마하여 측정 시편으로 사용하였다. 유전체의 특성 측정은 Network Analyzer(Model HP-8510, USA)를 사용하였으며, 측정은 TE₀₁ mode를 이용하여 TE₀₁ mode가 정지할 때의 공진주파수(f_0)와 3 dB에서의

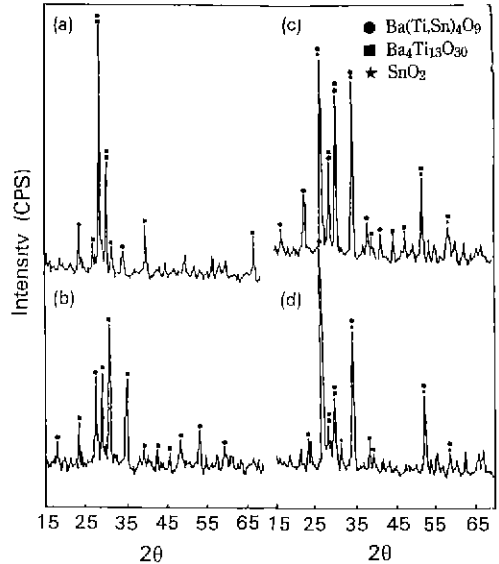


Fig. 1. XRD patterns of $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_9$ ceramics sintered at 1350°C for 30 min.: (a) X=0.08, (b) X=0.16, (c) X=0.24 and (d) X=0.32.

대역폭을 측정하여 유전상수(ϵ_r), unloaded Q값을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성분말의 결정상

Oxalate법을 이용하여 $BaTi_4O_9$ 을 합성할 경우 pH에 따라 생성된 결정상은 Ba : Ti의 mole비를 1 : 4로 합성한다 하더라도 침전제(NH_4OH)를 첨가하지 않았을 때는 혼합물의 pH가 1.2로 Ba-Ti 침전 영역인 pH=0.75~10.25에서 Ba : Ti의 비가 1 : 4인 생성물을 얻을 수가 없었다. 그 이유는 Ba-Ti oxalate가 낮은 pH에서 대부분 형성되고 과량의 Ti^{4+} 는 solution 상태로 존재하기 때문이다. 그러므로 제 1 보에 언급한 바와 같이 Ba : Ti의 mole비를 1 : 4로 하여 oxalic acid법으로 $BaTi_4O_9$ 을 합성하고자 할 때는 NH_4OH 를 첨가하여 pH를 8.5~9 정도로 조절하여야 한다⁸⁾.

Fig. 1은 Sn의 첨가량에 따라 1350°C에서 30분 소결한 $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_9$ 소결체를 X-선회절분석한 결과이다. Sn을 0.08 mole 치환 첨가한 (a)의 경우 주결정상은 $Ba_4Ti_{13}O_{30}$, 부결정상은 Sn이 고용된 $Ba(Ti,Sn)_4O_9$ (이하 $BaTi_4O_9$)이었고, 0.16 mole인 (b)의 경우 단일상의 $BaTi_4O_9$ 결정상이 생성되었다. 또한 (c)의 0.24 mole과 (d)의 0.32 mole Sn 첨가의 경우 SnO_2 의 peak는 뚜렷이

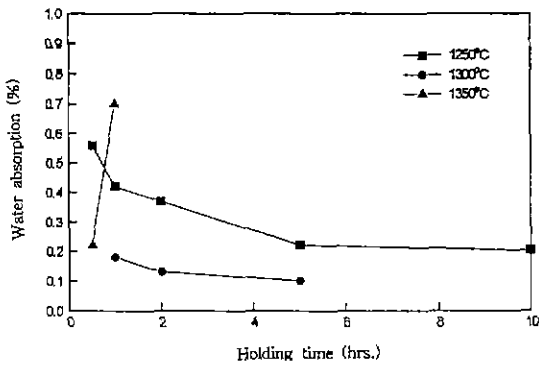


Fig. 2. Water absorption of the Ba(Ti_{0.84}Sn_{0.16})O₉ ceramics as a function of holding time.

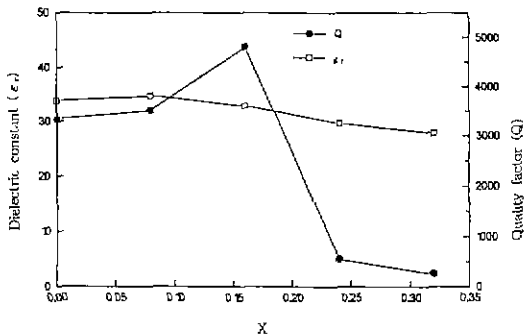


Fig. 3. Microwave dielectric properties (at 4 GHz) of the Ba(Ti_{1-x}Sn_x)₄O₉ ceramics sintered at 1350°C for 30 min. as a function of Sn addition.

나타났으며 BaTi₄O₉ 결정상의 생성은 감소하였다. 위와 같은 결과는 0.08 mole Sn을 첨가한 경우 Ti자리에 치환되는 Sn이 부족하여 생성되는 결정상이 불안정하므로 단일상의 BaTi₄O₉ 결정상을 생성하지 못하였고, 0.16 mole Sn을 첨가한 경우는 Ti자리에 Sn이 충분히 고용됨으로써 Ti의 부족없이 단상의 BaTi₄O₉ 결정상을 생성할 수 있었다. 그러나 과량의 Sn을 첨가한 (c)와 (d)는 Ti자리에 치환되는 Sn의 양이 과다하여 고용되지 못하고 SnO₂ 등의 결정상이 생성되어 BaTi₄O₉ 결정상의 생성율을 감소시키는 결과를 나타냈다.

위와 같은 결과는 전보에서 보고한 바와 같이 lattice parameter와 unit cell volume에서도 확인할 수 있었다. Sn치환량이 0.16 mole까지 증가할수록 lattice parameter와 unit cell volume은 증가하였으나 Sn치환량이 0.24 mole과 0.32 mole일 때는 0.16 mole 첨가했을 때와 비슷한 값을 나타내었는데 이는 Sn의 고용 한계가 0.16 mole임을 나타내는 것이다⁸⁾.

3.2. 소결체의 물리적 특성

Fig. 2는 0.16 mole의 Sn을 첨가한 분말을 소결온도와 유지시간에 따라 소결한 Ba(Ti_{0.84}Sn_{0.16})O₉ 소결체의 흡수율을 측정된 결과이다. 1250°C에서 30분간 소결한 경우 흡수율이 높게 나타났으며 유지시간이 길어짐에 따라 흡수율은 감소하였다. 1300°C에서는 소결시간이 5시간까지 길어짐에 따라 미미한 감소를 보였으며 1300°C에서 1시간 소결한 경우와 1250°C에서 10시간 소결한 경우가 거의 유사한 값을 나타내었다. 1350°C에서 30분 소결한 경우는 1300°C에서 1시간 소결한 경우와 비슷한 결과를 나타냈으며 유지시간이 1시간이상 길어질 경우 파소결로 인해 흡수율이 급격히 증가함을 나타내었다. 따라서 소결이 거의 완료된 소결조건은 1300°C에서 5시간이나 1350°C에서 30분일 때였다.

3.3. 마이크로파 유전특성

Fig. 3은 Sn첨가량에 따라 합성한 Ba(Ti_{1-x}Sn_x)₄O₉ 분말을 1000°C에서 2시간 하소 후 성형하여 1350°C에서 30분 소결한 시편에 대해 4 GHz에서 유전특성을 측정된 결과이다. Sn의 첨가량이 증가됨에 따라 유전율은 미미하게 감소되었으나 Q값은 무첨가시보다 0.08 mole 및 0.16 mole 첨가시 증가함을 나타냈고 Sn이 0.24와 0.32 mole 첨가되었을 때 매우 급격한 감소를 보였다. 이러한 결과는 Sn이 Ti자리에 용이하게 치환되지 못하여 소결체 내에 SnO₂가 입계로 석출되어 BaTi₄O₉ 결정상의 생성을 억제하였기 때문인데 Fig. 1의 XRD분석과 파단면 관찰 결과(Fig. 4 참조)에서 확인할 수 있었다. 즉 Sn을 0.08 mole 첨가한 (a)의 경우 BaTi₄O₉ 결정상이 크게 성장하지 못하였지만 Sn을 0.16 mole 첨가한 (b)의 경우 긴 막대형의 BaTi₄O₉ 결정이 크게 성장함을 볼 수 있었다. 반면에 Sn을 0.24와 0.32 mole까지 첨가한 경우는 제 2 상등이 생성됨으로써 입계의 움직임에 제한을 받게 되어 BaTi₄O₉의 결정 성장을 억제시켰다.

Fig. 5와 6은 Ba(Ti_{0.84}Sn_{0.16})O₉ 분말을 1000°C에서 2시간 하소 후 성형하여 소결온도와 유지시간에 따라 소결한 후 4 GHz에서 유전율과 Q값을 측정된 결과이다. 1250°C와 1300°C에서 유지시간이 길어짐에 따라 유전율은 유지시간에 관계없이 31 정도로 거의 비슷한 값을 나타내었다. 1350°C의 경우 30분에서 1시간으로 유지시간을 길게하면 유전율은 감소하였고, 유지시간을 그 이상으로 하면 소결 시편이 파소결되어 유전특성의 측정이 불가능하였다. 한편 Q값은 1250°C에서 30분간 소결하였을 경우에는 미소결로 인해 특성 측정이 불가능하였으나, 유지시간이 길어짐에 따라 Q값이 증가하다가 10시간의

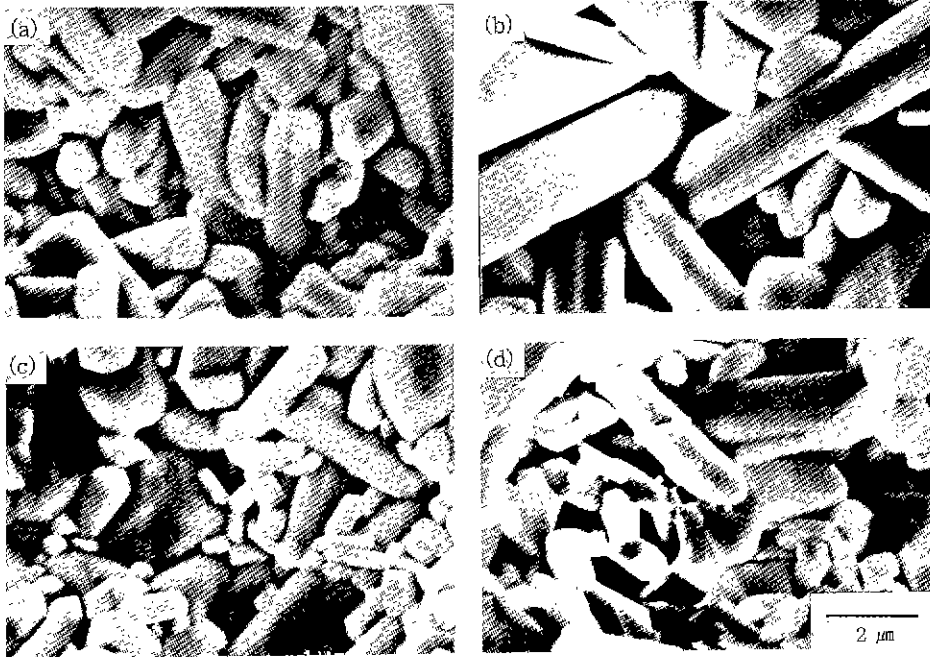


Fig. 4. Fracture surface of the $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_9O_9$ ceramics as a function of Sn addition. (a) $X=0.08$, (b) $X=0.16$, (c) $X=0.24$ and (d) $X=0.32$. (Sintering temp. and time: $1350^\circ C$, 30 min.)

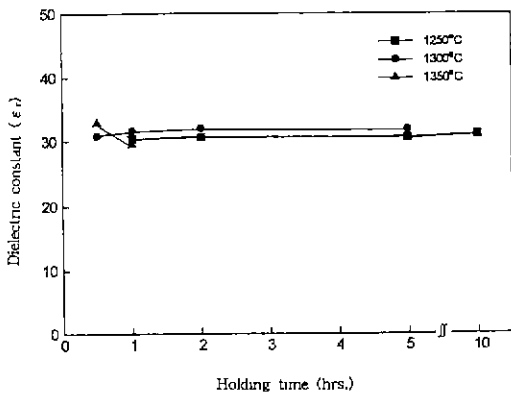


Fig. 5. Dielectric constant (at 4 GHz) of the $Ba(Ti_{0.84}Sn_{0.16})_9O_9$ ceramics as a function of holding time.

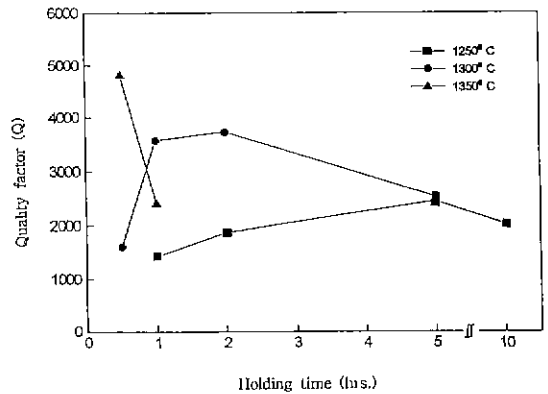


Fig. 6. Quality factor (at 4 GHz) of the $Ba(Ti_{0.84}Sn_{0.16})_9O_9$ ceramics as a function of holding time.

경우는 감소하였다. $1300^\circ C$ 의 경우 유지시간이 2시간까
지는 증가하다가 그 이상이 되면 감소하였다. $1350^\circ C$ 의
경우 30분에서 Q값이 가장 높은 값 (4812)을 나타내었
으나 1시간 소결한 경우는 감소하였다. 저온과 고온에서
유전 특성이 낮은 이유는 Fig. 2의 흡수율에서 처럼 소결
시편이 미소결 및 파소결되었기 때문이고, 또 $1300^\circ C$ 와
 $1350^\circ C$ 에서 유전율과 Q값이 양호한 값을 나타낸 것은
 $1300^\circ C$ 의 경우 Fig. 7의 파단면 사진에서 보여진 것처럼

유지시간이 길어짐에 따라 $BaTi_4O_9$ 결정이 점차 성장
함에 따른 것이며, $1350^\circ C$ 에서 30분간 소결한 경우 Fig. 1
과 Fig. 4의 XRD 및 시편의 파단면 관찰 결과에서와 같이
 $BaTi_4O_9$ 결정이 잘 성장되었기 때문이라 사료된다.

Fig. 8은 pH를 8.5로 조절하고 Sn을 0.16 mole 첨가하
여 합성한 분말을 $700^\circ C$, $800^\circ C$, $900^\circ C$, $1000^\circ C$ 및 $1100^\circ C$
에서 각각 2시간 하소한 후 $1350^\circ C$ 에서 30분간 소결한
시편에 대해 4 GHz에서 유전특성을 측정한 결과이다.

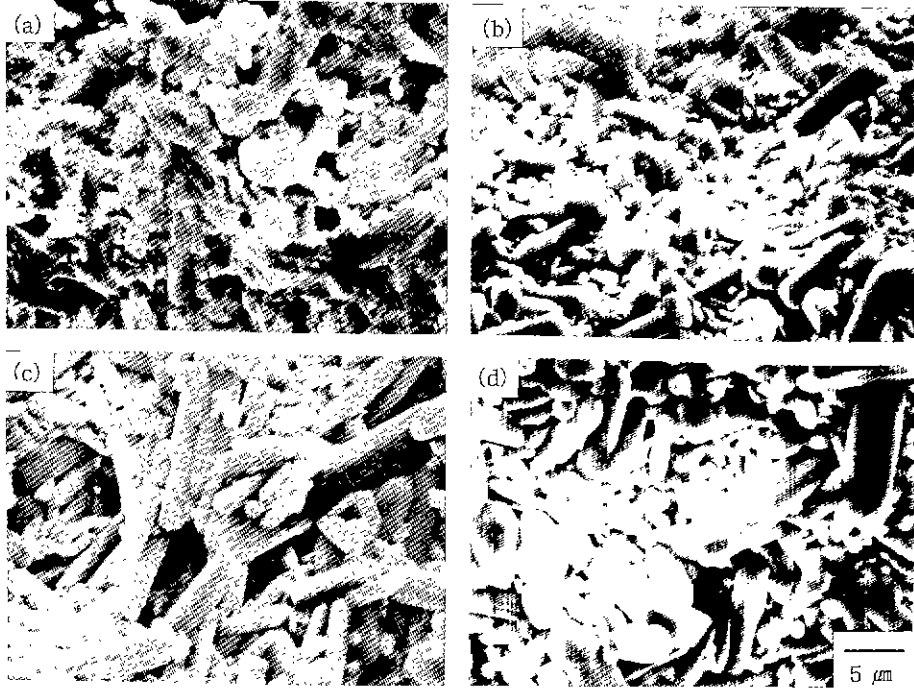


Fig. 7. Fracture surface of the Ba(Ti_{1-x}Sn_x)₄O₉ ceramics as a function of holding time. (a) 30 min, (b) 1 hr., (c) 2 hrs. and (d) 5 hrs. (Sintering temp. : 1300°C)

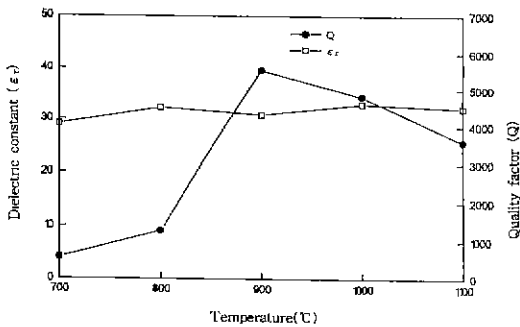


Fig. 8. Microwave dielectric properties (at 4 GHz) of the sintered Ba(Ti_{0.84}Sn_{0.16})O₉ ceramics as a function of calcination temperature. (Sintering temp. and time : 1350°C, 30 min.)

유전율은 합성분말의 하소온도 변화에 관계없이 30~32로 거의 일정하였다. 품질계수는 하소온도를 700°C에서 1100°C로 승온시킨 경우 800°C까지는 서서히 증가하다가 900°C에서는 급격한 증가를 나타내었으나 900°C 이상의 하소온도에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 위와 같은 결과는 제 1 보의 하소 온도에 따른 입자 크기 관찰 및 결정상 분석 결과에 나타났듯이 900°C 이하에서는 결정 성장을 위해 충분한 입자 크기가 형성되어 있지

못하였고, 1100°C에서는 입자 크기가 매우 크음을 알 수 있었으며, 또한 결정상에서 보면 800°C와 1100°C에서 하소할 때는 결정상이 BaTi₄O₉ 외에 다른 결정상이 존재하였고, 900~1000°C에서는 BaTi₄O₉가 주결정상이었다⁸⁾. 또한 각각의 하소온도에서 2시간 하소한 후 1350°C에서 30분간 소결한 시료에 대해 미세구조를 관찰한 결과 Fig. 9에서 처럼 800°C에서 하소하고 소결한 경우 초기 입자가 미세하여 일부 비대 성장된 결정과 미세한 결정이 같이 분포되어 있는 것으로 관찰되었으며, 900°C와 1000°C(Fig. 4의 (b))에서 하소한 후 소결한 경우는 BaTi₄O₉ 결정이 잘 성장되어 있음이 관찰되었고 1100°C에서 하소하여 소결한 경우는 하소 입자 크기가 매우 커서 결정 성장시 결정과 결정의 경쟁에 의해 성장을 방해하였기에 가로 길이로 2~3 μm로 성장되어 있음을 알 수 있다. 따라서 900°C와 1000°C에서 Q값이 높은 것은 하소 후 입자 크기와 소결 후 생성된 결정상의 영향이라 생각되나 더 많은 고찰이 필요하다고 사료된다.

4. 결 론

수산염법으로 Ba(Ti_{1-x}Sn_x)₄O₉ 분말을 합성하고, 합성된 분말을 이용하여 소결체를 제조하였을 때 Sn 치환에

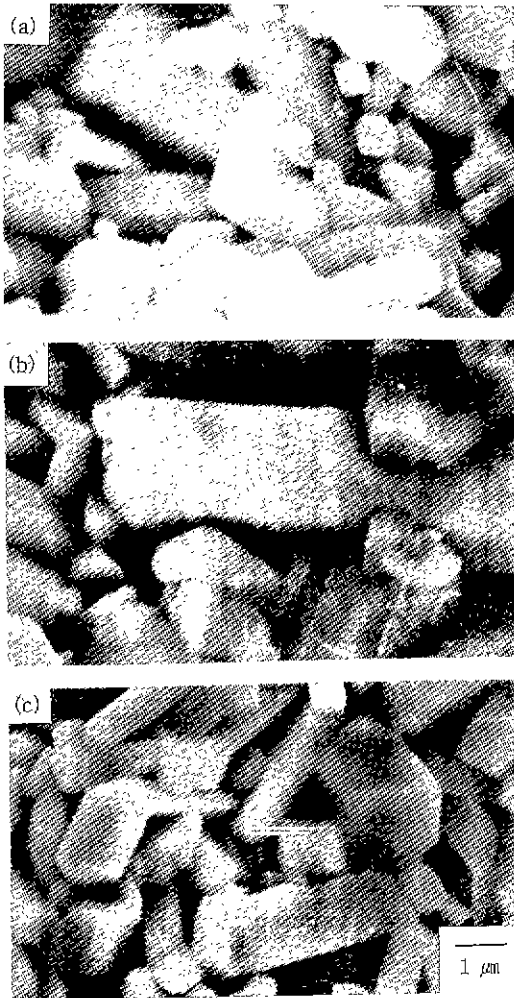


Fig. 9. Fracture surface of the sintered $Ba(Ti_{0.84}Sn_{0.16})O_9$ ceramics as a function of calcination temperature. (Sintering temp. and time : 1350°C, 30 min.)
 (a) 800°C, (b) 900°C and (c) 1100°C

따른 소결체 특성 및 마이크로파 유전특성에 대한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 단일상의 $BaTi_4O_9$ 의 생성은 1350°C에서 30분간 소결했을 때였다.
2. $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_9$ 치환형 고용체를 형성하기 위한

최적의 Sn양은 0.16 mole이었으며, 이때 long rod형의 결정도 잘 성장하였다. 또한 Q값도 최고값을 나타내었다.

3. Sn을 0.16 mole 이상 첨가할 때는 과량의 Sn이 $BaTi_4O_9$ 결정성장을 억제시켜 $BaTi_4O_9$ 생성율과 Q값은 감소하였다.

4. Sn 치환량을 변화시켜도 유전율은 30~34로 거의 변화가 없었다.

5. 1300°C에서 소결한 경우 유지시간이 길어짐에 따라 Q값은 대체로 증가하는 경향을 보였으며 유전율은 일정한 값을 나타내었다.

REFERENCES

1. H. Ouchi and S. Kawashima, "Dielectric Ceramics for Microwave Application," *Jap. J. Appl. Phys.*, **24**, 60-64 (1985).
2. 脇野喜久男, 田村博, "高周波用 誘電體 材料," *セラミックス*, **19**(11), 927-932 (1984).
3. D.J. Masse, R.A. Purcel, D.W. Readey, E.A. Maguire and C.P. Hartwig, "New Low-Loss High K-Temperature Compensated Dielectric for Microwave Application," *Proc. IEEE*, **59**(11), 1628-29 (1971).
4. S.G. Mhaisalkar, D.W. Reddey, and S.A. akbar, "Microwave Dielectric Properties of Doped $BaTi_4O_9$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), 1894-98 (1990).
5. S.G. Mhaisalkar, W.E. Lee and D.W. Reddey, "Processing and Characterization of $BaTi_4O_9$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(11), 2154-58 (1989).
6. J.J. Ritter, R.S. Roth and J.E. Blendell, "Alkoxide Precursor Synthesis and Characterization of Phases in the Barium-Titanium Oxide System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(2), 155-62 (1986).
7. G.H. Jonker and W. Kwestroo, "The Ternary Systems $BaO-TiO_2-SnO_2$ and $BaO-TiO_2-ZrO_2$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**(10), 390-94 (1958).
8. 허혜경, 이경희, 이미재, 최병현, "수산염법으로 합성한 $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_4O_9$ 의 분말특성(I)," *J. Kor Ceram. Soc.*, **33**(8), 877-82 (1996).
9. B.W. Hakki and P.D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range," *IRE Transaction on Microwave Theory and Techniques*, 402-411, July, 2 (1960).