Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 13. No. 6, pp. 485~492, 2000.

논 문 13-6-5

$Ba[Mg_{1/3}(Nb_{0.2}Ta_{0.8})_{2/3}]O_3$ 세라믹스의 밀도가 유전특성에 미치는 영향

Effect of Densities on Dielectric Properties of $Ba[Mg_{1/3}(Nb_{0.2}Ta_{0.8})_{2/3}]O_3$ Ceramics

김재윤*, 김부근*, 김강언*, 정수태*, 조상희**
(Jae Youn Kim, Boo Keun Kim, Kang Eun Kim, Su Tae Chung and Sang Hee Cho)

Abstract

The sintering characteristics and the effects of density on dielectric properties in $0.2Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -$0.8Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics were investigated. The samples were made by the powder mixing techniques with the two step calcining conditions. When the 1st and the 2nd calcining temperatures were 1200℃ and the sintering temperature was 1550℃, the density of samples showed the highest value(7.45 g/cm^3, 98.5% of theoretical density) among them. The dielectric constant of samples was nearly independent of density, but the $\tan\delta$ and the temperature coefficient of dielectric constant decreased linearly with increasing of the density. The quality factor(Q×f), the temperature coefficient of resonance frequency and the dielectric constant of $Ba[Mg_{1/3}(Nb_{0.2}Ta_{0.8})_{2/3}]O_3$ ceramic were 79,548 GHz, +1.5 ppm/℃ and 26 in the microwave range, respectively.

Key words(중요용어) : $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, calcining(하소), sintering(소결), microwave(초고주파)

1. 서 론

$Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$[BMT] 세라믹스는 10 GHz 이상의 마이크로파 영역에서 매우 높은 품질계수와 공진주파수의 온도안정성이 극히 우수하기 때문에 마이크로파 유전체 공진자로 사용되고 있으며, 이에 대한 연구가 중점적으로 이루어지고 있다. 그러나 Ta가 포함된 세라믹스는 다른 조성의 복합페롭스카이트 화합물에 비하여 소결온도가 비교적 높다. 실제로 본 실험에 의하면 1600℃이상의 높은 온도에서 소결하였음에도 불구하고, 밀도가 이론밀도에 비해서 매우 낮은 문제점을 나타내기도 하였다(표 1참조). 세라믹스의 밀도가 나쁘면 마이크로파 영역에서 시료의 유전손실이 급격히 증가하므로 공진자로서의 사용이 부적합하다. 이러한 이유로 BMT의 밀도를 개선하기 위한 다양한 연구가 보고되고 있다. 즉 Mn이나[1] $BaTa_2O_6$를 첨가하는 방법[2], sol-gel방법으로 BMT 분말을 합성시키는 방법(소결온도 1300-1400℃)[3] 등이 있다. 이 외에도 perovskite 구조(ABO_3)를 갖는 화합물에서 B site의 산화물을 먼저 합성한 후에 A site의 산화물을 합성하는 방법[4] 등이 제기된다. 한편 Chen 등[5]은 하소분말에 $Ba_5Ta_4O_{15}$와 $Ba_4Ta_2O_9$와 같은 2차상이 존재하지 않도록 혼합공정을 개선하는 방법(소결온도 1550℃)으로 BMT의 밀도(그는 이론밀도를 7.636 g/cm^{3}으로 하였으나, 본 논문에서는 이론밀도를 7.89 g/cm^{3}로 하였음[3])가 이론 밀도의 96% 이상을 실현하였다. 역시 Tolmer 등[6]은 하소분말의 입자분포를 제어시켜 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 세라믹스의 소결온도를 낮추고(1450℃, 이 세라믹스는 BMT에 비하여 소결온도가

* : 부경대학교 전자공학과
(부산시 남구 대연3동 599-1번지,
Tel:051-620-6451, E-mail:chungst@pknu.ac.kr)
** : 경북대학교 무기재료공학과
2000년 2월 9일 접수, 2000년 5월 22일 심사완료

다소 낮음) 밀도를 개선시켰다(이론 밀도의 96%이상). 이러한 논문의 결과를 검토해 보면 BMT계 세라믹스의 밀도를 향상시키기 위해서는 무엇보다도 하소 분말의 입자가 균일함과 아울러 조성의 변화가 적어야 함을 알 수 있다. 따라서 하소조건의 변화는 세라믹스의 밀도와 유전특성에 크게 영향을 미친다.

본 실험에서는 산화물합성법으로 $Ba[Mg_{1/3}(Nb_{0.2}Ta_{0.8})_{2/3}]O_3$계 세라믹스의 밀도를 향상시키기 위하여 제조공정 중에서 1차 및 2차의 하소온도를 1100℃, 1200℃, 1300℃로 각기 달리하면서 시료의 밀도를 조사하였다. 그리고 시료의 밀도가 유전특성에 미치는 영향을 조사하였으며, 하소조건에 따른 시료의 마이크로파 유전특성을 결정상과 미세구조로 비교 검토하였다.

2. 실 험

산화물 혼합방법으로 $Ba[Mg_{1/3}(Nb_{0.2}Ta_{0.8})_{2/3}]O_3$ [BMNT]계 세라믹스를 제조하였다. 사용된 시약은 $BaCO_3$(Aldrich Chemical Company, USA, 99%), $MgCO_3$(高純度化學硏究所, 日本, 99.9%), Nb_2O_5 (Aldrich Chemical Company, USA, 99.9%) 및 Ta_2O_5(Aldrich Chemical Company, USA, 99%)를 각각 사용하였다. BMNT의 조성에 맞게 칭량한 분말을 24시간 동안 습식혼합(용매 초순수)하고 건조한 후, 1차 하소는 각각 1100℃, 1200℃, 1300℃에서 4시간 열처리하였다. 1차 하소된 분말을 다시 전과 같이 동일한 조건으로 습식혼합 후, 2차 하소 역시 각각 1100℃, 1200℃, 1300℃에서 4시간 열처리하였다. 2차 하소된 분말들을 체질(# 70)하였으며, 이 분말에 결합제(10% PVA 용액)를 분말 100 g당 8 cc의 비율로 섞고 직경 약 0.2 mm의 스테인레스 망을 통과시켜 과립으로 만들었다. 이 과립상의 분말을 직경 10 mm의 스테인레스 성형기에 넣어서 약 1000 kg/cm^{2}의 압력을 가하여 원통상의 시편을 만들었다. 이 성형된 시편을 1450 - 1650℃의 온도범위에서 50℃의 간격으로 각각 4시간동안 공기중에서 소결하였다. 이때 승온 온도는 3℃/min이고, 하강 온도는 1000℃까지 1℃/min로 하였으며, 그 이하의 온도에서는 자연냉각으로 두었다.

시료의 밀도를 측정하기 위하여 소결시편의 표면을 약 0.2 mm 정도 연마하였다. 밀도측정은 아르키메데스 방법이 비교적 정확하지만, 밀도의 변화에 대한 경향만을 비교하기 위해서 가장 간단하고 쉬운 방법을 선택하였다. 즉 마이크로메터로서 시편의 기하학적인 치수를 측정하여 체적을 구하고, 시편의 무게를 계량하여 밀도를 계산하였다. 이때 측정오차를 줄이기 위하여 유효숫자를 세자리까지 하였으며, 하나의 시편에 대하여 3번씩 측정하고 또한 3개의 시편에 대하여 평균값을 취하였다. 그리고 BMNT의 이론밀도는$Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$의 7.89 g/cm^3 [3]와 $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$의 6.236 g/cm^3 [7]를 참조하였다. 두 물질의 격자상수와 결정구조가 비슷하므로 BMNT조성의 몰비로 환산한 결과, 본 조성의 이론밀도는 7.56 g/cm^{3}로 추정하였다. 분말의 입도분포 측정은 1차 및 2차 하소공정을 거쳐 혼합 분쇄한 분말에 대하여 측정하였다(Shimadzu, Japan, SALD-2001). 시료의 결정구조를 조사하기 위하여 X선 회절분석(Rigaku, Japan, D/max 2500)을 하였으며, 미세구조 및 조성분석은 SEM 과 EDX (Hitachi, Japan, S2700)로 관찰하였다. 유전특성은 임피던스 메터(HP 4277A)를 이용하여 시료의 정전용량을 측정한 후에 유전상수를 계산하였다. 마이크로파 유전특성은 Hakki와 Coleman법[8]으로 조사하였으며, 이때 시료의 직경에 대한 길이는 약 0.46배가 되도록 시료를 연마하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결특성

세라믹스의 제조공정 중에 하소공정은 탄화물, 질화물 등의 원료에 함유된 잉여 물질들(CO_2, Cl_2)이 가스 형태로 분해되어 없어지고, 산화물로서 입자 상호간에 화학적 반응이 일어난다. 그러므로 하소공정을 거쳐서 혼합된 분말은 조성이 비교적 균일하다. 일반적으로 대부분 세라믹스는 이러한 하소공정을 거친다. 표1은 본 저자가 실험한 결과에서 BMNT세라믹스의 하소조건에 따른 시료의 밀도를 나타낸 것이다. 시료 1은 산화물을 개별적으로 조합하여 하소공정을 한번만 시행한 것으로 이론밀도의 83% 이었다.(추정되는 이론밀도 7.56 g/cm^3). 시료2는 Swarz[4]가 제시한 방법에 따라서 $MgNb_2O_6$와 $MgTa_2O_6$를 먼저 만들고 이를 조합한 것으로 이론밀도의 94% 밖에 되지 않았다. 시료3은 하소공정을 두 번 거침으로 인하여 소결온도가 1650℃보다 약 100℃나 낮은 1550℃에서 이론밀도의 98.5%를 나타내었다. 이러한 결과는 다소 혼합공정이나 열처리 조건 등에 의해서 차이는 있을 수 있지만, 대체로 BMNT의 소결에는 하소공정을 2회에 걸쳐 시행함이 좋다. 즉 하소공정을 2번 갖는다는 것은 입자 상호간의 반응만을 고려한 것이 아니고, 혼합 분쇄를 반복함으로써 입자의 균일성을 얻을 수 있기 때

문이다.

표1. $Ba[Mg_{1/3}(Nb_{0.2}Ta_{0.8})_{2/3}]O_3$세라믹스의 밀도.
Table 1. Density of $Ba[Mg_{1/3}(Nb_{0.2}Ta_{0.8})_{2/3}]O_3$ ceramics.

sample No.	materials	condition	density [g/cm^3]
1	$BaCO_3$, $MgCO_3$, Nb_2O_5, Ta_2O_5	calcining:1250℃ sintering:1650℃/4hr	6.3
2	$BaCO_3$, $MgNb_2O_6$, $MgTa_2O_6$	calcining:1250℃ sintering:1650℃/4hr	7.1
3	$BaCO_3$, $MgCO_3$, Nb_2O_5, Ta_2O_5	1st calcining:1200℃ 2nd calcining:1200℃ sintering:1550℃/4hr	7.45

그림 1은 1차 하소분말의 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 하소온도가 1100℃에서는 2차상 $Ba_5Ta_4O_{15}$가 존재하였으나, 1200℃와 1300℃에서는 BMNT외의 다른 결정상은 거의 관측할 수 없었다. 하소온도가 1100℃ 이하에서 2차상이 존재하는 것은 반응온도가 낮아서 충분한 열역학적인 에너지를 얻지 못하였기 때문이라 생각되며, 이러한 결과는 BMT의 하소온도가 1100℃이하에서는 하소분말에서 $Ba_5Ta_4O_{15}$의 2차상이 존재함을 보고한 이 등[9]의 결과와 잘 일치하였다. 그러나 1100℃에서 1차 하소한 분말을 다시 혼합한 후에 1100℃에서 2차 하소한 분말에는 2차상의 존재를 인식할 수 없었다. 이것은 1차 하소시에 다소 미반응한 물질이 존재하더라도 한번 더 분말을 분쇄 혼합시켜 반응함으로서 조성이 균일하였기 때문이다.

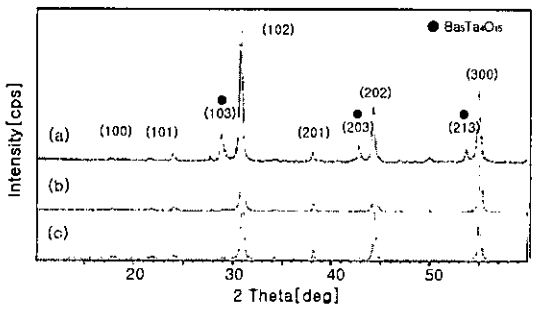
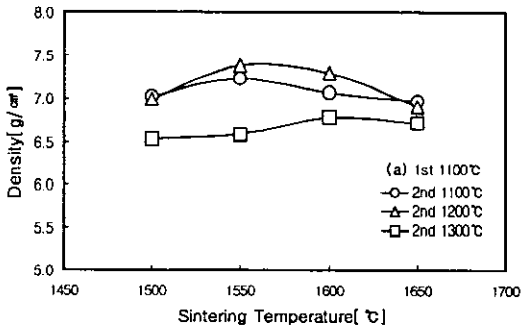
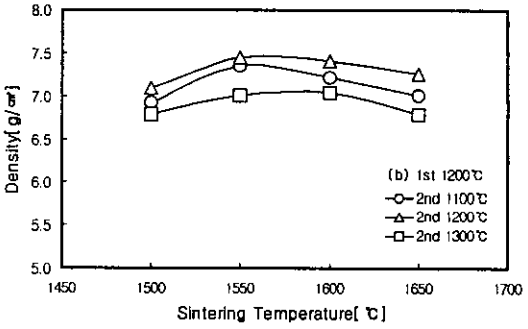


그림 1. 1차 하소한 BMNT 분말의 X선 회절 패턴 (a)1100℃, (b)1200℃, (c)1300℃.
Fig. 1. XRD patterns of 1st calcined BMNT powder of (a)1100℃, (b)1200℃ and (c)1300℃.

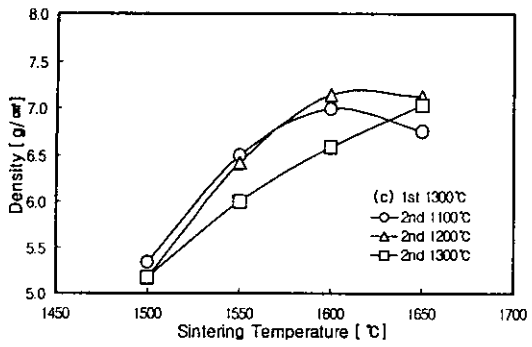
그림 2(a)는 1100℃에서 1차 하소한 분말을 2차 하소온도(1100, 1200 및 1300℃)에 대한 밀도를 나타낸 것이다. 2차 하소온도가 1100℃와 1200℃의 경우에는 1550℃의 소결온도에서 밀도가 가장 높고, 7.25와 7.37 g/cm^{3}을 각각 나타내었다. 그러나 2차 하소온도가 1300℃의 경우에는 소결온도가 1600℃에서 높고 그 때의 밀도는 6.9 g/cm^{3}이었다. 그림 2(b)는 1200℃에서 1차 하소한 분말을 2차 하소온도에 대한 밀도를 나타낸 것이다. 2차 하소온도가 1100℃와 1200℃의 경우에는 그림 2(a)와 같이 1550℃의 소결온도에서 밀도가 7.37과 7.45 g/cm^{3}을 각각 나타내었으며, 2차 하소온도가 1300℃의 경우에는 1600℃의 소결온도에서 밀도가 7.2 g/cm^{3}을 나타내었다. 그림 2(c)는 1300℃에서 1차 하소한 분말을 2차 하소온도에 대한 밀도를 나타낸 것이다. 2차 하소온도에 관계없이 소결온도가 증가함에 따라 밀도가 증가하였으며, 밀도의 최대 값은 약 7.2-7.3 g/cm^{3}을 나타내었다. 이것은 1차 하소온도가 1100℃와 1200℃에 비하여 매우 낮음을 보였다.



(a)



(b)



(c)

그림 2. 소결온도에 따른 BMNT 세라믹스의 밀도.
Fig. 2. Density vs. sintering temperature of BMNT ceramics after the 1st calcination at (a)1100℃, (b)1200℃ and (c)1300℃.

그런데 그림 2의 (a), (b) 및 (c)에서 다음과 같은 3가지의 경향이 관찰되었다. 1) 1차 하소온도가 1100℃와 1200℃에서는 밀도가 소결온도에 영향이 적은 반면에 1300℃에서는 소결온도의 증가에 따라서 밀도가 증가하는 현상, 2) 2차 하소온도가 1300℃의 경우에는 밀도가 대체로 낮은 현상, 3) 각각 최대의 밀도를 나타내는 소결온도 이상에서는 시료의 밀도가 감소한 점이다. 여기서 1)과 2)의 항은 무엇보다도 하소분말의 입자 분포에 영향이 있다고 생각된다. 즉 분말의 입자가 크거나 불균일하면 소결성이 나빠지고 밀도가 저하하는 현상이 나타난다.

표2는 1차 및 2차 하소 분말(하소공정을 거치고 혼합 분쇄한 후)의 평균입자 크기를 나타낸 것이다. 1차 하소분말은 하소온도가 증가함에 따라서 점차적으로 입자의 평균크기가 증가함을 보였다. 일반적으로 분말의 입자크기는 반응온도가 높을수록 증가한다. 그러나 1차 하소온도가 1100℃와 1200℃에 있어서는 2차 하소온도가 1200℃, 1100℃, 1300℃ 순서로 입자의 크기를 나타내었다. 이것은 1차 하소분말을 혼합분쇄하는 과정에서 발생되는 미세한 입자로 인하여 2차 하소시에 입자가 성장되는 것으로 생각되어지나, 그 이유를 파악하기에는 매우 복잡하다. 그러나 1차 하소온도가 1100℃의 경우가 1200℃의 경우보다 2차 하소 후의 입자크기가 다소 큰 이유는 그림1에서 나타낸 바와 같이 1차 하소분말에 미반응물질의 존재로 인하여 2차 하소시에 입자의 핵성장이 가속되었기 때문이라 생각된다. 전반적으로 1차 하소온도가 1100℃와 1200℃의 경우에는 분말의 입자가 작은 반면에 1300℃에는 입자가 큼을 나타내었다. 이러한 결과로 보아서 입자가 작을수록 밀도가 증가함을 알 수 있다. 그러나 2차 하소온도가 1300℃인 입자의 크기는 1100℃ 및 1200℃과의 차이가 그리 크지 않음에도 불구하고 소결시에는 비교적 밀도의 차이가 큰 이유는 그림3에서 찾아볼 수 있다. 그림 3은 1차 하소온도가 1200℃인 경우(1100℃의 경우에도 비슷함)에 2차 하소온도(1100, 1200 및 1300℃)에 대한 입자분포를 나타낸 것이다. 1100℃와 1200℃의 분말은 입자가 비교적 정규분포 형태를 나타내었으나, 1300℃의 분말은 입자가 약 0.3 ㎛의 미세한 입자에서 약 20-30 ㎛의 거대한 입자까지 매우 폭이 넓은 분포를 나타내었다. 이러한 이유는 다음과 같이 생각된다. 출발원료를 혼합하고 반응을 시킬 때 반응온도가 높을수록 입자의 크기가 증가함과 더불어 입자가 단단하게 된다. 특히 높은 하소온도에서 열처리한 분말을 혼합 분쇄하면 입자가 큰 것 중에 일부(단단하지 않은 것)는 미세하게 파쇄되어 전체적으로 입자의 분포는 불균일하게 된다. 그러므로 2차 하소온도가 1300℃에서 밀도가 낮은 이유는 입자분포의 불균일에 의한 영향이라 생각된다.

표 2. 하소온도에 따른 하소분말의 입자크기.
Table 2. Particle size of calcined BMNT powders with calcining temperature.

calcining temp.℃		average particle size(㎛)
1st	2nd	
1100 (2.27 ㎛)	1100	2.74
	1200	2.02
	1300	3.00
1200 (2.42 ㎛)	1100	2.22
	1200	2.20
	1300	2.82
1300 (3.05 ㎛)	1100	3.05
	1200	3.17
	1300	4.07

그리고 1차 하소온도가 1300℃의 경우에 소결온도가 증가함에 따라서 밀도가 증가한 이유는 다음과 같이 생각된다. 이 경우에는 평균입자의 크기가 3 ㎛ 이상으로 비교적 크다. 세라믹의 소결에 있어서 하소분말의 입경이 클수록 입자의 표면장력이 적기 때문에 입자가 큰 경우에는 수축이 비교적 적게 일어나므로 겉보기 밀도는 낮아진다.[10] 또한 입자 사이에 남겨진 기공은 소결온도가 증가함에 따

라서 소멸되어 밀도가 증가하게 되므로 그림 2 (c)와 같이 소결온도의 증가에 따라서 밀도가 증가한다고 생각된다. 이러한 현상은 1차 하소온도가 1100℃와 1200℃에서 2차 하소온도가 1300℃의 경우에 1550℃보다 다소 높은 1600℃의 소결온도에서 밀도가 높은 것과 비슷하다. 그러므로 하소를 반복하는 경우에는 높은 온도보다는 조금 낮은 온도에서 입자 상호간의 반응을 촉진시키는 것이 바람직함을 알 수 있다.

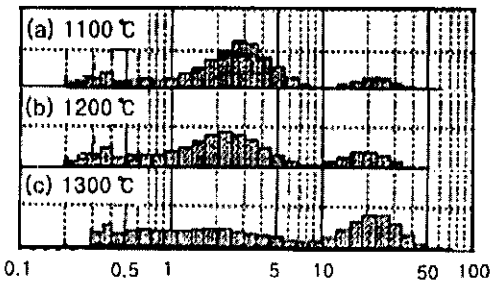


그림 3. 2차 하소분말의 입자 분포(1차 하소온도 1200℃).

Fig. 3. Distribution of particle size on the 2nd calcined powder(1st calcined at 1200℃).

한편 각각 최대의 밀도를 나타내는 소결온도 이상에서 시료의 밀도가 감소한 이유는 설명하기가 쉽지 않다. 일반적으로 세라믹스의 밀도는 소결온도의 증가와 더불어 증가 또는 포화한다. 그러나 밀도의 차이가 생기는 이유는 소결체 내부에 기공의 존재, 고용체의 조성변화나 조성물의 생성량 그리고 성분의 휘발 등의 요인에 기인한다. 따라서 밀도가 감소하는 원인을 찾고자 1차 하소온도가 1100℃, 2차 하소온도가 1200℃인 경우에 소결온도가 1550℃와 1650℃인 두 시료에 대해서 X선 회절분석과 SEM/EDX분석을 시도하였다. 1650℃의 시료에 대한 X선 회절분석에서 극소량의 2차상($BaTa_2O_6$로 추정)이 관찰되었다. 또 SEM/EDX 분석에서 두 시료 모두 기공은 거의 없었으나, Youn 등[11]의 결과와 같이 두 시료 모두 소결체의 표면에 2차상들이 관찰되었다. 특히 1650℃의 경우에는 시료 전체에 걸쳐 입자가 융착된 부분이 나타났으며, 그림 4는 1650℃에서 소결한 시료의 미세구조와 EDX를 나타낸 것이다. EDX 결과로부터 융착된 부분(B)은 Mg가 결핍된 조성으로 $Ba(Nb,Ta)_2O_6$일 것으로 추정되며, 이것은 Sugiyama 등[12]이 지적한 데로 1600℃의 높은 온도에서 32시간 소결한 BMT에서 $BaTa_2O_6$가 생성됨을 보고한 결과와 비슷하였다. 그러나 $Ba(Nb,Ta)_2O_6$가 생성되었다고 해서 MgO가 BMNT의 조성에서 분리되어 휘발하였기 때문에 밀도가 낮아진다고 단정하기는 어렵다. 오히려 그림 4에서 입자의 융착이 일부 관찰된 것으로 보아서 Youn 등[11]의 보고와 같이 밀도가 저하한 이유를 과소결(over firing)로 인한 액상소결에 기인한다고 생각한다.

이상의 결과로 부터 시료의 밀도가 최대되는 조건은 1차 및 2차 하소온도를 1200℃로 하고, 소결온도는 1550℃가 적합하였다. 이때의 밀도는 약 7.45 g/cm^3을 나타내었으며, 이론밀도의 98.5%였다.

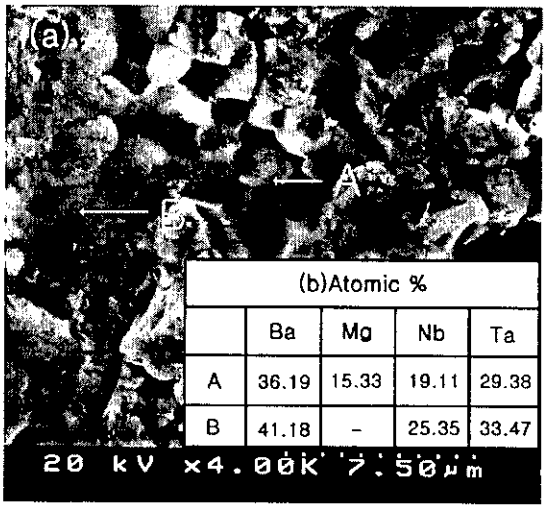


그림 4. (a)BMNT의 미세구조와 (b)A 및 B에서의 EDX 결과.

Fig. 4. (a)Microstructure of BMNT ceramic sintered at 1650℃ and (b)EDX analysis of the region indicated by arrow in A and B.

3.2. 유전특성

BMNT 세라믹스는 마이크로파영역의 유전체공진자로 사용되고 있으나, 밀도에 대한 유전율 및 유전손실 등의 경향들을 논의하기 위하여 편의상 1 MHz에서 측정한 값들을 제시하였다. 여기서 다소 측정값들이 차이가 많으나 그 경향을 파악하기 위하여 직선적으로 표시하였고, 그 값들은 근사적으로 구한 것이다.

그림 5는 밀도에 대한 유전율을 나타낸 것이다. 밀도가 낮은 경우에는 유전상수의 값들이 산발적으로 분포하고 있음에 비하여 밀도가 높은 경우에는 대체적으로 그 값들의 차이가 적고 모여 있는 형태

를 보였다. 밀도가 증가함에 따라서 유전율이 증가하였으나, 그 증가율은 그 다지 크지 않고 밀도가 7 g/cm^3 이상에서는 약 26에서 27로 조금 증가하였다. 이러한 결과는 본 시료의 유전율은 밀도에 그다지 큰 영향이 없음을 의미한다. 그리고 밀도가 이론밀도의 95% 이상에서는 유전율이 약 27을 나타내었으며, 이 값은 마이크로파 영역에서 다소 감소할 것으로 생각된다.

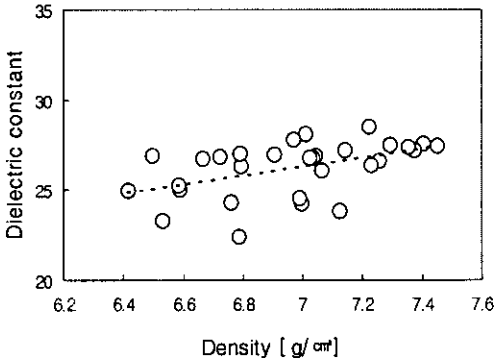


그림 5. BMNT 세라믹스의 밀도에 대한 유전율.
Fig. 5. Dielectric constant vs. density of BMNT ceramics.

그림 6은 밀도에 대한 유전손실을 나타낸 것이다. 유전손실이 밀도에 대해서 산발적이기는 하지만 그 경향은 밀도의 증가에 대해서 감소함을 보였다. 이러한 이유는 다음과 같다. 밀도가 높다는 것은 결정의 배열이 규칙적으로 되었음을 의미한다. Kim 등[13]은 $Ba(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$계에서 결정의 배열 정도를 나타내는 S(long range order parameter)의 증가에 대해서 품질계수(유전손실의 역수)가 증가함을 보고하였다. 그러므로 결정의 배열이 규칙적이면 결정내의 왜형이 없어지므로 유전손실이 감소한다고 생각한다.

그림 7은 50-150℃의 온도범위에 있어서 밀도에 대한 유전율의 온도의존성을 나타낸 것이다. 여기서 유전율의 온도계수는 $\tau_c = \Delta C/(C \cdot \Delta T)$이다. 밀도가 낮은 경우에는 유전율의 온도의존성이 크게 나타난 반면에, 밀도가 증가할수록 온도의존성이 적음을 보였다. 유전율의 온도의존성이 적음은 유전손실과 더불어 마이크로파 유전체에 있어서 매우 중요한 의미를 갖는다. 그러므로 마이크로파 유전체 세라믹스는 이론밀도에 가까운 소결체가 되도록 하소조건 및 소결조건을 선정하여야 한다.

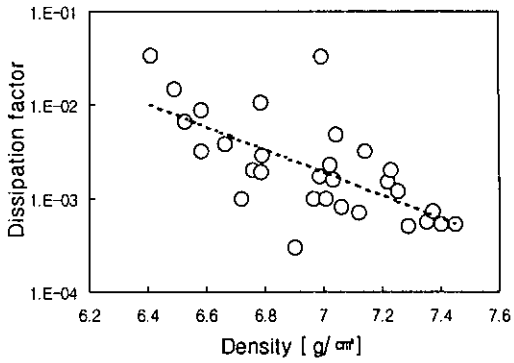


그림 6. BMNT 세라믹스의 밀도에 대한 유전손실.
Fig. 6. Dissipation factor vs. density of BMNT ceramics.

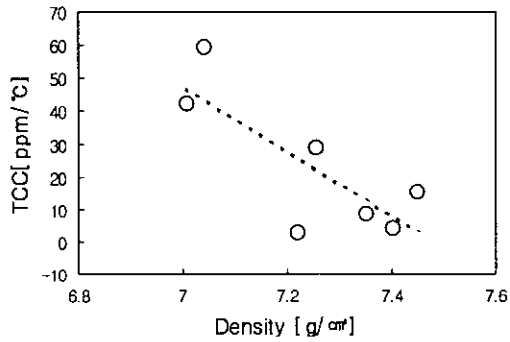


그림 7. BMNT 세라믹스의 밀도에 대한 τ_c.
Fig. 7. τ_c vs. density of BMNT ceramics .

표 3은 마이크로파영역에서 BMNT세라믹스의 유전율 및 품질계수를 측정한 값이다. BMNT1시료는 1차 하소를 1100℃, BMNT2시료는 1차 하소를 1200℃에서 하였으며, 2차 하소 및 소결온도는 두 시료가 동일하게 1200℃ 및 1550℃에서 하였다.

표 3. BMNT세라믹스의 유전특성(1550℃ 소결).
Table 3. Measured dielectric properties of BMNT ceramics sintered at 1550℃.

sample	fo GHz	ε_r	Q×fo GHz	τ_f ppm/℃
BMNT1 (1100/1200)	10.5934	26.05	40,322	+6.8
BMNT2 (1200/1200)	10.4427	26.00	79,548	+1.5

표 3에서 두 시료의 유전율은 약 26으로 비슷하였다. 이 값은 BMT의 유전율[11,14]이 24-25이고, BMN의 유전율[15]이 32인 점을 감안할 때 유전체의 혼합법칙(24.5×0.8+32×0.2=26)이 잘 성립하므로 BMNT는 BMT와 BMN이 균일하게 공존하는 다상(poly phase)세라믹스 유전체임을 알 수 있다. 그리고 두 시료의 밀도가 높음에도 불구하고 BMNT2의 품질계수가 BMNT1보다 약 2배로 큼을 나타내었다. 이러한 차이를 알기 위하여 시료의 미세구조, 결정의 규칙적인 배열을 의미하는 초격자피크 (100)의 크기 등을 조사하였다. 그림 8과 같이 SEM으로 조사한 미세구조에서 BMNT2시료는 BMNT1시료에 비하여 입경이 다소 작고 균일함을 보였다. 그리고 두 시료의 XRD분석으로 초격자피크(100)를 조사해본 결과 BMNT1 시료는 주피크에 대한 초격자피크의 강도가 6/100임에 비하여 BMNT2 시료는 8/100임을 보였다. 또한 BMNT1의 밀도는 7.37 g/cm^{3}이고, BMNT2의 밀도는 7.45 g/cm^{3}이다. 이러한 결과로 미루어 보아서 BMNT2시료가 BMNT1 시료보다 품질계수가 증가한 것은 미세구조상의 입자크기가 작더라도 밀도가 높고, 결정의 규칙적인 배열에 큰 영향이 있음을 알 수 있다[16]. 그러므로 1차 하소 및 2차 하소를 각각 1200℃에서 하고 1550℃에서 소결한 시료가 마이크로파 영역에서 품질계수(79,548 GHz)가 높고, 공진주파수의 온도계수(+1.5 ppm/℃)가 가장 적음을 보였다.

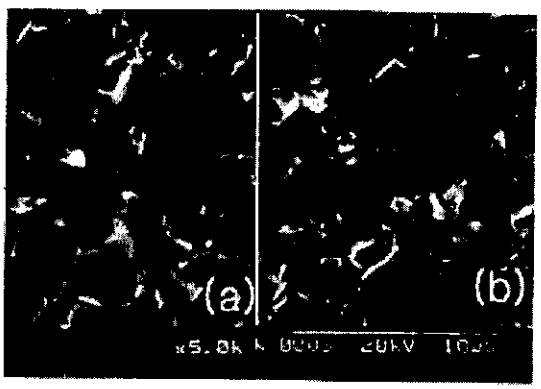


그림 8. BMNT 세라믹스의 미세구조.

Fig. 8. Microstructure of BMNT ceramics sintered at 1550℃ and calcined at (a)1st 1100℃ and 2nd 1200℃, (b)1st 1200℃ and 2nd 1200℃.

4. 결 론

$Ba[Mg_{1/3}(Nb_{0.2}Ta_{0.8})_{2/3}]O_3$ 세라믹스의 산화물합성법에 의한 제조공정 중에서 1차 및 2차의 하소온도를 각각 1100℃, 1200℃ 및 1300℃으로 변화시키면서 시료의 소결특성을 조사하였고, 시료의 유전 및 마이크로파특성을 비교 검토하였다.

1) 1차 하소분말이 1100℃에서는 미반응물질($Ba_5Ta_4O_{15}$)이 관찰되었으나, 2차 하소분말에서는 모두 단일상을 나타내었다.

2) 1차 하소온도가 2차 하소온도보다 소결특성에 크게 영향을 미쳤다. 즉 1차 하소온도가 1100℃ 및 1200℃의 경우에는 소결온도에 따른 밀도의 변화가 적고 완만하였으나, 1차 하소온도가 1300℃의 경우에는 소결온도의 증가에 따라서 밀도가 증가하였다.

3) 유전률은 시료의 밀도에 큰 의존성은 없었으나, 유전손실 및 유전율의 온도변화률은 시료의 밀도가 증가할수록 감소하였다.

4) 1차 하소 및 2차 하소를 각각 1200℃에서 하고 1550℃에서 소결한 시료의 밀도는 약 7.45 g/cm^3(이론밀도의 98.5%)이며, 마이크로파 영역에서 유전율은 26, 품질계수는 79,548 GHz이고, 공진주파수의 온도계수는 +1.5 ppm/℃를 가졌다.

감사의 글

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비(과제번호:1998-017-E00115)에 의하여 지원되었음.

참 고 문 헌

[1] S. Nomura, K. Toyama and K. Kaneta, "$Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Ceramics with Temperature Stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 21, No. 10, pp. L624-626, 1982.

[2] K. Tochi, "Improvement of Sinterability of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Powder Compacts by $BaTa_2O_6$ Additions", Journal of the Ceramic Society of Japan, 100[12], pp.1464-1466, 1992.

[3] O. Renoult, J. P. Boilot, F. Chaput, R. Papiernik and L. G. Hubert-Pfalzgraf and M. Lejeune, "Sol-Gel Processing and Microwave Characteristics of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Dielectrics", J. Am. Ceram. Soc. Vol. 75, (12), pp.3337-3340, 1992.

[4] S. L. Swartz, T. R. Shrout, "Fabrication of

Perovskite Lead Magnesium Niobate", Mat. Res. Bull., 17, pp.1245-1250, 1982.

[5] X. M. Chen, Y. Suzuki, N. Sato, "Sinterability Improvement of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Dielectric Ceramics", Journal of Materials Science Materials in Electronics 5, pp.244-247, 1994.

[6] V. Tolmer and G. Desgardin, "Low-Temperature Sintering and Influence of the Process on the Dielectric Properties of $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$", J. Am. Ceram. Soc. 80(8), pp.1981-1991, 1997.

[7] F. Galasso and J. Pyle, "Ordering in Compounds of the $A(B'_{0.33}Ta_{0.67})O_3$ Type", Inorganic Chemistry, Vol. 2, No. 3, pp.482 - 484, 1963.

[8] B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", IRE Trans. Microwave Theory Tech., Vol. MTT-8, pp. 402-410, 1960.

[9] 이정아, 김정주, 이희영, 김태홍, 최태구, "하소 온도의 변화에 따른 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$계 세라믹스의 소결거동과 마이크로파 유전특성", 요업학회지, 31(12), pp.1561-1569, 1994.

[10] 金文一, 李東熙 編譯(日本 粉末冶金 技術協會 編), 粉末冶金 燒結機構, 淸文閣, 서울(1983), pp. 212-226.

[11] Hyuk-Joon Youn, Kyung-Yong Kim and Hwan Kim, "Microstructural Characteristics of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Ceramics and Its Related Microwave Dielectric Properties", Jpn. J. Appl. Phys, Vol. 35, Part 1, No. 7, pp.3947-3953, 1996.

[12] M. Sugiyama, T. Inuzuka and H. Kubo, "Effects of Processing on Microstructure and Dielectric Properties in $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Ceramics", Ceramic Transaction 15., pp.153 - 166, The American Ceramic Society, Inc. Westerville, Ohio., 1989.

[13] In-Tae Kim and Yoo-Ho Kim, "Ordering and Microwave Dielectric Properties of $Ba(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Ceramics", J. Mater. Res., 12(2), pp.518-525, 1997.

[14] S. Nomura, K. Toyama and K. Kaneta, "$Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Ceramics with Temperature Stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss", Jpn. J. Appl. Phys., 21(10), pp. L624-626, 1982.

[15] M. A. Akbas and P. K. Davies, "Structure and Dielectric Properties of the $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $La(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ System", J. Am. Ceram. Soc., 81(8), pp.2205-2208, 1998.

[16] S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda, and H. Ouchi, "$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies", J. Am. Ceram. Soc., 66(6), pp.421-423, 1983.