Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 38, No. 2, pp. 117~121 2001.

ZrO_2가 첨가된 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$의 미세구조 및 유전특성 연구

조범준 · 양정인* · 남 산* · 최창학** · 이확주*** · 박현민*** · 류선윤****
고려대학교 통신시스템 기술학과, *고려대학교 재료공학과
**(주) 아모텍, ***한국표준과학연구원
****선문대학교 재료공학과
(2000년 10월 27일 접수)

Structural and Microwave Dielectric Properties of ZrO_2 Doped $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Ceramics

Bum-Joon Cho, Jung-In Yang*, Sahn Nahm*, Chang-Hack Choi, Hwack-Joo Lee***, Hyun-Min Park*** and Sun-Youn Ryou******

Department of Telecommunication System Technology, Korea University, Seoul, 136-701, Korea
*Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul, 136-701, Korea
**Advanced Materials Technology, Seoul, 137-030, Korea
***New Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon, 305-600, Korea
****Dept. of Materials Sci. & Engr., Sun-Moon University, Chungnam, 336-708, Korea
(Received October 27, 2000)

초 록

본 연구에서는 ZrO_2 첨가가 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BZT)세라믹의 구조와 고주파 유전특성에 미치는 영향을 조사하였다. 모든 시료에서 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 이차상이 발견되었으며 ZrO_2의 첨가량이 증가하면 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 상의 양은 감소하였다. 반면에 ZrO_2의 첨가량이 1.5 mol% 이상인 시료에서는 $Ba_{0.5}TaO_3$ 상이 발견되었다. BZT의 입자 크기는 약 1 μm 정도였지만, ZrO_2를 첨가하면 입자 크기가 증가하였다. SEM 및 TEM 분석에 의하여 ZrO_2가 첨가되면 액상이 존재하는 것을 알 수 있었으며, 이로 인하여 입자가 성장되는 것이 발견되었다. 시편의 밀도는 소량의 ZrO_2를 첨가하면 증가하지만 ZrO_2 첨가량이 증가하면 감소하였다. 유전율은 모든 시료가 27에서 30 사이의 값을 가지고 있었다. 공진주파수 온도계수는 소량의 ZrO_2를 첨가하였을 때는 변화하지 않았지만 첨가량이 2.5 mol% 이상에서는 증가하였다. Q×f 값은 ZrO_2을 첨가하면 증가하였고, 입자 성장이 완료되는 조성에서 최대 값을 보였다. 본 연구에서는 ZrO_2를 2.0 mol% 첨가하고 1550°C에서 10시간 소결한 시료에서 최대의 Q×f 값 (164,000)을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

The effect of ZrO_2 addition on the structure and the microwave dielectric properties of $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BZT) ceramics was investigated. $Ba_5Ta_4O_{15}$ second phase was found in all the specimens and the amount of $Ba_5Ta_4O_{15}$ phase decreased with the increase of ZrO_2. When ZrO_2 content exceeded 1.0 mol%, $Ba_{0.5}TaO_3$ second phase was found. The average grain size of BZT was about 1 μm and it significantly increased with the addition of ZrO_2. The increase of the grain size was due to the presence of the liquid phase during the sintering, which was identified by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis showed that the liquid phase contains high concentration of Ba and Ta ions. The relative density increased with the addition of the small amount of ZrO_2 but it decreased when the ZrO_2 content was raised. Variation of the dielectric constant with ZrO_2 was insignificant ranged between 27 and 30. The temperature coefficient of resonant frequency increased with the increase of ZrO_2. The Q×f value of BZT was about 88,000 and it significantly improved with the addition of ZrO_2. The improvement of the Q value could be related to the increase of the relative density and the grain size. The maximum Q×f value obtained in this work was approximately 164,000 for the BZT with 2.0 mol% ZrO_2 sintered at 1550°C for 10 h.

Key words* : *Ceramics, Electronic materials, Dielectric properties

1. 서 론

최근 고주파 유전체 세라믹스는 이동 · 위성통신 등의 통신부품에 널리 응용되고 있다. 고주파 유전체가 통신부품에 이용되기 위해서는 높은 유전율(ε_r)과 품질계수을 가지며 영에 가까운 공진주파수 온도계수를 가져야한다. BZT 세라믹스는 높은 유전상수와 품질계수, 그리고 안정된 공진주파수의 온도계수를 가진 우수한 유전특성의 물질로 알려져

있다.[1,2] BZT의 높은 품질계수는 1450°C 이상에서 장시간 소결 할 때 페롭스카이트 B 자리에 있는 Zn와 Ta 이온의 1:2 규칙화에 의한 격자 비틀림에 기인하는 것으로 발표되었다.[2,3] 그러나, Desu는 Zn와 Ta 이온의 규칙화가 완료된 후에도 품질계수 및 격자비틀림이 증가하는 것을 보여준 후, 품질계수 증가가 ZnO 손실과 연관이 있다고 보고하였다.[4,5] 반면에 Tamura는 BZT-$BaZrO_3$ 세라믹스을 1500°C에서 4시간 소결한 후 품질계수가 향상됨을 보여주었고, 비록 품질계수의 증가 원인을 규명하지는 못했지만 품질계수 증가가 Zn와 Ta 이온의 1:2 규칙화와는 관련이 없다고 보고하였다.[6] 최근에 P.K. Davis는 BZT-$BaZrO_3$계 세라믹스에서 품질계수 향상은 Zr 이온이 domain boundary에 편석되어 계면을 안정화시키기 때문이라고 제안한 바 있다.[7]

본 연구그룹의 기초 연구결과에 의하면 BZT-$BaZrO_3$ 세라믹스에 액상이 존재하고, 나아가 이 액상은 Zr 이온 및 고주파 유전 특성과 관련이 있는 것으로 나타났다.[8] 이를 토대로 본 연구는 BZT에 ZrO_2를 첨가하여 Zr 이온이 BZT 세라믹스의 미세구조와 고주파 유전특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였으며, Zr 이온이 소결시 휘발된 Zn의 빈자리로 들어가고, 또한 액상형성을 도와 BZT 세라믹스의 소결성과 품질계수를 향상시킬 것으로 기대하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 순도가 99% 이상인 $BaCO_3$, ZnO, Ta_2O_5를 주원료로 사용하여 일반적인 고상합성법으로 시료를 제조하였다. BZT+xZrO_2를 기본조성으로 하여 x를 0.0에서 4.0 mol%까지 여러 조성을 정확하게 평량 한 후, 시료를 지르코니아 볼을 사용하여 nylon jar에서 24시간동안 습식 혼합하였다. 혼합된 시료를 건조한 후, 1200~1400°C에서 하소하였다. 하소된 분말은 다시 지르코니아 볼을 이용하여 분쇄, 건조한 후 디스크 모양으로 성형하여 1500~1600°C의 온도에서 10시간동안 소결하였다. 시편의 결정상은 Rigaku사의 D/Max-Rc X-선 회절기, 미세구조는 주사전자현미경 SEM(S-4300, Hitach)및 투과전자현미경 (H9000-NAR, Hitach)등을 이용하여 분석하였다. 시편의 밀도는 water immersion technique으로 측정하였고, 고주파 유전특성은 Hakki와 Coleman이 제시한 평형 도체판법을 사용하였다.[9-11] 한편 공진주파수의 온도계수(T_{cf})는 6.5 GHz 주파수에서 그리고 25°C와 80°C 사이에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1200°C에서 하소하고, 1550°C에서 10시간 소결한 BZT-xZrO_2 (0.0≤x≤4.0 mol%) 세라믹스의 XRD 패턴이다. 모든 회절선은 1:2 규칙화된 육방정계 구조를 근거로 해석되었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 BZT-xZrO_2 세라믹스에는 $Ba_5Ta_4O_{15}$와 $Ba_{0.5}TaO_3$ 이차상이 존재함을 알 수 있다. $Ba_5Ta_4O_{15}$ 상은 BZT에서 발견되므로 소결시 ZnO의 휘발에 의해 생성된 것으로 추측된다. $Ba_5Ta_4O_{15}$ 상은 모든 시편에 존재하지만 그 양은 ZrO_2의 첨가량이 증가함에 따라 감소한다. 반면에 $Ba_{0.5}TaO_3$ 상은 ZrO_2가 1.5 mol% 이상 첨가된 시료에서만 발견되었고, ZrO_2 첨가량에 따라 증가함을 알 수 있다. 그러므로 ZrO_2 첨가는 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 상은 감소시키지만, $Ba_{0.5}TaO_3$ 상은 증가시킴을 알 수 있다. 한편 (100) 초격자 회절선의 강도는 ZrO_2의 첨가량이 증가함에 따라 감소하다가 1.5 mol% 이상에서는 사라짐을 알 수 있다. 또한 Fig. 2에서 보여지듯이 BZT에 존재하는 (422) 회절선과 (226) 회절선의 분리는 ZrO_2의 첨가량이 1.5 mol% 이상인 시편에서는 사라짐을 알 수 있다. 그러므로 ZrO_2를 BZT에 첨가하면 Zr 이온이 BZT의 B 자리에 들어가 1:2 규칙화 구조를 파괴함을 알 수 있다.

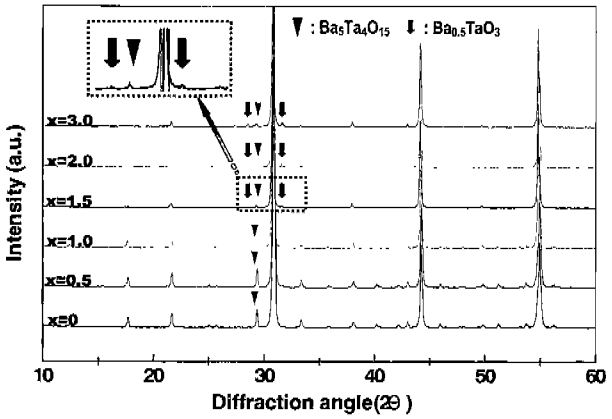

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of BZT+xZrO_2 ceramics with $0 \leq x \leq 4.0$ mol% sintered at 1550°C for 10 h.

주사전자현미경을 이용하여 1200°C에서 하소하고, 1550°C에서 10시간 소결된 BZT의 미세구조를 조사하였다. Fig.

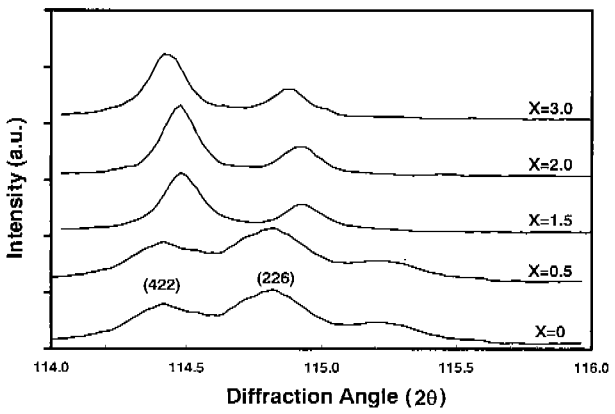

Fig. 2. Profiles of (226) and (422) reflections of BZT+xZrO_2 ceramics with $0 \leq x \leq 4.0$ mol% sintered at 1550°C for 10 h.

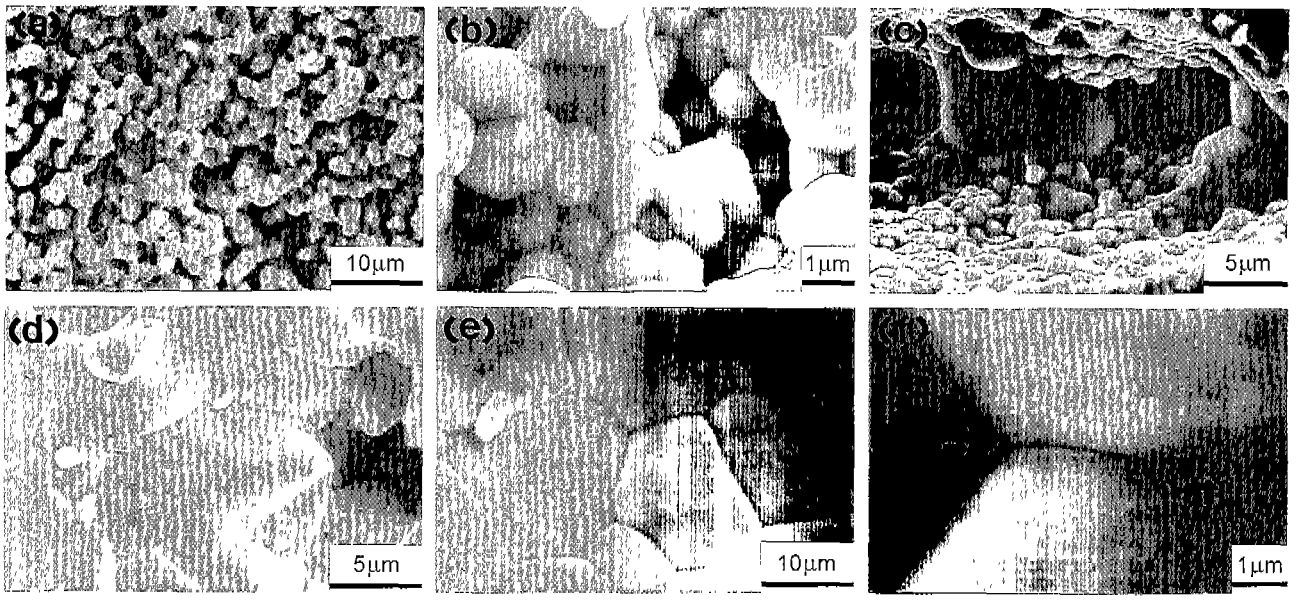

Fig. 3. SEM images of BZT+xZrO_2 ceramics with : (a) x=0.0 mol%; (b) x=0.5 mol%; (c) x=1.0 mol%; (d) x=1.5 mol%; (e) x=2.0 mol%; (f) x=4.0 mol% sintered at 1550°C for 10 h.

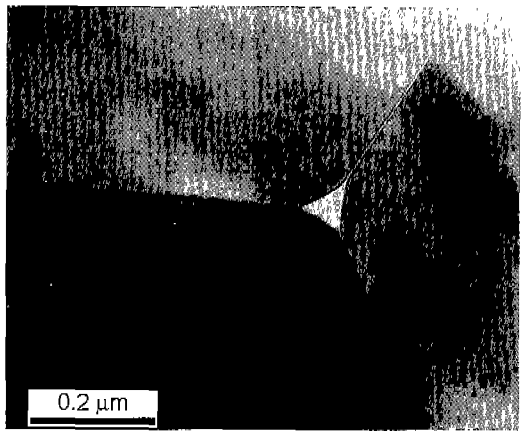

Fig. 4. Bright field TEM image showing the triple point of the 2.0 mol% ZrO_2 doped BZT sintered at 1550°C for 10 h.

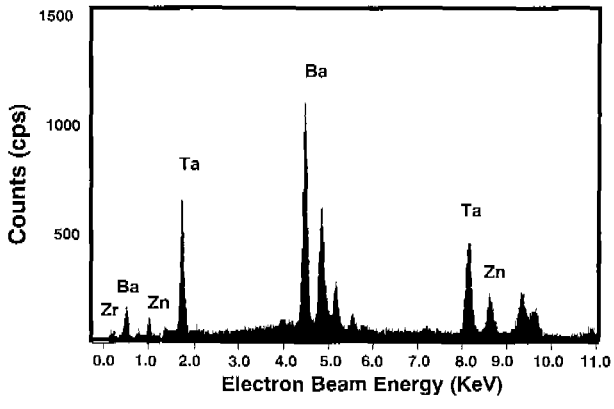

Fig. 5. EDS spectra taken from the liquid phase of 4.0 mol% ZrO_2 doped BZT sintered at 1550°C for 10 h.

3(a)에서 보여지듯이 위 조건에서 만들어진 순수 BZT는 기공이 많은 미세구조를 가지고 있었다. 하지만 ZrO_2가 0.5 mol% 첨가된 시료는 입자 크기가 1.0 μm인 균일한 미세구조를 가지고 있었다. 나아가 ZrO_2가 1.0 mol% 첨가되면 입자 성장이 시작되고, Fig. 3(c)에서 볼 수 있듯이 5 μm 이상 성장된 입자가 관찰되기도 하였다. ZrO_2가 1.5 mol% 이상 첨가되면 입자 성장이 완료되고, 많은 양의 ZrO_2가 첨가된 시편에서는 액상이 관찰되었다(Fig. 3(f) 참조). 액상의 존재를 확인하기 위하여 TEM을 이용하여 시편을 관찰하였다. Fig. 4는 ZrO_2가 2.0 mol% 첨가된 시료의 TEM 명시야 상으로, 삼중점과 입계에 액상이 존재함을 알 수 있다. 나아가 ZrO_2가 1.5 mol% 이상 첨가된 시료에서 관찰되는 입자 성장은 소결시 액상의 영향에 의한 것으로 생각된다.

1400°C에서 하소하고, 1600°C에서 소결된 시편들도 비슷한 경향을 보여주었다. 단지 BZT가 균일한 미세구조를 가지고 있었고, ZrO_2가 1.0 mol% 이상 첨가된 시료에서 입자 성장이 완료되었다.

액상의 조성을 규명하기 위하여 EDS 분석을 수행하였다. Fig. 5는 ZrO_2가 4.0 mol% 첨가된 시료의 EDS 스펙트럼이다. 이 결과에 의하면 액상은 주로 Ba과 Ta 이온으로 이루어져 있고, 스펙트럼에 나타난 Zn 피크는 BZT에서 온 것으로 추측된다. 정량분석 결과에 의하면 액상의 정확한 조성은 알 수 없었지만 Ta 이온을 많이 함유한 $BaO-Ta_2O_5$ 상으로 생각된다.

Fig. 6는 ZrO_2 첨가량에 따른 시료의 상대밀도 변화를 보여주고 있다. 1200°C에서 하소된 BZT는 소결이 잘 이루어지지 않았다. 반면에 1400°C에서 하소한 BZT는 이론밀도

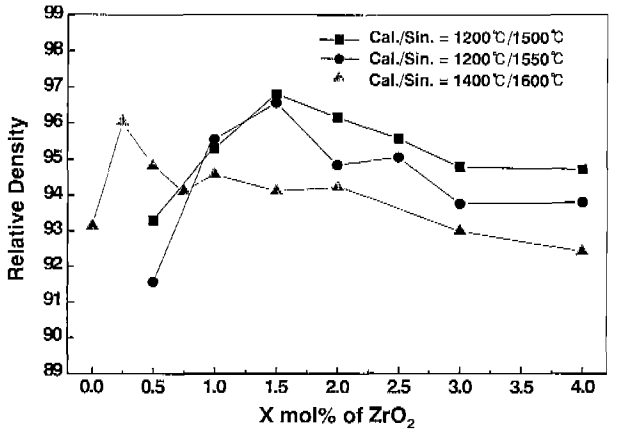

Fig. 6. Variation of the relative density with ZrO_2 for BZT.

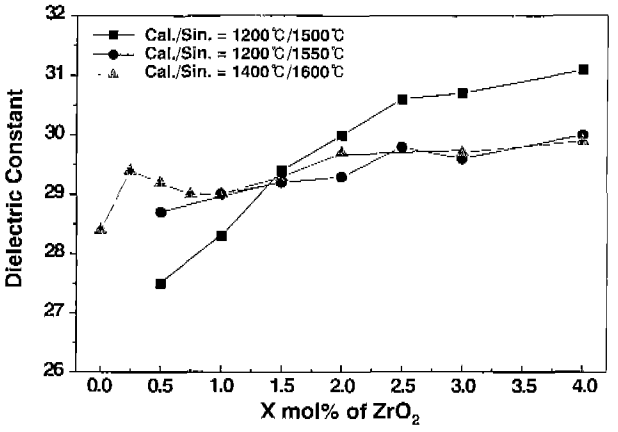

Fig. 7. Variation of the dielectric constant with ZrO_2 for BZT.

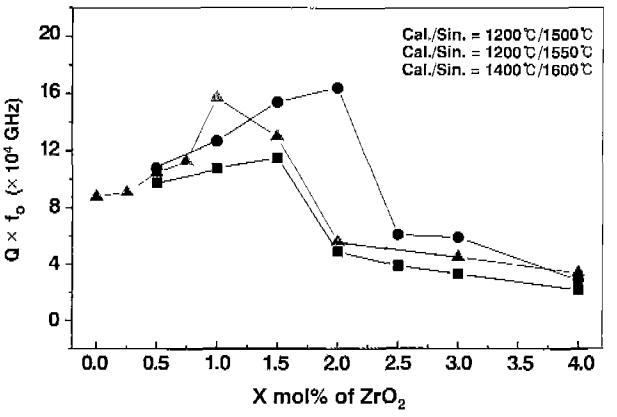

Fig. 8. Variation of the Q × f with ZrO_2 for BZT.

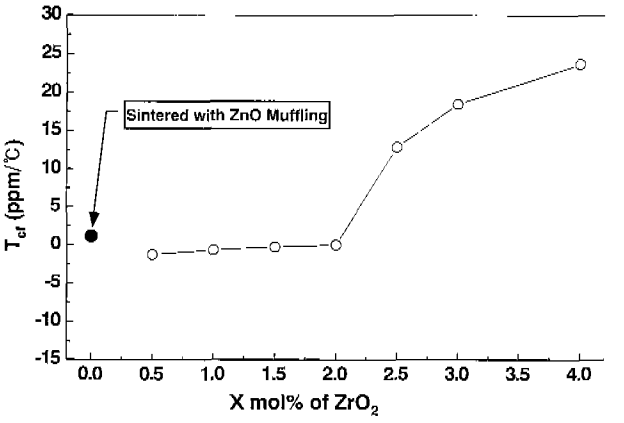

Fig. 9. The temperature coefficient of resonant frequency as a function of ZrO_2 for BZT+xZrO_2 ceramics sintered at 1550°C for 10 h.

의 93%의 상대밀도를 보여주었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 시료의 상대밀도는 소량의 ZrO_2를 첨가하면 증가하지만 ZrO_2의 첨가량이 보다 증가하면 오히려 감소하고 있음을 알 수 있다. ZrO_2를 소량 첨가했을때는 Zr 이온이 Zn 이온의 빈자리를 치환하므로 밀도가 증가하지만, ZrO_2의 양이 증가하면 액상이 형성되어 입자가 비정상적으로 성장하고, 또한 액상의 양이 증가하므로 밀도가 감소하는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 ZrO_2 첨가량에 따른 유전상수 값의 변화를 보여주고 있다. ZrO_2의 첨가량이 증가함에 따라서 유전상수 값도 점차 증가한다. 하지만 증가량은 크지 않아서 유전상수는 대략 27-30 정도의 값을 가지고 있다.

ZrO_2 첨가량에 따른 시료의 Q×f 값의 변화가 Fig. 8에 나타나 있다. 1400°C에서 하소하고 1600°C에서 소결된 BZT의 Q×f 값은 약 88,000이였으며 소량의 ZrO_2가 첨가되면 Q×f이 증가하였다. 소량의 ZrO_2의 첨가에 따른 Q×f의 증가는 밀도 증가와 관련이 있는 것으로 생각된다. 하지만 밀도가 감소하여도 Q×f 값은 증가하는 것을 볼 수 있는데 이것은 액상에 의한 입자의 성장에 의한 것으로 추측된다. 그러므로 밀도뿐만 아니라 입자 크기도 Q×f 값에 커다란 영향을 미치는 것으로 생각된다. 반면에 많은 양의 ZrO_2가 첨가되면 Q×f 값이 급격히 감소하는데 이것은 액상양의 증가와 밀도 감소에 기인한 것으로 생각된다. 1200°C에서 하소하고 1550°C에서 소결한 시료들도 유사한 경향을 보여 주었다. 본 연구에서는 ZrO_2를 2.0 mol% 첨가하고 1550°C에서 10시간 소결한 시료에서 가장 높은 Q×f 값, 164,000을 얻을 수 있었다.

Fig. 9는 1200°C에서 하소하고 1550°C에서 소결한 시료들의 공진주파수 온도계수의 ZrO_2 첨가량에 따른 변화를 보여주고 있다. 소량의 ZrO_2가 첨가되였때 공진주파수 온도계수의 변화는 없었고 첨가량이 2.5 mol% 이상인 시료의 경우에는 증가하기 시작하였다. 최대의 Q×f 값을 갖는 2.0 mol% ZrO_2가 첨가된 시료의 공진주파수 온도계수의 값은 0.04 ppm/°C였다.

4. 결 론

본 연구에서는 ZrO_2의 첨가가 BZT의 구조 및 유전특성

에 미치는 영향을 조사하였다. 순수한 BZT에서는 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 이차상이 발견되었으며, ZrO_2의 첨가량이 증가하면 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 상의 양은 감소하였다. 반면에 ZrO_2의 첨가량이 1.5 mol% 이상인 시료에서는 $Ba_{0.5}TaO_3$ 상이 발견되었다. 그리고 1:2 규칙화 구조도 ZrO_2의 양이 증가하면 파괴되는 것을 알 수 있었다. 나아가 ZrO_2가 첨가되면 BaO-Ta_2O_5와 관련된 액상이 생성되며 이로 인하여 입자가 성장하는 것이 발견되었다. 밀도는 소량의 ZrO_2를 첨가하면 증가하지만 ZrO_2 첨가량이 보다 증가하면 감소하였다. Q×f 값은 ZrO_2을 첨가하면 증가하였고 입자성장이 완료되는 조성에서 최대의 값을 보였다. 소량의 ZrO_2가 첨가되었을때는 공진주파수 온도계수의 변화는 없었고, 첨가량이 2.5 mol% 이상인 시료의 경우에는 증가하기 시작하였다. 본 연구에서는 ZrO_2를 2.0 mol% 첨가하고 1550°C에서 10시간 소결한 시료에서 유전율 29.3, Q×f 값 164,000 그리고 0.04 ppm/°C 공진주파수 온도계수을 얻을 수 있었다.

REFERENCES

1. S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda, H. Ouchi and S. Hayakawa, "Dielectric Properties of $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Ceramics," *Proc. Ferroelectr. Mater. Appl*, **1**, 293 (1977).
2. 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), 421 (1983).
3. S. J. Choi, S. Nahm, M. H. Kim and J. D. Byun, "Zinc Vacancy Ordering in $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Ceramics," **2**(4), 242-45 (1996).
4. S. B. Desu and H. M. O'bryan, "Microwave Loss Quality of $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(10), 546 (1985).
5. B.-DJ, M.-KM, Z.-J and Li-MQ, "Structural order in $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ and $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Microwave Dielectric Ceramics," **32**(6), 1531-44 (1997).
6. H. Tamura, T. Konoike, Y. Sakabe and K. Wakino, "Improved High Q Dielectric Resonator with Complex Perovskite Structure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4), C-59 (1984).
7. P. K. Davis and J. Tong, "Effect of Ordering-induced Domain Boundaries on Low-loss $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$-$BaZrO_3$ Perovskite Microwave Dielectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(7), 1727 (1997).
8. J. I. Yang, C. H. Choi, H. J. Lee, H. M. Park and S. Nahm, unpublished work.
9. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonater Method of Measuring Inductive Capacities in the Milimeter Range," IEEE Trans. Microwave Theory Tech. MTT-8, 402 (1960).
10. W. E. Courtney, "Analysis and Evaluation of Method of Measuring the Samples Permittivity of Microwave Insulators," IEEE Trans. Microwave Theory Tech. MTT-18, 476 (1970).
11. D.-DC, Z.-R, B.-A, S.-N and W.-W, "Dielectric Measurements on High-Q Ceramics in the Microwave Region," **80**(5), 1095-1100 (1997).