

논문 15-10-7

BZCT 세라믹의 마이크로파 특성에 관한 연구

Microwave Dielectric Properties of BZCT Ceramics

이문기*, 최의선*, 류기원**, 이영희*
(Moon-Kee Lee*, Eui-Sun Choi*, Ki-Won Ryu**, and Young-Hie Lee*)

Abstract

Ba(Zn_{1-x}Co_x)TaO₃[BZCT] ceramics were prepared by the conventional mixed oxide method. The ceramics were sintered at the temperature of 1450~1550°C for 5 hr in air. The crystal structure of BZCT ceramics was investigated by the XRD. The microstructure of the specimens were observed by SEM. The structural properties of BZCT specimens were investigated as a function of composition and sintering temperature. All BZCT ceramics sintered over 1550°C were showed a polycrystalline complex perovskite structure without second phases and any unreacted materials. The density of BZCT (70/30) specimen sintered at 1550°C was 6.31g/cm³. In the case of the BZCT(70/30) ceramics sintered at 1550°C for 5 hours, dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency for microwave dielectrics application were a good value of 29, 16,468 at 10GHz and -4.4 ppm/°C, respectively.

Key Words : BZCT, Complex perovskite structure, Microwave dielectric properties

1. 서론

현대 정보통신 산업의 눈부신 발전은 1세대의 아날로그 이동통신, 2세대인 현재 사용중인 디지털 이동통신과 더불어 차세대 이동통신(제3세대)이라 부르는 IMT-2000을 뛰어넘어 2007년 이후의 4세대 이동통신을 준비하는 단계에 이르렀다. 4세대는 하나의 단말기로 위성망, 무선랜(LAN), 인터넷망을 모두 사용하며, 음성, 화상, 멀티미디어(음성·화상·데이터), 인터넷데이터, 음성메일, 인스턴트메시지(IM) 등의 모든 서비스를 이동전화 하나로 해결할 수 있다. 4세대는 초고속멀티미디어 서비스로서 IMT-2000의 최대 전송속도의 10배 이상인 20Mbps를 목표로 하며 최종적으로 동영상·

인터넷방송 등 대용량 데이터를 수백Mbps 속도로 보내는 것이다. 주파수는 3~60GHz의 고주파 대역을 사용할 것으로 예상하고 있다.

이와 같은 차세대 이동통신의 통신부품 중 세라믹을 이용한 유전체 재료는 안테나 공용기, 대역통과필터, 발진기 등에 사용되고 있으며, 다른 소자들에 비해 우수한 주파수의 온도안정성, 저손실, 고신뢰성 및 열적 안정성 등의 특징이 있어 현재 이동통신 단말기의 핵심부품으로 이용되고 있다. 유전체 재료는 유전율 및 품질계수에 따라 복합 페로브스카이트계[1], Ba₂Ti₉O₂₀ 또는 (Zr,Sn)TiO₄계[2,3], BaO-Ln₂O₃-TiO₂계 재료로 크게 구분된다.[4,5,6] 초기 마이크로파 유전체 재료에 대한 연구는 통신기기의 소형화, 집적화 추세에 따라 고유전율 재료에 집중되어져 왔다. 그러나, 상용 주파수가 고대역화와 통신시스템의 디지털화에 따라 고품질계수를 갖는 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃[BMT]와 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃[BZT]계 등의 복합 페로브스카이트 세라믹스의 중요성이 확대되고 있다.[7] 복합 페로브스카이트 재료[일반식 A(B_{1/3}B'_{2/3})O₃]의 마이크로파 유전특성에 대한 연구는 Kawashima 등

* : 광운대학교 전자재료공학과
(서울시 노원구 월계동 447-1,
Fax : 02-915-8084
E-mail : yhlee@daisy.gwu.ac.kr)
** : 여주대학 전자과
2002년 4월 19일 접수, 2002년 5월 20일 1차 심사완료
2002년 7월 16일 최종 심사완료

[8]이 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ [BZT], $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ [BMT]의 소결시간을 조절함으로써 유전손실을 향상시킬 수 있다는 보고를 한 후 다른 복합 페로브스카이트 재료와 그 고용체의 마이크로파 유전특성 향상을 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, Tamura 등[9]과 Wakino 등[10]은 BZT, BMT에 각각 $BaZrO_3$ 와 SnO_2 을 첨가하여 유전손실이 향상된 $Ba(Zr,Zn,Ta)O_3$, $Ba(Sn,Mg,Ta)O_3$ 를 보고하였다. 이러한 재료의 마이크로파 유전특성을 향상시키기 위해서는 원자의 치환, 결합제어, 원자배열의 규칙성을 증가시켜야 하는 것으로 알려져 있다. 그러나 1600°C 이상의 소결온도와 장시간의 열처리 공정 등의 큰 문제점을 가지고 있어 그 개선이 절실히 요구되고 있다. 실제적인 응용을 위해서는 소결온도의 감소와 B-site ordering과 미세구조에 크게 의존하는 마이크로파 유전특성을 조절하기 위한 연구가 계속되어야 할 것이다.

따라서 본 연구에서는 소결온도를 낮추고 품질계수특성을 향상시키기 위하여 BZT 세라믹스의 B-site에 Co를 치환하여 $Ba(Zn_{1-x}Co_x)_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ ($x=0.1\sim0.7$) 세라믹스를 제조하였으며, 하소 및 소결온도와 조성에 따른 구조적 및 마이크로파 유전특성을 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서는 $Ba(Zn_{1-x}Co_x)_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ ($x=0.1\sim0.7$) (이하 BZCT)를 기본조성으로 선택한 후 일반소성법으로 시편을 제작하였다. 출발원료로 $BaCO_3$, ZnO, Ta_2O_5 , CoO(순도 99% 이상)를 사용하였으며, 조성식에 따라 출발물질을 각각 평량한 후, 아세톤을 분산매로 지르코니아볼을 이용하여 24시간 동안 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄한 BZCT 혼합분말을 100°C 전기오븐에서 24시간 동안 건조하였으며, 건조 후 예비반응과 혼입유기물을 제거하기 위하여 알루미나 도가니에 넣고 1200°C에서 2시간 동안 하소한 후, 하소한 BZCT 분말을 4wt%의 PVA를 첨가하여 알루미나 유발에 넣어 혼합 분쇄하였다. 분쇄한 BZCT 분말을 원통형 금형($\phi=6.8mm$)에 넣고 1000kg/cm² 압력으로 성형하였으며, 성형한 시료를 1450~1550°C에서 5hr. 동안 소결하였다.

혼합 분쇄한 시료의 가열과정 중에서 발생하는 물리, 화학적 변화는 시차열분석(DTA) 및 열중량분석(TGA)을 통해 관찰하였다. 하소 및 소결온도

에 따른 결정구조의 변화, 고용체 형성과정, 조각자 생성과정을 조사하기 위하여 X-선 회절분석을 하였으며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.02[deg.], 10[deg./min.]으로 하였다. 소결 및 조성변화에 따른 시편의 밀도변화는 ASTM C373-72에 표시된 함수법을 이용하여 측정하였다. 주사 전자 현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 고찰하였다.

제작된 BZCT 세라믹스 공진기의 마이크로파 유전특성은 Hakki와 Coleman[11]에 의해 제시되고 Kobayashi 등[12]이 보정한 유전체 공진기법으로 Network Analyzer(HP 8720D)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

BZCT 혼합분말을 25~1400°C의 범위에서 시차열분석(DTA) 및 열중량 분석(TGA)을 하였으며, 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 290°C에서 휘발성 불순물 및 불밀 혼합 과정 중 혼합된 유기물의 연소에 의해 발열 피크와 중량의 감소가 발생하였다. 또한 650°C에서 990°C까지 넓은 온도 범위에 걸쳐 중량감소가 발생하였으며, 이는 시료 자체에 포함된 CO₂의 휘발에 의한 것이며, 827°C 및 950°C에서의 흡열피크는 BaO, MgO, CoO 및 Ta₂O₅의 반응에 의한 고용체의 형성에 의한 것으로 사료된다. 1000°C 이상에서의 큰 변화는 없었으며, 전체적으로 13.03%의 중량손실이 나타났다.

BZT 세라믹의 적정하소 조건은 1100°C에서 2시간 동안 1차 하소한 후 재분쇄하여, 1100°C, 2시간

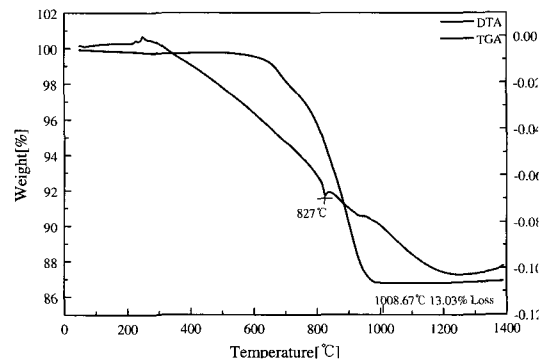


그림 1. BZCT 분말의 DT/TGA.

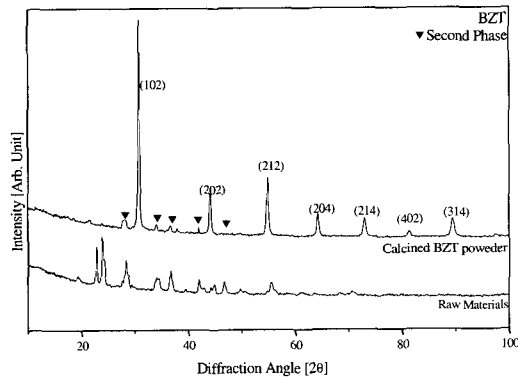
Fig. 1. DTA and TGA patterns of the BZCT powder.

동안 2차 하소하는 것으로 보고되어지고 있으나, 본 연구에서는 그림 2의 시차열분석 및 열중량 분석 결과를 기초로 하여 1200°C, 2시간동안 하소하였으며, 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림 2(a)의 BZT 시료의 경우 먼저 BaO와 Ta₂O₅가 반응하여 Ba₅Ta₄O₁₅ 및 Ba₇Ta₆O₁₆상 등 Barium multi-tantalate상을 형성하였으며 일부 이차상이 나타났으나, 그림 2(b)의 Zn을 모두 Co로 치환한 BCT의 경우, ZnO(1975°C)에 비하여 낮은 CoO(1800°C)의 용융점에 의하여 1000°C 이상에서 하소한 모두 시료에서 이차상 및 미반응상이 나타나지 않았으며, BCT의 다결정 복합 페로브스카이트의 구조를 나타내었다.

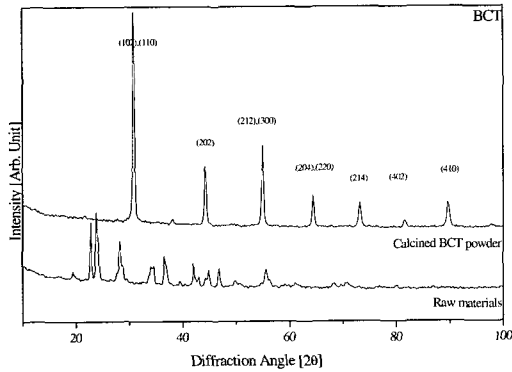
그림 3은 BZCT(70/30) 시편의 미세구조 특성을 나타낸 것이다. 소결온도가 1450°C에서 1550°C으로

상승에 따라 결정립의 크기가 증가하였으며, 결정립 사이의 기공이 감소하여 치밀한 구조를 나타내었다. 그러나, 1550°C에서 소결한 50/50 및 30/70 조성의 경우 과대 성장된 결정립과 과잉열처리에 의하여 Co(m.p=1495°C)의 액상반응 및 휘발에 의한 기공 증가로 불균일한 구조적 특성을 나타내었으며, 이러한 기공의 증가와 결정립의 거대 성장은 BZCT 세라믹스의 마이크로파 유전특성과 품질계수를 감소시키는 요인으로 작용할 것이라 사료된다[13,14].

1200°C에서 하소한 BZCT 분말을 1450°C에서 50°C의 간격으로 1550°C의 온도에서 소결하였으며, 1550°C에서 소결한 BZCT 시편의 X-선 회절분석



(a) BZT powder



(b) BCT powder

그림 2. 하소한 BZT와 BCT 시료의 X-선 회절모양.

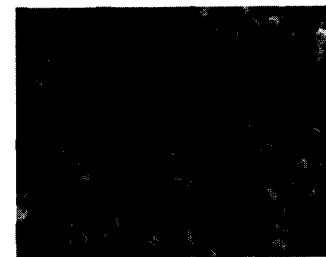
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the BZT and BCT powders calcined.



(a) 1450°C



(b) 1500°C



(c) 1550°C

그림 3. 소결온도에 따른 BZCT(70/30)시편의 미세구조.

Fig. 3. Microstructure of the BZCT(70/30) ceramics with sintering temperature.

결과를 그림 4에 나타내었다. 복합 페로브스카이트 구조의 세라믹스는 1:2의 규칙화되어감에 따라 육방정 구조를 나타내어 (103),(100),(002),(111),(200), (103) 등의 초격자 구조 반사면(superstructure reflection)이 나타난다. 본 연구에서도 Co의 조성비가 감소함에 따라 규칙화도는 증가하여 Co의 조성비가 30%이하인 90/10 조성의 시편에서 (002),(111), (200),(103) 등의 초격자 회절피크가 나타났다.

조성 및 소결온도 변화에 따른 BZCT 시편의 밀도변화를 그림 5에 나타내었다. 50/50 조성의 경우 소결온도가 1450°C에서 1500°C로 상승함에 따라 시편의 밀도는 증가하였으나 1550°C에서 소결한 시편의 경우 밀도가 감소하여 SEM 사진을 이용한 미세구조분석 결과와 일치하였다. 1550°C에서 소결한 BZCT(70/30) 시편의 소결밀도는 6.31g/cm³이었다.

1550°C에서 소결한 BZCT 시편의 유전특성을 그림 6에 나타내었다. 시편의 유전율은 BZT의 유전율(≒30)보다 낮은 유전율(≒25)을 갖는 BCT에 의

하여 26~29.5의 유전율을 나타내었으며, 유전손실은 전 조성에서 0.3% 이하의 우수한 특성을 나타내었다.

조성에 따른 BZCT시편의 무부하 품질계수 특성을 고찰하기 위하여 HP 8720D Network Analyzer에 나타낸 TE₀₁₁ 공진 피크로부터 공진주파수, 3dB 대역폭을 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

다상(multi-phase)으로 구성된 세라믹스에서 공진주파수의 온도계수는 각 구성상들의 체적비에 의존하여 대수 혼합 법칙(logarithmic mixing rule)에

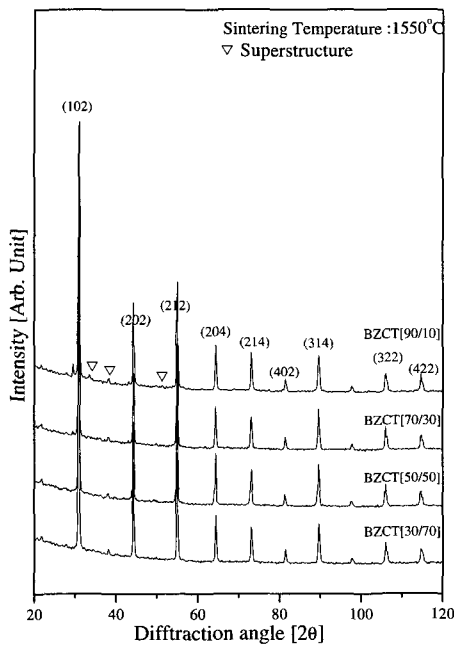


그림 4. 조성에 따른 BZCT 시편의 X-선 회절분석.
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the BZCT specimens with compositional ratio.

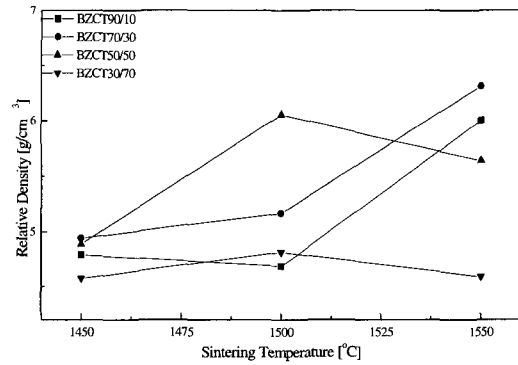


그림 5. 소결온도에 따른 BZCT 시편의 밀도.
Fig. 5. Relative densities of the BZCT ceramics with sintering temperature.

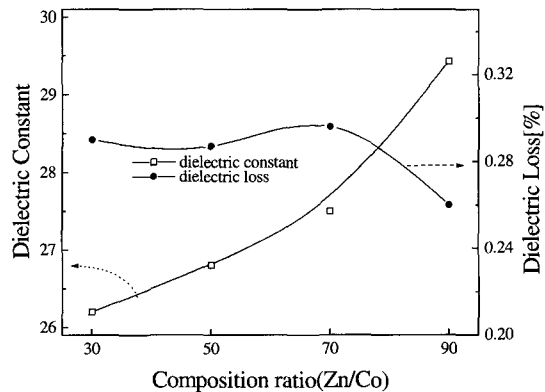


그림 6. Zr/Co 비에 따른 BZCT 시편의 유전특성.
Fig. 6. Dielectric properties of the BZCT specimens with Zr/Co ratio.

표 1. 소결온도에 따른 BZCT시편의 공진특성.
Table 1. Resonant properties of the BZCT specimens with sintering temperature.

Composition (Zn/Co)	Sintering Temp. [°C]	f_r [GHz]	Q at 10[GHz]	TCRF τ_f [ppm/°C]
30/70	1550	9.85	8706	-12.7
50/50		9.90	9005	-9.7
70/30		10.01	16452	-4.4
90/10		10.80	14800	-2.8

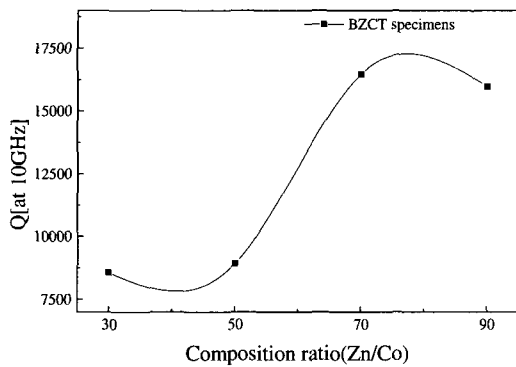


그림 7. 조성에 따른 BZCT 시편의 품질계수.
Fig. 7. Quality factor of BZCT specimens with composition ratio.

따라 결정된다[15,16]. BZT의 공진주파수의 온도계수는 0ppm/°C의 값을 가지며, BCT는 $\tau_f = -16\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 의 값을 갖고 있어 BZCT(70/30)의 경우, 공진주파수의 온도계수는 이론치 $-4.8\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 에 근접한 $-4.4\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 의 공진주파수의 온도계수 특성을 나타내었다. 소결온도의 변화에 따라 시편의 공진주파수의 온도계수의 변화는 나타나지 않았다.

조성 변화에 따른 1550°C에서 소결한 BZCT 시편의 품질계수특성을 그림 7에 나타내었다. 70/30 및 90/10 조성의 시편은 10GHz에서 10,000 이상의 우수한 품질계수 특성을 나타내었으며, BZCT(70/30) 시편의 경우, 10GHz에서 16,000 이상의 우수한 특성을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 소결온도를 낮추고 품질계수특성을 향상시키기 위하여 BZT 세라믹스의 B-site에

Co를 치환한 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ($x=0.1\sim 0.7$) 세라믹스를 제조하였으며, 하소 및 소결온도와 조성에 따른 구조 및 마이크로파 유전특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결온도의 증가와 Co의 조성비가 감소함에 따라 결정립의 크기가 증가하였으며, BZCT의 복합 페로브스카이트상 구조를 나타내었다.
2. 1550°C에서 소결한 BZCT(70/30) 시편의 소결 밀도는 $6.31\text{g}/\text{cm}^3$ 이었다.
3. Zn비의 증가에 따라 BZCT 시편의 품질계수는 증가하였으며, 공진주파수의 온도계수는 양의 방향으로 증가하였다.
4. 1550°C에서 5시간 소결한 $\text{Ba}(\text{Zn}_{70}\text{Co}_{30})_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ 시편의 유전율, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 29, 10GHz에서 16468, $-4.4[\text{ppm}/^\circ\text{C}]$ 의 우수한 특성을 나타내었다.

이상의 결론으로부터 $\text{Ba}(\text{Zn}_{70}\text{Co}_{30})_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ 세라믹은 일반 소성법으로 제조가 용이하며, 고품질의 마이크로파 유전특성을 나타내어 차세대 통신 시스템의 유전 재료로서 사용 가능할 것이다.

참고 문헌

- [1] S. Nomura, "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics with temperature-stable high dielectric constant and low microwave loss", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 21, No. 10, p. 624, 1982.
- [2] 박인길, 정장호, 배선기, 이영희, "0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂ 세라믹스의 마이크로파 유전특성", 한국전기전자재료논문지, 8 권, 2호, p. 224, 1995.
- [3] J. K. Plourde, "Ba₂Ti₉O₂₀ as a microwave dielectric resonator", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 58, No. 9-10, p. 418, 1975.
- [4] 박인길, 류기원, 배선기, 이영희, "BSST계 세라믹스의 마이크로파 유전특성에 미치는 Nd₂O₃ 첨가효과", 한국전기전자재료논문지, 9 권, 5호, p. 439, 1996.
- [5] K. Wakino, "Microwave characteristics of (Zr,Sn)TiO₄ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ dielectric resonator", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 67, No. 4, p. 278, 1984.

- [6] 황태광, 최의선, 임인호, 이영희, "(1-x)Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-xBa(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃(x=0.25~0.5) 세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전특성" 한국전기전자재료논문지, 14권, 3호, p. 197, 2001.
- [7] S. Nishigaki, "Microwave dielectric properties of (Ba,Sr)O-Sm₂O₃-TiO₂ ceramics", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 66, No. 9, p. 1405, 1987.
- [8] S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda, and H. Ouchi, "Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics with low dielectric loss at microwave frequency", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 66 No. 6, p. 421, 1985.
- [9] H. Tamura, K. Wakino, and M. Murata, "Improved high-Q dielectric resonator with complex perovskite structure", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 67, No. 4, C-59, 1984.
- [10] K. Wakino, M. Murata, and H. Tamura, "Dielectric resonator materials and their application for mobile communication systems", Br. Ceram. Trans. J., Vol. 89, No. 2, p. 39, 1990.
- [11] B. W. Hakki, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range", IRE Trans. on Microwave Theory and techniques, Vol. MTT-24, No. 10, p. 402, 1960.
- [12] Y. Kobayashi, "Resonant modes of dielectric rod resonator short-circuited at both ends by parallel conducting plates", IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques, Vol. MTT-28, No. 10, p. 1077, 1980.
- [13] S. Kawasima, M. Nishida, I. Ueda, and H. Ouchi, "Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics with low dielectric loss at microwave frequencies", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 66, p. 421, 1983.
- [14] I. H. Park, Beom-Soo Kim, Kyung-Yong Kim, and Byong-Ho Kim, "Microwave dielectric properties and mixture behavior of CaWO₄-Mg₂SiO₄ ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40, p. 4956, 2001.
- [15] J. M. Wu, "Reaction sequence and effect of calcination and sintering on microwave properties Of (Ba,Sr)O-Sm₂O₃-TiO₂ ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 6, p. 1599, 1990.
- [16] M. Onoda, "Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ solid solution ceramics with temperature-stable, high dielectric constant and low microwave loss", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 21, No. 12, p. 1707, 1982.