

소결 온도에 따른 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전특성

Structure and Microwave Dielectric Properties of the 0.6BZT-0.4BCN Ceramics with the Sintering Temperature

심상홍*, 강기성**, 윤상옥***

(Sang-Heung Shim*, Ki-Sung Kang**, and Sang-Ok Yoon***)

Abstract

The 0.6Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-0.4Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics were prepared by the conventional mixed oxide method. The structure properties of the 0.6BZT-0.4BCN ceramics with the sintering temperature were investigated by XRD, SEM. The 0.6BZT-0.4BCN ceramics had a complex-perovskite structure. Increasing the sintering temperature in the range of 1400°C to 1475°C, the peak intensity of the superstructure reflection plane were increased, and also the grain size and ordering were increased. However the densities and microwave dielectric properties of the 0.6BZT-0.4BCN ceramics were increased up to 1425°C and then decreased. It could be explained that the pore increased due to the vaporization of ZnO. The 0.6BZT-0.4BCN ceramics sintered at 1425°C for 5 hours showed good microwave dielectric properties with $\epsilon_r=29.7$, $Q \times f_o=67425$, $\tau_f=-2.32\text{ppm}/^\circ\text{C}$.

Key Words : Microwave dielectric properties, Quality factor, Dielectric constant(ϵ_r), Ordering, 0.6BZT-0.4BCN Ceramics, Pore

1. 서 론

정보의 다양화, 대량화 및 고속화 추세에 따라 마이크로파 대역에서의 이동통신기는 반도체 소자의 집적화로 기술의 현저한 진보에 의하여 고집적화가 이루어지고 있다. 그러나, 공진기와 여파기의 경우는 집적화하기 어려워 이에 다양한 유전체 재

료의 개발을 통한 마이크로파 기기의 소형화를 이루려는 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3].

세라믹 유전체는 높은 유전상수($\epsilon_r=20\sim 90$) 및 품질계수($Q=1/\tan \delta$, 3[GHz]에서 3000~3500), 낮은 공진주파수 온도계수($\tau_f < 2\text{ppm}/^\circ\text{C}$)를 가지고 있어, 공진기 제조시에 높은 감도 및 낮은 공정비용, 소형화, 경량화를 가능하게 한다[4-6].

현재 유전체 공진기의 응용을 위해 연구되고 있는 물질로서는 (Zr_{4/5}Sn_{1/5})TiO₄계, Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃계, Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃계, Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃계 등이 있다. 이중 BZT 세라믹스의 경우, 높은 유전상수(29)와 품질계수 (7GHz에서 10,000), 안정한 공진주파수 온도계수(1ppm/°C)등의 우수한 마이크로파 유전특성을 가지고 있다[7]. 그러나 BZT 세라믹스는 Tamura[8] 등이 보고한 것과 같이 우수한 마이크로파 유전특성을

* : 삼척대학교 전기공학과

** : 강원도립대학 정보통신공학과

*** : 강릉대학교 세라믹공학과

(강원도 강릉시 지변동123

Fax : 033-640-2244

Corresponding Author : soyoon@kangnung.ac.kr

2003년 1월 17일 접수, 2003년 2월 25일 1차 심사완료

2003년 3월 19일 최종 심사완료

나타내기 위해 Zn와 Ta의 규칙화(ordering)가 요구되어지며, 규칙화를 증가시키기 위해 높은 소결온도(1500°C~1600°C)와 80시간 이상의 열처리 과정이 따르게 된다. 또한 ZnO의 휘발에 의한 기공 증가로 마이크로파 유전특성의 저하 및 표면 평탄화 과정에 따른 제조공정 증가의 단점을 가지고 있다. 이에 비해 BCN 세라믹스의 경우, 낮은 소결온도(1400°C) 및 높은 유전상수(30)를 가지고 있으나, 낮은 품질계수(10GHz에서 6000)와 음의 공진주파수 온도계수(-6ppm/°C)를 가지는 문제점을 나타내고 있다[9,10].

따라서 본 연구에서는 BZT 세라믹스의 Zn와 Ta의 규칙화와 ZnO의 휘발에 대한 제조 및 마이크로파 유전특성의 단점을 개선하고자, 소결온도가 낮은 BCN 세라믹스를 고용하여 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스를 제조하였으며, 각각의 소결온도에 따른 구조적 특성 및 마이크로파 유전특성을 조사하였다.

2. 실험

본 연구에서는 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스를 제조하기 위해 그림 1과 같이 일반적인 방법으로 시편을 제조하였다. 출발원료는 BaCO₃, ZnO, Ta₂O₅, CoO, Nb₂O₅(순도 99.9%)를 사용하여 조성식에 따라 각각 평량하였다. 분산매인 알코올과 지르코니아 불을 사용하여 24시간동안 혼합 분쇄하였으며, 혼합분쇄한 시료를 100°C 전기오븐에서 24시간 건조하였다. 알루미늄 도가니를 이용하여 건조한 분말들을 BZT는 1200°C에서 2시간과 1100°C에서 5시간을 각각 하소하였다. 하소한 BZT, BCN분말을 몰비로 0.6:0.4가 되도록 각각 평량하여, 아세톤을 분산매로 hand mill하였다. 혼합 및 재분쇄를 한 0.6BZT-0.4BCN 분말을 원통형 금형(φ=6.8mm)에 넣고, 1000(kg/cm²)의 압력을 가하여 성형하였다. 성형한 시편은 1400, 1425, 1450, 1475, 1500°C에서 각각 5시간 동안 소결하였다.

이러한 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 제조공정을 그림 1에 나타내었다. 소결온도에 따른 0.6BZT-0.4BCN의 결정상 및 결정구조의 변화는 X-선 회절 분석(MO3XHF, MAC Science, Japan)을 통하여 관찰하였으며, 이때 주사속도는 각각 0.2deg., 10deg./min.으로 하였다.

표면 및 파단면의 결정화 형태 및 결정립계, 기공등의 미세구조를 주사전자현미경(LED420 Cambridge, UK)으로 조사하였다. 소결온도에 따른 밀도 변화는 Archimedes의 원리를 이용하여 측정 하였다.

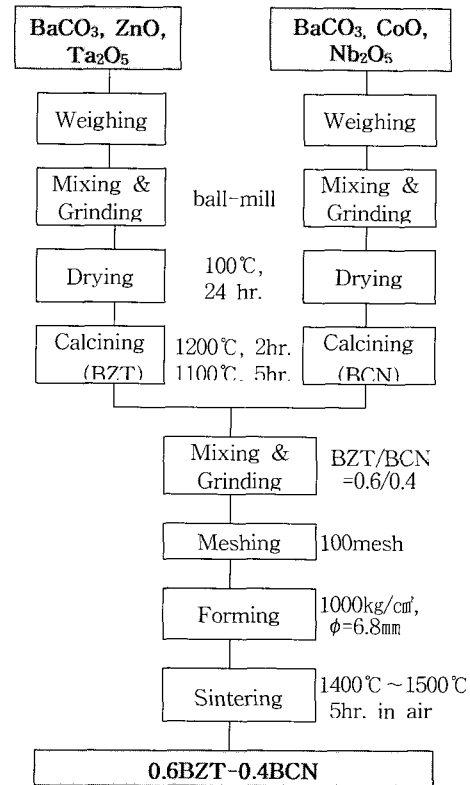


그림 1. 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 제조공정.
Fig. 1. Manufacturing process for the 0.6 BZT-0.4 BCN ceramics.

마이크로파 유전특성은 양면을 거울면 연마한 실린더형 시편들에 대하여 Hakki와 Coleman에 의해 제시되고 Kobayashi 등이[11,12] 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 유전율(ϵ_r)을, 그리고 투과모드의 캐비티 공진기법(cavity resonator method)으로 무부하 Q를 측정하였으며[13], 공진주파수의 온도계수(τ_f)값을 25°C와 85°C에서 측정된 주파수를 아래식에 넣어서 계산하였다.

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

3. 결과 및 고찰

그림 2는 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 소결온도에 따른 X-선 회절분석 결과이다. 소결온도의 증가에 따라 초격자 구조를 나타내는 (100), (200)면의 회절

강도가 증가되었다. 이것은 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스에서 B-site에 들어가는 Zn, Ta, Co, Nb의 규칙화의 증가에 의한 것이다. 하소 후에 혼합과정 까지만을 수행한 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 분말을 측정된 회절피크의 2θ 값에 비해 소결과정을 거친 시편의 2θ 값이 큰값으로 이동되었으며, 이 또한 BZT와 BCN이 고용되어지면서 형성하는 격자구조의 규칙화 현상에 따른 격자상수의 감소에 따른 것이다.

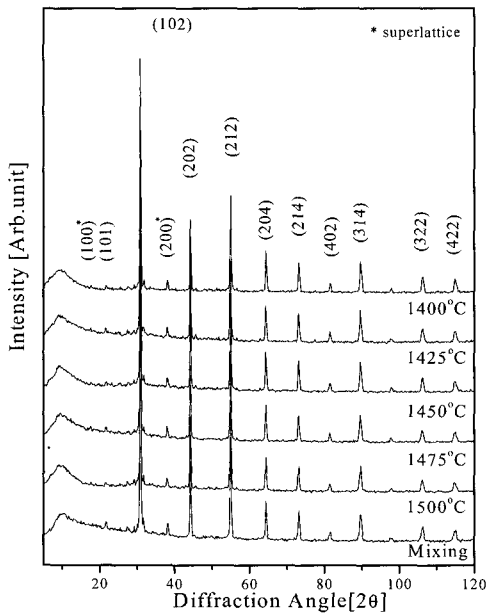


그림 2. 소결온도에 따른 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 X-선 회절모양.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the 0.6BZT-0.4BCN ceramics with intering temperature.

일반적으로 복합페로브스카이트 구조를 가지는 물질에서 일어나는 B-site 원자들의 규칙화는 X-선 회절분석을 통해 (422), (226) 피크의 분리로서 알 수 있다. 소결시간 및 소결온도에 의존되는 B-site 원자들에 규칙화의 증가함에 따라, 단일피크로 있던 (422) 피크의 회절강도는 감소되며 (226) 피크는 (422) 피크로부터 분리하게 된다[14]. 따라서 복합페로브스카이트 구조를 가지는 물질인 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 B-site에 들어가는 Zn, Ta, Nb, Co의 규칙화를 X-선 회절분석을 통해 조사하였으며 분석결과를 그림 3에 나타내었다. 소결온도의 증

가에 따라 (422)와 (226) 피크의 명확한 분리는 일어나지 않았으나 규칙화를 나타내는(422) 피크의 회절강도는 감소하였다. 1475°C에서 소결한 시편은 다른 소결온도(1400°C, 1425°C, 1450°C)에서 소결한 시편에 비해 규칙화가 가장 크게 나타났다. 이에 비해 1500°C에서 소결한 시편은 회절 피크가 매우 완만하고 불분명하게 형성되었다.

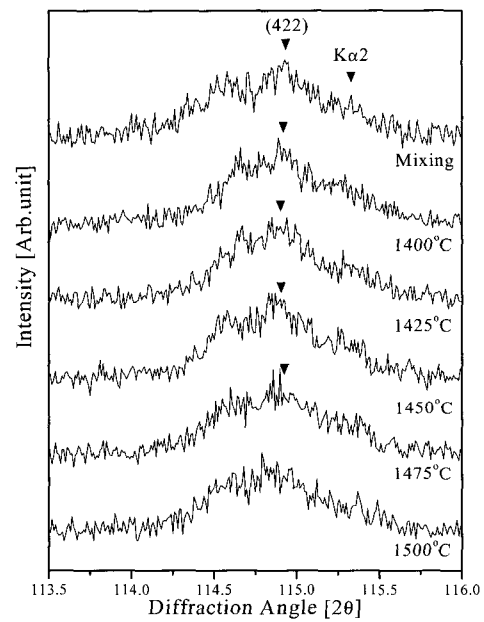
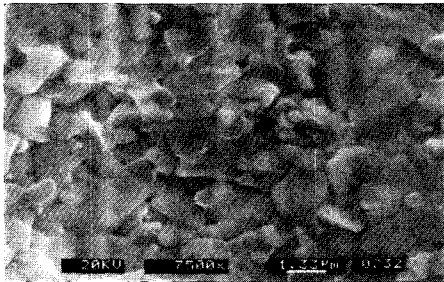


그림 3. 소결온도에 따른 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 (422), (226) 피크분리 모양.

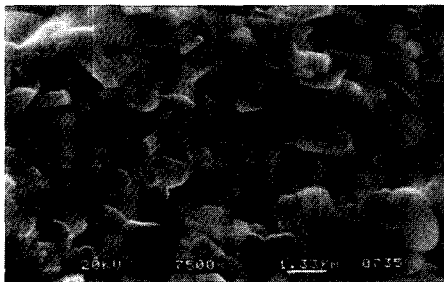
Fig. 3. Peak splitting of (422) and (226) planes of the 0.6BZT-0.4BCN ceramics with sintering temperature.

그림 4는 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 파단면에 대한 SEM사진을 나타내고 있다. 소결온도의 증가에 따라 치밀화가 진행되어 결정립의 크기는 증가하였다. 1400°C에서 소결된 시편은 결정립의 형성이 뚜렷하지 않았으며, 1425°C와 1450°C에서 소결된 시편에서는 잘 성장된 결정립을 관찰할 수 있다. 이러한 치밀화의 진행은 낮은 소결온도(1400°C)를 가지는 BCN이 첨가되어 1400°C에서 결정립 형성이 시작되어야 하나, 높은 소결온도(1600°C)를 가지는 BZT와의 고용체 형성 때문에 좀더 높은 소결온도(1425°C, 1450°C)에서 치밀화가 진행된 것으로 생각된다. 따라서 좀더 높은 소결온도인 1475°C에서 소

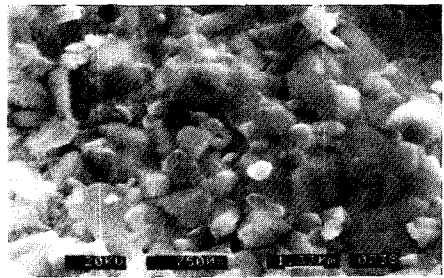
결한 시편에서는 결정립의 형성이 잘 이루어졌으며, 결정립의 크기도 증가하였다. 1500℃에서 소결된 시편에서는 높은 온도(1500℃)에 의해 낮은 소결 온도를 가지는 BCN이 과잉 소결되었으며, 이러한 현상은 마이크로웨이브 유전특성에 많은 영향을 줄 것으로 생각된다. 소결온도의 증가에 따른 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 표면에 대한 미세구조 분석결과, 소결온도의 증가에 따라 기공이 증가하였다. 이는 시편에 첨가된 ZnO의 휘발 때문으로 생각된다. 이러한 ZnO의 휘발은 1200℃에서 0.14~0.18%, 1300℃에서 1%, 1400℃에서는 13%로서, 소결온도의 증가에 따라 증가된다고 보고되고 있다[14].



(a) 1400℃



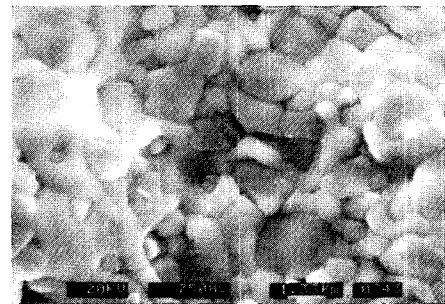
(b) 1425℃



(c) 1450℃



(d) 1475℃



(e) 1500℃

그림 4. 소결온도에 따른 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 파단면 미세구조.

Fig. 4. Cross-Sectional microstructure of the 0.6BZT-0.4BCN ceramics with sintering temperatures.

그림 5는 소결온도(1400℃ ~ 1500℃)에 따른 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 밀도를 측정된 결과이다. 1425℃에서 소결한 시편의 밀도가 크게 증가하였다. 이것은 높은 소결온도(1600℃)를 가지는 BZT와는 달리 상대적으로 낮은 소결온도(1400℃)를 가지는 BCN의 결정립 성장에 의한 것이다. 반면에 결정립 성장에도 불구하고 1450℃이상에서 소결한 시편의 밀도 감소는 BCN과 BZT의 고용체형성 과정에 일어나는 재결정화 및 ZnO의 휘발에 의한 기공 증가 때문으로 생각된다. 이러한 기공들은 그림4의 미세구조 사진에서도 잘 관찰할 수 있으며 유전특성에도 많은 영향을 줄 것으로 생각된다. 1425℃에서 소결한 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 밀도는 7.08g/cm³이었다.

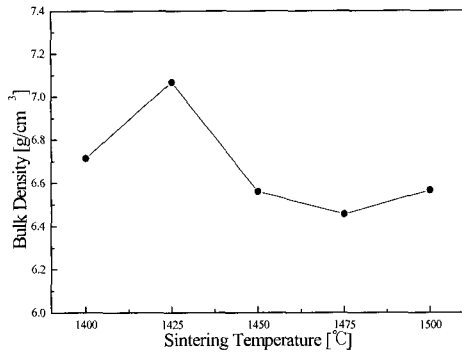


그림 5. 소결온도에 따른 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 겉보기 밀도.
 Fig. 5. Bulk density of the 0.6BZT-0.4BCN ceramics with sintering temperature.

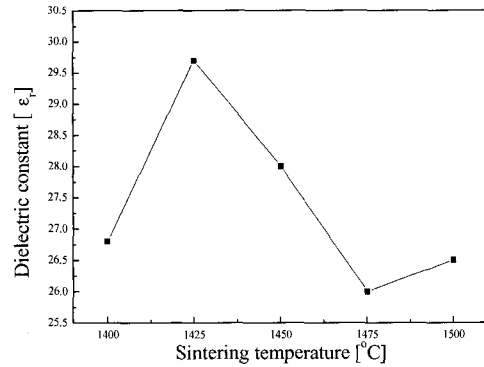


그림 6. 소결온도에 따른 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 유전율.
 Fig. 6. Dielectric constant of 0.6BZT-0.4BCN ceramics with sintering temperature.

그림 6은 소결온도(1400~1500°C)에 따른 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 유전율을 나타내었다. 1425°C에서 소결한 시편의 유전율은 크게 증가하다 이 이상의 소결온도에서 급격히 감소함을 알 수 있다. 이는 그림 5의 밀도변화와 일치하는 결과로서 유전율은 결정립의 성장에 따라 증가하지만 기공이 증가함에 따라서는 기공($\epsilon_r=1$)의 영향에 의해 크게 감소함을 알 수 있다. 1425°C에서 소결한 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 유전율은 29.7이었다.

그림 7은 소결온도에 따른 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 품질계수를 나타내었다. 품질계수도 밀도와 유전율과 같이 1425°C에서 크게 증가하였다. 이는 앞에서 말한 것과 같이 BZT와 BCN의 소결온도에 따라 결정립 성장에 의한 입계의 감소로 품질계수가 증가되지만 기공이 발생될 경우 기공계면에서의 손실이 증가되어 품질계수가 감소하는 것으로 사료된다. 이 실험을 통하여 밀도와 유전율, 품질계수는 상호 비례적 성질을 가지고 있음을 알 수 있었다. 1425°C에서 소결한 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 품질계수는 67,425이다.

표 1은 소결온도에 따른 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 나타내었다. 다상(multi-phase)으로 구성된 세라믹스에서 공진 주파수의 온도계수(temperature coefficient of resonant frequency, τ_f)는 소결온도에 영향을 받지 않고 각 구성상들의 체적비에 의존하여 대수 혼합 법칙

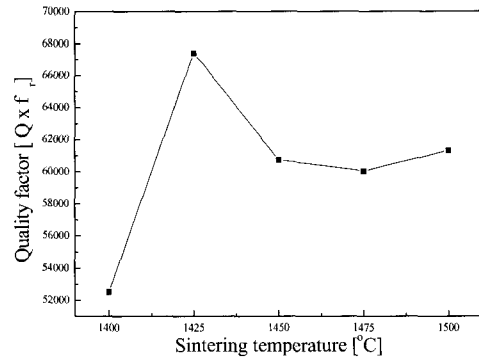


그림 7. 소결온도에 따른 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 품질계수.
 Fig. 7. Quality factor of the 0.6BZT-0.4BCN ceramics with sintering temperature.

(logarithmic mixing rule)에 따라 결정된다고 보고되어 있다[15,16]. 따라서 마이크로파 유전체에서 구성 성분的高용에 따른 결정구조의 규칙화, 결정립의 성장 그리고 기공의 존재가 매우 중요하며 특히 기공의 경우 낮은 유전율 ($\epsilon_r=1$)과 기공계면의 형성으로 인해 유전율과 품질계수를 크게 저하시킴을 알 수 있다. 한편 공진주파수의 온도계수의 경우 소결온도의 변화에 따라 약간의 차이만을 나타낼 때 이러한 인자들의 영향이 작음을 알 수 있다. 1425°C에서 소결한 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 공진주파수의 온도계수는 $-2.32\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 이다.

표 1. 소결온도에 따른 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 마이크로파 유전특성.

Table 1. Microwave dielectric properties of the 0.6BZT-0.4BCN ceramics with sintering temperature.

Sintering temperature[°C]	$Q \times f_0$ [GHz]	ϵ_r	τ_f [ppm/°C]
1400	52,500	26.8	-2.5
1425	67,425	29.7	-2.32
1450	60,725	28	-2.45
1475	60,025	26	-2.38
1500	61,320	26.5	-2.4

4. 결론

소결온도에 따른 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 구조적 특성 및 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 각각의 소결온도에서 소결한 0.6BZT-0.4BCN의 경우 소결온도의 증가에 따라 초격자면인(100), (200) 피크의 회절강도는 증가하였다.

또한 규칙화를 나타내는 (422), (226)피크의 분리는 일어나지 않았으나, B-site 원자들의 규칙화를 나타내는 (422) 피크의 회절강도가 감소하였다.

2. 소결온도의 증가에 따라 결정립의 크기가 증가한 반면 밀도는 1425°C까지 증가하다 기공의 증가로 인해 다시 감소하였다. 이러한 밀도의 변화는 마이크로파 유전특성의 변화와 일치하는 경향을 나타내었다.

3. 1425°C의 소결온도에서 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 마이크로파 유전특성은 가장 좋았으며, 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 29.7, 67,425, -2.32ppm/°C의 특성을 나타내었다.

이상의 결론으로부터 BCN 합성에 따라 열처리 시간 및 공정을 단순화시킬 수 있으며, 이를 이용하여 마이크로파 유전체로 충분히 응용할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 삼척대학교 연구과제로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

- [1] S. Nishigaki, S. Yono, and H. Kato, "BaO-TiO₂-WO₃ microwave ceramics and crystalline BaWO₄", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 71, No. 1, p. C-11, 1988.
- [2] N. Negas, G. Yeager, S. Bell, and R. Amren, "Chemistry and properties of temperature compensated microwave dielectrics", NIST Spec. Publ. 804. in Chemistry of Electronic Ceramic Materials, p. 21, 1991.
- [3] 김응수, 이형규, 윤기현, "고주파 유전체 재료", 한국전기전자재료학회지, Vol. 11, No. 5, p. 394, 1998.
- [4] Wen-Yi Lin, Robert F. Speyer, Wesley S. Hackenberger, and Thomas R. Shrout, "Microwave properties of Ba₂Ti₉O₂₀ doped with zirconium and tin oxides", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82, No. 5, p. 1207, 1999.
- [5] 영희, "이동통신용 Microwave 유전체", 대한전기학회지, Vol. 42, No. 3, p. 12, 1993.
- [6] 박인길, 정장호, 배전기, 이영희, "0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂ 세라믹스의 마이크로파 유전특성", 전기전자재료학회논문지, Vol. 8, No. 2, p. 224, 1995.
- [7] S. Kawashima, 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, No. 6, p. 421, 1983.
- [8] H. Tamura, T. Konoike, Y. Sakabe, and K. Wakino, "Improved high-Q dielectric resonator with complex perovskite structure", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 67 No. 4, p. C-59, 1984.
- [9] K. Endo, K. Hujimodo and K. Murakawa, "Dielectric properties of ceramics in Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ solid solutions", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 70, No. 9, p. C-215, 1987.
- [10] 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", 전기전자재료학회논문지, Vol. 14, No. 3, p. 197, 2001.
- [11] B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range",

- IRE Trans. on Microwave Theory and Techniques, Vol. MTT-8, p. 402, 1960.
- [12] Y. Kobayashi, "Microwave measurement of dielectric properties of low-loss materials by the dielectric rod resonator method", IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques, Vol. MTT-33, No. 7, p. 586, 1985.
- [13] 김왕섭, 김경용, "MgTiO₃계 세라믹스의 고주파 유전특성", 한국재료학회지, Vol. 5, No. 2, p. 246, 1995.
- [14] S.B. Desu and H.M. O'bryan, "Microwave loss quality of BaZn_{1/3}Ta_{2/3}O₃ ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 68, No. 10, p. 546, 1985.
- [15] M. Ceh, V. Krasevec, and D. Kolar, "A transmission electron microscope study of SrO-Doped CaTiO₃" J. Solid State Chem. Vol. 103, p. 263, 1993.
- [16] K. Wakino, "Relations between microwave dielectric losses and microstructure on (Zn,Sn)TiO₃ dielectric ceramics", J. Jpn. Ceram., Vol. 88, No. 8, p. 475, 1980.