

소결온도에 따른 0.6Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-0.4Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃

세라믹스의 구조적 특성

The Structural Properties of the 0.6Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-0.4Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Ceramics with the Sintering Temperature

이상철*, 류기원**, 이성갑***, 배선기****, 이영희*

(Sang-Chul Lee*, Ryu-Ki Won**, Sung-Gap Lee***, Seon-Gi Bae****, Young-Hie Lee*)

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 structural 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, the peak intensity of the superstructure reflection plane were increased and the density and ordering were increased. The density of the 0.6BZT-0.4BCN ceramics sintered at 1475°C was 6.455[g/cm³].

Key Words(중요용어) : 0.6BZT-0.4BCN Ceramics, Sintering temperature, Structural Properties

1. 장 서 론

정보의 다양화, 대량화 및 고속화 추세에 따라 마이크로파 대역에서의 이동통신기는 반도체 소자의 집적회로 기술의 현저한 진보에 의하여 고집적화가 이루어지고 있다. 그러나, 공진기와 여파기의 경우는 집적화하기 어려워 이에 다양한 유전체 재료의 개발을 통한 마이크로파 기기의 소형화를 이루려는 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁾ 세라믹 유전체는 높은 유전상수($\epsilon_r=20\sim90$) 및 품질계수($Q=1/\tan \delta$, 3[GHz]에서 3000~3500), 낮은 공진주파수 온도계수($\tau_f < 2$ [ppm/°C])를 가지고 있

어, 공진기 제조시에 높은 감도 및 낮은 공정비용, 소형화, 경량화를 가능하게 한다.²⁾

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 10000), 안정한 공진주파수 온도계수(1ppm/°C)등의 우수한 마이크로파 유전특성을 가지고 있다.³⁾ 그러나 BZT 세라믹스는 Kawashima⁴⁾ 등이 보고한 것과 같이 우수한 마이크로파 유전특성을 나타내기 위해 Zn와 Ta의 규칙화(ordering)가 요구되어지며, 규칙화를 증가시키기 위해 높은 소결온도(1500~1600°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

* 광운대학교 전자재료공학과
** 여주대학 전자과
*** 서남대학교 전기전자공학과
**** 인천대학교 전기과

높은 유전상수(30)를 가지고 있으나, 낮은 품질계수(10GHz에서 6000)와 음의 공진주파수 온도계수(-6 ppm/°C)를 가지는 문제점을 나타내고 있다.

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

2. 장 실험

본 연구에서는 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스를 제조하기 위해 일반소성법으로 시편을 제조하였다. 출발원료는 BaCO₃, ZnO, Ta₂O₅, CoO, Nb₂O₅(순도 99.9%)를 사용하여 조성식에 따라 각각 평량하였다. 분산매인 아세톤과 지르코니아 불을 사용하여 24시간동안 혼합 분쇄하였으며, 혼합분쇄한 시료를 100°C 전기오븐에서 24시간 건조하였다.

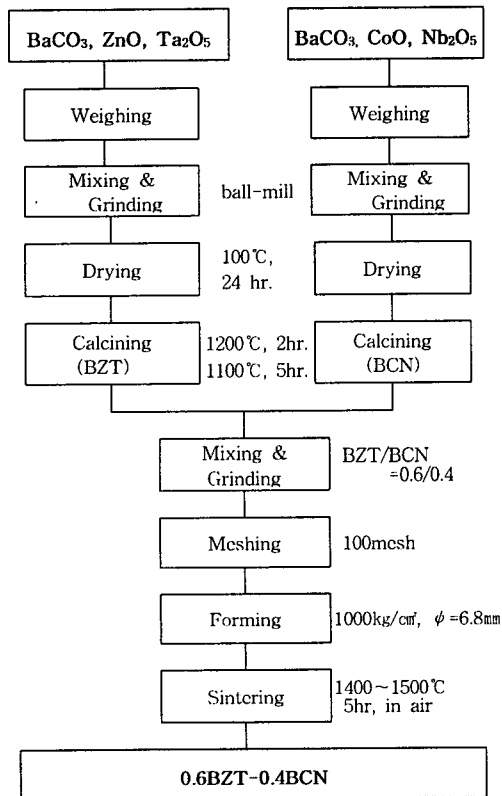


그림 1. 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 제조과정

알루미나 도가니를 이용하여 건조한 분말들을 각각 1200°C에서 2시간과 1100°C에서 5시간을 하소하였다. 각각 하소한 BZT, BCN을 0.6:0.4로서 평량하여, 아세톤을 분산매로 hand mill하였다. 혼합 및 재분쇄를 한 0.6BZT-0.4BCN 분말을 원통형 금형($\phi=6.8\text{mm}$)에 넣고, 1000(kg/cm²)의 압력을 가하여 성형하였다. 성형한 시편은 1400, 1425, 1450, 1475, 1500°C에서 각각 5시간 동안 소결하였다.

소결온도에 따른 0.6BZT-0.4BCN의 결정상 및 결정구조의 변화는 X-선 회절분석을 통하여 관찰하였으며, 이 때 주사속도는 각각 0.2deg., 10deg./min.으로 하였다.

표면 및 파단면의 결정화 형태 및 결정립계, 기공 등의 미세구조를 주사전자현미경으로 조사하였다. 소결온도에 따른 밀도 변화는 Archimedes의 원리를 이용하여 측정하였다.

3. 장 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 혼합과정까지만을 수행한 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 분말을 측정된 회절피크의 2θ 값에 비해 소결과정을 거친 시편의 2θ 값이 작은값으로 이동되었으며, 이는 BZT와 BCN이 고용되어지면서 형성하는 격자구조의 비틀림 현상에 따른 격자상수의 감소에 따른 것이다.

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.⁴⁾ 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 증가에 따라 (422)와 (226) 피크의 명확한 분리는 일어나지 않았으나 규칙화를 나타내는 (422) 피크의 회절강도는 감소하였다. 1475°C에서

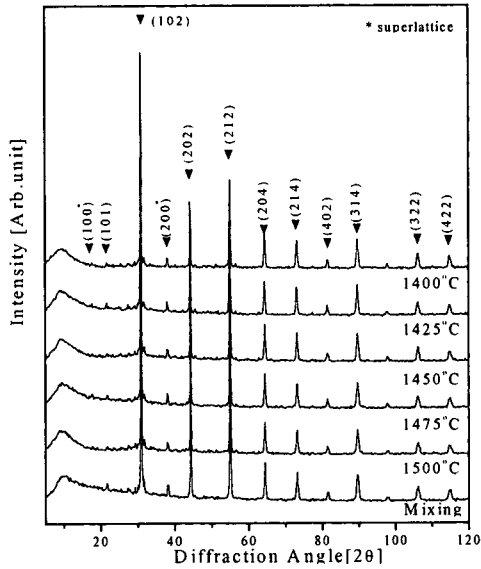


그림 2. 소결온도에 따른 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 X-선 회절모양

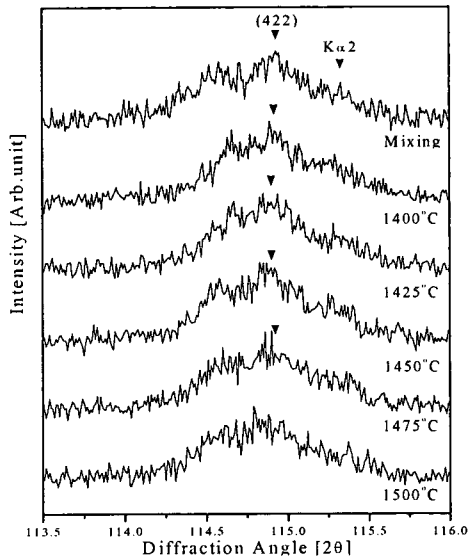


그림 3 소결온도에 따른 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 (422), (226) 피크분리 모양

소결한 시편은 다른 소결온도(1400°C, 1425°C, 1450°C)에서 소결한 시료에 비해 규칙화가 가장 크게 나타났다. 이에 비해 1500°C에서 소결한 시편은 (422) 피크가

나타나지 않았다.

그림 4는 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 파단면에 대한 SEM사진을 나타내고 있다. 소결온도의 증가에 따라 결정립이 형성되었으며 결정립의 크기는 증가하였다. 1400°C에서 소결된 시료는 결정립의 형성이 이루어지지 않았으며, 1425°C와 1450°C에서 소결된 시편에서는 결정립이 형성되었다. 이러한 결정립의 형성은 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 결정립이 형성된 것으로 생각된다. 따라서 좀더 높은 소결온도인 1475°C에서 소결한 시편에서는 결정립의 형성이 잘 이루어졌으며, 결정립의 크기도 증가하였다. 1500°C에서 소결된 시편에서는 높은 온도(1500°C)에 의해 낮은 소결온도를 가지는 BCN이 과잉소결 되었으며, 이러한 현상은 마이크로웨이브 유전특성에 많은 영향을 줄 것으로 생각된다.

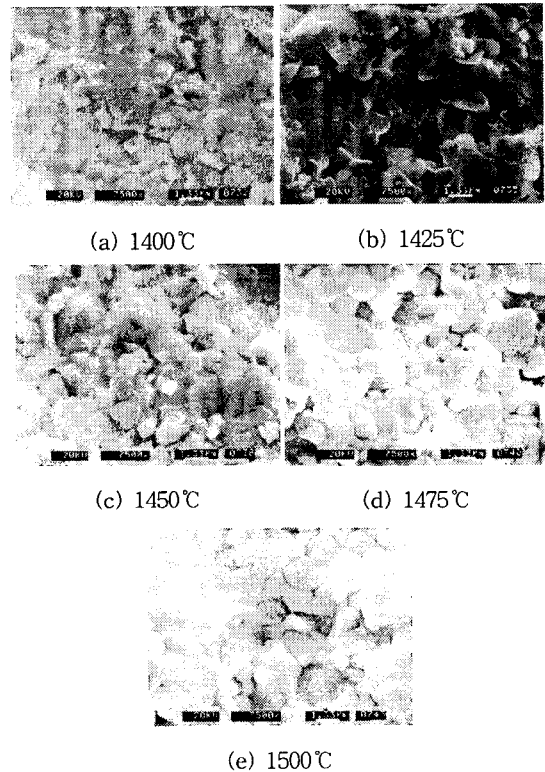


그림 4. 소결온도에 따른 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 파단면 미세구조

소결온도의 증가에 따라 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.⁵⁾

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 낮은 소결온도(1400℃)를 가지는 BCN의 결정립 성장에 의한 것이다. 1450℃에서 소결한 시편의 밀도 감소는 BCN과 BZT의 고용체 형성 과정에 일어나는 재결정화 및 ZnO의 휘발에 의한 기공 증가 때문으로 생각된다. 1475℃에서 소결한 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 밀도는 6.455 g/cm³이었다.

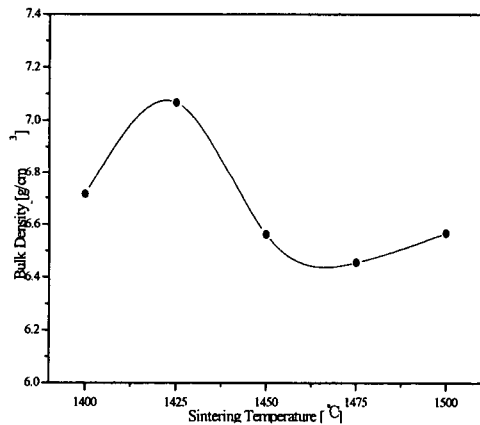


그림 5. 소결온도에 따른 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 벌크 밀도

4. 장 결 론

소결온도에 따른 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 구조적 특성에 대해 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

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

회절강도는 증가하였다.

2. 소결온도의 증가에 따라 규칙화를 나타내는 (422), (226)피크의 분리는 일어나지 않았으나, B-site 원자들의 규칙화를 나타내는 (422) 피크의 회절강도가 감소하였다.
3. 소결온도의 증가에 따라 결정립의 크기는 증가하였다. 1475℃에서 소결된 시편에서 가장 큰 결정립을 가졌으며, 1500℃에서 소결된 시편의 경우 과잉소결되었다.
4. 1475℃에서 소결된 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스의 밀도는 6.455 g/cm³이었다.

이상의 결론으로부터 1475℃에서 소결한 0.6BZT-0.4BCN 세라믹스는 우수한 구조적 특성을 나타냈으며, BZT 세라믹스에서의 ordering 및 ZnO의 휘발에 따른 마이크로파 유전특성의 저하를 개선시킬 수 있을 것이다.

참고 문헌

- [1]. Wen-Yi Lin, Robert F. Speyer, Wesley S. Hackenberger, Thomas R. Shrout, "Microwave Properties of Ba₂Ti₉O₂₀ Doped with Zirconium and Tin Oxides", J. Am. Ceram. Soc., 82 (5) 1207-11, 1999.
- [2]. enn-Ming Wu and Hong-Lin Huang, "Microwave properties of zinc, barium and lead borosilicate glasses" Journal of Non-Crystalline Solid 260, 116~124, 1999.
- [3]. 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-C-61, 1984 .
- [4]. 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., 66(6), 421-23, 1983.
- [5] F. H. Dulin, D.E.Rase, "Phase Equilibria in the System ZnO-TiO₂" J. Am. Cerm. Soc., Vol. 43, No. 3, pp. 125~131, 1960.