

소결온도에 따른 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전특성

이승준*, 박인길**, 이성갑***, 이영희*
 *광운대학교, **신성대학교, ***경상대학교

Structural and Microwave Dielectric Properties of the Ba₅Nb₄O₁₅ Ceramics with Sintering Temperature

Sung-Jun Lee*, In-Gil Park**, Sung-Gap Lee***, Young-Hie Lee*
 *Kwangwoon University, **Shinsung College, ***Gyeongsang national University

Abstract - In this study, the structural and microwave dielectric properties of the Ba₅Nb₄O₁₅ cation-deficient perovskite ceramics with sintering temperature were investigated. All sample of the Ba₅Nb₄O₁₅ ceramics were prepared by the conventional mixed oxide method and sintered at 1325°C ~ 1500°C. The bulk density, dielectric constant and quality factor of the Ba₅Nb₄O₁₅ ceramics were increased in the range of 1325°C ~ 1400°C and decreased above the sintering temperature of 1400°C. In the case of the Ba₅Nb₄O₁₅ ceramics sintered at 1400°C for 5h, the dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of the resonant frequency (TCRF) were 39.55, 28,052GHz, 5.7ppm/°C, respectively.

1. 서 론

최근 정보통신의 발달함에 따라 마이크로파 구성요소로 응용되는 유전체 세라믹스 소자에 대한 관심이 증대되어 마이크로파 유전체 세라믹스에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.[1] 이들 유전체 세라믹스 소자는 그 사용 용도상 소자의 소형화, 우수한 주파수 선택성, 온도에 안정한 소자 구현 등을 위하여 큰 유전상수(ε_r), 높은 품질계수(Q×f_r), "0"에 가까운 공진주파수의 온도계수(TCRF, τ_f)의 마이크로파 유전특성을 갖춰야 한다. 유전체 세라믹스 소자의 크기는 λ · κ^{-1/2}(λ : wavelength, κ : dielectric constant)에 비례하기 때문에 소자의 크기를 줄이기 위하여 1990년도 초에는 BaO-Re₂O₃와 (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃와 같은 높은 유전율(약 100)을 가지는 물질에 대한 연구가 활발히 진행되었다. 그러나 최근에는 이동 통신기기 사용의 급격한 증가에 의해 많은 사용자를 수용하기 위해 사용주파수가 고주파대역으로의 이동하게 되었다. 포논 주파수 이하에서는 (f ≤ 100 GHz) 내부 유전 손실이 주파수에 비례하여 커지기 때문에 마이크로파 대역에서는 높은 유전상수보다 높은 품질계수(quality factor, Q ≅ tanδ⁻¹)특성을 중요시 여기게 되었다.[2] 따라서 고주파 대역에서 우수한 품질계수를 가지는 재료에 대한 연구가 요구되었고, 높은 품질계수의 특성을 가지는 물질로 MgTiO₃, SrTiO₃ 와 같은 복합 페로브스카이트 구조를 가지는 재료에 대한 연구가 진행되었다. 최근에는 복합 페로브스카이트 구조에서 약간 변형된 Cation deficient 페로브스카이트 구조가 많은 주목을 받고 있다. 이 구조는 A₅B₄O₁₅의 화학식을 가지고 있어 페로브스카이트구조인 ABO₃ 화학식으로 줄여 쓰면 AB_{0.8}O₃, 즉 음이온 B의 자리가 부족한 형태가 되어서 Cation deficient 페로브스카이트 구조라 불린다.[3]

본 논문에서는 높은 품질계수를 가지는 재료 개발을 위하여 Cation deficient 페로브스카이트 구조를 가지는 물질 중에서 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 소결특성을 고찰하고 소결온도에 따른 구조 및 마이크로파 유전특성을 조사하였다.

2. 본 론

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스를 제조하였다. 출발물질로는 BaCO₃, Nb₂O₅ (high-purity, 99.9%)를 사용하였다. BaCO₃, Nb₂O₅를 Ba₅Nb₄O₁₅ 화학식량에 맞게 평량한 후 알코올을 분산매로 사용하여 지르코니아볼로 24시간동안 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄한 분말을 100°C 전기오븐에서 24시간동안 건조한 후 알루미늄이나 도가니에 넣어 1200°C ~ 1325°C의 온도범위에서 3시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 알코올을 분산매로 사용하여 지르코니아볼로 12시간동안 재혼합 분쇄하였으며, 24시간동안 건조 후 #100 mesh로 체치기하였다. 분말을 원통형 금형(φ=10mm)에 넣고 1ton/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 성형한 시편을 전기로에 넣고 1325°C ~ 1500°C의 온도범위에서 5시간 동안 소결하였다. 하소 및 소결시 전기로의 온도 상승률은 5°C/min.으로 하였다.

2.2 측정

소결온도에 따른 결정구조의 변화 및 고온체 형성과정을 고찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuKα₁(λ=1.542Å)을 사용하였으며, 스텝 폭과 주사속도는 각각 0.05deg., 5deg./min.로 하였다. 시편의 소결상태를 알아보기 위해 Archimedes method를 이용하여 밀도를 측정하였다.

마이크로파 유전특성은 양면을 거울면 연마한 실린더형 시편들에 대해 Hakki와 Coleman에 의해 제시되고 Kobayashi 등이 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 HP8757D Vector Analyzer를 이용하여 유전상수(ε_r)와 무부하 Q값을 측정하였고,[4] 투과모드의 공동 공진기법(cavity resonant method)으로 공진주파수의 온도계수를 측정하였다. 공진주파수의 온도계수는 25°C와 85°C에서 측정된 공진주파수를 식1을 이용하여 계산하였다

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

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1300°C에서 3시간동안 하소한 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 소결온도에 따른 X-선 회절 패턴을 나타내었다. Joint Committee of Powder Diffraction Standard (JCPDS) 데이터와 비교를 통해 회절 패턴에서 나타나는 상들이 전형적인 Ba₅Nb₄O₁₅ 상임을 확인하였다. 소결 온도 증가에 따라 Ba₅Nb₄O₁₅ 상의 회절 강도가 증가하였고 새로운 상은 형성되지 않았다.

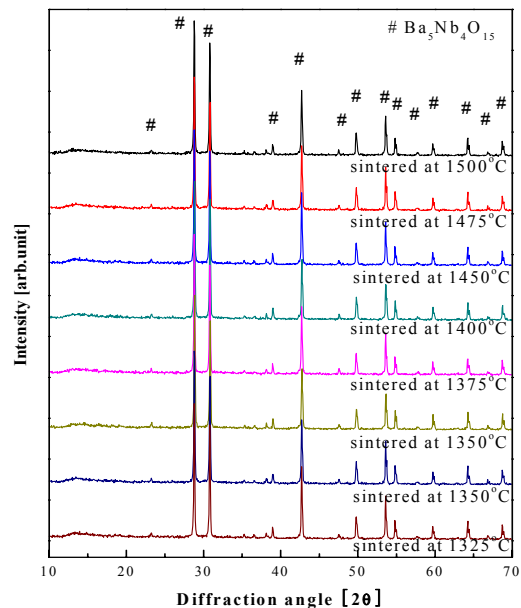


그림 1. Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 X-선 회절 패턴.

소결된 Ba₅Nb₄O₁₅ 시편의 미세구조 및 결정립 성장을 확인하기 위하여 측정된 SEM 이미지를 그림 2에 나타내었다. 1400°C의 소결온도에서 가장 치밀한 미세구조를 나타내었다. 1325°C ~ 1400°C의 소결온도에서는 낮은 소결온도로 인하여 Ba₅Nb₄O₁₅ 상의 치밀화가 충분히 진행되지 않았기 때문에 다수의 기공이 나타나는 것으로 생각된다. 소결온도가 증가함에 따라 Ba₅Nb₄O₁₅ 상의 기공이 감소하여 치밀한 구조를 나타내는 것으로 생각된다. 기공은 낮은 유전상수를 가지기 때문에 기공의 감소는 유전상수의 증가를 가져올 것으로 생각된다. 1400°C 이상의 소결 온도에서 과잉 소결로 인한 입자성장에 의한 미세구조 결함을 확인할 수 있었으며 이러한 결함들의 영향으로 밀도와 유전특성이 감소 할 것으로 생각된다.

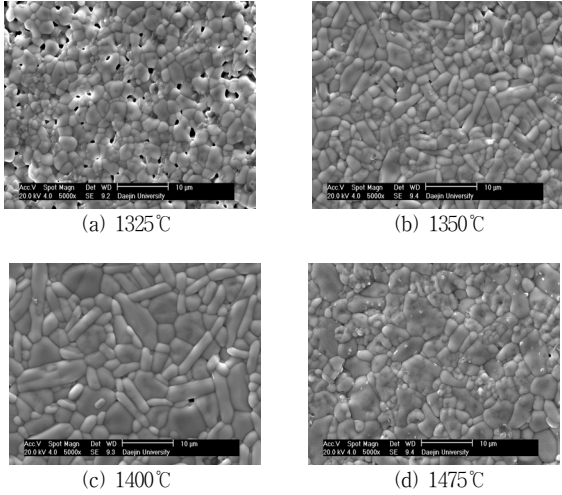


그림 2. 소결온도에 따른 Ba₅Ta₄O₁₅ 세라믹스의 미세구조

그림 3은 소결온도에 따른 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 밀도를 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 밀도가 증가하였다. 이것은 그림 2의 미세구조에서 알 수 있듯이 소결온도가 증가함에 따라 기공의 감소로 인하여 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 치밀화가 증가되어 밀도가 증가하는 것으로 생각된다. 기공은 낮은 유전상수를 가지기 때문에 기공의 감소는 유전상수의 증가를 가져올 것으로 생각된다.

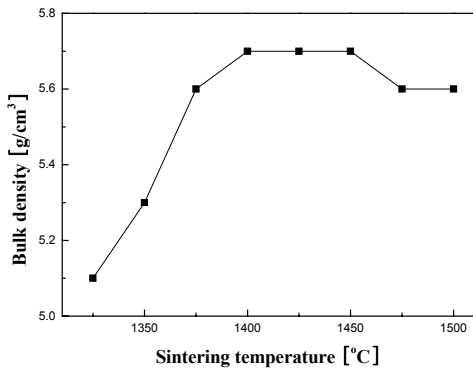


그림 3. 소결온도에 따른 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 소결 밀도.

소결온도에 따른 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 유전상수와 품질계수를 그림 4에 나타내었다.

Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 유전상수는 밀도와 유사한 경향을 나타내며 1400°C의 소결온도에서 최대 유전상수를 나타내었다. 일반적으로 동일 재료에서의 유전상수는 시편의 밀도와 밀접한 관계가 있다. 1400°C까지의 유전상수의 증가는 소결온도가 증가함에 따라 치밀화가 증진되어 기공이 감소하였기 때문으로 생각된다. 1400°C 이상의 소결 온도에서 버어지는 유전상수의 감소는 앞서 언급된 표면미세구조에서 확인할 수 있듯이 소결온도가 높아지면서 과잉 소결로 인한 입자성장과 미세구조 결함이 증가하여 이런 결과를 나타낸 것으로 생각된다.

품질계수는 구조적 결함과 기공, 2차상 등의 미세구조 결함에 의해 결정된다.[6] 1400°C까지의 소결 온도에서는 품질계수가 증가하다가 그이상의 소결 온도에서는 감소하였다. 소결 온도가 증가함에 따라 기공의

감소로 인하여 품질계수가 증가하는 것으로 생각된다. 하지만 1425°C 이상의 소결 온도에서는 높은 소결 온도로 결정립이 과잉 성장하여 미세 구조 결함이 증가했기 때문에 품질계수가 감소하였다고 생각된다.

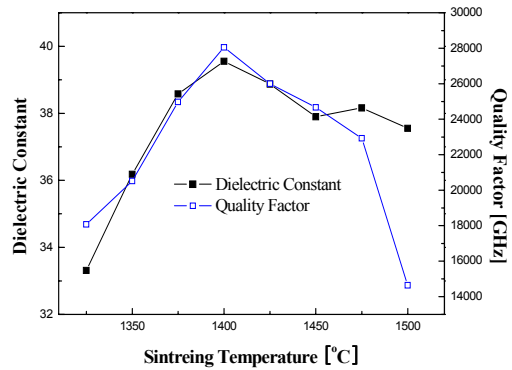


그림 4. 소결온도에 따른 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 유전 특성.

표 1에 1400°C에서 5시간동안 소결한 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 마이크로파 유전 특성을 나타내었다. Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스 공진주파수의 온도계수는 5.7 ppm/°C를 나타내었다.

표 1. Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 마이크로파 유전 특성.

	ϵ_r	$Q \times f_r$ [GHz]	τ_f [ppm/°C]
Ba ₅ Nb ₄ O ₁₅ ceramics sintered at 1400°C	39.55	28,052	5.7

4. 결 론

Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스를 소결온도를 달리하여 제조한 후, 구조 및 마이크로파 유전 특성에 대해 고찰하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 X-선 회절 분석결과 모든 소결온도에서 주상으로 Ba₅Nb₄O₁₅ 상을 나타내었고 소결 온도 증가에 따라 Ba₅Nb₄O₁₅ 상의 회절 강도가 증가하였다.
2. Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 밀도와 유전상수, 품질계수는 소결온도(1325°C ~ 1400°C)의 증가에 따라 증가하다가 1400°C 이후의 소결온도에서는 감소하였다.
3. 1400°C에서 5시간동안 소결한 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 유전상수, 품질계수, 공진주파수의 온도계수는 각각 39.55, 28,052 GHz, 5.7 ppm/°C 이었다.

이상의 결과로 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스가 고주파용 마이크로 구성소자로 응용이 가능할 것으로 생각된다.

[참 고 문 헌]

- [1] D. Kolar and D. Suvorov, "High Permittivity Microwave Ceramics", Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 32, p.751~760, 1995.
- [2] K. Wakino, D. A. Sagala and H. Tamura, Proc. 6th Int. Meet. Ferroelectricity, Kobe, Jpn. J. Appl. Phys, 24, p.1042, 1985.
- [3] R. Ratheesh, H. Sreemoolanadhan, and M. T. Sebastian, "Vibrational Analysis of Ba_{5-x}Sr_xNb₄O₁₅ Microwave Dielectric Ceramic Resonators", J. Solid State Chem., 131, Issue 1, p.2~8, 1997.
- [4] B. W. Hakki et al., "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", IRE Trans. on Microwave Theory and Techniques, Vol.MTT-24, No.10, 1960.
- [5] N.E. Massa, S. Pagola, R. Carbonio,, "Far Infrared Reflectivity and Raman Spectra of Ba₅Nb₄O₁₅", Phys. Rev. B53 p.8148~8150, 1996.
- [6] W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, Second edition, p.937~945, 1976.