

(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

The Structural and Microwave Dielectric Properties of (1-x)Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-xBa(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃(x=0.25~0.5) Ceramics

황태광*, 최의선*, 임인호**, 이영희*
(Tae-Kwang Hwang*, Eui-Sun Choi*, In-Ho Im**, Young-Hie Lee*)

Abstract

The microwave dielectric properties of (1-x)Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-xBa(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃(x=0.25~0.5) ceramics depending on the Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃[BCN] contents and the possibility of application as a microwave dielectric resonator were investigated. The specimens were prepared by the conventional mixed oxide method using the sintering temperature of 1575°C. It was found that Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃[BMT] and BCN formed a solid solution with complex perovskite structure. As the mole fraction of BCN increased, dielectric constant increased while temperature coefficient of resonant frequency decreased. The highest value of quality factor, Q×f₀=138,205GHz, obtained in the sample of 0.9BMT-0.1BCN ceramics. In the range of x≥0.4, the dielectric constant was about 30. The 0.55BMT-0.45BCN ceramics showed excellent microwave dielectric properties with ε_r=30.84, Q×f₀=75,325GHz and τ_f=-2.9015ppm/°C.

Key Words : Microwave dielectric properties, Quality factor, Dielectric constant(ε_r),
Temperature coefficient of resonant frequency(τ_f), complex perovskite structure

1. 서론

지금까지 개발된 마이크로파 유전체 공진기용의 재료들은 BaO-TiO₂계, BaO-Ln₂O₃-TiO₂ (Ln=Nd, Sm,La)계, (Mg,Ca)TiO₃계, (Zr,Sn)TiO₄계, (CaSrBa)ZrO₃계, 복합 페로브스카이트계로 구분되며, 통신 부품의 소형화, 경량화를 위한 고유전율(ε_r≥80) 재료와 적층 필터용 저온 소결 세라믹스의 연구가 활발

히 진행되고 있으나, 방대해지는 정보량을 효율적으로 전송하기 위하여 통신부품의 디지털화가 추진되고 사용 주파수가 점점 높아짐에 따라 유전율의 향상보다는 높은 품질계수를 갖는 재료가 절실히 요구되어진다.[1-6] 이러한 추세에 따라 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃[BMT]와 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃[BZT]를 중심으로 한 높은 품질계수를 갖는 복합 페로브스카이트 재료가 마이크로파 시스템 응용분야에서 많이 연구되어 왔으며, 이러한 재료의 마이크로파 유전특성에 대한 연구는 Kawashima 등이 BZT, BMT의 소결시간을 조절함으로써 유전손실을 향상시킬 수 있다는 보고[7]를 한 후 다른 복합 페로브스카이트 재료와 그 고용체의 마이크로파 유전특성 향상을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 복합 페로브스카이트 재료의 마이크로파 유전특성을 향상시키기 위해서는 B-site 이온의 규칙화(ordering), 격자결함 및 미세구조의 제어 등

* : 광운대학교 전자재료공학과
(서울시 노원구 월계동 447-1)
Fax: 02-915-8084
E-mail : yhlee@daisy.kwangwoon.ac.kr)

** : 삼화 콘덴서 공업(주) R&D 센터
2000년 12월 20일 접수, 2001년 1월 17일 1차심사완료
2001년 2월 2일 2차심사완료

을 고려해야 한다.[8-9]

마이크로파 유전체 재료로서 BMT는 우수한 마이크로파 유전특성을 나타내고 있으나 까다로운 열처리, 비용 등의 제조공정상의 문제점과 비교적 낮은 유전율 등의 문제점을 지니고 있어 그 개선을 위한 연구가 이루어져야 할 것이다.

따라서 본 연구에서는 후열처리 없이 우수한 마이크로파 유전특성을 얻기 위해서 BMT($\epsilon_r=25$, $Q \times f_0=176,000\text{GHz}$, $\tau_f=+4.4\text{ppm}/^\circ\text{C}$)에 BCN($\epsilon_r=31$, $Q \times f_0=60,000\text{GHz}$, $\tau_f=-6\text{ppm}/^\circ\text{C}$)을 고용하여 BMT-BCN 세라믹스를 제조하였으며, 구조적 특성 및 마이크로파 유전특성을 조사하여 위성통신용 마이크로파 유전체 공진기용 재료로서의 응용 가능성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 시편의 조성을 $(1-x)\text{BMT}-x\text{BCN}$ ($x=0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5$)으로 선택한 후 일반소성법으로 시편을 제조하였다. 출발원료로 BaCO_3 , MgO , Ta_2O_5 , CoO , Nb_2O_5 를 사용하여 먼저 BMT와 BCN을 화학적 양론비에 맞게 각각 평량한 후, 아세톤을 분산매로 지르코니아 볼을 사용하여 24시간동안 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄된 BMT와 BCN을 각각 100°C 전기오븐에서 24시간동안 충분히 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣고 1300°C 와 1100°C 에서 5시간동안 1차 하소하였다. 하소시 온도상승율은 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하였다. 1차 하소한 BMT와 BCN 분말을 몰비에 따라 혼합한 후 다시 24시간동안 혼합분쇄 및 건조하였으며, 1300°C 에서 2시간동안 2차 하소하였다. 2차 하소한 BMT-BCN 분말을 원통형 금형($\phi=12\text{mm}$)에 넣고 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형한 후 1575°C 에서 5시간동안 소결하여 시편을 제조하였다.

2.1 측정

하소한 분말과 소결한 시편의 고용체 형성과정 및 결정구조의 변화를 고찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1.542\text{\AA}$)을 사용하였으며, 스텝폭과 주사속도는 0.2deg. , $10\text{deg.}/\text{min}$ 로 하였다. 소결한 시편의 표면을 연마하여 열에칭을 한 후 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 고찰하였다. Hakki와 Coleman[10]에 의해 제시되고 Kobayashi 등[11]이 보정한 평행 도체판법을 이용하여 유전율(ϵ_r)을 측정하였으며, 캐비티법을 이용하여 품질계수(Q)와 공진

주파수의 온도계수(τ_f)를 측정하였다. 이러한 마이크로파 유전특성은 HP8757D network analyzer를 사용하여 TE₀₁₁ 모드의 공진 피크를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 2차 하소한 BMT-BCN 분말의 X-선 회절모양이다. 1300°C 에서 5시간동안 하소한 BMT 분말의 회절피크와 큰 차이를 나타내지 않은 것으로 보아 전 조성에서 미반응상과 이차상이 나타나지 않은 BMT-BCN으로 합성되었으며, 초격자 반사면인 (100)면의 존재로부터 BMT와 BCN이 고용체를 형성하면서 규칙화가 서서히 진행됨을 확인할 수 있었다.

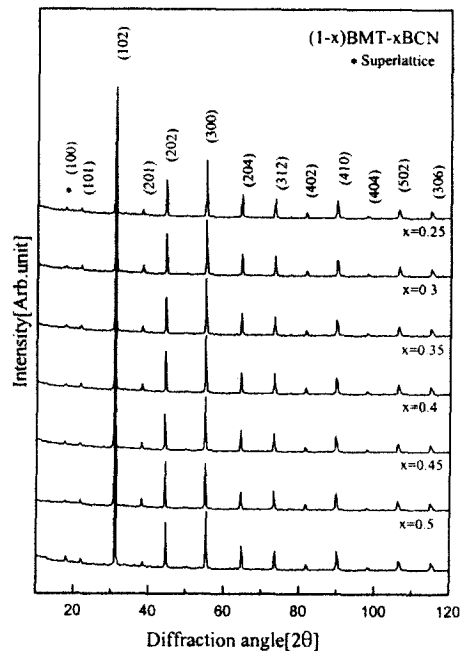


그림 1. 2차 하소한 BMT-BCN 분말의 X-선 회절모양.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the BMT-BCN powders after second calcining.

그림 2는 1575°C 에서 5시간동안 소결한 BMT-BCN 세라믹스의 X-선 회절모양이다. 전 조성에서 미반응상과 이차상이 없는 BMT-BCN 상을 형성하였으며, 복합 페로브스카이트상 형성을 확인할 수 있었다. 하소 분말에 비하여 B-site의 원자들이 규칙 구조를 형성함에 따라 X-선 분석에서 관찰되는 (100) 초격자 피크와

그 외 초격자 피크인 (111), (200), (112), (103)면으로부터 그 규칙화가 더 진행되었음을 확인할 수 있었다. 그러나 규칙도는 BCN의 몰비가 증가함에 따라서 감소하는 경향을 나타내었으며, 전 조성에서 완전히 규칙화된 BMT에 비하여 규칙도가 낮게 나타나 규칙화가 완전히 이루어지지 않은 것으로 생각된다. B-site의 규칙화를 통해 마이크로파 유전특성을 향상시킬 수 있는 복합 페로브스카이트 구조의 BMT-BCN 세라믹스에서 이러한 규칙도의 감소 및 완전하지 못한 규칙화는 마이크로파 유전특성을 감소시킬 수 있을 것으로 생각된다.

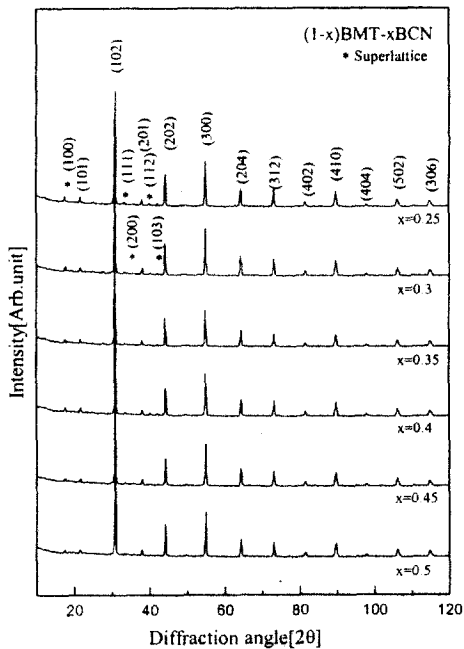


그림 2. 1575°C에서 소결한 BMT-BCN 세라믹스의 X-선 회절모양.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the BMT-BCN ceramics sintered at 1575°C.

그림 3은 1575°C에서 5시간동안 소결한 BMT-BCN 세라믹스의 미세구조이다. 전 조성에서 마이크로파 유전특성을 저하시킬 수 있는 불균일한 결정립 분포를 나타내었으며[12], 이는 낮은 소결온도(≈1400°C)를 갖는 BCN이 높은 소결온도로 인하여 과대 성장을 하였기 때문이며, 이러한 결과로부터 더 낮은 온도에서 소결하였을 경우, 더 균일한 결정립 분포를 통하여 마이크로파 유전특성을 향상시킬 수 있을 것

로 생각된다. BCN의 몰비가 증가함에 따라 결정립의 분포는 더 불균일한 경향을 나타내었으며, 이로 인하여 시편의 밀도와 평균 결정립의 크기가 감소한 것으로 생각된다. 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 시편의 밀도는 BCN의 몰비가 0.25일 때 가장 높은 값을 나타내었으며, Jeffries의 플라니 메트릭법[13]을 이용하여 측정한 평균 결정립의 크기는 BCN의 몰비가 0.3일 때 가장 높은 값을 나타내었다.

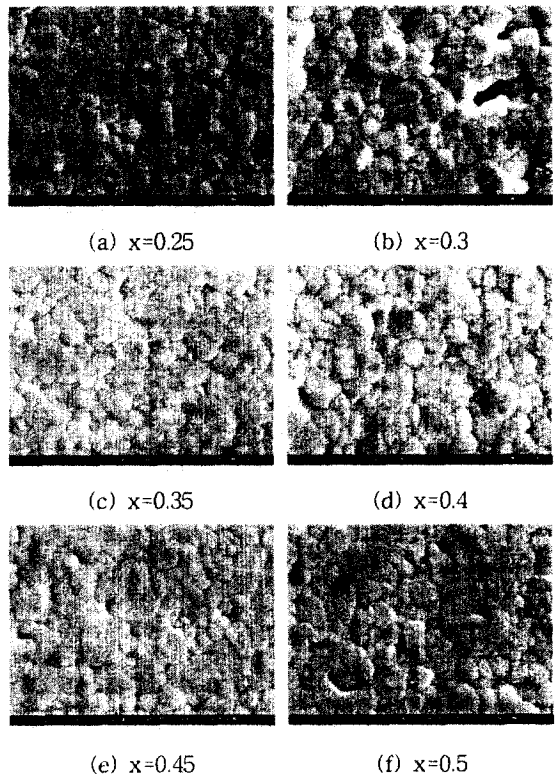


그림 3. (1-x)BMT-xBCN 세라믹스의 미세구조. Fig. 3. Misconstructive of the (1-x)BMT-xBCN ceramics.

그림 5는 BMT-BCN 세라믹스의 조성비에 따른 품질계수 및 유전율을 나타낸 것이다. BMT($\epsilon_r \approx 25$)에 비하여 더 높은 유전율(≈31)을 갖는 BCN의 고용량이 많아질수록 유전율은 증가하였으며, 그림 4에서 고찰한 BCN의 몰비가 증가함에 따른 밀도와 평균 결정립 크기의 감소는 유전율에 큰 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있어 본 연구의 BMT-BCN과 같은 다상(multi-phase)으로 구성된 세라믹스의 유전율은 재료의 조성에 의해 크게 영향을 받는다는 것을 확인할 수 있었다. 0.7BMT-0.3BCN 시

편의 경우, 가장 높은 품질계수($Q \times f_0$)값을 나타내었다. 이는 다른 조성의 시편들에 비해 비교적 규칙화가 더 진행되었으며 결정립의 분포가 더 균일하기 때문이라 생각된다. 비교적 높은 유전율(≥ 30)을 가진 0.5BMT-0.45BCN 세라믹스의 경우 품질계수($Q \times f_0$)는 75,325 Ω z의 양호한 특성을 나타내었다.

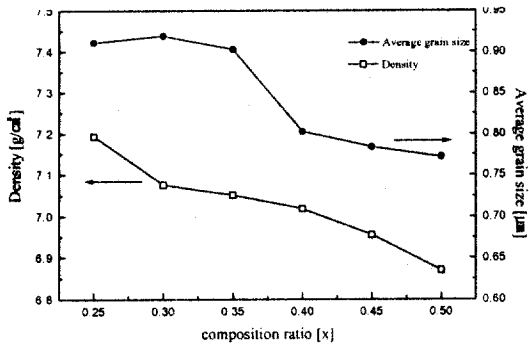


그림 4. (1-x)BMT-xBCN 세라믹스의 평균 결정립 크기 및 밀도.

Fig. 4. Average grain size and density of the (1-x)BMT-xBCN ceramics.

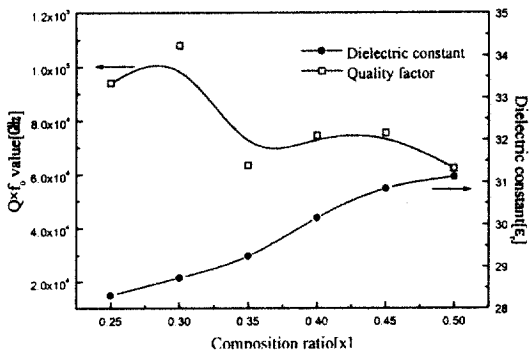


그림 5. (1-x)BMT-xBCN 세라믹스의 품질계수 및 유전율.

Fig. 5. Quality factor and dielectric constant of the (1-x)BMT-xBCN ceramics.

그림 6은 각 조성비에 따른 BMT-BCN 세라믹스의 공진 주파수의 온도계수이다. 다상으로 구성된 세라믹스에서 공진 주파수의 온도계수는 각 구성상들의 체적비에 의존하여 대수 혼합 법칙(logarithmic mixing rule)에 따라 결정되는 것으로 보고되어 있다.[14],[15] 공진주파수의 온도계수가 양의 값($\tau_f = +4.4\text{ppm}/^\circ\text{C}$)인 BMT에 음의 값($\tau_f = -6\text{ppm}/^\circ\text{C}$)

을 갖는 BCN의 고용에 의하여 BCN의 몰비가 증가할수록 시편의 유전율은 음의 방향으로 감소하였다. 모든 조성의 시편들은 이론치보다 낮은 값을 나타내었으며, 이는 완전한 규칙화가 이루어지지 못하였기 때문이라 생각된다.

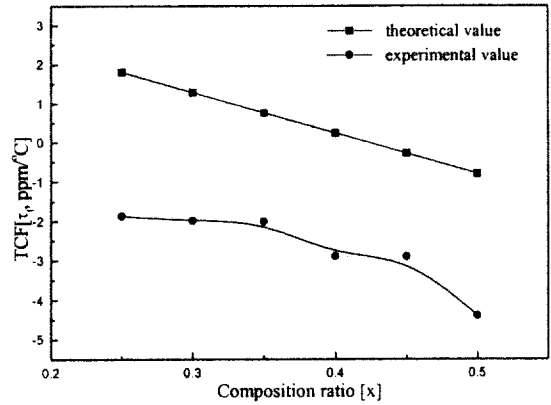


그림 6. (1-x)BMT-xBCN 세라믹스의 공진주파수의 온도계수.

Fig. 6. temperature coefficient of resonant frequency of the (1-x)BMT-xBCN ceramics.

표 1. BMT-BCN 세라믹스의 마이크로파 유전특성.

Table 1. Microwave dielectric properties of the BMT-BCN ceramics.

Composition[x]	Sintering temperature	$Q \times f_0$ [Ω z]	ϵ_r	τ_f [ppm/ $^\circ\text{C}$]
0.25	1575 $^\circ\text{C}$, 5hr.	94,132	28.31	-1.87
0.3		108,021	28.73	-1.98
0.35		63,326	29.25	-2.01
0.4		74,356	30.15	-2.891
0.45		75,325	30.84	-2.901
0.5		62,159	31.12	-4.392

4. 결론

후열처리 없이 우수한 마이크로파 유전특성을 갖

는 마이크로파 유전체를 제조하기 위하여 BMT에 BCN을 고용하여 다음과 같은 특성을 얻었다.

1. 1575°C에서 5시간동안 소결한 모든 시편은 이차상 및 미반응상이 없는 복합 페로브스카이트 구조의 BMT-BCN상을 형성하였다.
2. BCN의 물비가 증가함에 따라 규칙도는 감소하는 경향을 나타내었으며, 불균일한 결정립의 분포는 증가하여 밀도와 평균 결정립의 크기는 감소하였다. 또한 공진주파수의 온도계수는 감소하였으며, 유전율은 증가하였다.
3. 0.7BMT-0.3BCN 세라믹스는 108,021GHz의 높은 품질계수를 나타내었으며, 0.55BMT-0.45BCN 세라믹스는 유전율, 품질계수, 공진주파수의 온도계수가 각각 30.84, 75,325GHz, -2.901ppm/°C로 양호한 특성을 나타내었다.

이상의 특성으로부터 0.55BMT-0.45BCN 세라믹스는 기존의 복합 페로브스카이트 물질에 비해 비교적 소결조건이 간단하고 양호한 마이크로파 유전특성을 나타내어 위성통신용 마이크로파 유전체 재료로 적합할 것으로 생각한다.

감사의 글

본 연구는 산·학·연 공동기술개발 컨소시엄의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다. (A10)

참고 문헌

- [1] S. Nishigaki, S. Yono and H. Kato, "BaO-TiO₂-WO₃ Microwave Ceramics and Crystalline BaWO₄", J. Am. Ceram. Soc., 71(1), c-11-17, 1988.
- [2] R. Christoffersen, P. K. Davies and X. Wei, "Effect of Sn Substitution on Cation Ordering in (Zr_{1-x}Sn_x)TiO₄ Microwave Dielectric Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 77(6), pp.1441-1450, 1994.
- [3] Peter K. Davies and Jianzhu Tong, "Effect of Ordering-Induced Domain Boundaries on Low-Loss Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-BaZrO₃ Perovskite Microwave Dielectrics", J. Am. Ceram. Soc., 80[7] pp.1727-1740, 1997.
- [4] 이영희 등, "BSST계 세라믹스의 마이크로파 유전특성에 미치는 Nd₂O₃ 첨가효과", 한국전기전자재료학회지, Vol.9, No.5, pp.439-444, 1996.
- [5] 김용수 등, "고주파 유전체 재료", 한국전기전자재료학회지, Vol.11, No.5, pp.394-399, 1998.
- [6] 이영희 등, "0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂ 세라믹스의 마이크로파 유전특성", 한국전기전자재료학회지, Vol.8, No.2, pp.224-228, 1995.
- [7] S. Kawashima et al., "Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies", J. Am. Ceram. Soc., Vol.66, No.6, pp.421-423, 1983.
- [8] S. B. Desu and H. M. O'bryan, "Microwave Loss Quality of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 68(10), pp.546-551, 1985.
- [9] S. Nomura, K. Toyama, and K. Kaneta, "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Temperature-Stable Loss", Jpn. J. Appl. Phys. 21(10), L624~L626, 1982.
- [10] B. W. Hakki et al., "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", IRE Trans. on Microwave Theory and Technique, Vol. MTT-24, No.10, 1960.
- [11] Y. Kobayashi et al., "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, 1985.
- [12] K. Wakino, "Relations between Microwave Dielectric Losses and Microstructure on (Zn,Sn)TiO₃ Dielectric Ceramics", 日本窯業協會誌, 88(8), pp.475-482, 1980.
- [13] 安井 至 外, "セラミックス キャラクタリゼーション技術, 窯業協會, pp.7-8, 1987.
- [14] 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, pp.1599-1605, 1990.
- [15] 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., Vol.21, No.12, 1982.