

하소온도가 Ba[Mg_{1/3}(Nb_{0.2}Ta_{0.8})_{2/3}]O₃ 세라믹스의 물리적 특성에 미치는 영향

The Effect of Calcination Temperature on Physical Properties of Ba[Mg_{1/3}(Nb_{0.2}Ta_{0.8})_{2/3}]O₃ Ceramics

김재윤*, 김부근*, 김강언*, 정수태*, 조상희**, 김경용***

Jae Youn Kim, Boo Keun Kim, Kang Eun Kim, Su Tae Chung, Sang Hee Cho, Kyung Yong Kim

Abstract

The effect of calcination temperature(1st and 2nd calcining at 1100°C, 1200°C and 1300°C respectively) on physical properties of BMNT Ceramics were investigated. The optimum 1st and 2nd calcination temperature were 1200°C, and sintering temperature was 1550°C. In this condition, the sintering density was 7.53 [g/cm³] and the dielectric constant, $Q \cdot f_0$ and τ_f were 26, 80,300[MHz] and +1.5[ppm/°C] respectively in the microwave range.

key words(중요 용어) : BMNT(Ba[Mg_{1/3}(Nb_{0.2}Ta_{0.8})_{2/3}]O₃) Ceramics, Calcination temperature, Microwave

1. 서론

Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ [BMT] 또는 Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ [BMN]세라믹스는 다른 복합페로스카이트 화합물에 비하여 10 GHz 이상의 마이크로파영역에서 매우 낮은 유전손실과 공진주파수의 온도안정성이 극히 우수하기 때문에 마이크로파 공진자로써 사용되고 있으며, 이에 대한 연구가 중점적으로 이루어지고 있다^{1) 2)}. 그러나 소결온도가 비교적 높으므로(약 1600°C 이상), 소결에 필요한 에너지의 소비가 많고, 시료와 기판(sagger)사이의 반응이 일어날 가능성이 있다. 세라믹스의 소결성이 나쁘면 마이크로파영역에서 시료의 유전손실이 급격히 증가하므로 공진자로서의 사용이 부적합하다. 산화물합성법에서 소결 온도를 저하시키는 새로운 방법을 모색할 필요성이 있다. 전자세라믹스의 소결온도를 낮추는 전제조건은 소결시료의 밀도를 최대로 유지하면서 전기적특

성이 우수하여야 한다. 그러므로 본 실험에서는 Ba[Mg_{1/3}(Nb_{0.2}Ta_{0.8})_{2/3}]O₃ [BMNT]계 세라믹스의 소결성을 향상시키기 위하여 산화물합성법에 의한 제조공정 중에서 1차 및 2차의 하소온도를 각기 달리 하면서 시료의 소결 및 전기적특성을 조사하고, 이러한 물리적특성들이 분말의 결정상과 입자구조 등에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험

산화물 혼합방법으로 Ba[Mg_{1/3}(Nb_{0.2}Ta_{0.8})_{2/3}]O₃ [BMNT]계 세라믹스를 제조하였다. 사용된 시약은 BaCO₃, MgCO₃, Nb₂O₅ 및 Ta₂O₅를 각각 사용하였다. BMNT의 조성에 맞게 칭량한 분말을 24시간 동안 습식혼합(용매 초순수)하고 건조한 후, 1차 하소는 각각 1100°C, 1200°C, 1300°C에서 4시간 열처리하였다. 1차 하소된 분말을 다시 전과 같이 동일한 조건으로 습식혼합 후, 2차 하소 역시 각각 1100°C, 1200°C, 1300°C에서 4시간 열처리하였다. 2차 하소된 분말들을 체질하였으며, 이 분말에 결합제(10% PVA 용액)를 분말 100 g당 8 cc의 비율로 섞고 직경 약 0.2 mm의 스테인레스 망을 통과시켜 과립으로 만들었다. 이 과립상의 분말을 직경 10

* 부경대학교 전자공학과
(608-737) 부산시 남구 대연3동 599-1번지
** 경북대학교 무기재료공학과
*** 한국과학기술연구원 세라믹 공정센터

mm의 스테인레스 성형기에 넣어서 약 1000 kg/cm²의 압력을 가하여 원통상의 시편을 만들었다. 이 성형된 시편을 1500 - 1650℃의 온도범위에서 50℃의 간격으로 각각 4시간동안 공기중에서 소결하였다. 소결시 승온 온도는 3℃/min이고, 하강 온도는 1000℃까지 1℃/min로 하고 그 이하의 온도에서는 로냉하였다. 소결온도에 따른 시료의 소결 상태를 알기 위하여 밀도를 측정하였고, 결정구조는 X선 회절분석으로, 미세구조는 전자현미경으로 관찰하였다. 마이크로파 유전특성은 Hakki와 Coleman법으로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

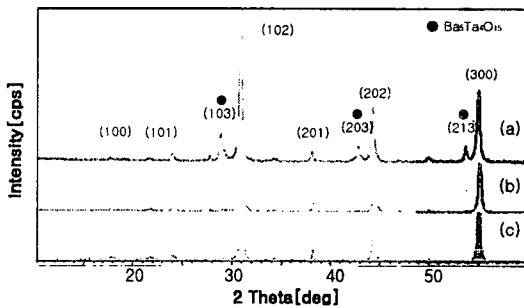


그림 1. BMNT 하소체의 X-선 회절 패턴
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of BMNT calcined powder

- (a) 1st calcined at 1100℃ for 4hr
- (b) 1st calcined at 1200℃ for 4hr
- (c) 1st calcined at 1300℃ for 4hr

그림1은 1차 하소분말의 X선회절분석 결과를 나타낸 것이다. 그림 2의 (a), (b), (c)는 각각 1100℃, 1200℃, 1300℃에서 4시간 동안 열처리 한 것이다. X-선 회절 분석상에서는 1100℃에서 1차 하소를 한 하소체의 경우에는 BMNT상과 제2차상인 Ba₅Ta₄O₁₅상[(013), (203), (213)] 존재하였으나, 1200℃와 1300℃에서는 BMNT외의 다른 결정상을 관찰할 수 없었다. 하소온도가 1100℃ 이하에서 2차상이 존재하는 것은 반응온도가 낮아서 충분한 열역학적인 에너지를 얻지 못하였기 때문이라고 생각되며, 이러한 결과는 BMT의 하소온도(800-1300℃)가 1100℃ 이하에서는 하소분말에서 Ba₅Ta₄O₁₅의 2차상이 존재함을 보고한 이 등³⁾의 결과와 일치한다. 그러나 1100℃에서 1차 하소한 분말을 다시 혼합한 후에 1100℃에서 2차 하소한 분말에는 2차상의 존

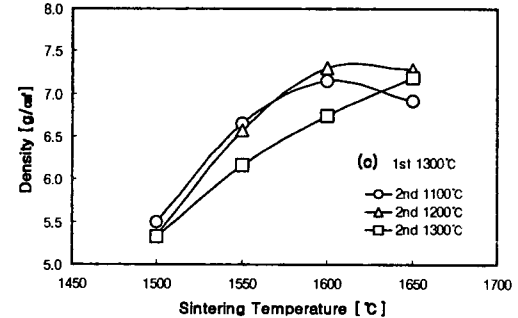
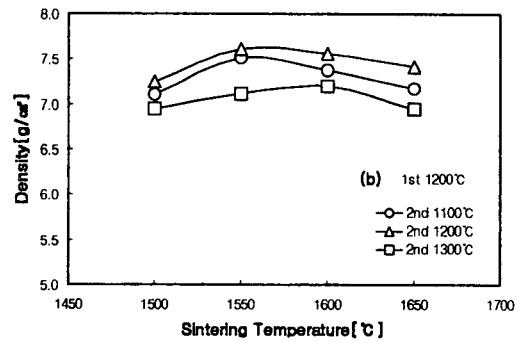
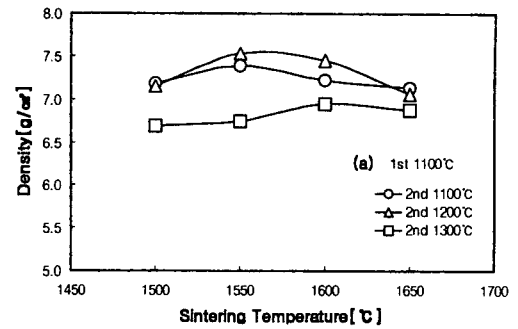


그림 2. 소결온도에 따른 BMNT 세라믹스 밀도
Fig. 2. Density of BMNT ceramics with sintering temperature

- (a) 1st calcined at 1100℃ for 4hrs
- (b) 1st calcined at 1200℃ for 4hrs
- (c) 1st calcined at 1300℃ for 4hrs

재를 인식할 수 없었다. 그러므로 하소분말의 X선 회절분석 결과에서 2차상이 나타나는 것은 조성의 불균일에 기인함을 알 수 있다.

그림 2의 (a)는 1100℃에서 1차 하소한 분말을 2차 하소온도(1100, 1200 및 1300℃)에 대한 밀도를 나타낸 것이다. 2차 하소온도가 1100℃와 1200℃의

경우에는 소결온도가 1550℃에서 밀도가 가장 높고, 7.3 [g/cm³] 과 7.45 [g/cm³]를 각각 나타내었다. 그러나 2차 하소온도가 1300℃의 경우에는 소결온도가 1600℃에서 높음을 나타내었고, 그 때의 밀도는 6.9 [g/cm³]였다. 그림 2의 (b)는 1200℃에서 1차 하소한 분말을 2차 하소온도에 대한 밀도를 나타낸 것이다. 2차 하소온도가 1100℃와 1200℃의 경우에는 1550℃의 소결온도에서 밀도가 7.45[g/cm³]와 7.53 [g/cm³]를 각각 나타내었으며, 2차 하소온도가 1300℃의 경우에는 1600℃의 소결온도에서 밀도가 7.2 [g/cm³]를 나타내었다. 여기서 그림2의 (a)와 (b)는 소결온도에 대한 밀도의 경향이 거의 유사하였다. 밀도가 가장 높은 경우에는 1차 하소온도를 1200℃에서 행하고, 2차 하소온도를 1200℃에서 행한 후에 1550℃에서 소결한 경우가 가장 높은 7.53[g/cm³]를 나타내었으며, 이것은 이론밀도의 약 99%이상이었다. 그림 2의 (c)는 1300℃에서 1차 하소한 분말의 2차 하소조건과 소결온도에 대한 밀도를 나타낸 것이다. 2차 하소온도가 1100℃과 1200℃의 경우에는 소결온도가 1600℃까지는 밀도가 증가하다가 그 이상에서는 감소함을 보였으나, 1300℃의 경우에는 소결온도의 증가에 따라서 거의 선형적으로 증가함을 보였다. 소결온도가 증가함에 따라서 밀도가 증가함에도 불구하고 1600℃나 1650℃에서의 밀도는 약 7.2-7.3을 나타내었다. 그리고 그림2의 (a), (b), (c)에서 나타난 바와 같이 세라믹스의 소결성은 1차 하소온도가 2차 하소온도 보다 더 큰 영향이 있음을 알 수 있다. 이상의 소결특성에서 1차 및 2차 하소분말은 1200℃가 바람직하고, 소결온도는 1550℃가 적합하며, 이때의 밀도는 약 7.53로 이론밀도의 99%이상을 나타내었다.

유전특성은 소결특성이 좋은 1차 하소 온도가 1200℃에서 열처리 한 것으로 살펴보고자 한다. 그림 3은 1차 하소를 1200℃에서 수행하고 각각 2차 하소온도에서 열처리한 BMNT 세라믹스의 소결온도에 따른 유전율이다. 1500℃에서 이하의 시료는 소결이 잘 되지 않았으며, 1550℃에서 이상 소결한 시료의 유전율은 2차 하소 온도에 관계없이 유전율 값은 약 27정도이다. 이 값은 BMT의 유전율이 24-25이고, BMN의 유전율이 32인 점을 감안할 때 유전체의 혼합법칙(24.5×0.8+32×0.2=26)이 잘 성립하므로 BMNT는 BMT와 BMN이 균일하게 공존하는 다상(poly phase)세라믹스 유전체임을 알 수 있다. 그림 4는 1차 하소를 1200℃에서 수행한 BMNT 세라믹스의 소결온도에 따른 손실계수를 나타내었다. 손실계수의 값은 소결온도가 높을수록 그

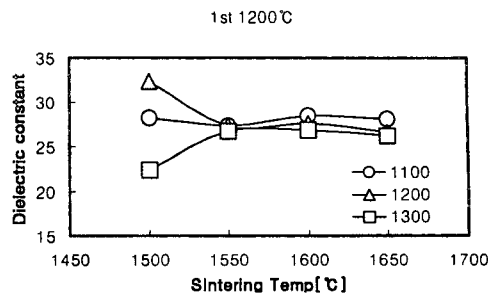


그림 3. 1차 하소를 1200℃에서 수행한 BMNT의 소결온도에 따른 유전율

Fig. 3. Dielectric constant of BMNT ceramic with sintering temperature (first calcined at 1200°C)

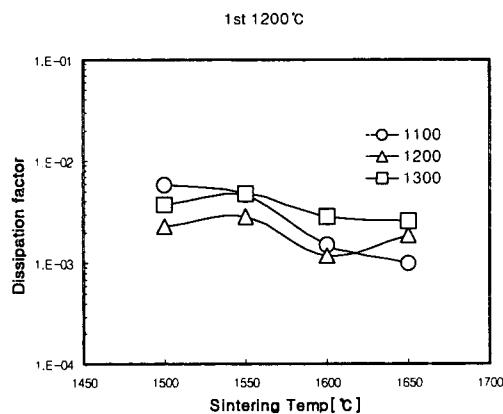


그림 4 1차 하소를 1200℃에서 수행한 BMNT세라믹의 소결온도에 따른 손실계수

Fig. 4. Dissipation factor of BMNT ceramic with sintering temperature (first calcined at 1200°C)

값들이 감소된 값을 보였다.

표1은 Hakki-Coleman방법으로 마이크로파영역에서 BMNT세라믹스의 유전율 및 품질계수를 측정 한 값이다. BMNT1시료는 1차 하소를 1100℃에서 행하였고, BMNT2시료는 1차 하소를 1200℃에서 행하였으며, 그 이외의 2차 하소 및 소결온도는 두 시료가 동일하게 1200℃ 및 1550℃에서 4시간동안 행하였다. 이 때 두 시료의 소결밀도는 98%이상을 보였다. 두 시료의 유전율은 10GHz에서 약 26으로 비슷하였으며, 전술한 바와 같이 BMT와 BMN의 마이크로파 영역에서 각각의 유전율을 조성비로서 환산

표 1. 1550°C에서 4시간 소결한 BMNT 세라믹의 마이크로파 유전특성

Table 1. Micro wave dielectric properties of BMNT ceramics with sintered at 1550°C for 4hrs

	f0	ϵ_r	Q · f0	τ_f
BMNT 1	10.4 GHz	26.0	41700	+6.8
BMNT 2	10.4 GHz	26.0	80300	+1.5

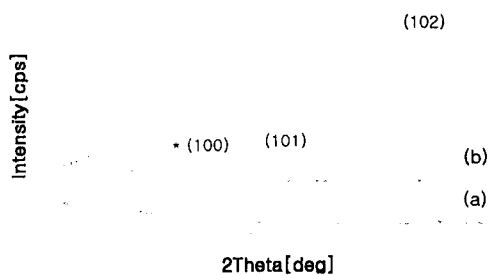


그림 5. 1550°C에서 4시간 동안 소결한 BMNT세라믹의 XRD

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of BMNT ceramics sintered at 1550°C for 4hrs

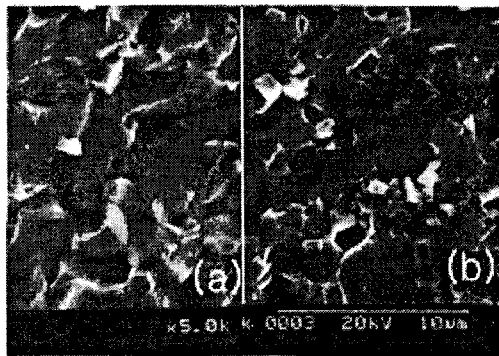


그림 6. 1550°C에서 4시간 소결한 BMNT 세라믹의 미세구조

Fig. 6. Microstructure of BMNT Ceramics sintering at 1550°C for 4hrs

(a) BMNT1 (1st 1100°C and 2nd 1200°C)

(b) BMNT2 (1st 1200°C and 2nd 1200°C)

한 결과와 잘 일치함을 보였다. 그러나 두 시료의 소결밀도가 비슷함에도 불구하고 BMNT2의 품질계수가 BMNT1보다 약 2배로 증가함을 나타내었다.

품질계수 Q값은 B-site 정렬정도와 미세구조의 상태를 따른다. Q값이 다른 이유를 알기 위하여 소결체의 XRD와 시료의 미세구조를 조사한 것이 그림 5와 그림 6이다. 그림 5의 X-ray 회절결과에서 나타나듯이 B-site 정렬정도를 나타내는 (102)면에 대한 피크치에 초격자 반사인 (100)에 대한 비율이 BMNT2시료가 더 높은 값을 가지고 있다. 또한 그림 6에 나타난 BMNT2 세라믹의 미세구조에서 관찰된 기공이 존재하지 않고 작고 치밀한 grain으로 인하여 품질계수가 높아진 것이다.

그러므로 1차 하소 및 2차 하소온도를 각각 1200°C에서 행하고 1550°C에서 소결한 시료가 마이크로파 영역에서 품질계수(80,300 GHz)가 가장 높고, 공진주파수의 온도계수(+1.5 ppm/°C)가 가장 적음을 보였다.

4. 결론

Ba[Mg_{1/3}(Nb_{0.2}Ta_{0.8})_{2/3}]O₃[BMNT] 세라믹스의 산화물합성법에 의한 제조공정 중에서 1차 및 2차의 하소온도를 각각 1100, 1200 및 1300°C으로 변화시키면서 시료의 소결 및 전기적특성을 조사하였다.

- 1차 하소분말이 1100°C에서는 제2상이 관찰되었으나, 1200°C 및 1300°C에서는 단일상을 나타내었다
- 1차 및 2차 하소온도는 각각 1200°C가 바람직하고, 소결온도는 1550°C가 적합하며, 이때의 밀도는 약 7.53로 이론밀도의 99%이상을 나타내었다.
- 1차 하소 및 2차 하소온도를 각각 1200°C에서 행하고 1550°C에서 소결한 시료의 마이크로파 영역에서 유전률은 26, 품질계수는 80,300 [GHz]이고, 공진주파수의 온도계수는 +1.5 [ppm/°C]를 가졌다.

5. 참고문헌

- [1] S. Nomura, K. Toyama and K. Kaneta, "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Temperature Stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss", Japan J. Appl. Phys. Vol. 21, No. 10, pp.L624-L626, 1982.
- [2]. O. Renoult, et al "Sol-Gel Processing and Microwave Characteristics of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Dielectrics," J.Am. Ceram. Soc, 7 (12), 3337-40 (1992).
- [3] H. J. Lee, et al " Interfacial Structure of Ordered Domains in Barium Lathanum Magnesium Niobate", J. Am. Ceram. Soc., 81[6], pp.1685-1699, 1998.