

소결온도에 따른 BMCT 세라믹스의 구조적 특성

이문기^{1*}, 임성수^{2**}, 김강^{3*}, 정장호^{3**}, 박인길^{3*}, 이영희^{4*}
^{*}광운대학교 전자재료공학과, ^{**}(주)KEC, ^{***}한원마이크로웨이브, [§]신성대학 전자과

Structural Properties of BMCT Ceramics with Sintering Temperature

Moon-Kee Lee^{1*}, Sung-Su Lim^{2**}, Kang Kim^{3*}, Jang-Ho Chung^{3**}, In-Gil Park^{3*}, Young-Hie Lee^{4*}
^{*}Kwangwoon Univ., ^{**}KEC Ltd., ^{***}KFC Ltd., [§]Shinsung College

Abstract - Ba(Mg_{1-x}Co_x)TaO₃[BMCT] ceramics were prepared by the conventional mixed oxide method. The ceramics were sintered at the temperature of 1525~1625°C for 5hr. in air. The crystal structure of BMCT ceramics was investigated by the XRD. The microstructure of the specimens were observed by SEM. The structural properties of BMCT specimens were investigated as a function of composition and sintering temperature. All BMCT ceramics sintered over 1575°C were showed a polycrystalline complex perovskite structure without second phases and any unreacted materials. The density of BMCT (90/10) specimen sintered at 1575°C was 7.75g/cm³. As the Co contents decreased, the ordering parameter of B-site in BMCT increased. The ordering parameter of BMCT(90/10) specimen sintered at 1575°C was 0.98.

물질을 각각 평량한 후, 아세톤을 분산매로 지르코니아 불을 이용하여 24시간 동안 혼합 분쇄하였다. 혼합분쇄된 BMCT 혼합분말을 100°C 전기오븐에서 24시간 동안 건조하였으며, 건조 후 예비반응과 혼입유기물을 제거하기 위하여 알루미늄 도가니에 넣고 1200°C에서 2시간 동안 하소한 후, 하소한 BMCT 분말을 4wt%의 PVA를 첨가하여 알루미늄 유발에 넣어 혼합 분쇄하였다. 하소한 BMCT 분말을 원통형 금형(φ=10mm)에 넣고 1000kg/cm² 압력으로 성형하였으며, 성형한 시료를 1525~1625°C(50°C간격)에서 5hr. 동안 소결하였다.

1. 서 론

통신수요의 폭발적인 증가와 정보화로 고기능성을 발휘하는 통신부품의 필요성이 날로 급증하고 있다.[1] 특히 사용주파수가 위성통신에서 사용하는 4~12[Ghz] 외에 20[Ghz] 이상의 K-band(18~26.5[Ghz])로 대폭 확장되고 통신시스템의 디지털화가 가속됨에 따라 상주파수대에서 높은 품질계수를 갖는 복합 페로브스카이트 재료[2] 및 이를 이용한 유전체 공진기의 필요성이 절실히 요구되고 있다. 이와 같은 재료 중 Ba(Mg,Ta)O₃ 세라믹은 25의 유전율과 10[Ghz]에서 16,800이상의 품질계수를 갖으며, Ba(Zn,Ta)O₃는 30의 유전율과 14,000(at 10[Ghz])의 높은품질계수를 갖는다. ABO₃ 구조를 갖는 복합 페로브스카이트계 재료는 대부분 높은 품질계수와 우수한 유전적 특성을 나타내지만, 1600°C 이상의 소결온도와 10시간이상의 장시간 열처리 과정 등의 단점을 갖고 있어 실용화에서는 뒤처지고 있다. 따라서 마이크로파 대역에서의 유전특성의 증가와 함께 열처리과정의 개선이 필요하다.[3]

따라서 본 연구에서는 소결온도를 낮추고 품질계수 특성을 향상시키기 위하여 BMT 세라믹스의 B-site에 Co를 치환하여 Ba(Mg_{1-x}Co_x)_{1/3}Ta_{2/3}O₃(x=0.1~0.9) 세라믹스를 제조하였으며, 하소 및 소결온도와 조성에 따른 구조적 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 Ba(Mg_{1-x}Co_x)_{1/3}Ta_{2/3}O₃(x=0.1~0.9)를 기본조성으로 선택한 후 일반소성법으로 시편을 제작하였다. 출발원료로 BaCO₃, MgO, Ta₂O₅, CoO(순도 99% 이상)를 사용하였으며, 조성식에 따라 출발

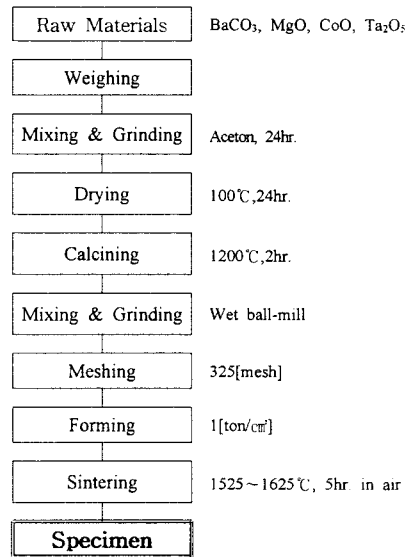


그림 1. BMCT 세라믹의 제조공정

2.2 측정

혼합 분쇄한 시료의 가열과정 중에서 발생하는 물리, 화학적 변화는 시차열분석(DTA) 및 열중량분석(TGA)을 통해 관찰하였다. 하소 및 소결온도에 따른 결정구조의 변화, 고용체 형성과정, 초격자 생성과정을 조사하기 위하여 X-선 회절분석을 하였으며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.05[deg.], 10[deg./min.]으로 하였다. (100)면의 회절강도와 (110,102)면의 회절강도의 비로부터 BMCT 세라믹스의 소결온도와 조성에 따른 B-site의 규칙도(ordered parameter)를 고찰하였다. 소결 및 조성변화에 따른 시편의 밀도변화는 ASTM C373-72에 표시된 함수법을 이용하여 측정하였다. 주사 전자 현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

BMCT 혼합분말을 25~1400°C의 범위에서 시차열분석(DTA) 및 열중량 분석(TGA)을 하였으며, 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 310°C에서 휘발성 불순물 및 불밀 혼합 과정 중 혼합된 유기물의 연소에 의해 발열 피크와 중량의 감소가 발생하였다. [4] 또한 650°C에서 990°C까지 넓은 온도 범위에 걸쳐 중량감소가 발생하였으며, 이는 시료 자체에 포함된 CO₂의 휘발에 의한 것이며, 829°C 및 955°C에서의 흡열피크는 BaO, MgO, CoO 및 Ta₂O₅의 반응에 의한 고용체의 형성에 의한 것으로 사료된다. 1000°C 이상에서 큰 중량손실은 없었으며, 13.98%의 중량손실이 나타났다.

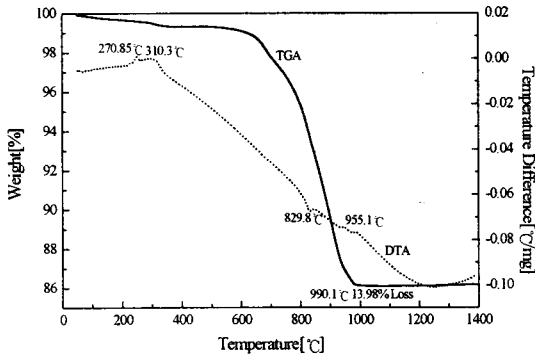
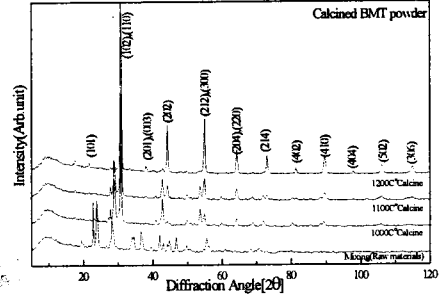


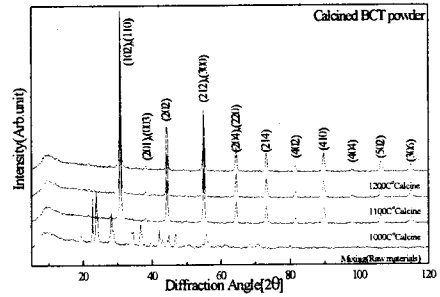
그림 2. BMCT 분말의 DT/TGA

그림 2의 시차열분석 및 열중량 분석 결과를 기초로 하여 1100°C를 중심으로 1000~1200°C까지 100°C 간격으로 변화시켜 2hr. 동안 하소한 BMT와 BCT 분말에 대해 적정하소 조건을 결정하기 위하여 X-선 회절분석을 하였으며, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3.(a)의 BMT 시료의 경우 먼저 BaO와 Ta₂O₅가 반응하여 Ba₅Ta₄O₁₅ 및 Ba₇Ta₆O₁₆상 등 Barium multi-tantalate상이 형성되었으며, 일부 미반응된 BaO와 Ta₂O₅상의 피크가 관측되었다. 그러나, 하소온도가 1200°C로 증가함에 따라 BaO, MgO, CoO 및 Ta₂O₅의 미반응 피크가 감소되었으며, 이는 Ba(Mg_{0.33}Ta_{0.67})O₃상의 형성 및 이미 형성된 Barium multi-tantalate상과 반응하여 BaMgO₃ 및 BaTaO₃ 상을 형성하였기 때문으로 사료된다. 그림 3.(b)의 Mg를 모두 Co로 치환한 BCT의 경우, MgO(2800°C)에 비하여 낮은 CoO(1800°C)의 용융점에 의하여 1000°C 이상에서 하소한 모두 시료에서 이차상 및 미반응상이 나타나지 않았으며, 하소온도의 증가에 따라 BCT의 다결정 복합 페로브스카이트의 구조를 나타내었다. BMT와 BCT의 X-선 회절분석 결과로부터 BMCT의 하소조건은 잔존 유기물과 CO₂의 휘발이 완료되어 중량의 큰 변화가 없는 1200°C로 하였다.

그림 4는 BMCT(50/50) 시편의 미세구조 특성을 나타낸 것이다. 소결온도가 1525°C에서 1575°C로 상승에 따라 결정립의 크기가 증가하였으며, 결정립 사이의 기공이 감소하여 치밀한 구조를 나타내었다. 그러나, 1625°C에서 소결한 시편의 경우 과대 성장된 결정립과 과잉열처리에 의하여 Co(m.p=1495°C)의 액상반응 및 휘발에 의한 기공 증가로 그림 4.(c)에서와 같이 불균일한 구조적 특성을 나타내었으며, 이러한 기공의 증가와 결정립의 거대 성장은 BSCT 세라믹스의 마이크로파 유전특성과 품질계수를 감소시키는 요인으로 작용할 것이라 사료된다. 이러한 구조적 특성의 저하는 Co의 조성비가 증가에 비례하였다.



(a)BMT powder



(b)BCT powder

그림 3. 하소온도에 따른 BMT와 BCT 시료의 X-선 회절모양

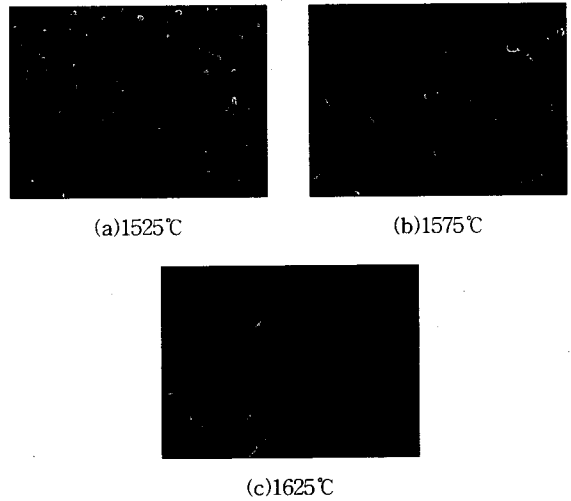


그림 4. 소결온도에 따른 BMCT(50/50)시편의 미세구조

1200°C에서 하소한 BMCT 분말을 1525°C에서 50°C의 간격으로 1625°C의 온도에서 소결하였으며, 1575°C에서 소결한 BMCT 시편의 X-선 회절분석 결과를 그림 5에 나타내었다. 복합 페로브스카이트 구조의 세라믹스는 1:2의 규칙화를 나타냄에 따라 X-선 회절의 면지수의 합인 (2H+K+L)/3이 정수가 아닌 초격자 회절선(superstructure line)이 나타난다. [5] 본 연구에서도 Co의 조성비가 감소함에 따라 규칙화도는 증가하여 Co의 조성비가 30%이한 90/10 조성과 70/30 조성의 시편에서 (100),(111),(200),(112),(103) 등의 초격자 회절피크가 나타났다.

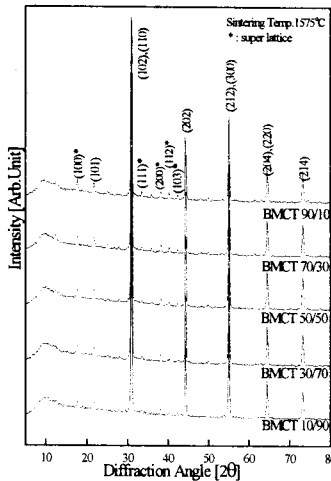


그림 5. 조성에 따른 BMCT 시편의 X-선 회절분석

X-선 회절분석 결과로부터 확인하기 어려운 BMCT 시편의 B-site의 Mg, Co, Ta의 규칙화도를 정량화하기 위하여 Matsumoto 등[6]이 제시한 규칙화도(ordered parameter, S)를 이용하여 조성 및 소결온도 변화에 따른 규칙화도를 계산하여 그림 6에 나타내었다. 90/10 조성의 경우 (100)면의 회절강도와 (110,102)면의 회절강도의 비가 이론치(8.3)의 98% 이상의 결과를 나타내었다. 그러나, Co의 조성이 50% 이상인 50/50, 30/70, 10/90 조성의 BMCT의 경우 Co의 역상반응 및 휘발에 의하여 규칙화도가 감소하였다. 1650°C에서 2시간 소결 후 1500°C에서 20시간 이상 annealing한 BMT 세라믹스의 경우 90%의 규칙화를 나타내는 것으로 보고되어 있어[6], 10%의 Co의 치환은 BMT 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 크게 향상시킬 것으로 생각된다.

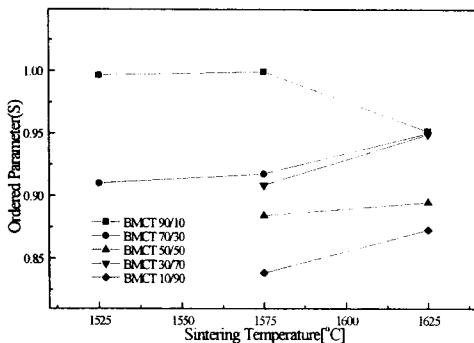


그림 6. 소결온도에 따른 BMCT 시편의 규칙화도

조성 및 소결온도 변화에 따른 BMCT 시편의 밀도변화를 그림 7에 나타내었다. 소결온도가 1525°C에서 1575°C로 상승함에 따라 시편의 밀도는 증가하였으나, 1625°C에서 소결한 시편의 경우 밀도가 감소하여 SEM 사진을 이용한 미세구조분석 결과와 일치하였다. 1575°C에서 소결한 BMCT(90/10) 시편의 소결밀도는 7.75g/cm³이었다.

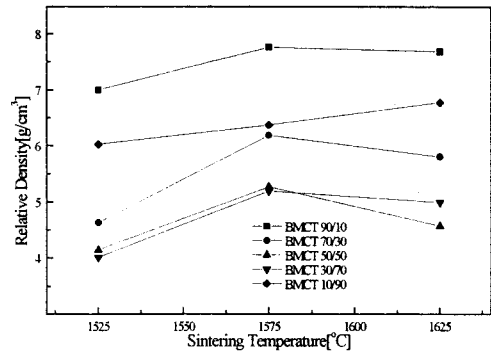


그림 7. 소결온도에 따른 BMCT 시편의 밀도

4. 결론

본 연구에서는 소결온도를 낮추고 품질계수특성을 향상시키기 위하여 BMT 세라믹스의 B-site에 Co를 치환한 Ba(Mg_{1-x}Co_x)_{1/3}Ta_{2/3}O₃ (x=0.1~0.9) 세라믹스를 제조하였으며, 하소 및 소결온도와 조성에 따른 구조적 특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결온도의 증가와 Co의 조성비가 감소함에 따라 결정립의 크기가 증가하였으며, BMCT의 복합 페로브스카이트상 구조를 나타내었다.
2. 1575°C에서 5시간 소결한 BMCT(90/10) 시편의 B-site의 규칙화도는 이론치(8.3)의 98% 이상이었다.
3. 소결온도가 1525°C에서 1575°C로 상승함에 따라 시편의 밀도는 증가하였으나, 1625°C에서 소결한 시편의 경우 과잉소결에 의하여 밀도는 감소하였다.
4. 1575°C에서 소결한 BMCT(90/10) 시편의 소결밀도는 7.75g/cm³이었다.

이상의 결론으로부터 1575°C에서 5시간 소결한 BMCT(90/10) 세라믹은 기존의 BMT 세라믹스에 비해 높은 규칙화도와 상대밀도 등의 우수한 구조적 특성을 나타내었다.

[참고 문헌]

- [1] 西垣 進, "마이크로파 誘電體", 機能性 セラミックス, 日本 ファイン セラミックス 協會, pp.85~94, 1989
- [2] S. Nomura et al, "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Temperature-Stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss", Jpn.J.Appl.Phys., Vol.21, No.10, pp.L624~L626, 1982
- [3] K. Kageyama, "Crystal Structure and Microwave Dielectric Properties of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-(Sr,Ba)(Ga_{1/2}Ta_{1/2})O₃ Ceramics", J.Am.Ceram.Soc., Vol75, pp.1767~1771, 1992
- [4] K. Okazaki, "Ceramic Engineering for Dielectrics" 學社社, 1978
- [5] S. Kawasima et al, "Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies", J.Am.Ceram.Soc., 66[6] 421, 1983
- [6] K. Matsumoto et al, "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Ultra-Low Loss at Microwave frequencies," Proceeding of Sixth IEEE International Symposium on Application of Ferroelectrics, 118, 1986