

소결온도에 따른 Sr₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전특성

이승준*, 최의선*, 류기원**, 이영희*

*광운대학교, **여주대학교

Structural and Microwave Dielectric Properties of the Sr₅Nb₄O₁₅ Ceramics with Sintering Temperature

Sung-Jun Lee*, Eui-Sun Choi*, Ki-Won Ryu**, Young-Hie Lee*

*Kwangwoon University, **YeoJoo College

Abstract : Abstract In this study, the structural and microwave dielectric properties of the Sr₅Nb₄O₁₅ cation-deficient perovskite ceramics with sintering temperature were investigated. All sample of the Sr₅Nb₄O₁₅ ceramics were prepared by the conventional mixed oxide method and sintered at 1350°C ~ 1500°C. The bulk density, dielectric constant and quality factor of the Sr₅Nb₄O₁₅ ceramics were increased with increasing sintering temperature. In the case of the Sr₅Nb₄O₁₅ ceramics sintered at 1500°C for 5h, the dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of the resonant frequency (TCRF) were 22.35, 16,577GHz, +13.40ppm/°C, respectively.

Key Words : microwave, Sr₅Nb₄O₁₅, quality factor

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(εr), 높은 품질계수(Q×fr), "0"에 가까운 공진주파수의 온도계수(TCRF, τf)의 마이크로파 유전특성을 갖추어야 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 (Pb1-xCax)ZrO3와 같은 높은 유전율(약 100)을 가지는 물질에 대한 연구가 활발히 진행되었다. 그러나 최근에는 이동통신기 사용의 급격한 증가에 의해 많은 사용자들 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, SrTiO₃와 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 Sr₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 소결특성을 고찰하고 소결온도에 따른 구조 및 마이크로파 유전 특성을 조사하였다.

2.1 실험장치

본 연구에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 Sr₅Nb₄O₁₅ 세라믹스를 제조하였다. 출발물질로는 SrCO₃, Nb₂O₅ (high-purity, 99.9%)를 사용하였다. SrCO₃, Nb₂O₅를 Sr₅Nb₄O₁₅ 화학식량에 맞게 평량한 후 알코올을 분산매로 사용하여 지르코니아볼로 24시간동안 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄한 분말을 100°C 전기오븐에서 24시간동안 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 1200°C~1300°C의 온도범위에서 3시간동안 하소하였다. 하소한 분말을 알코올을 분산매로 사용하여 지르코니아볼로 12시간동안 재혼합 분쇄하였으며, 24시간동안 건조 후 #100 mesh로 채치기하였다. 분말을 원통형 금형(Φ=10mm)에 넣고 1ton/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 성형한 시편을 전기로에 넣고 1350°C~1500°C의 온도범위에서 5시간동안 소결하였다. 하소 및 소결시 전기로의 온도 상승률은 5°C/min.으로 하였다.

2.2 측정

소결온도에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 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(εr)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.

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

2. 본 론

3. 결과 및 고찰

그림 1은 소결된 $Sr_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 미세구조 및 결정립 성장을 확인하기 위하여 측정된 SEM 이미지를 그림에 나타내었다.

$Sr_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스는 소결온도의 증가에 따라 기공이 감소하고 치밀화가 증진되어 밀도가 증가함을 알 수 있었다. 기공, 결정립 등 미세구조는 세라믹스의 마이크로파 유전 특성과 긴밀한 관계가 있기 때문에 치밀하고 명확한 결정립의 미세구조를 나타내는 소결온도에서 보다 우수한 마이크로파 유전특성을 나타낼 것으로 생각된다.

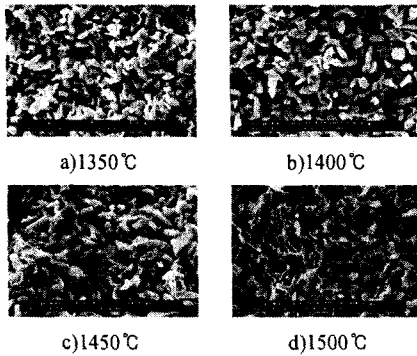


그림 1. 소결온도에 따른 $Sr_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 미세구조.

소결온도에 따른 $Sr_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 밀도를 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 $Sr_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 밀도가 증가하였다. 이것은 그림 2의 미세구조에서 알 수 있듯이 소결온도가 증가함에 따라 기공의 감소로 인하여 $Sr_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 치밀화가 증가되어 밀도가 증가하는 것으로 생각된다. 기공은 낮은 유전상수를 가지기 때문에 기공의 감소는 유전상수의 증가를 가져올 것으로 생각된다.

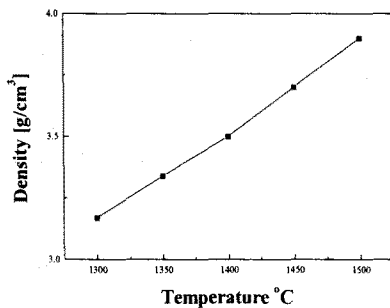


그림 2. 소결온도에 따른 $Sr_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 밀도.

소결온도에 따른 $Sr_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 유전상수와 품질계수를 그림 3에 나타내었다.

소결온도가 증가함에 따라 $Sr_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 유전상수는 증가하였다. 일반적으로 동일 재료에서의 유전상수는 시편의 밀도와 밀접한 관계가 있다. 유전상수의 증가는 소결온도가 증가함에 따라 치밀화가 증진되어 기공이 감소하였기 때문으로 생각된다.

품질계수는 구조적 결함과 기공, 2차상 등의 미세구조 결함에 의해 결정된다.[5] 소결 온도가 증가함에 따라 $Sr_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 품질계수가 증가하였다. 소결 온도가 증가함에 따라 기공의 감소로 인하여 품질계수가 증가하는 것으로 생각된다.

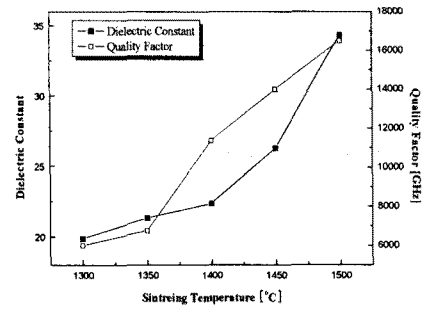


그림 3. 소결온도에 따른 $Sr_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 유전특성.

4. 결론

$Sr_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스를 소결온도를 달리하여 제조한 후, 구조 및 마이크로파 유전 특성에 대해 고찰하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. $Sr_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 X선 회절분석결과 모든 소결온도에서 $Sr_5Nb_4O_{15}$ 상의 단일상이 나타났고 소결 온도 증가에 따라 새로운 상은 발견되지 않았다.
2. $Sr_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 밀도와 유전상수, 품질계수는 소결 온도가 증가함에 따라 증가하였다.
3. $Sr_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 유전상수, 품질계수, 공진주파수의 온도계수는 각각 22.35, 16,577 GHz, +13.40 ppm/°C이었다.

이상의 결과로부터 $Sr_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스로부터 높은 품질계수는 얻을 수 있었으나, 이를 마이크로파용 유전체 재료로 사용하기 위해서는 품질계수를 향상시키고, TCRF를 "0"에 가까운 값으로 개선하는 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

참고 문헌

- [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 $Ba_{1-x}Sr_xNb_4O_{15}$ 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] W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, Second edition, p.937 ~ 945, 1976.