

The Microwave Dielectric Properties of BMCT Ceramics

李文基* · 崔義善* · 柳基元** · 李永熙***
(Moon-Kee Lee · Eui-Sun Choi · Ki-Won Ryu · Young-Hie Lee)

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 Microwave dielectric 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. 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. In the case of the BMCT(90/10) ceramics sintered at 1575°C for 5 hours, dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency for microwave dielectrics application were a good value of 25, 17,845 at 10 GHz and +2.4 ppm/°C, respectively.

Key Words : BMCT ceramics, Microwave Dielectric Properties, Complex Perovskite Structure, Sintering Temperature

1. 서 론

고도정보화 사회로의 급속한 발전에 따라 통신분야, 특히 이동통신은 눈부신 발전을 거듭하였다. 21세기 통신의 90% 이상을 담당할 이동통신에 대한 많은 연구와 다양한 서비스가 이미 각국에서 시작되고 있으나, 현재의 이동통신은 각각의 서비스와 국가나 지역마다 사용하는 주파수가 달라 무선통신의 고유장점인 이동성의 완벽한 실현에는 근본적인 한계에 도달하였다. 전 세계의 공통의 주파수(2GHz대역)를 이용하여 이동통신 서비스를 통합(무선의 ISDN)하는 3세대 이동통신인 'IMT-2000'을 추진 중이다. 이와 같은 IMT-2000의 실현으로 각종의 멀티미디어 서비스 및 위성시스템을 통한 글로벌 통신시대가 완성되므로, 통신시스템 구현을 위한 세계 각국의 연구와 투자는 계속적으로 증대되고 있으며 고기능성을 발휘하는 통신부품의 필요성이 날로 급증하고 있다.[1]

이동통신의 통신부품 중 세라믹을 이용한 유전체 재료는 우수한 주파수의 온도안정성, 저손실, 고신뢰성 및 열적 안정성 등의 특징이 있어 현재 이동통신 단말기의 핵심부품으로 이용되고 있다. 마이크로파 유전체 재료에 대한 연구는 부품의 소형화, 집적화에 따라 고유전율 재료에 집중되어져 왔으나, 상용 주파수의 고대역화 및 디지털통신에 따라 높은 품질계수를 갖는 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃[BMT]와 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ [BZT]

계 등의 복합 페로브스카이트 세라믹스의 중요성이 확대되고 있다. 복합 페로브스카이트 재료의 마이크로파 유전특성에 대한 연구는 Kawashima 등[2]이 BZT, BMT의 소결시간을 조절함으로써 유전손실을 향상시킬 수 있다는 보고를 한 후 다른 복합 페로브스카이트 재료와 그 고용체의 마이크로파 유전특성 향상을 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, Tamura[3]와 Wakino[4]는 유전손실이 향상된 Ba(Zr,Zn,Ta)O₃, Ba(Sn,Mg,Ta)O₃를 보고하였다. 이러한 복합 페로브스카이트 재료의 마이크로파 유전특성을 향상시키기 위해서는 원자의 치환, 결합제어, 원자배열의 규칙성을 증가시켜야 한다. 또한 1600°C 이상의 소결온도와 장시간의 열처리 공정 등의 문제점 개선이 절실히 요구되어 소결온도를 낮추는 것과 B-site ordering과 미세구조에 크게 의존하는 마이크로파 유전특성을 조절하기 위한 연구가 계속되어야 할 것이다. 따라서 본 연구에서는 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 특성과 마이크로파 유전특성을 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 기본 조성으로 선택한 후 일반소성법으로 시편을 제작하였다. 출발원료로 BaCO₃, MgO, Ta₂O₅, CoO(순도 99% 이상)를 사용하였으며, 조성식에 따라 출발물질을 각각 평량한 후, 아세톤을 분산매로 지르코니아볼을 이용하여 24시간 동안 혼합 분쇄하였다. 혼합분쇄된 BMCT 혼합분말을 100°C 전기오븐에

* 正 會 員 : 光云大學 電子材料工學科 博士課程

** 正 會 員 : 驪州大學 電子科 副教授 · 工博

*** 正 會 員 : 光云大學 電子材料工學科 教授 · 工博

接受日字 : 2002年 4月 22日

最終完了 : 2002年 5月 17日

서 24시간 동안 건조하였으며, 건조 후 예비반응과 혼합유기물을 제거하기 위하여 알루미나 도가니에 넣고 1200℃에서 2시간 동안 하소한 후, 4wt%의 PVA를 첨가하여 알루미나 유발에 넣어 혼합 분쇄하였다. 하소한 BMCT 분말을 원통형 금형($\phi=10\text{mm}$)에 넣고 1000kg/cm² 압력으로 성형하였으며, 성형한 시료를 1525~1625℃(50℃간격)에서 5hr.동안 소결하였다.

혼합 분쇄한 시료의 가열과정 중에서 발생하는 물리, 화학적 변화는 시차열분석(DTA) 및 열중량분석(TGA)을 통해 조사하였다. 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) 및 (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 측정하였으며 주사 전자 현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 고찰하였다. 제작된 BZCT 세라믹스 공진기의 마이크로파 유전특성은 Hakki와 Coleman[5]에 의해 제시되고 Kobayashi 등[6]이 보정한 유전체 공진기법으로 Network Analyzer(HP 8720D)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

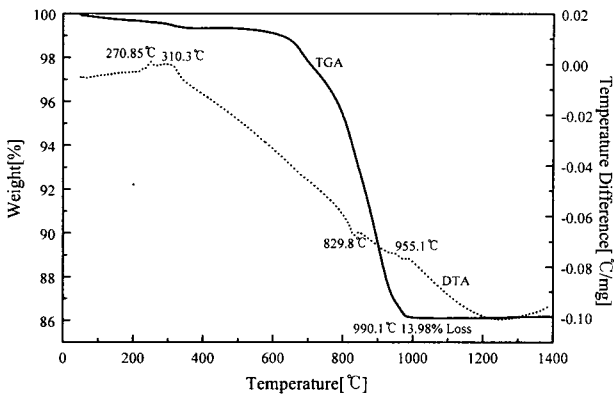
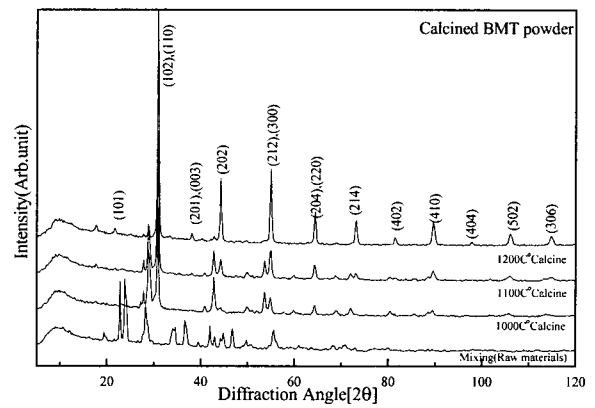


그림 1 BZCT 분말의 DT/TGA
Fig. 1 DTA and TGA patterns of the BZCT powder

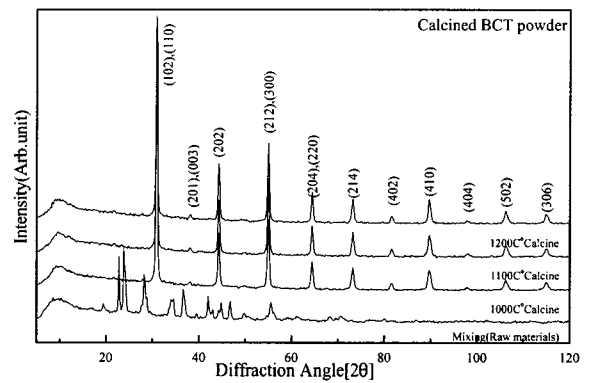
BMCT 혼합분말을 25~1400℃의 범위에서 시차열분석(DTA) 및 열중량 분석(TGA)을 하였으며, 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 310℃에서 휘발성 불순물 및 불밀 혼합 과정 중 혼합된 유기물의 연소에 의해 발열 피크와 중량의 감소가 발생하였다. 또한 650℃에서 990℃까지 넓은 온도 범위에 걸쳐 중량감소가 발생하였으며, 이는 시료 자체에 포함된 CO₂의 휘발에 의한 것이며, 829℃ 및 955℃에서의 흡열피크는 BaO, MgO, CoO 및 Ta₂O₅의 반응에 의한 고용체의 형성에 의한 것으로 사료된다. 1000℃ 이상에서 큰 중량손실은 없었으며, 13.98%의 중량손실이 나타났다.

그림 1의 시차열분석 및 열중량 분석 결과를 기초로 하여 1100℃를 중심으로 1000~1200℃까지 100℃ 간격으로 변화시켜 2hr.동안 하소한 BMT와 BCT 분말에 대해 적정하소 조건을 결정하기 위하여 X-선 회절분석을 하였으며, 그 결과

를 그림 2에 나타내었다. 그림 2(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℃로 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 2(b)의 Mg을 모두 Co로 치환한 BCT의 경우, MgO(2800℃)에 비하여 낮은 CoO(1800℃)의 용융점에 의하여 1000℃ 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℃로 하였다.



(a) BMT powder

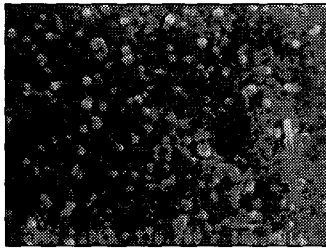


(b) BCT powder

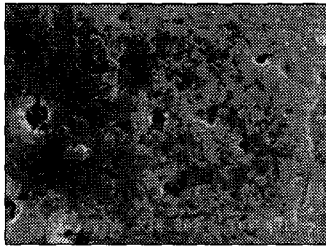
그림 2 하소한 BMT와 BCT 시료의 X-선 회절모양
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the BMT and BCT powders calcined.

그림 3은 BMCT(50/50) 시편의 미세구조 특성을 나타낸 것이다. 소결온도가 1525℃에서 1575℃으로 상승에 따라 결정립의 크기가 증가하였으며, 결정립 사이의 기공이 감소하여 치밀한 구조를 나타내었다. 그러나, 1625℃에서 소결한 시편의 경우 과잉열처리에 의하여 Co(m.p=1495℃)의 액상반응 및

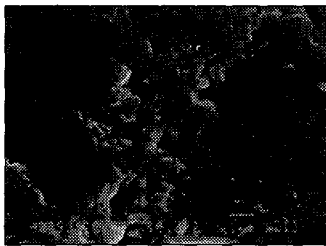
휘발에 의한 기공 증가로 그림 3(c)에서와 같이 불균일한 구조적 특성을 나타내었으며, 이러한 기공의 증가와 결정립의 거대 성장은 BSCT 세라믹스의 마이크로파 유전특성과 품질계수를 감소시키는 요인으로 작용할 것이라 사료된다. 이러한 구조적 특성이 나빠지는 것은 Co의 조성비가 증가에 비례하였다.



(a)1525°C



(b)1575°C



(c)1625°C

그림 3 소결온도에 따른 BMCT(50/50)시편의 미세구조
Fig. 3 Microstructure of the BMCT(50/50) ceramics with sintering temperature.

1200°C에서 하소한 BMCT 분말을 1525°C에서 50°C의 간격으로 1625°C의 온도에서 소결하였으며, 1575°C에서 소결한 BMCT 시편의 X-선 회절분석 결과를 그림 4에 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.[7] 본 연구에서도 Co의 조성비가 감소함에 따라 규칙화도는 증가하여 Co의 조성비가 30%이하인 90/10 조성과 70/30 조성의 시편에서 (100),(111),(200),(112),(103) 등의 초격자 회절피크가 나타났다.

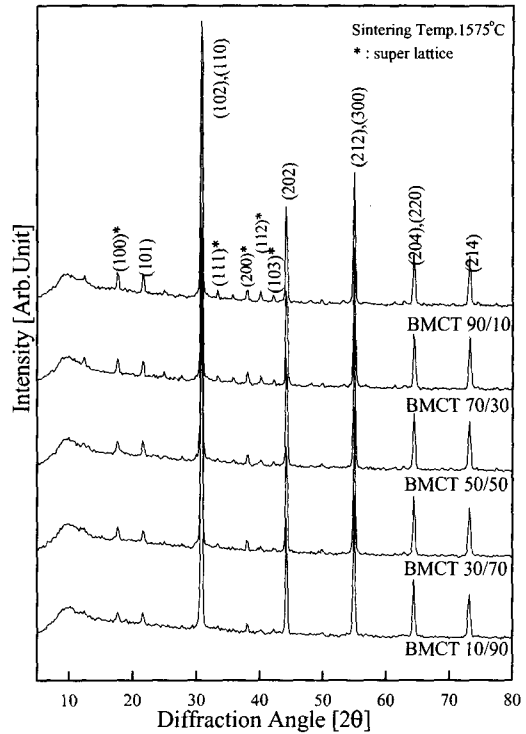


그림 4 조성에 따른 BZCT 시편의 X-선 회절분석
Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the BZCT specimens with compositional ratio.

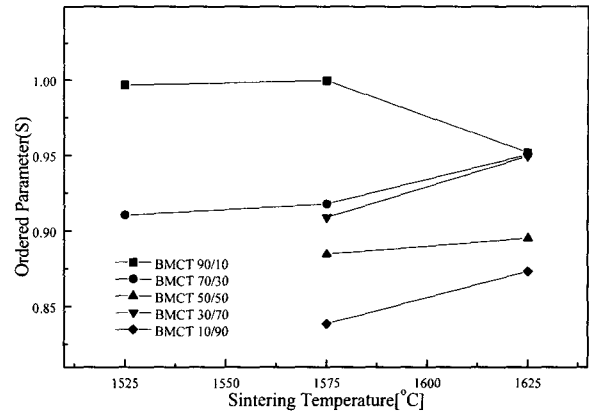


그림 5 소결온도에 따른 BMCT 시편의 규칙화도
Fig. 5 Ordered parameters of BMCT specimens with sintering temperature

X-선 회절분석 결과로부터 확인하기 어려운 BMCT 시편의 B-site의 Mg,Co,Ta의 규칙화도를 정량화하기 위하여 Matsumoto 등[8]이 제시한 규칙화도(ordered parameter, S)를 이용하여 조성 및 소결온도 변화에 따른 규칙화도를 계산하여 그림 5에 나타내었다. 90/10 조성의 경우 (100)면의 회절강도와 (110) 및 (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 액상 반응 및 휘발에 의하여 규칙화도가 감소하였다. 1650°C에서

2시간 소결 후 1500℃에서 20시간 이상 어닐링한 BMT 세라믹스의 경우 90%의 규칙화를 나타내는 것으로 보고되어 있어[8], 10%의 Co의 치환은 BMT 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 크게 향상시킬 것으로 생각된다.

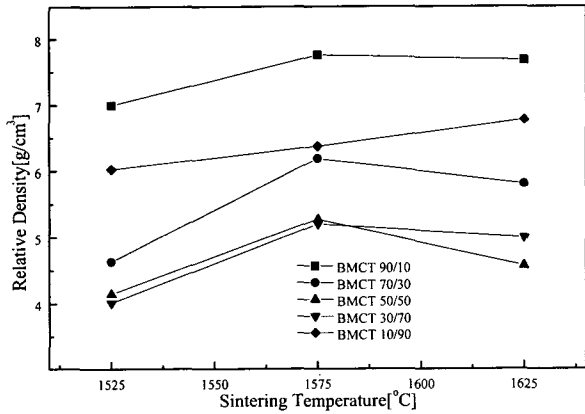


그림 6 소결온도에 따른 BMCT 시편의 밀도
Fig. 6 Relative densities of the BMCT ceramics with sintering temperature.

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

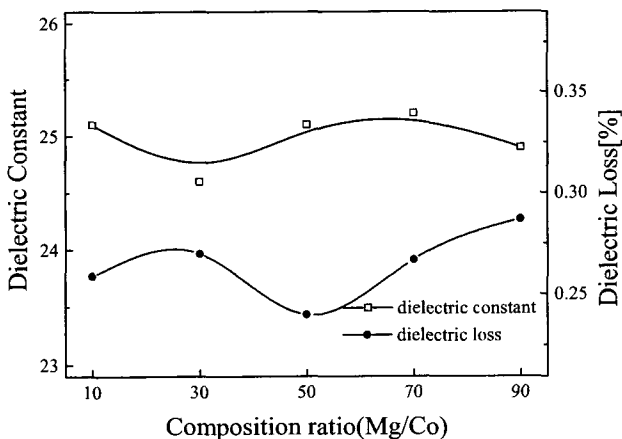


그림 7 Mg/Co 비에 따른 BMCT 시편의 유전특성
Fig. 7 Dielectric properties of the BMCT specimens with Mg/Co ratio

1575℃에서 소결한 BMCT 시편의 유전특성을 그림 7에 나타내었다. 시편의 유전율은 BMT의 유전율(≈25)과 같은 유전율(≈25)을 갖는 BCT에 의하여 24~26의 유전율을 나타내었으며, 유전손실은 전 조성에서 0.3% 이하의 우수한 특성을

나타내었다.

조성에 따른 BMCT시편의 무부하 품질계수 특성을 고찰하기 위하여 HP 8720D Network Analyzer에 나타난 TE₀₁₁ 공진 피크로부터 공진주파수, 3dB대역폭을 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1 소결온도에 따른 BMCT 시편의 공진특성
Table 1 Resonant properties of the BMCT specimens with sintering temperature

Composition (Zn/Co)	Sintering Temp. [°C]	f_r [GHz]	Q at 10[GHz]	TCRF τ_f [ppm/°C]
10/90	1575	10.51	7864	-9.4
30/70		10.46	8624	-6.6
50/50		10.38	10154	-3.7
70/30		10.71	14452	-1.7
90/10		10.97	17845	+2.4

다상(multi-phase)으로 구성된 세라믹스에서 공진주파수의 온도계수는 각 구성상들의 체적비에 의존하여 대수 혼합 법칙(logarithmic mixing rule)에 따라 결정된다.[9,10] BMT의 공진주파수의 온도계수는 +4ppm/°C의 값을 가지며, BCT는 $\tau_f = -16$ ppm/°C의 값을 갖고 있어 BMCT(70/30)의 경우, 공진주파수의 온도계수는 이론치 -2ppm/°C에 근접한 -1.7ppm/°C의 공진주파수의 온도계수 특성을 나타내었다. 소결온도의 변화에 따라 시편의 공진주파수의 온도계수의 변화는 나타나지 않았다.

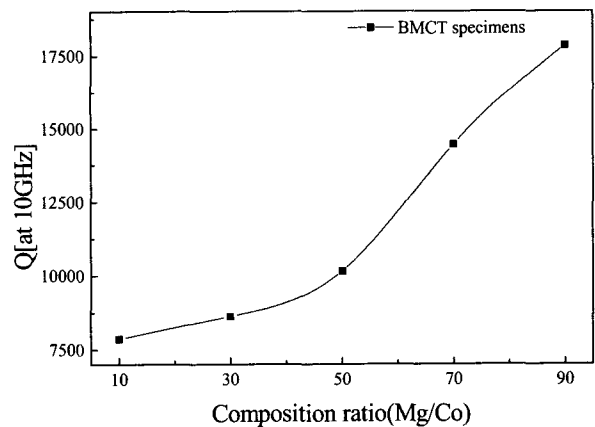


그림 8 조성에 따른 BMCT 시편의 품질계수
Fig. 8 Quality factor of BMCT specimens with composition ratio.

조성 변화에 따른 1575℃에서 소결한 BMCT 시편의 품질계수특성을 그림 8에 나타내었다. 50/50, 70/30 및 90/10 조성의 시편에서 10,000[at 10GHz]이상의 우수한 품질계수 특성을 나타내었으며, BMCT(90/10) 시편의 경우, 17,000[at 10GHz]이상의 우수한 특성을 나타내었다.

4. 결 론

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

1. 소결온도의 상승과 Co의 조성비가 감소함에 따라 결정립의 크기가 증가하였으며, BMCT의 복합 페로브스카이트상 구조를 나타내었다.
2. 1575℃에서 5시간 소결한 BMCT(90/10) 시편의 B-site의 규칙화도는 이론치(8.3)의 98%이상이었다.
3. 소결온도가 1525℃에서 1575℃로 상승함에 따라 시편의 밀도는 증가하였으나, 1625℃에서 소결한 시편의 경우 과잉소결에 의하여 밀도는 감소하였다.
4. 1575℃에서 소결한 BMCT(90/10) 시편의 소결밀도는 7.75g/cm³이었다.
5. Mg 조성비의 증가에 따라 BMCT 시편의 품질계수는 증가하였으며, 공진주파수의 온도계수는 양(+)의 방향으로 증가하였다.
6. 1575℃에서 5시간 소결한 Ba(Mg₉₀Co₁₀)_{1/3}Ta_{2/3}O₃시편의 유전율, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 25.2, 17845[at 10GHz], +2.4[ppm/℃]의 우수한 특성을 나타내었다.

이상의 결론으로부터 1575℃에서 5시간 소결한 BMCT(90/10) 세라믹은 기존의 BMT 세라믹스에 비해 높은 규칙화도와 상대밀도 등의 우수한 구조적 특성과 높은 품질계수 등 마이크로파 유전특성을 나타내어 차세대 위성 및 이동통신 부품재료로의 응용이 가능할 것이다.

참 고 문 헌

- [1] 西垣 進, “マイクロ波 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. Kawashima et al., “Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequency”, J. Am. Ceram. Soc., Vol.66 No.6, pp. 421, 1985.
- [3] H. Tamura et al., “Improved High-Q Dielectric Resonator with Complex Perovskite Structure”, J. Am. Ceram. Soc., Vol.67, No.4, c-59, 1984.
- [4] K. Wakino et al., “Dielectric Resonator Materials and Their Application for Mobile Communication Systems”, Br. Ceram. Trans. J., Vol.89, No.2, pp. 39, 1990.
- [5] B. W. Hakki, “A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range”, IRE Trans. on Microwave Theory and techniques, Vol.Mtt-24, No.10, pp. 402~410, 1960.
- [6] Y. Kobayashi, “Resonant Modes of Dielectric Rod Resonator Short-Circuited at Both Ends by Parallel Conducting Plates”, IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques, Vol.Mtt-28, No.10, pp.1077~1085, 1980.
- [7] 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

- [8] 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
- [9] 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.
- [10] 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. Phys., Vol.21, No.12, p. 1707, 1982.

저 자 소 개



이 문 기(李文基)

1994년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1997년 광운대 산업정보대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 현재 광운대학교 대학원 전자재료공학과 박사과정.
Tel : 02-940-5164
E-mail : hayoung@explore.gwu.ac.kr



최 의 선(崔義善)

1998년 서남대 공대 전자공학과 졸업. 2000년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전자재료공학과 박사과정
Tel : 02-940-5164
E-mail : sunsee@explore.gwu.ac.kr



류 기 원(柳基元)

1985년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1987년 광운대 산업정보대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 1994년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(공학). 현재 여주대학 전자과 부교수.
Tel : 031-880-5200
E-mail : kwryu@yeojoo.ac.kr



이 영 희(李永熙)

1973년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1975년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1981년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학). 현재 광운대 공대 전자재료공학과 교수
Tel. 02-940-5164, Fax : 02-915-8084
E-mail : yhlee@daisy.gwu.ac.kr