

소결온도에 따른 Ba₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb)세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전 특성

論 文

57-7-13

Structural and Microwave Dielectric Properties of the Ba₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) Ceramics with Sintering Temperature

李承俊* · 金再植** · 柳基元*** · 李永熙†
(Sung-Jun Lee · Jae-Sik Kim · Ki-Won Ryu · Young-Hie Lee)

Abstract - In this study, both structural and microwave dielectric properties of the Ba₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) cation-deficient perovskite ceramics with sintering temperature were investigated. All samples of the Ba₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) ceramics were prepared by the conventional mixed oxide method and sintered at 1325°C ~ 1575°C. The bulk density and dielectric constant of the Ba₅Ta₄O₁₅ ceramics were increased continuously with increasing of sintering temperature. The quality factor of the Ba₅Ta₄O₁₅ ceramics was increased in as the sintering temperature increases from 1375°C ~ 1475°C but decreased at the temperatures above 1475°C. And the bulk density, dielectric constant and quality factor of the Ba₅Nb₄O₁₅ ceramics were increased in as the sintering temperature increases from 1325°C ~ 1400°C but decreased at the temperatures above 1400°C. In the case of the Ba₅Ta₄O₁₅ sintered at 1475°C and Ba₅Nb₄O₁₅ ceramics sintered at 1400°C, the dielectric constant, quality factor, and temperature coefficient of the resonant frequency (TCRF) were 25.15, 53,105 GHz, -3.06 ppm/°C and 39.55, 28,052 GHz, +5.7 ppm/°C, respectively.

Key Words : Cation-deficient perovskite, Ba₅Ta₄O₁₅, Ba₅Nb₄O₁₅, Quality factor

1. 서 론

통신의 정보량이 급속히 증가함에 따라 마이크로파를 이용한 통신 및 방송 서비스가 급속히 보급되면서 무선 통신 단말기 및 위성 방송 수신기용 부품에 사용되는 마이크로파 소자의 산업적, 경제적 중요성이 커지고 있다. 그에 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 (ϵ_r), 높은 품질계수($Q \times f_r$), "0"에 가까운 공진주파수의 온도계수 (TCRF, τ_f)와 같은 마이크로파 유전특성을 갖추어야 한다. 유전체 세라믹스 소자의 크기는 $\lambda \cdot k^{-1/2}$ (λ : wavelength, k : dielectric constant)에 비례하기 때문에 소자의 크기를 줄이기 위하여 1990년대 초에는 BaO-Re₂O₃ 와 (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃ 와 같은 높은 유전율(약 100)을 가지는 물질에 대한 연구가 활발히 진행되었다. 그러나 최근에는 이동 통신기기 사용의 급격한 증가로 인한 많은 사용자를 수용하기 위해 사용주파수가 고주파대역으로 이동하게 되었다. 포논 주파수 이하에

서는 ($f \leq 100$ GHz) 내부 유전 손실이 주파수에 비례하여 커지기 때문에 마이크로파 대역에서는 높은 유전상수보다 높은 품질계수(quality factor, $Q \cong \tan \delta^{-1}$) 특성을 중요시 여기게 되었다[2]. 따라서 고주파 대역에서 우수한 품질계수를 가지는 재료에 대한 연구가 요구되었고, 높은 품질계수의 특성을 가지는 물질로 MgTiO₃, SrTiO₃ 와 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 페로브스카이트 구조인 ABO₃ 화학식으로 줄여 쓰면 AB_{0.8}O₃, 즉 음이온 B의 자리가 부족한 형태가 되어서 Cation-deficient 페로브스카이트 구조라 불린다[3].

본 연구에서는 높은 품질계수를 가지는 재료 개발을 위하여 cation-deficient 페로브스카이트 구조를 가지는 물질 중에서 Ba₅Ta₄O₁₅ 세라믹스와 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 소결 특성을 고찰하고 소결온도에 따른 구조 및 마이크로파 유전 특성을 고찰함으로써 고주파 수동소자로의 응용가능성을 조사하고자 한다.

2. 시편의 제조 및 측정

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 Ba₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) 세라믹스를 제조하였다. 출발물질로는 BaCO₃, Ta₂O₅, Nb₂O₅ (high-purity, 99.9%)를 사용하였다. BaCO₃,

* 正會員 : 光云大學 電子材料工學科 碩士課程

** 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 教授 · 工博

† 교신저자, 正會員 : 光云大學 電子材料工學科 教授 · 工博

E-mail : younghielee@kw.ac.kr

接受日字 : 2007年 9月 7日

最終完了 : 2007年 11月 20日

Ta₂O₅, Nb₂O₅를 Ba₅Ta₄O₁₅와 Ba₅Nb₄O₁₅의 화학식량에 맞게 평량한 후 알코올을 분산매로 사용하여 지르코니아볼로 24시간동안 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄한 분말을 100℃ 전기 오븐에서 24시간동안 건조한 후 알루미나 도가니에 넣어 1200℃~1325℃의 온도범위에서 3시간 동안 하소하였다. 1300℃에서 하소한 Ba₅Ta₄O₁₅, Ba₅Nb₄O₁₅ 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 1325℃~1575℃의 온도범위에서 5시간동안 소결하였다. 하소 및 소결시 전기로의 온도 상승률은 5℃/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 대하여 Hakki와 Coleman에 의해 제시되고 Kobayashi 등이 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 HP8757D Vector Analyzer를 이용하여 유전상수(ε_r)와 무부하 Q값을 측정하였고[4], 투과모드의 캐비티 공진기법(cavity resonator method)으로 공진주파수의 온도계수(τ_f)값을 측정하였다[5]. 그리고 τ_f값은 25℃와 85℃에서 측정된 주파수를 식(1)을 이용하여 계산하였다.

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

3. 결과 및 고찰

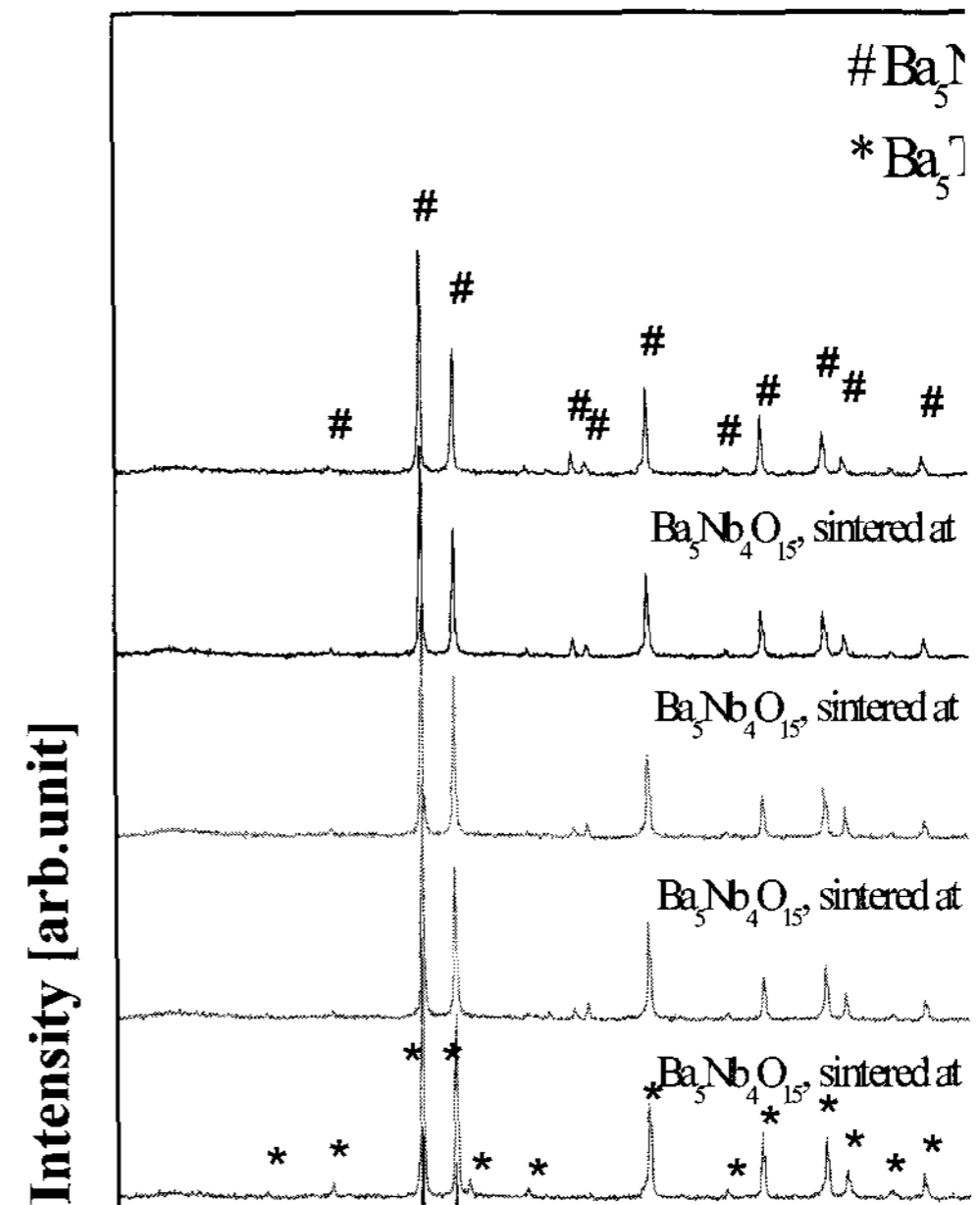


그림 1 소결온도에 따른 Ba₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 X-선 회절 패턴

Fig. 1 XRD patterns of Ba₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) ceramics.

그림 1은 1300℃에서 하소한 Ba₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 소결 온도에 따른 X-선 회절 패턴을 나타내었다. Ba₅Ta₄O₁₅ 세라믹스의 경우 모든 소결 온도에서 Ba₅Ta₄O₁₅ 상이 형성되어 1550℃의 소결 온도에서 최대 회절 강도를 나타내었으며 소결 온도 증가에 따라 새로운 상은 발견되지 않았다. Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 경우 모든 소결 온도에서 Ba₅Nb₄O₁₅의 단일상이 나타났고 1400℃의 소결 온도에서 최대 회절 강도를 나타내었으며 소결 온도 증가에 따라 새

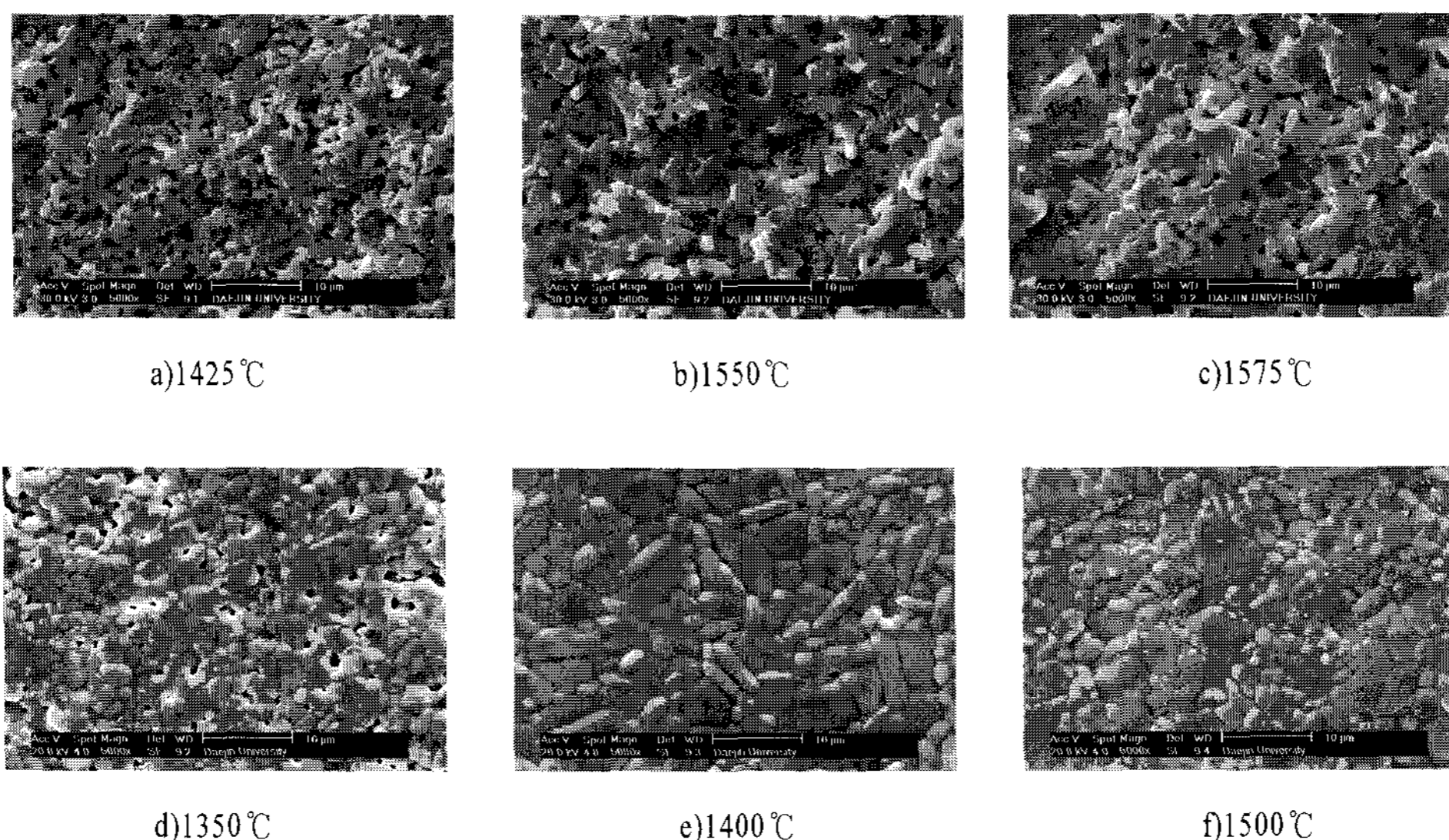


그림 2 소결온도에 따른 Ba₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 미세구조 : Ba₅Ta₄O₁₅ : (a), (b), (c). Ba₅Nb₄O₁₅ : (d), (e), (f)

Fig. 2 Microstructure of the Ba₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) ceramics with sintering temperature. : Ba₅Ta₄O₁₅ : (a), (b), (c). Ba₅Nb₄O₁₅ : (d), (e), (f)

로운 상은 발견되지 않았다. $Ba_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스와 $Ba_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스에서 상들의 존재는 각각 $BaO-Ta_2O_5$ 계와 $BaO-Nb_2O_5$ 계의 상평형도에 대한 보고와 일치한다[6, 7].

그림 2는 소결된 $Ba_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 미세 구조 및 결정립 성장을 확인하기 위하여 측정된 SEM 이미지를 나타내었다. $Ba_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 경우 1550°C의 소결온도에서 가장 치밀한 미세구조를 나타내었다. 1450°C~1525°C의 소결온도에서는 낮은 소결온도로 인하여 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 상의 치밀화가 충분히 진행되지 않았기 때문에 다수의 기공이 나타나는 것으로 생각된다. 소결온도가 증가함에 따라 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 상의 치밀화가 증가하여 기공이 감소하고 치밀한 구조를 나타내는 것으로 생각된다. 기공은 낮은 유전상수를 가지기 때문에 기공의 감소는 유전상수의 증가를 가져올 것으로 생각된다. $Ba_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 경우 1400°C의 소결온도에서 가장 치밀한 미세구조를 나타내었다. 1325°C~1400°C의 소결온도에서는 낮은 소결온도로 인하여 $Ba_5Nb_4O_{15}$ 상의 치밀화가 충분히 진행되지 않았기 때문에 다수의 기공이 나타나는 것으로 생각된다. 소결온도가 증가함에 따라 $Ba_5Nb_4O_{15}$ 상의 기공이 감소하여 치밀한 구조를 나타내는 것으로 생각된다. 1400°C 이상의 소결 온도에서 과잉소결로 인하여 결정립 형태가 불명확해지는 구조적 결함을 확인할 수 있었으며 이러한 결함들의 영향으로 유전특성이 감소할 것으로 생각된다.

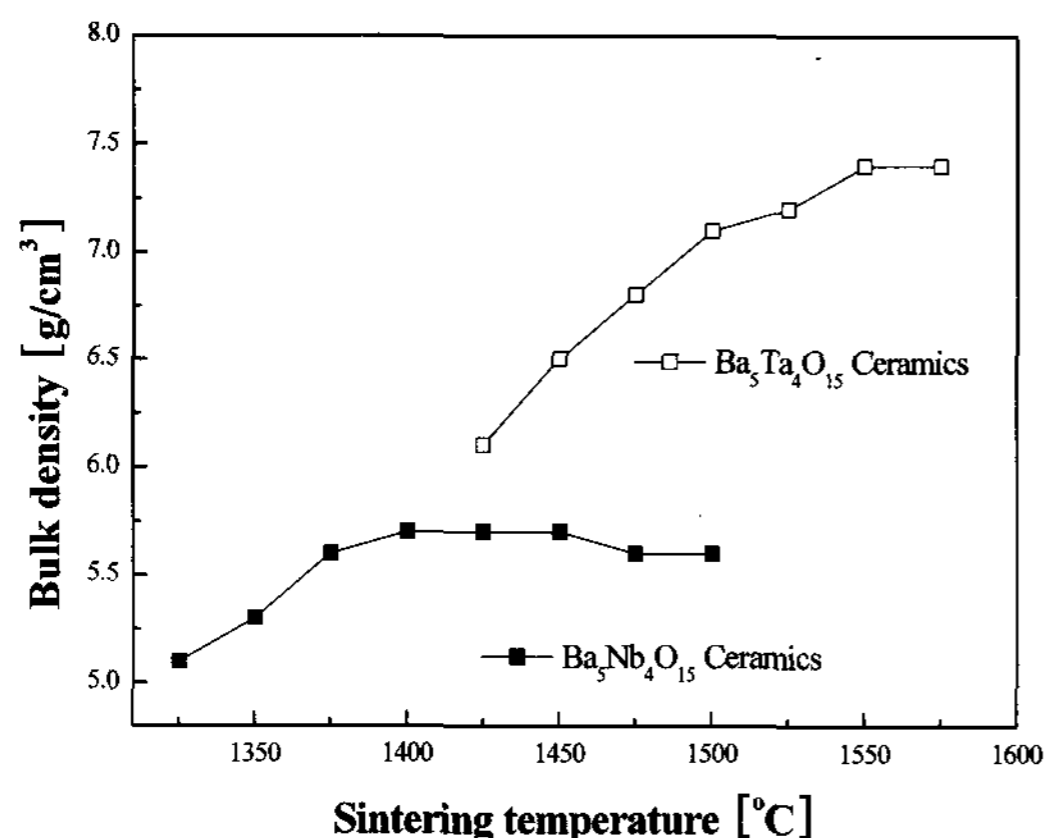


그림 3 소결온도에 따른 $Ba_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 벌크 밀도

Fig. 3 Bulk density of the $Ba_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) ceramics with sintering temperature.

그림 3은 소결온도에 따른 $Ba_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 밀도를 나타내었다. B-site의 Ta와 Nb는 0.68Å, 0.69Å의 거의 동일한 이온반경을 가지고 있지만 180.948, 92.906이라는 원자량의 차이를 가진다. 이 원자량의 차이에 의해 동일한 구조를 가지는 $Ba_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스와 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스가 그림 3과 같은 밀도의 차이를 나타낸 것으로 생각된다. 소결온도가 증가함에 따라 $Ba_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 밀도가 증가하였다. 이것은 소결온도가 증가함에 따

른 기공의 감소로 인하여 $Ba_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 치밀화가 증가되어 밀도가 증가하는 것으로 생각된다.

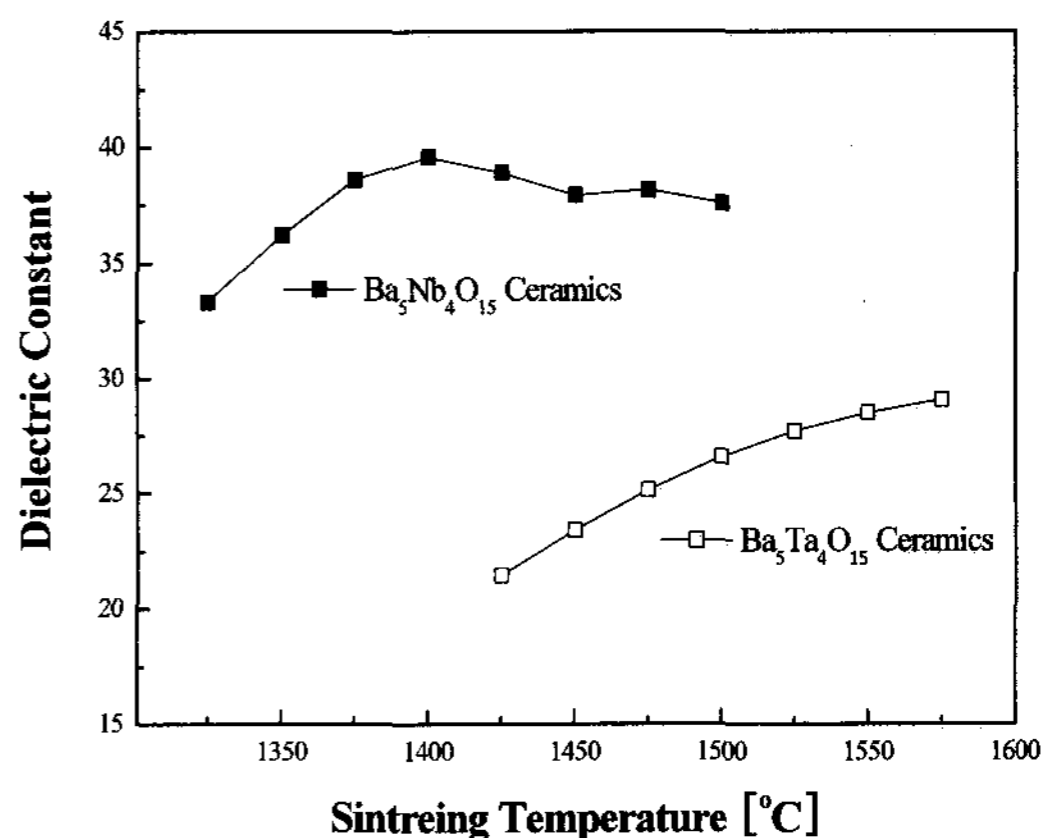


그림 4 소결온도에 따른 $Ba_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 유전상수

Fig. 4 Dielectric constant of the $Ba_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) ceramics with sintering temperature.

그림 4는 소결온도에 따른 $Ba_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 유전상수를 나타내었다. $Ba_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 유전상수가 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 유전상수보다 높은 값을 나타내었다. 이것은 동일한 구조에서 Nb에 비해 더 큰 이온분극을 가지는 Ta가 포함된 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스가 더 높은 유전상수를 가질 것이라는 예상과 반대의 결과이다. $Ba_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 격자는 상대적으로 안정적인 구조를 가지기 때문에 $Ba_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 유전상수가 $Ba_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 유전상수보다 높은 값을 나타내었다고 생각된다[8].

$Ba_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 경우 소결 온도가 증가함에 따라 유전상수가 증가하였다. 1550°C까지의 유전상수의 증가는 표면미세구조에서 확인할 수 있듯이 소결온도가 증가함에 따라 치밀화가 증진되어 기공이 감소하였기 때문으로 생각된다. $Ba_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 유전상수는 밀도와 유사한 경향을 나타내며 1400°C의 소결온도에서 최대 유전상수를 나타내었다. 1400°C까지의 유전상수의 증가는 소결온도가 증가함에 따라 치밀화가 증진되어 기공이 감소하였기 때문으로 생각된다. 1400°C 이상의 소결 온도에서 보이는 유전상수의 감소는 그림 2의 미세구조에서 확인할 수 있듯이 소결온도가 높아지면서 과잉 소결로 인한 입자성장과 미세구조 결함이 증가하여 이런 결과를 나타낸 것으로 생각된다.

그림 5는 소결온도에 따른 $Ba_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 품질계수를 나타내었다. 품질계수는 구조적 결함과 기공, 2차상 등의 미세구조 결함에 의해 결정된다[9]. $Ba_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 격자는 대칭성이 낮은 구조를 가지고 있어 격자의 불안정을 초래한다. $Ba_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 격자는 상대적으로 안정적인 구조를 가지기 때문에 $Ba_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 품질계수가 $Ba_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 품질계수보다 높은 값을 나타내는 것으로 생각된다. $Ba_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 경우 1400°C까지의 소결 온도에서는 품질계수가 증가하다가 그 이상의 온도에서는 감소하였다. 소결 온도가 증가

함에 따라 기공의 감소로 인하여 품질계수가 증가하는 것으로 생각된다. 하지만 1400°C 이상의 소결 온도에서는 높은 소결 온도로 결정립 형태가 불명확해지는 구조적 결합 때문에 품질계수가 감소하였다고 생각된다. Ba₅Ta₄O₁₅ 세라믹스의 경우 1475°C까지의 소결 온도에서는 품질계수가 증가하다가 그 이상의 소결 온도에서는 감소하였다. 이 결과는 그림 1과 2의 분석결과 Ba₅Ta₄O₁₅ 단일상의 형성 및 밀도 증가에 따라 예상된 품질계수의 증가와 다른 결과이다. 이 현상에 대한 고찰은 차후 Ba-Ta 이온 사이의 상호 작용에 대한 분석을 함으로서 규명 지을 수 있을 것으로 생각된다.

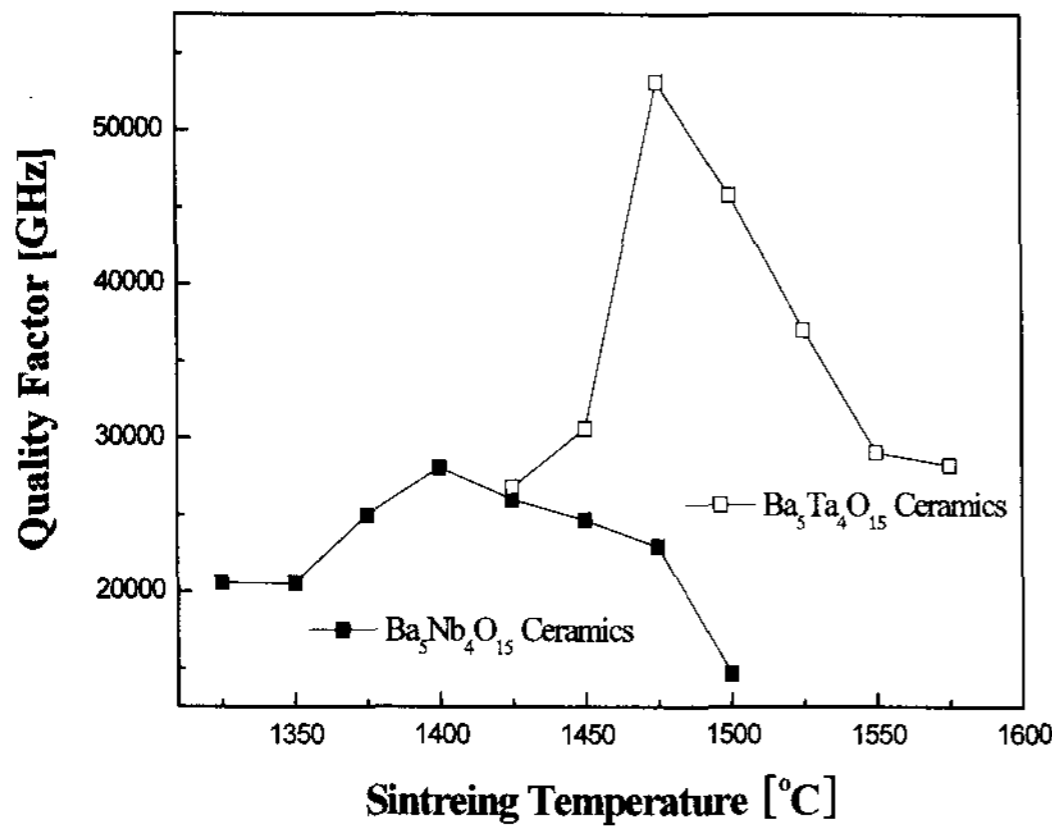


그림 5 소결 온도에 따른 Ba₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 품질계수

Fig. 5 Quality Factor of the Ba₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) ceramics with sintering temperature.

표 1 Ba₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

Table 1 Microwave Dielectric Properties of the Ba₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) Ceramics.

	유전상수	품질계수 [GHz]	공진주파수의 온도계수 [ppm/°C]
Ba ₅ Ta ₄ O ₁₅ ceramics sintered at 1475°C	25.12	53,108	-3.06
Ba ₅ Nb ₄ O ₁₅ ceramics sintered at 1400°C	39.55	28,052	+5.7

표 1에 1475°C에서 5시간동안 소결한 Ba₅Ta₄O₁₅ 세라믹스와 1400°C에서 5시간동안 소결한 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 마이크로파 유전 특성을 나타내었다. Ba₅Ta₄O₁₅ 세라믹스와 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스 공진주파수의 온도계수, TCRF는 각각 -3.06 ppm/°C 와 +5.7 ppm/°C를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Ba₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 소결온도를 달리하여 제조한 후, 구조 및 마이크로파 유전 특성에 대해 고찰하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Ba₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 X-선 회절 분석결과 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스와 Ba₅Ta₄O₁₅ 세라믹스 모두 모든 소결 온도에서 주상으로 Ba₅Nb₄O₁₅ 상과 Ba₅Ta₄O₁₅ 상을 각각 나타내었고 소결 온도 증가에 따라 새로운 상은 발견되지 않았다.
2. 소결 온도가 증가함에 따라 기공의 감소로 인하여 Ba₅Ta₄O₁₅ 세라믹스의 밀도와 유전상수는 증가하였다. 또한 품질계수는 소결온도의 증가에 따라 증가하다가 1475°C 이상의 소결온도에서는 감소하였다. Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 경우 소결 온도의 증가에 따라 기공이 감소하여 밀도와 유전상수, 품질계수는 증가하다가 1400°C 이상의 소결온도에서는 높은 소결온도로 결정립 형태가 불명확해지는 구조적 결합에 의한 영향으로 감소하였다.
3. Ba₅Ta₄O₁₅ 세라믹스와 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 유전상수, 품질계수, 공진주파수의 온도계수는 각각 25.15, 53,105 GHz, -3.06 ppm/°C 그리고 39.55, 28,052 GHz, +5.7 ppm/°C 이었다.

이상의 결과로 Ba₅Ta₄O₁₅ 세라믹스와 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 높은 품질계수를 확인하였고, Ba₅Ta₄O₁₅ 세라믹스와 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스가 마이크로파용 유전체 재료로서의 응용가능성을 확인하였다. 차후 Ba₅Ta₄O₁₅ 세라믹스의 품질계수의 현상을 규명 지을 수 있는 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 광운대학교 교내학술연구비 지원에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] D. Kolar and D. Suvorov, "High Permittivity Microwave Ceramics", Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 32, pp.751-760, 1995.
- [2] K. Wakino, D. A. Sagala and H. Tamura, Proc. 6th Int. Meet. Ferroelectricity, Kobe, Jpn. J. Appl. Phys, 24, pp.1042, 1985.
- [3] R. Ratheesh, H. Sreemoolanadhan, and M. T. Sebastian, "Vibrational Analysis of Ba_{5-x}Sr_xNb₄O₁₅ Microwave Dielectric Ceramic Resonators", J. Solid State Chem., 131, Issue 1, pp.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] J. Krupka, K. Derzakowsky, B. Riddle, and JB Jarvis, "A Dielectric Resonator for Measurements of Complex Permittivity of Low Loss Dielectric Materials as Function of Temperature," Meas. Sci. Technol., 9, pp.1751-1761, 1998.

[6] L.M. Kouba, L. N. Lykova, M. V. Paromova, L. M. Lopato, and A. V. Shevchenko, Zh. Neorg. Khim., "The BaO-Ta₂O₅ System", Russian J. Inorg. Chem., 22, pp.1544-1546, 1977.

[7] T. A. Vanderah, T. R. Collins, W. Wong-Ng, I. Levin, R. S. Roth, and L. Farber, "Phase Equilibria and Crystal Chemistry in the BaO-Al₂O₃-Nb₂O₅ and BaO-Nb₂O₅ Systems", J. Alloys Cmpds., 346, pp.116-128, 2002.

[8] N. E. Massa, S. Pagola, R. E. Carbonio, J. A. Alonso, I. Rasines, G. Polla, G. Leyva, "Raman Scattering and Far Infrared Reflectivity of Ba₅Ta₄O₁₅ and Ba₅Nb₄O_{15-x} (0.0≤x≤0.56)", SPIE International Symposium, pp.302-312, 1996.

[9] W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, Second edition, pp.937-945, 1976.



이 영 희 (李 永 熙)

1973년 연세대 공대 전기공학과 졸업.
1975년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사).
1981년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박).

현재 광운대 공대 전자재료공학과 교수

Tel : 02-940-5164,

Fax : 02-915-8084

E-mail : younghielee@kw.ac.kr

저 자 소 개



이 승 준 (李 承 俊)

2005년도 광운대 전자정보대 전자재료공학과 졸업. 현재 광운대 대학원 전자재료공학과 석사과정

Tel : 02-940-5164

E-mail : jinnatas@nate.com



김 재 식 (金 再 植)

2003년도 광운대 전자정보대 반도체및신소재공학과 졸업. 2005년도 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전자재료공학과 박사과정

Tel : 02-940-5164

E-mail : hulhaha@kw.ac.kr



류 기 원 (柳 基 元)

1985년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1987년 광운대 산업정보대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 1994년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업 (공학박). 현재 여주대학 전자과 교수.

Tel : 031-880-5200

E-Mail : kwryu@yeojoo.ac.kr