

## 불순물 첨가에 따른 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 구조적 특성

### Structural Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics with impurities

우원석\*, 김지현\*, 임성수\*\*, 박인길\*\*\*, 이영희\*

( Won-Seock Woo\*, Ji-Heon Kim\*, Sung-Soo Lim\*\*, In-Gil Park\*\*\*, Young-Hie Lee\*)

#### Abstract

The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics were prepared by the conventional mixed oxide method with addition of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The specimens were sintered at 1525°C, 5hr., in air. The structural properties of the specimens were investigated by XRD and SEM. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics with dopants had hexagonal structure and didn't show secondary phases. In the case of specimens with 0.25wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0.25wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bulk densities and lattice parameter of c/a were 3.818g/cm<sup>3</sup>, 3.783g/cm<sup>3</sup> and c/a=2.725, c/a=2.723, respectively. The bulk densities of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics were decreased with dopants.

**Key Wards(중요용어)** : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics, Hexagonal Structure, Dopant(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Structural Properties, Lattice Parameter, Bulk Density

#### 1. 서 론

최근 현대사회가 고도정보화 사회로 발전되어감에 따라 통신 정보량과 그 수요의 폭발적 증가와 더불어 마이크로파를 이용한 이동 및 위성통신 서비스의 발전은 전세계적으로 확산되고 있다. 이에 따라 무선시스템에 사용되는 마이크로파 유전체 재료에 대한 연구 및 실용화는 통신기기의 소형화, 경량화의 추세에 따라 필터 또는 공진기의 소형화, 저가격화가 가능한 고유전율 재료에 집중되어져 왔다. 그러나, 전파이용 수요의 급속한 증대에 따라 향후 민생

주파수가 10[GHz]이상으로의 확대와 더불어 현재의 지상 셀룰러망의 수평적 확장으로는 전파간섭 및 적체 현상을 근본적으로 해결할 수 없게 되어 위성을 통한 GPS로의 통신서비스 전환을 전세계가 경쟁적으로 진행하고 있다.<sup>1)</sup>

마이크로파 대역에서 사용되는 소자로는 능동부품인 반도체를 이용한 저잡음 증폭기, 출력증폭기, 믹서 등이 사용되며, 수동부품으로는 필터류가 대표적이다. 필터를 구성하는 소자로는 캐패시터나 인덕터 외에도 전송선, 유전체 공진기, 마이크로스트립 안테나 등이 이용되고 있다. 이 가운데 마이크로스트립 안테나는 판상구조이기에 시스템에 쉽게 부착 및 제조를 할 수 있고 생산성이 우수하기 때문에 많이 이용되고 있다. 특히 유전체 세라믹 안테나는 세라믹 기판에 후막의 전극을 인쇄하고 방사전극과 접지전극을 형성한 마이크로스트립 안테나의 형태로서 기존의 테프론, 글라스 기판을 사용한 것 보다 소형화

\* 광운대학교 전자재료공학과  
(서울시 노원구 월계동 447-1, Fax)02)915-8084  
E-mail:yhlee@daisy.kwangwoon.ac.kr)

\*\* KEC

\*\*\* 신성대학 전자과

및 높은 수신감도를 얻을 수 있어서 GPS, 무선랜 PCS 등 다양한 분야에 응용되어지고 있다. 이와 같은 마이크로파 유전체에 대한 연구는 BMT와 BZT 계를 중심으로 하는 고품질계수를 갖는 재료와 BaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계의 고유전율 재료 등에 대한 많은 연구가 행하여졌다.<sup>2)</sup> 페로브스카이트계 화합물의 우수한 고용성에 의하여 다양한 유전율과 품질계수 특성을 갖는 재료들이 개발되었으나 GPS용 마이크로파 유전체의 경우 고유전율을 가진 유전체를 사용하면 부품의 소형화는 가능하지만 안테나 이득의 감소와 주파수 대역폭의 감소 등이 수반되어 GPS 안테나로의 이용은 부적절하며 10~20의 저유전율 유전체를 사용하는 것이 일반적이다.<sup>3)</sup> 저유전율 재료로는 크게 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계와 MgTiO<sub>3</sub>계로 보고되고 있으며, MgTiO<sub>3</sub> 세라믹은 Ca와 Sr의 첨가를 통하여 마이크로파 유전특성을 개선하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 경우 우수한 품질계수 특성(260,000 1GHz)을 나타내고 있으나, -55ppm/°C의 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )와 1600°C 이상의 열처리 온도 등의 문제점을 갖고 있어 이에 대한 연구가 제한되어 왔다.<sup>4)</sup>

따라서 본 연구에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 시편을 제조하고, 불순물 첨가량에 따른 구조적 특성을 고찰하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 소결성향상을 위한 열처리 과정과  $\tau_f$ 의 개선 가능성을 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

출발원료로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(순도 99.9%)에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich 99.99%)와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich 99.9%)를 첨가하여, 조성식에 따라 평량한 후 에틸알콜을 분산매로 하여 지르코니아 볼로 24시간 동안 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄한 시료를 100°C 전기오븐에서 24시간 동안 건조한 후 성형성을 높이기 위하여 결합제로 PVA를 2wt% 첨가하여 혼합분쇄한 후 100mesh로 체가름 하였다. 체가름한 분말을 직경 12.8mm인 금속제 원형 몰드를 사용하여, 1000kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가해 원형(pellet)형태로 성형하였다. 성형한 시편은 1525°C에서 5시간 동안 대기 중에서 소결하였으며, 이상의 제조과정은 그림 1에 나타내었다.

불순물 첨가에 따른 시편의 소결상 및 결정학적 특성을 관찰하기 위해 X-선 회절분석을 하였으며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.2deg., 10deg./min로 하였다. 그리고 주사전자현미경을 이용하여 결정립의

형태, 결정립계 및 기공 등의 미세구조를 조사하였으며 소결체의 밀도는 아르키메데스 원리로 측정하였다.

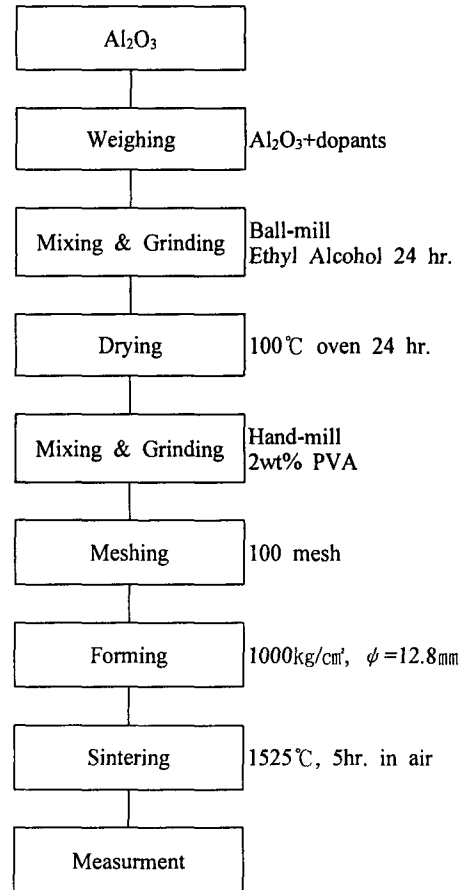


그림 1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 제조과정

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 X-선 회절분석 결과이다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 미량 첨가된 시편에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 반응에 의한 이차상 및 미반응상은 나타나지 않았으며, 육방정(hexagonal)의 결정구조를 나타내었다. 0.25wt%까지 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 소결성이 향상되어 (104), (113), (116)의 주 회절면의 강도가 증가하고 결정성의 향상을 나타내었으나, 0.3wt%의 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 시편의 경우에는 회절피크의 2θ 값이 증가하고, 회절피크의 강도가 감소하는 소결성의 저하특성이 나타나 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 0.25wt%가 고용한계인 것으로 사료된다.

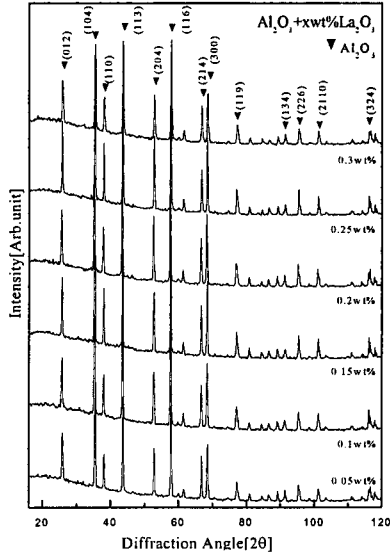


그림 2. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 X-선 회절모양

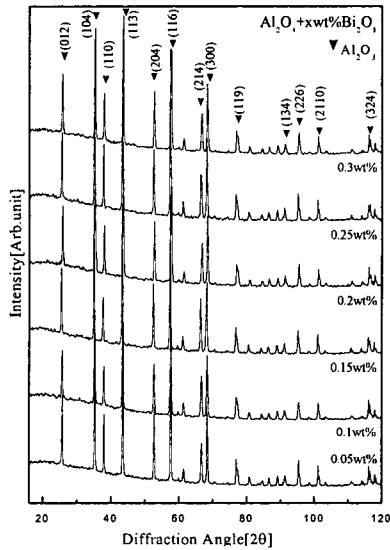


그림 3. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 X-선 회절모양

그림 3은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 X-선 회절모양이다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 반응에 의한 이차상 및 미반응상은 나타나지 않았으며, 주 회

절면의 FWHM의 큰 변화가 나타나지 않아 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 미세구조적 특성에는 큰 변화가 나타나지 않았다. 그러나, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 주 회절면의 회절강도가 증가한 것으로 보아 결정성은 향상된 것으로 사료된다. Scherrer의 식으로부터 구한 평균 결정립의 크기는 2.03 $\mu$ m였다.<sup>5)</sup>

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 격자상수를 구하여 그 결과를 표 1에 나타내었다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 격자상수는 a축 4.759Å, c축 12.99Å으로 c/a가 약 2.729로 보고되어 있으나 시편의 격자상수는 감소하였다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.25wt% 첨가한 시편의 c/a는 각각 2.725와 2.723이었다.

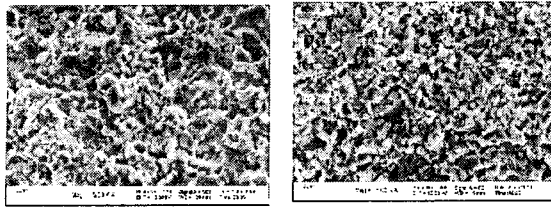
표 1. 불순물 첨가에 따른 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 격자상수

조성 [wt%]	격자상수[Å]					
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +xLa <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +xBi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	a축	c축	c/a	a축	c축	c/a
0.05	4.747	12.97	2.732	4.747	12.94	2.725
0.1	4.759	12.96	2.723	4.747	12.97	2.732
0.15	4.747	12.97	2.732	4.747	12.97	2.732
0.2	4.759	12.94	2.719	4.747	12.97	2.732
0.25	4.747	12.94	2.725	4.759	12.96	2.723
0.3	4.747	12.97	2.732	4.747	12.94	2.726

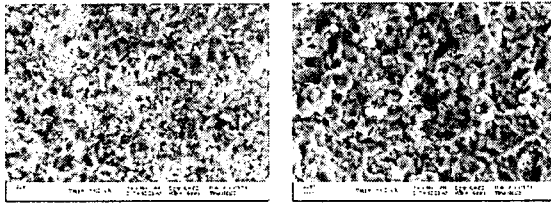
그림 4에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 파단면 미세구조를 나타내었다. X-선 회절분석에서와 같이 0.25wt%까지 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 결정립 크기의 변화는 없었으며, 평균결정립의 크기는 2~2.5 $\mu$ m으로 균일하였다. 그러나, 0.3wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 경우, 과잉첨가에 의하여 결정립의 과대성장과 기공의 증가가 나타나 결정립의 크기가 불균일하였으며, 이는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로와 유전특성의 저하를 초래한다.

그림 5는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스 파단면 미세구조이다. 평균 결정립 크기는 변화되지 않았으며, 낮은 소결온도를 가지는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가함에 따라 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 시편의 경우보다 큰 결정립이 관찰되었다.

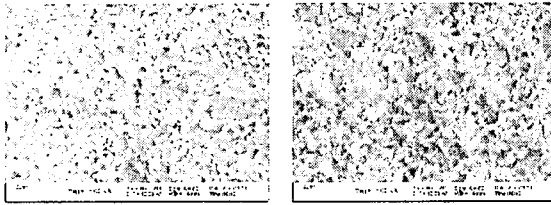
그림 6은 불순물(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 첨가에 따른 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 밀도변화를 나타낸 그림이다. 0.3wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 경우, 결정립의 과대 성장에 기인하여 벌크 밀도가 급격히 감소하였으며 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 0.25wt% 첨가된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 벌크밀도는 각각 3.818, 3.783g/cm<sup>3</sup>이었다.



(a) 0.05wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) 0.1wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

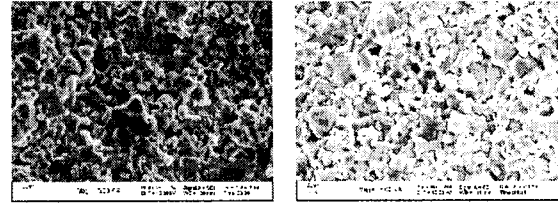


(c) 0.15wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d) 0.2wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

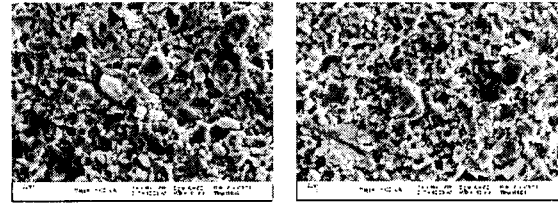


(e) 0.25wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (f) 0.3wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

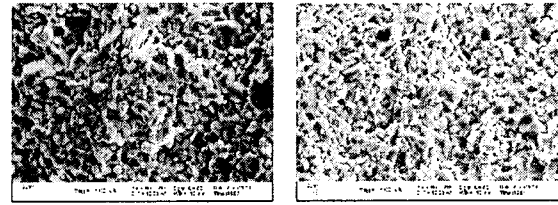
그림 4. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 파단면



(a) 0.05wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) 0.1wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



(c) 0.15wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d) 0.2wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



(e) 0.25wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (e) 0.3wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

그림 5. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 파단면

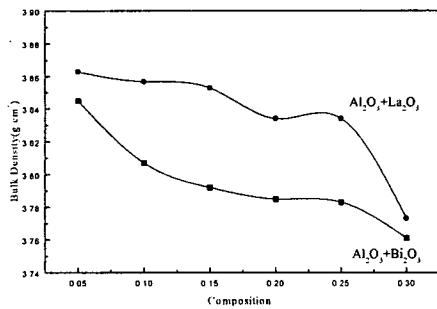


그림 6. 불순물 첨가에 따른 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 밀도

#### 4. 결 론

불순물(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 첨가를 통하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 구조적 특성의 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스는 이차상이 없는 육방정 구조를 나타내었다.
2. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가에 따른 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의

고용한계는 0.25wt%였으며, 0.25wt%의 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 시편의 c/a는 각각 2.725와 2.723이었다.

3. 불순물의 첨가량이 증가함에 따라 밀도는 감소하였다.

이상의 연구 결과로부터 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 1525°C에서 5시간 소결한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스는 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스에 비하여 낮은 소결온도에서도 우수한 구조적 특성을 나타내어, 마이크로파 유전특성도 좋을 것으로 생각한다.

#### 참고 문헌

- [1]. N.Ida, "Microwave NDT", Kluwer Academic publishers, 1990.
- [2]. 이영희, "이동통신용 Microwave 유전체", 대한전기학회지, Vol.42(3), pp.12~18, 1993.
- [3]. O. REnoult et al., J. Am. Ceram. Soc., Vol.75, No.12, pp.3337~3340, 1992.
- [4]. K. Tatsuki, Jpn. J. Appl. Phys., 26(Suppl. 26-2) pp.80~82, 1987.
- [5] 김선태 등 "기기분석지침", KIST, pp.64, 1993.