

소결온도에 따른 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

김재식, 최의선, 박인길*, 이영희
 광운대학교, 신성대학교*

Microwave Dielectric Properties of 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ Ceramics with Sintering Temperature

Jae-Sik Kim, Eui-Sun Choi, In-Gil Park, Young-Hie Lee
 Kwangwoon Uni., Shinsung Col.

Abstract - The microwave dielectric properties of 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ ceramics were investigated. All sample of 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ ceramics were prepared by the conventional mixed oxide method, and sintered in the temperature of 1350°C ~ 1450°C. The structural properties of 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ ceramics were investigated by the X-ray Diffractor meter. According to the X-ray diffraction patterns of 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ ceramics, the major phase of the hexagonal Mg₄Ta₂O₉ were presented. In the case of 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ ceramics sintered at 1400°C for 5hr., the dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency were 12.19, 109.411GHz, -17.21 ppm/°C, respectively.

1. 서 론

최근 이동통신의 비약적인 발전에 따라 고주파에서 사용되는 세라믹 유전체 공진기에 대한 관심이 증가하고 있다. 이들 유전체 공진기는 그 사용용도상 소형화, 높은 주파수 선택성 및 고신뢰도 등의 특성을 갖추어야 한다. [1-3] 특히 1990년도 초에는 소자의 크기를 작게하기 위하여 BaO-Re₂O₃[4]와 (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃[5]와 같은 높은 유전율(약 100)을 가지는 물질에 대한 연구가 활발했다. 그러나 이동통신시장의 급속한 발전에 의해 많은 사용자를 수용하기 위해 주파수가 800MHz 대역에서 2-3GHz 대역으로 이동함에 따라 유전체 공진기는 높은 유전율을 가질 필요가 없어졌다. 또한 고주파 영역에서는 Q×f가 일정하기 때문에 높은 품질계수(Q≅tan δ⁻¹)가 더욱 중요해 졌다. 최근 제품의 집적 및 소형화에 대한 요구에 부응하는 적합한 기술로 경사기능재료(Functionally Graded Materials)가 주목받고 있다. 이들 경사기능재료의 물성구배를 조절하고(6-7) 소결온도 및 소결시간을 조절함으로써 특성을 최적화할 수 있다.

본 실험에서는 Mg₄Ta₂O₉ 세라믹스(ε_r : 11.56, τ_f : -36.02 ppm/°C, Q×f : 71,243)를 제조한 후 TiO₂(ε_r : 100, τ_f : +450 ppm/°C, Q×f : 40,000)와 혼합하여 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ 세라믹스를 제조하였다. 출발 원료는 MgO, Ta₂O₅, TiO₂를 사용하였다. MgO와 Ta₂O₅를 조성식에 따라 평량한 후 알코올을 분산매로 지르코니아 불로 24시간 동안 혼합분쇄 하였다. 혼합분

쇄한 Mg₄Ta₂O₉ 분말을 100°C 전기오븐에서 24시간 동안 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣고 1200°C에서 3시간 동안 하소 하였다. 하소시 전기로의 온도상승율은 5°C/min.으로 하였다. 하소한 Mg₄Ta₂O₉ 분말과 TiO₂를 물비에 따라 알코올을 분산매로 지르코니아 불을 사용하여 12시간 동안 혼합분쇄하였으며, 충분히 건조하였다. 혼합된 분말을 원통형 금형(φ=12.8mm)에 넣고 1000kg/cm²의 압력을 가해 성형하였다. 성형한 시료를 전기로에 넣고 1325°C ~ 1425°C에서 5시간 동안 소결하였다. 이상의 제조과정은 그림 1에 나타내었다.

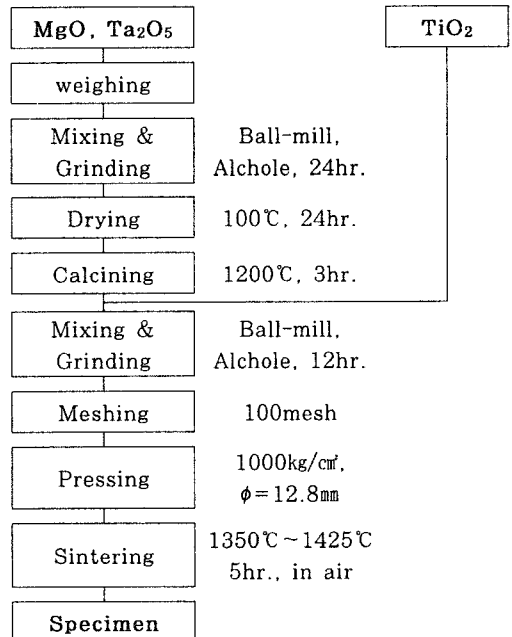


그림 1. 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ 세라믹스의 제조과정

2.2 측정

소결온도에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정 을 고찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuK α₁(λ=1.542Å)을 사용하였으며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.05deg., 3deg./min.로 하였다. 주사현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세 구조를 고찰하였다. 시편의 소결상태를 알아보기 위해 Archimedes method를 이용하여 밀도를 측정하였다. 마이크로파 유전특성은 양면용 거울면 연마한 실린더형 시편들에 대해 Haggi와 Coleman에[8] 의해 제시되고 Kobayashi 등이[9] 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 유전율(ε_r)을, 그리고 투파모드의 캐비티 공진기법(cavity resonator

method)으로 무부하 Q와 공진주파수의 온도계수(τ_f) 값을 측정하였다. 그리고 τ_f 값은 25°C와 85°C에서 측정된 주파수를 식(1)에 넣어서 계산하였다.

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

3. 결과 및 고찰

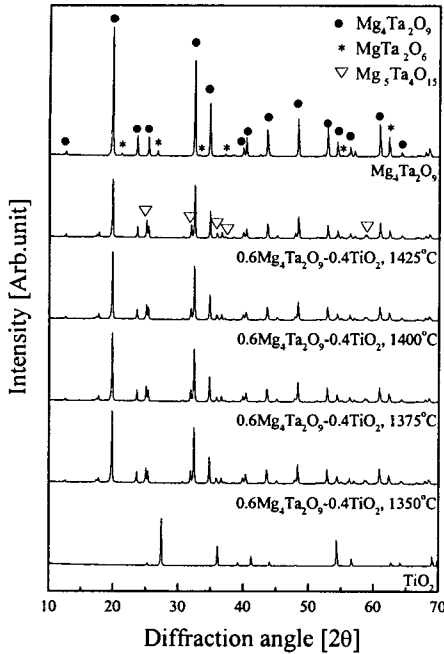


그림 2. 소결온도에 따른 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ 세라믹스의 X-선 회절 패턴.

그림 2는 소결온도에 따른 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ 세라믹스의 X-선 회절 패턴이다. TiO₂의 첨가에 의해 이차상인 MgTa₂O₆가 감소하였다. 또한 TiO₂의 영향으로 MgTa₂O₆의 이차상이 Mg₅Ta₄O₁₅의 이차상으로 나타났다. Mg₄Ta₂O₉(M.W. : 603.13)의 분자량에 비해 TiO₂(M.W. : 79.8988)의 분자량이 아주 작기 때문에 TiO₂상이 나타나지 않은 것으로 생각된다. 1350°C~1400°C 범위에서는 소결온도가 증가함에 따라 이차상의 회절강도는 감소하였으나, 1425°C에서는 회절강도가 증가하였다.

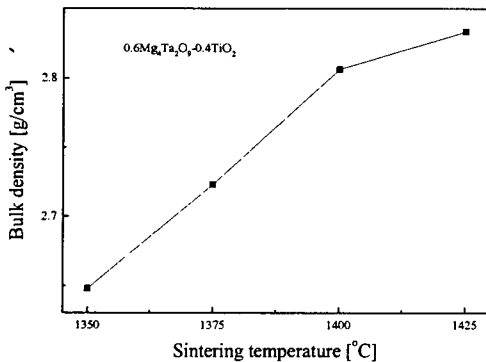


그림 3. 소결온도에 따른 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ 세라믹스의 밀도.

그림 3은 소결온도에 따른 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ 세라믹스의 밀도이다. 소결온도의 증가에 따라 증가하다가 1400°C 이상의 소결온도에서는 거의 일정한 값을 보였다. 이것은 1400°C까지는 이차상의 회절강도가 감소하였지만 1425°C에서는 이차상의 회절강도가 증가하는 것 때문이라고 생각되어진다.

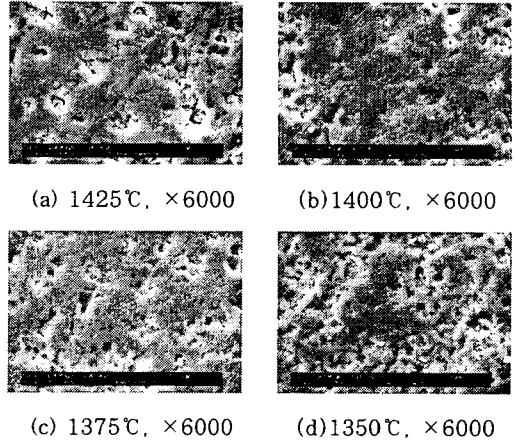


그림 4. 소결온도에 따른 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ 세라믹스의 미세구조.

그림 4는 소결온도에 따른 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ 세라믹스의 미세구조를 나타낸다. 소결온도 1375°C 이하의 온도에서는 치밀화가 덜 진행되어 많은 기공들이 보이고, 1425°C에서는 과잉소결되어 결정립 파괴와 grain size 불균형이 나타났다.

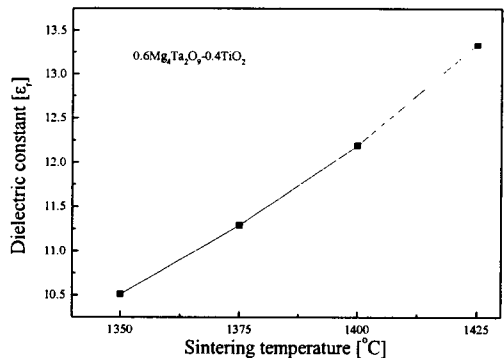


그림 5. 소결온도에 따른 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ 세라믹스의 유전율.

그림 5는 소결온도에 따른 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ 세라믹스의 유전율을 나타낸다. 소결밀도가 증가함에 따라 유전율도 증가하는 것을 보여준다. 1400°C에서 Mg₄Ta₂O₉ 세라믹스의 경우 11.37의 유전율을 나타내고, 첨가하는 TiO₂는 100의 높은 유전율을 나타낸다. 하지만 TiO₂의 첨가량이 미세하기 때문에 큰 영향을 미치지 못하기 때문에 1400°C에서 소결된 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ 세라믹스의 경우 12.19의 유전율을 가지는 것으로 생각되어진다.

그림 6은 소결온도에 따른 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ 세라믹스의 품질계수를 나타낸다. 소결온도 전 범위에서 소결밀도는 계속 증가하는 반면에 1400°C 이후의 온도에서 품질계수는 급격히 감소하였다. 이것은 1425°C에서 소결시 과잉소결의 결과로 grain size 크기의 불균형과 이차상들의 영향이라고 생각되어진다. 1400°C에서

Mg₄Ta₂O₉ 세라믹스의 품질계수는 70,506GHz이었지만 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ 세라믹스는 109,411GHz의 높은 값을 나타냈다. 이것은 소결 시 치밀화를 증진시키는 것으로 알려진 TiO₂의 첨가[10]에 의한 것으로 생각되어진다.

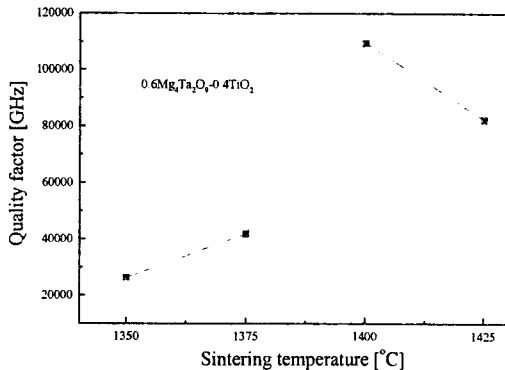


그림 6. 소결온도에 따른 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ 세라믹스의 품질계수.

표 1. 세라믹스들의 마이크로파 유전특성

Composition	ϵ_r	$Q \times f$ (GHz)	τ_f (ppm/°C)
Mg ₄ Ta ₂ O ₉	11.56	71,243	-36.02
0.6Mg ₄ Ta ₂ O ₉ -0.4TiO ₂ sintered at 1400°C	12.19	109,411	-17.21
TiO ₂	100	40,000	+450

표 1은 Mg₄Ta₂O₉, TiO₂ 그리고 1400°C에서 소결한 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 나타낸다. Mg₄Ta₂O₉ 세라믹스의 공진주파수의 온도계수(TCF)는 -36.02ppm/°C이고, 1400°C에서 소결한 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ 세라믹스의 TCF는 -17.21ppm/°C이었다. 이것은 +450 ppm/°C의 TCF를 가지는 TiO₂의 첨가에 의한 것으로 생각되어진다.

4. 결 론

0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. X-선 회절분석 결과 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ 세라믹스는 주 상으로 Mg₄Ta₂O₉ 상이 존재하였으며, 이차상으로 Mg₅Ta₄O₁₅ 상이 나타났다.
2. 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ 세라믹스의 유전율은 소결온도의 증가에 따라 증가하였고, 품질계수는 소결온도에 따라 증가하다가 1400°C 이후의 소결온도에서 급격히 감소하였다.
3. 1400°C에서 소결한 0.6Mg₄Ta₂O₉-0.4TiO₂ 세라믹스의 경우, 유전율, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 12.19, 109,411GHz, -17.21 ppm/°C 이었다.

차후의 연구에서는 TiO₂의 조성비를 증가함으로써 향상된 온도계수 특성을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

[참 고 문 헌]

- [1] N. Negas, G. Yeager, S. Bell, and R. Amren, "Chemistry and Properties of Temperature Compensated Microwave Dielectric". NIST spec. publ. 804, in Chemistry of Electronic Ceramic Materials, pp.21, 1991.
- [2] E. Nagata, J. Tanaka, M. Tsutumi and E. Bannai, "Distribution of Calcium Ion in the Crystal of MgTiO₃-CaTiO₃ System". Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, pp.3173~3174, 1983.
- [3] D. Kolar and D. Suvorov, "High Permittivity Microwave Ceramics", Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 32, pp.751~760, 1995.
- [4] H. Sata, K. Aynsawa, M. Sato, K. Kawamura, I. Kawakami and K. Nihei, Proc. 3rd IEE IEMT Symp. pp.149, 1987.
- [5] K. Wakino, T. Minai and H. Ichimura, J. Am. Ceram. Soc. 67, pp.278, 1984.
- [6] A. J. Markworth, J. H. Saunders, "A Model of Structure Optimization for a Functionally Graded Material", Mater. Lett., 22, pP.103-07, 1995.
- [7] S. Suresh, A. Mortensen, "Fundamentals of Functionally Graded Materials Processing and Thermomechanical Behavior of Graded Materials and Metal-ceramic Composite", p3-11, IOM Communication Lid., London, 1998.
- [8] 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.
- [9] Y. Kobayashi et al., "Microwave Measurement of Dielectric Properties of Low-Loss Materials by the Dielectric Rod Resonator Method", IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques, Vol.MTT-33, No. &, 1985.
- [10] 이정아 등, "MgO 및 TiO₂가 첨가된 알루미늄의 치밀화와 입성장 거동", J. Kor. Ceram. Soc. Vol.39, No.11, P.1083-89, 2002