

소결온도에 따른 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3CaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성과 미세구조

김재식\*, 최의선\*\*, 이문기\*\*, 류기원\*\*\*, 임성수\*, 이영희\*  
 \*광운대학교, \*\*주)한원마이크로웨이브, \*\*\*여주대학

Microwave Dielectric Properties and Microstructure of the 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3CaTiO<sub>3</sub> Ceramics with Sintering Temperature

Jae-Sik Kim\*, Eui-Sun Choi\*\*, Moon-Kee Lee\*\*, Ki-Won Ryu\*\*\*, Sung-Soo Lim\*, Young-Hie Lee\*  
 \*KwangWoon Univ. \*\*Korea First Microwave CO., LTD., \*\*\*YeoJoo Institute of Technology

**Abstract** - The microwave dielectric properties and microstructure of the 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3CaTiO<sub>3</sub> ceramics were investigated. All sample of the 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3CaTiO<sub>3</sub> ceramics were prepared by conventional mixed oxide method. The sintering temperature was 1375~1450°C. The structural properties of the 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3CaTiO<sub>3</sub> ceramics were investigated by X-ray diffractometer. According to the X-ray diffraction patterns of the 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3CaTiO<sub>3</sub> ceramics, the major phase of the hexagonal Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> were presented. In the case of the 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3CaTiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1425°C, density, dielectric constant, quality factor were 5.799g/cm<sup>3</sup>, 23.26, 40,054 GHz, respectively.

이아 불로 24시간 동안 혼합분쇄 하였다. 혼합분쇄한 Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 분말과 CaTiO<sub>3</sub> 분말을 100°C 전기오븐에서 24 시간동안 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 각각 1200°C 와 1100°C에서 3시간동안 하소 하였다. 하소시 전기로의 온도상승율은 5°C/min.으로 하였다. 하소한 Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 분말과 CaTiO<sub>3</sub>를 물비에 따라 평량한 후, 알코올을 분산매로 지르코니아 불을 사용하여 12시간 동안 재혼합분쇄하였으며, 충분히 건조하였다. 혼합된 분말을 원통형 금형(Φ=12.8mm)에 넣고 1000kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가해 성형하였다. 성형한 시료를 전기로에 넣고 1375°C~1450°C에서 5시간 동안 소결하였다. 이상의 제조과정은 그림 1에 나타내었다.

1. 서 론

최근 이동통신, 위성통신 등의 비약적인 발전에 의하여 고주파(~GHz)에서 사용되는 세라믹 유전체 공진기에 대한 관심이 증가하고 있다. 이런 고주파 유전체가 응용되는 통신용 부품으로는 듀플렉스, 필터, 다중 VOC(Voltage Controlled Oscilator), 안테나 등이 있다.[1] 이들 유전체 공진기는 그 사용용도상 소형화, 높은 주파수 선택성 및 고신뢰도 등의 특성을 갖춰야 한다.[2-4] 특히 1990년도 초에는 소자의 크기를 작게하기 위하여 BaO-Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[5]와 (Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)ZrO<sub>3</sub>[6]와 같은 높은 유전율(약 100)을 가지는 물질에 대한 연구가 활발했다. 그러나 이동통신시장의 급속한 발전에 의해 많은 사용자들 수용하기 위해 주파수가 800MHz 대역에서 2-3GHz 대역으로 이동함에 따라 높은 품질계수를 가지는 유전체에 대한 관심이 높아지고 있다. 최근 각 구성성분의 장점들을 결합하여 이용함으로써 단일 조성의 재료에 비하여 뛰어난 특성을 갖게하는 경사기능재료(Functionally Graded Materials)가 새로운 기술로 주목받고 있다.[7][8]

본 실험에서는 육방정계의 구조를 가지는 Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(ε<sub>r</sub>:11.56, Q×f:71,243 GHz, τ<sub>f</sub>:36.02 ppm/°C)와 사방정계 구조의 CaTiO<sub>3</sub>(ε<sub>r</sub>:170, Q×f:3,600 GHz, τ<sub>f</sub>:800 ppm/°C)를 제조한 후 양론적으로 서로 혼합하여 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3CaTiO<sub>3</sub> 세라믹스를 제조하여 마이크로웨이브 유전특성과 미세구조를 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 일반적인 산화물 혼합법(Conventional mixed oxide method)으로 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3CaTiO<sub>3</sub> 세라믹스를 제조하였다. 출발원료는 MgO, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>를 사용하였다. MgO와 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>를 각각 조성식에 따라 평량한 후 알코올을 분산매로 지르코

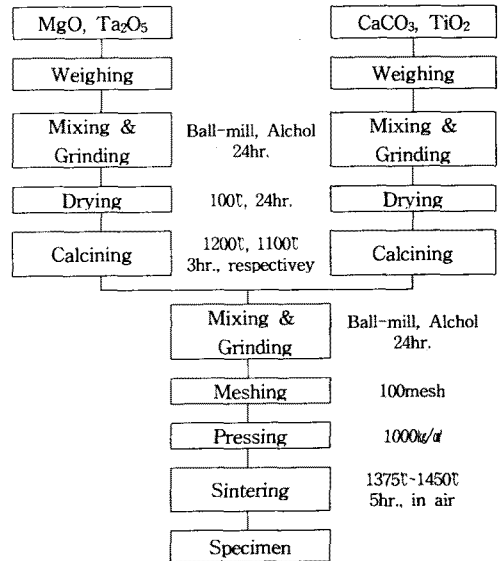


그림 1. 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3CaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 제조과정

2.2 측정

소결온도에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 고찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuKα(λ=1.542Å)를 사용하였으며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.05deg., 5deg./min.로 하였다. 주사현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 고찰하였다. 시편의 소결상태를 알아보기 위해 Archimedes method를 이용하여 밀도를 측정하였다.

마이크로파 유전특성은 양면 거울면 연마한 실린더형 시편들에 대해 Hakki와 Coleman에[9] 의해 제시되고 Kobayashi 등이[10] 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 HP8757D Vector Analyzer를 이용하여 유전율(ε<sub>r</sub>)과 무부하 Q값을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

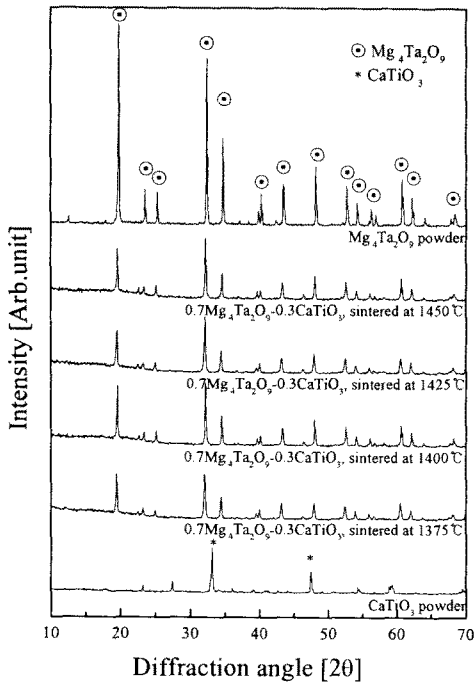


그림 2. 소결온도에 따른  $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{CaTiO}_3$  세라믹스의 X-선 회절 패턴.

그림 2는 소결온도에 따른  $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{CaTiO}_3$  세라믹스의 X-선 회절 패턴을 나타낸다. 모든 소결온도 범위에서 이차상이 없는  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  상이 형성되었다. 또한  $\text{CaTiO}_3$  상은 어디에서도 발견되지 않았는데 이것은  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 의 분자량에 비해  $\text{CaTiO}_3$ 의 분자량이 매우 작기 때문으로 생각된다. 이상의 X-선 회절분석 결과

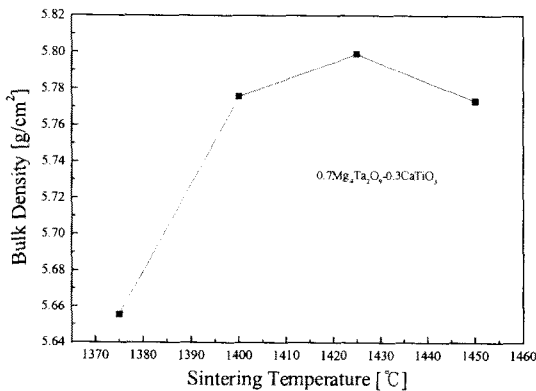


그림 3. 소결온도에 따른  $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{CaTiO}_3$  세라믹스의 밀도.

파로 사방정계의  $\text{CaTiO}_3$  상이 육방정계의  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  상으로 고용되지 않았음을 알 수 있다. 1375°C~1425°C의 소결온도 범위에서는 소결온도가 증가함에 따라 회절강도가 증가하였고, 1450°C의 소결온도에서는 회절강도가 감소하였다.

그림 3은 소결온도에 따른  $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{CaTiO}_3$  세라믹스의 밀도를 나타낸다. 1425°C까지의 소결온도 범위

에서 소결온도가 증가함에 따라 밀도가 증가하였지만 1450°C의 소결온도에서는 밀도는 약간 감소하였다. 이것은 과잉소결로 인한 입계의 과잉성장 때문이라고 사료된다.

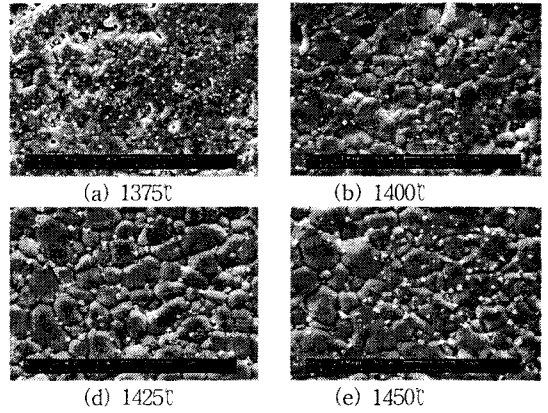


그림 4. 소결온도에 따른  $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{CaTiO}_3$  세라믹스의 미세구조.

그림 4는 소결온도에 따른  $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{CaTiO}_3$  세라믹스의 미세구조를 나타낸다. 1425°C의 소결온도에서 입계성장상 가장 잘 진행되었다. 1400°C 이하의 소결온도에서는 치밀화가 덜 진행되어 많은 기공들이 보이고 1450°C의 소결온도에서는 과잉소결에 의하여 입계의 과잉성장을 보여준다.

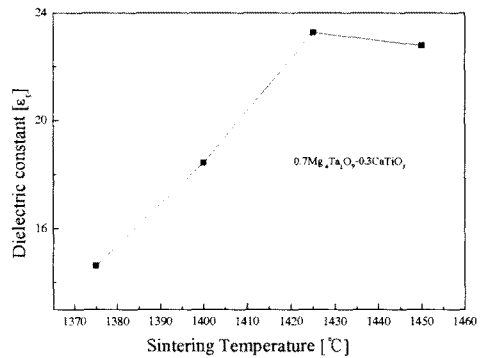


그림 5. 소결온도에 따른  $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{CaTiO}_3$  세라믹스의 유전율.

그림 5는 소결온도에 따른  $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{CaTiO}_3$  세라믹스의 유전율을 나타낸다. 소결밀도의 거동과 비슷한 경향을 나타낸다.  $\text{CaTiO}_3$ 는 170의 높은 유전율을 가지지만 첨가하는 양이 미세하기 때문에  $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{CaTiO}_3$  세라믹스는 순수한  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  세라믹스( $\epsilon_r : 11.56$ ) 보다 약간 높은 23.26의 유전율을 가지는 것으로 사료된다.

그림 6은 소결온도에 따른  $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{CaTiO}_3$  세라믹스의 품질계수를 나타낸다.  $\text{CaTiO}_3$ 의 품질계수가 3,600 GHz로 낮은 값을 가지고 있기 때문에  $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{CaTiO}_3$  세라믹스는 전체 소결온도

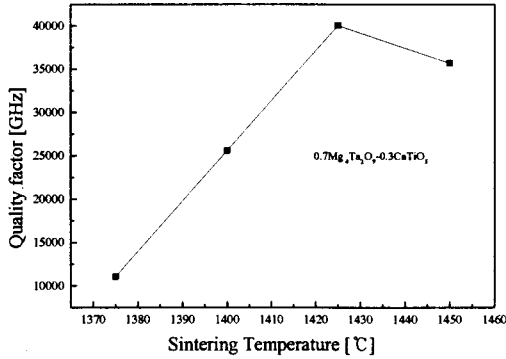


그림 6. 소결온도에 따른 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3CaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 품질계수.

범위에서 순수한 Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 세라믹스보다 낮은 품질계수를 나타낸다. 1425°C 이하의 소결온도에서는 소결온도가 증가함에 따라 품질계수도 증가하였다. 이런 양상은 밀도의 변화나 유전율의 변화와 마찬가지로 미세구조의 치밀화가 이루어지면서 품질계수가 증가하는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

소결온도에 따른 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3CaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성과 미세구조를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. X-선 회절분석 결과 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3CaTiO<sub>3</sub> 세라믹스는 모든 소결온도 범위에서 주 상으로 Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 상이 존재하였으며, 이차상은 나타나지 않았다. 또한 Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>에 비해 CaTiO<sub>3</sub>의 작은 분자량 때문에 CaTiO<sub>3</sub> 상은 나타나지 않았다.
2. 1425°C까지의 소결온도 범위에서 소결온도가 증가함에 따라 기공이 감소하고, 치밀화가 진행되었으며, 소결밀도와 유전율도 증가하였다.
3. 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3CaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 품질계수는 1425°C 이하의 소결온도에서 소결온도의 증가에 따라 미세구조의 치밀화의 영향으로 증가하였다. 그러나 1450°C의 소결온도에서는 과잉성장의 결과로 인하여 입계의 과잉성장으로 품질계수가 다소 감소하였다.
4. 1425°C에서 소결한 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3CaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 밀도, 유전율, 품질계수는 각각 5.799g/cm<sup>3</sup>, 23.26, 40,054 GHz 이었다.

차후의 연구에서는 불순물을 첨가하거나 소결조건을 변화시킴으로써 더욱 향상된 품질계수 특성을 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

#### [참 고 문 헌]

[1] W. Wersing, "Electronic Ceramics", Elsevier Sci. Publ. Co., pp. 67-119, 1991  
 [2] 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.  
 [3] E. Nagata, J. Tanaka, M. Tsutumi and E.

Bannai, "Distribution of Calcium Ion in the Crystal of MgTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> System". Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, pp.3173-3174, 1983.  
 [4] D. Kolar and D. Suvorov, "High Permittivity Microwave Ceramics", Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 32, pp.751-760, 1995.  
 [5] H. Sata, K. Aynsawa, M. Sato, K. Kawamura, I. Kawakami and K. Nihei, Proc. 3rd IEE IEMT Symp. pp.149, 1987  
 [6] K. Wakino, T. Minai and H. Ichimura, J. Am. Ceram. Soc., 67, pp.278, 1984  
 [7] A. J. Markworth, J. H. Saunders, "A Model of Structure Optimization for a Functionally Graded Material", Mater. Lett., 22, pp.103-07, 1995.  
 [8] S. Suresh, A. Mortensen, " Fundamentals of Functionally Graded Materials Processing and Thermomechanical Behavior of Graded Materials and Metal-ceramic Composite", p3-11, IOM Communicationis Ltd., London, 1998.  
 [9] 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.  
 [10] 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.7, 1985.