

# 소결온도에 따른 $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{SrTiO}_3$ 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

김재식\*, 최의선\*, 이문기\*, 배선기\*\*, 이영희\*  
광운대학교\*, 인천대학교\*\*

## Microwave Dielectric Properties of the $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{SrTiO}_3$ Ceramics with Sintering Temperature

Jae-Sik Kim\*, Eui-Sun Choi\*, Moon-Kee Lee\*, Sun-Gi Bae\*, Young-Hie Lee\*  
Kwangwoon Univ.\*, Incheon Univ.\*\*

### Abstract

The structural and microwave dielectric properties of  $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{SrTiO}_3$  ceramics with sintering temperature were investigated. All the sample of the  $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{SrTiO}_3$  ceramics were prepared by conventional mixed oxide method and sintered at  $1425^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ . According to XRD patterns, hexagonal  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  phase and cubic  $\text{SrTiO}_3$  phase were coexisted. The porosity of  $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{SrTiO}_3$  ceramics were reduced with increasing sintering temperature. In the case of  $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{SrTiO}_3$  ceramics sintered at  $1475^\circ\text{C}$ , dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency were 14.51, 82,596GHz and  $-3.14\text{ppm}/^\circ\text{C}$ , respectively.

**Key Words** : Microwave dielectric,  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , Logarithm mixing rule.

### 1. 서론

최근 이동통신, 위성통신 등의 비약적인 발전에 의하여 고주파대역에서 사용되는 세라믹스 유전체 공진기에 대한 관심이 증가하고 있다. 이런 고주파 유전체가 응용되는 통신용 부품으로는 듀플렉스, 필터, 안테나 등이 있다.[1] 마이크로파 유전체 세라믹스는 소형화, 높은 주파수 선택성 및 온도에 안정한 특성을 요구한다.[2] 특히 세라믹스 유전체 공진기의 직경(D)은 유전율( $\epsilon_r$ )과 반비례하기 때문에( $D \propto 1/\sqrt{\epsilon_r}$ ) 1990년도 초에는 소자의 크기를 작게 하기 위하여  $\text{BaO}-\text{Re}_2\text{O}_3$ [3]와  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{ZrO}_3$ [4]와 같은 높은 유전율(약 100)을 가지는 물질에 대

한 연구가 활발히 진행되었다. 또한 온도에 안정한 회로를 구성하려면 "0"에 가까운 공진주파수의 온도계수(TCRF)를 가지는 세라믹 유전체의 개발이 필수적이다. 이와 같은 공진주파수의 온도계수를 가장 효율적으로 조정 할 수 있는 방법으로는 두 물질간의 고용상을 이용하지 않고 공존상을 이용하여 공진주파수의 온도계수를 조절할 수 있는 대수혼합법칙(logarithmic mixing rule)이 있다.[5]  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  세라믹스는 높은 품질계수를( $Q \times f_r = 116,800 \text{ GHz}$ ) 가지고 있지만 공진주파수의 온도계수가  $-36.02\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 으로 온도에 매우 민감하다는 단점 때문에 마이크로파 유전체 재료로 사용하기에 부적합하다. 이에 본 논문에서는 육방정계의 결정구

조를 가지는  $Mg_4Ta_2O_9$  세라믹스의 온도계수특성을 개선하기 위하여 대수혼합법칙이 성립될 수 있도록 정방정계의 결정구조를 가지는  $SrTiO_3$  세라믹스를( $\epsilon_r$ :270,  $Q \times f_r$ :3,000GHz,  $\tau_f$ :+1200ppm/°C)[6] 첨가하여  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시편의 제조

본 연구에서는 일반적인 산화물 혼합법으로  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스를 제조하였다. 출발원료는  $MgO$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $SrCO_3$ ,  $TiO_2$ 를 사용하였다.  $MgO$ 와  $Ta_2O_5$ ,  $SrCO_3$ 와  $TiO_2$ 를 각각 조성식에 따라 평량한 후 알코올을 분산매로 지르코니아 볼로 24시간 동안 혼합분쇄하였고, 혼합분쇄한  $Mg_4Ta_2O_9$  분말과  $SrTiO_3$  분말을 100°C 전기오븐에서 24시간동안 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 각각 1200°C와 1100°C에서 3시간동안 하소하였다. 하소 시 전기로의 온도상승율은 5°C/min.으로 하였다. 하소한  $Mg_4Ta_2O_9$  분말과  $SrTiO_3$  분말을 물비에 따라 평량한 후, 알코올을 분산매로 지르코니아 볼을 사용하여 12시간 동안 재혼합분쇄하였으며, 충분히 건조하였다. 혼합된 분말을 원통형 금형( $\phi=12.8mm$ )에 넣고 1000kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가해 성형하였다. 성형한 시료를 전기로에 넣고 1425°C~1500°C에서 10시간 동안 소결하였다.

### 2.2 측정

소결온도에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 고찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은  $CuK\alpha_1(\lambda=1.5405\text{\AA})$ 를 사용하였으며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.05deg., 5deg./min.로 하였다. 주사현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 조사하였고, 시편의 소결상태를 알아보기 위해 Archimedes method를 이용하여 밀도를 측정하였다.

마이크로파 유전특성은 양면을 거울면 연마한 실린더형 시편들에 대하여 Hakki와 Coleman[7]에 의해 제시되고 Kobayashi등이[8] 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 유전율( $\epsilon_r$ )과 무부하 Q를, 그리고 투과모드의 캐비티 공진기법(cavity resonator method)으로 공진주파수의 온도

계수( $\tau_f$ )값을 측정하였다. 그리고  $\tau_f$ 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

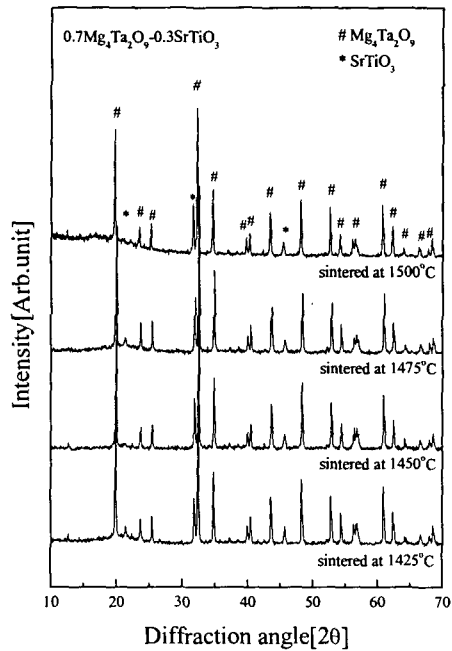


그림 1. 소결온도에 따른  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 X-선 회절 패턴.

그림 1에 소결온도에 따른  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. 전체 소결온도에서 육방정계의  $Mg_4Ta_2O_9$ 상과 입방정계의  $SrTiO_3$ 상이 나타났고,  $Mg_4Ta_2O_9$ 과  $SrTiO_3$ 사이의 반응에 의한 새로운 상의 형성은 나타나지 않았다. 이 현상으로  $Mg_4Ta_2O_9$ 과  $SrTiO_3$ 는 서로 고용하지 않고 공존하는 것으로 생각된다. 따라서 대수혼합법칙의 적용으로  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 온도계수 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

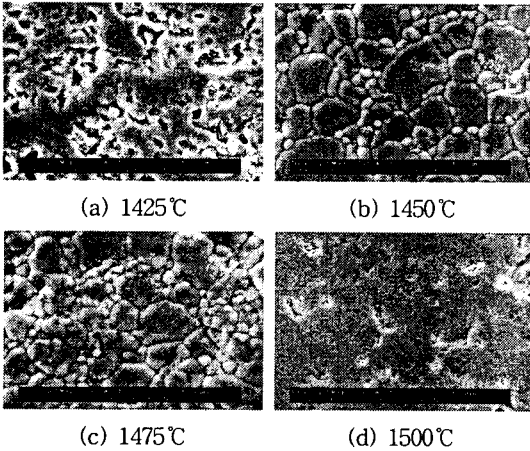


그림 2. 소결온도에 따른  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 미세구조.

그림 2에 소결온도에 따른  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 미세구조를 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 기공이 감소하고 치밀화가 증진되었다. 기공은 낮은 비유전율( $\epsilon_r=1$ )을 가지기 때문에 기공의 감소는 유전율의 증가를 가져올 것으로 생각된다. 또한 1450°C의 소결온도에서는 두 가지 형태의 결정립을 확인할 수 있었다. 이는 그림 1의 X-선 회절 패턴에서 알 수 있듯이  $Mg_4Ta_2O_9$ 상과  $SrTiO_3$ 상이 공존하기 때문으로 생각된다.

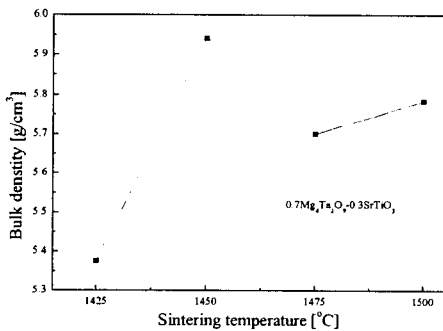


그림 3. 소결온도에 따른  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 밀도.

그림 3에 소결온도에 따른  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 밀도를 나타내었다. 그림 2의 미세구조에서 확인하였듯이 소결온도가 증가함에 따라 치밀화가 진행되어 밀도가 증가되었다. 그러나 1450°C 이상의 온도에서는 과잉소결에 의한 결정립의

파괴로 기공이 다소 증가하여 밀도의 감소가 나타났다.

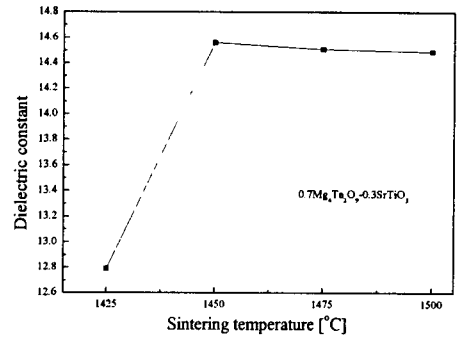


그림 4. 소결온도에 따른  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 유전상수.

그림 4에 소결온도에 따른  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 유전상수를 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 유전상수는 증가하였고, 1450°C 이후의 소결온도에서는 약간 감소하였다. 이는 그림 2와 그림 3에서 알 수 있듯이 소결온도가 증가함에 따라 치밀화가 증진되어 기공이 감소하여 유전상수가 증가하다가, 1450°C 이후의 소결온도에서는 과잉소결로 인한 기공의 증가로 유전상수가 약간 감소한 것으로 생각된다. 높은 유전율( $\epsilon_r=270$ )을 가지는  $SrTiO_3$ 의 첨가에 따라 순수한  $Mg_4Ta_2O_9$  세라믹스보다 높은 유전상수를 나타내었다.

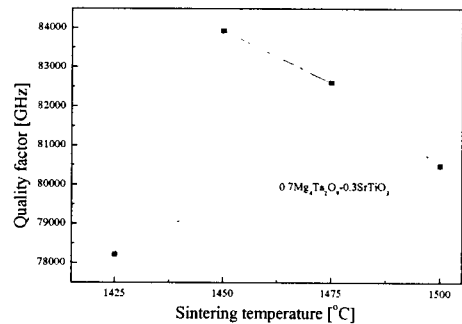


그림 5. 소결온도에 따른  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 품질계수.

그림 5에 소결온도에 따른  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 품질계수를 나타내었다. 품질계수는 재

료내의 손실을 유발하는 인자에 의해 좌우되며, 그 인자로는 구조적 결함과 미세구조 결함(기공, 결정립크기, 2차상)이 있다. 1450℃까지의 소결온도에서는 소결온도가 증가함에 따라 기공의 감소로 인하여 품질계수가 증가하는 것으로 생각된다. 하지만 1450℃의 소결온도에서는 품질계수의 감소가 나타났다. 이는 그림 2에서 알 수 있듯이 높은 소결온도에 의한 결정립의 파괴에 의한 것으로 생각된다.

표 1. 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성

Composition	ε <sub>r</sub>	Q×f <sub>r</sub> (GHz)	τ <sub>f</sub> (ppm/°C)
Mg <sub>4</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	11.56	71,243	-36.02
0.7Mg <sub>4</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub> -0.3SrTiO <sub>3</sub> sinterd at 1450°C	14.51	82,596	-3.14
SrTiO <sub>3</sub>	270	3,000	+1200

표 1에 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 나타내었다. 큰 양의 TCRF값을 가지는(+1200ppm/°C) SrTiO<sub>3</sub>의 첨가에 따라 1450℃에서 소결한 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스는 -3.14ppm/°C의 TCRF값을 나타내었다. 이는 대수혼합법칙에 의하여 Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 세라믹스의 TCRF값이 개선된 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

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

1. 소결온도에 따른 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 X-선 회절 분석 결과, 육방정계의 Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>상과 입방정의 SrTiO<sub>3</sub>상은 서로 고용하지 않고 공존하여 대수혼합법칙의 적용이 가능하였다.
2. 밀도와 유전상수는 소결온도가 증가함에 따라 치밀화가 진행되어 증가하였으나, 1450℃의 소결온도에서는 결정립 파괴에 의한 기공의 증가로 인하여 약간 감소하였다. 또한 품질계수는

소결온도의 증가에 따라 증가하다가 1450℃의 소결온도에서는 결정립의 과잉성장으로 인하여 감소하였다.

3. 1450℃에서 소결한 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 14.51, 82,596GHz, -3.14ppm/°C이었다.

#### 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] H. Sata, K. Aynsawa, M. Sato, K. Kawamura, I. Kawakami and K. Nihei, Proc. 3rd IEE IEMT Symp. pp.149, 1987
- [4] K. Wakino, T. Minai and H. Ichimura, J. Am. Ceram. Soc., 67, pp.278, 1984
- [5] M. Onoda, "Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Sr(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Solid Solution Ceramics with Temperature-Stable, High Dielectric Constant and Low Microwave Loss", Jpn. J. Appl., 21, 1982.
- [6] P. L. Wise, I. M. Reaney, W.E. Lee, T. J. Price, D. M. Iddles, D. S. Cannel, "Structure-microowave property relations in (Sr<sub>x</sub>Ca<sub>(1-x)</sub>)<sub>n+1</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>", J. Eur. Cer Soc., Vol. 21, pp.1723~1726, 2001.
- [7] 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.
- [8] 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.