

소결온도에 따른 Mg₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전 특성

김재식*, 최의선*, 이문기*, 류기원**, 이영희*
*광운대학교, **여주대학

Structural and Microwave Dielectric Properties of Mg₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) Ceramics with Sintering Temperature

Jae-Sik Kim*, Eui-Sun Choi*, Moon-Kee Lee*, Ki-Won Ryu**, Young-Hie Lee*
*Kwangwoon Univ., **YeoJoo Col.

Abstract - In this study, structural and microwave dielectric properties of the Mg₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) cation-deficient perovskite ceramics. The specimens are prepared through the solid-state route. According to the XRD pattern, Mg₄Ta₂O₉ and MgTa₂O₆ phase exist in calcined and sintered Mg₅Ta₄O₁₅ powder. Also Mg₅Ta₄O₁₅ phase added with increasing sintering temperature. In the case of calcined and sintered Mg₅Nb₄O₁₅ powder, single phase of Mg₅Nb₄O₁₅ were appeared. The bulk density and quality factor of the Mg₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) ceramics were increased with sintering temperature in 1400°C~1450°C, but these were decreased in another sintering temperature. Dielectric constant of the Mg₅Ta₄O₁₅ ceramics was increased continuously with increasing of sintering temperature. And the dielectric constant of the Mg₅Nb₄O₁₅ ceramics was increased in 1400°C~1450°C but decreased in 1475°C. In the case of the Mg₅Ta₄O₁₅ and Mg₅Nb₄O₁₅ ceramics sintered at 1450°C for 5h, the dielectric constant, quality factor, and temperature coefficient of the resonant frequency (TCRF) were 8.2, 259,473 GHz, -10.91 ppm/°C and 14, 37,350 GHz, -52.3 ppm/°C, respectively.

1. 서 론

최근 고주파 통신 기술이 급격히 발달함에 따라 마이크로파 구성 요소로 응용되는 유전체 세라믹스 중 우수한 특성을 가지는 재료에 대한 연구가 요구되고 있다. 유전체 세라믹스는 소자의 소형화, 우수한 주파수 선택성, 온도에 안정한 소자 구현 등을 위하여 큰 유전상수(ε_r), 높은 품질계수(Q×f), "0"에 가까운 공진주파수의 온도계수(TCRF, τ_f)의 마이크로파 유전 특성을 가져야 한다.[1] 특히 포는 주파수 이하에서는 (f<100 GHz) 내부 유전 손실이 주파수에 비례하여 커지기 때문에 마이크로파 대역에서는 높은 품질계수 특성이 더욱 중요하다.[2] 따라서 고주파 대역에서 우수한 품질계수를 가지는 재료에 대한 연구가 요구되었고, 높은 품질계수의 특성을 갖는 물질로 MgTiO₃, SrTiO₃ 와 같은 복합페로브스카이트 구조를 가지는 재료에 대한 연구가 진행되었고,[3] 최근에는 복합페로브스카이트 구조에서 약간 변형된 Cation-deficient 페로브스카이트 구조가 많은 주목을 받고 있다.[4] 이 구조는 A₅B₄O₁₅의 화학식을 가지고 있기 때문에 페로브스카이트구조인 ABO₃ 화학식으로 줄여쓰면 AB_{0.8}O₃, 즉 음이온 B의 자리가 부족한 형태가 되어서 Cation-deficient 페로브스카이트 구조라 불리워진다. Cation-deficient 페로브스카이트 구조를 가지는 Ba₅Ta₄O₁₅, Ba₅Nb₄O₁₅ 그리고 Sr₅Ta₄O₁₅의 존재 및 결정 구조에 대한 보고가 Galass와 Katz에 의하여 처음 발표되었다.[5]

본 논문에서는 높은 품질계수를 가지는 재료 개발을 위하여 Cation-deficient 페로브스카이트 구조를 가지는 물질 중 Mg₅Ta₄O₁₅ 세라믹스와 Mg₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 소결특성을 고찰하고 소결온도에 따른 구조 및 마이크로파 유전 특성을 조사하였다.

2. 본 론

2.1 시편의 제조

본 실험에서는 일반소성법을 사용하여 Mg₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) 세라믹스를 제조하였다. 출발물질로는 MgO, Ta₂O₅, Nb₂O₅ (high-purity, 99.9%)를 사용하였다. MgO, Ta₂O₅, Nb₂O₅를 Mg₅Ta₄O₁₅와 Mg₅Nb₄O₁₅의 화학식량에 맞게 평량한 후 알코올을 분산매로 사용하여 지르코니아볼로 24시간동안 혼합, 분쇄하였다. 혼합, 분쇄한 파우더를 100°C 전기오븐에서 충분히 건조한 후 알루미나 도가니에 넣어 1200°C~1325°C의 온도범위에서 3시간 동안 하소하였다. 하소한 파우더를 재혼합분쇄한 후, 원통형 금형(φ=12.8mm)에 넣고 1000kg/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 성형한 시편을 전기로에 넣고 1400°C~1500°C의 온도범위에서 5시간동안 소결하였다. 하소 및 소결시 전기로의 온도상승율은 5°C/min.으로 하였다.

2.2 측 정

하소온도 및 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

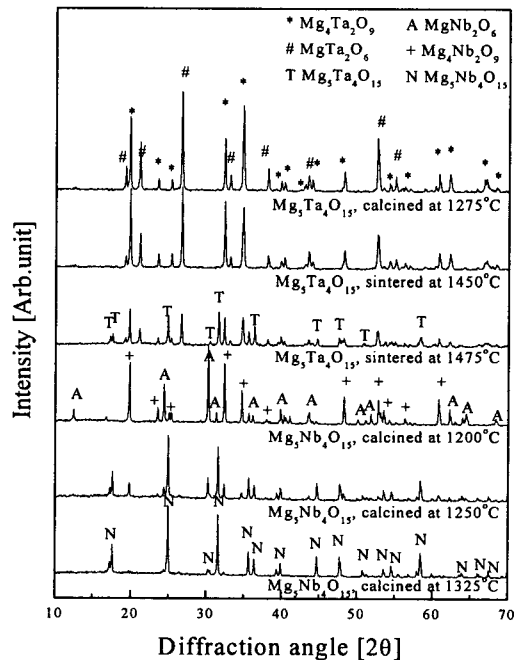
하였다. 주사현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 고찰하였다. 시편의 소결상태를 알아보기 위하여 Archimedes method를 이용하여 밀도를 측정하였다.

마이크로파 유전특성은 양면을 거울면 연마한 실린더형 시편들에 대해 Hakki와 Coleman에[6] 의해 제시된 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 HP8757D Vector Analyzer를 이용하여 유전상수(ε_r)와 무부하 Q값을 측정하였고, 투과모드의 공동 공진기법(cavity resonant method)으로 공진주파수의 온도계수를 측정하였다. 공진주파수의 온도계수는 25°C와 85°C에서 측정된 공진주파수를 다음의 식에 넣어서 계산하였다.

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

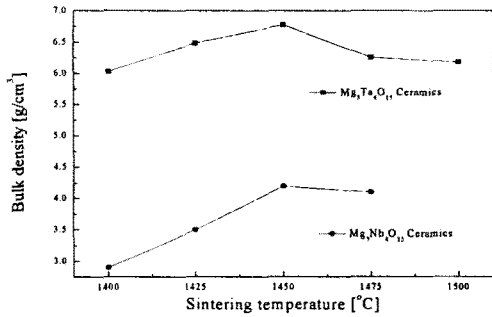
3. 결과 및 고찰

그림 1에 소결 및 하소 온도에 따른 Mg₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. Mg₅Ta₄O₁₅ 세라믹스의 경우 모든 하소온도와 1400°C~1450°C의 소결온도에서 Mg₄Ta₂O₉ 상과 MgTa₂O₆ 상이 나타났고, 그러나 1475°C의 소결온도에서 Mg₅Ta₄O₁₅ 상이 나타났고, 온도가 증가함에 따라 Mg₅Ta₄O₁₅ 상의 회절 강도가 증가하였다. 하소 또는 소결한 Mg₅Ta₄O₁₅ 세라믹스에서의 Mg₄Ta₂O₉ 상과 MgTa₂O₆ 상의 존재는 D. C. Baskin 등이 보고한 MgO-Ta₂O₅ 계의 상평형도에 대한 보고와 일치한다.[8] 하지만 1475°C 이상의 소결온도에서 Mg₅Ta₄O₁₅ 상의 형성은 높은 소결온도에 의한 충분한 열에너지의 공급으로 Mg₄Ta₂O₉ 상과 MgTa₂O₆ 상이 반응하여 Mg₅Ta₄O₁₅ 상이 형성되는 것으로 생각된다. Mg₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 경우, 1225°C 이하의 하소온도에서는 Mg₄Nb₂O₉ 상과 MgNb₂O₆ 상이 공존하였지만, 온도가 증가함에 따라 Mg₅Nb₄O₁₅ 상이 형성되었고 1325°C의 하소온도에서는 단일상이 형성되었다.



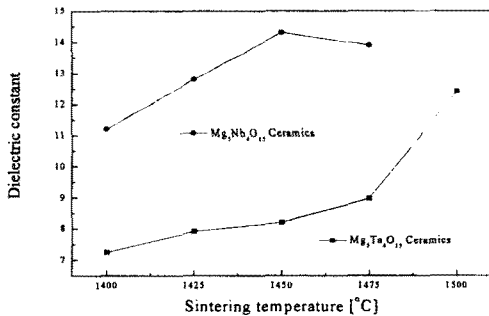
〈그림 1〉 하소 및 소결온도에 따른 Mg₅B₄O₁₅ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 X-선 회절 패턴

소결온도에 따른 $Mg_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 소결 밀도를 그림 2에 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 밀도가 증가하다가 1450°C에서 최대값을 나타내었고, 그 이상의 온도에서는 감소하였다. 이 현상은 소결온도가 증가함에 따라 $Mg_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 치밀화가 증가되어 밀도가 증가하는 것으로 생각된다. 하지만 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 경우 $Mg_4Ta_2O_9$ 상과 $MgTa_2O_6$ 상의 파인소결과 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 상의 충분하지 않은 치밀화로 인한 기공의 증가로 1450°C 이상의 소결온도에서 밀도가 감소하는 것으로 생각된다. 또한 $Mg_5Nb_4O_{15}$ 상의 파인소결로 $Mg_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 경우에서도 밀도의 감소가 나타나는 것으로 생각된다.

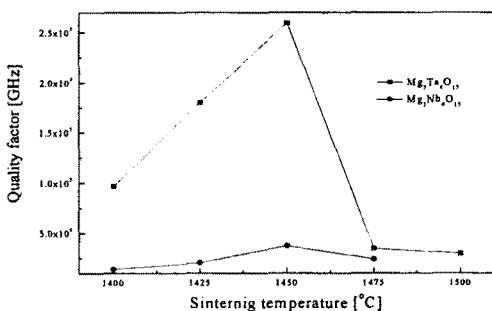


〈그림 2〉 소결온도에 따른 $Mg_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 소결 밀도

그림 3에 소결온도에 따른 $Mg_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 유전 상수를 나타내었다. $Mg_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 경우 밀도와 유사한 경향을 나타내며 1450°C의 소결온도에서 최대값을 나타내었다. 이는 소결온도가 증가함에 따라 기공이 감소하기 때문에 유전 상수가 증가하는 것으로 생각된다. 하지만 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스는 밀도의 경향과 상관없이 소결온도의 증가에 따라 지속적인 유전상수의 증가를 나타내었다. 1450°C 이하의 소결온도에서는 $Mg_4Ta_2O_9$ 상과 $MgTa_2O_6$ 상의 치밀화가 증가함에 따라 기공이 감소하여 유전상수가 증가하는 것으로 생각되지만 1475°C 이상의 소결온도에서의 유전상수는 기공의 존재보다는 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 상의 형성에 의하여 결정되는 것으로 생각된다. $Mg_5Ta_4O_{15}$ 상은 높은 소결온도에 의하여 1475°C~1500°C의 소결온도에서 다소의 기공을 형성하지만 $Mg_4Ta_2O_9$ 상과 $MgTa_2O_6$ 상보다 높은 유전상수를 가지기 때문에 시편의 밀도는 감소하지만 유전상수는 증가하는 것으로 생각된다.



〈그림 3〉 소결온도에 따른 $Mg_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 유전 상수



〈그림 4〉 소결온도에 따른 $Mg_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 품질계수

소결온도에 따른 $Mg_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 품질계수를 그림 4에 나타내었다. 그림 2의 소결 밀도와 유사한 경향을 나타내며 1450°C의 소결온도에서 최대값을 나타내었다. 이 현상은 소결온도가 증가함에 따라 $Mg_4B_2O_9$ 상과 MgB_2O_6 상의 치밀화 증가로 인한 기공의 감소

로 품질계수가 증가하는 것으로 생각된다. 그러나 1475°C 이상의 소결온도에서는 $Mg_4B_2O_9$ 상과 MgB_2O_6 상의 파인소결로 품질계수가 감소하는 것으로 생각된다. 또한 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 경우에는 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 상의 형성에 의한 기공 등의 미세구조 결함이 증가하여 품질계수의 급격한 감소가 나타나는 것으로 생각된다.

표 1에 1450°C에서 5시간 동안 소결한 $Mg_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 마이크로파 유전 특성을 나타내었다. $Mg_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스와 $Mg_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스 공진주파수의 온도계수, TCRF는 각각 -10.91 ppm/°C와 -52.3 ppm/°C를 나타내었다.

〈표 1〉 $Mg_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

	t_r	$Q \times f_r$ [GHz]	t_f [ppm/°C]
$Mg_5Ta_4O_{15}$ ceramics sintered at 1450°C	8.2	259,473	-10.91
$Mg_5Nb_4O_{15}$ ceramics sintered at 1450°C	14	37,350	-52.3

4. 결 론

소결온도에 따른 $Mg_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. $Mg_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 X-선 회절 분석 결과, $Mg_4Ta_2O_9$ 상과 $MgTa_2O_6$ 상이 공존하였다. 또한 1475°C~1500°C의 소결온도에서는 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 상이 나타났다. 또한 $Mg_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스의 경우 1325°C의 하소온도에서 단일상을 얻을 수 있었다.
2. $Mg_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 밀도와 품질계수는 소결온도가 증가함에 따라 증가하였고 1450°C의 소결온도에서 최대값을 나타내었다. 1475°C 이상의 소결온도에서는 밀도와 품질계수는 감소하였다.
3. $Mg_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 유전상수는 소결온도가 증가함에 따라 지속적인 증가를 나타내었고, $Mg_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스는 밀도와 유사한 경향을 나타내었다.
4. 1450°C에서 5시간 동안 소결한 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스와 $Mg_5Nb_4O_{15}$ 세라믹스 유전상수, 품질계수, 공진주파수의 온도계수는 각각 8.2, 259,473 GHz, -10.91 ppm/°C 그리고 14, 37,350 GHz, -52.3 ppm/°C 이었다.

이상의 결과로 $Mg_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스는 높은 품질계수를 가지는 것을 확인하였고, 고주파 대역에서 동작하는 마이크로 구성 소자로의 응용이 가능할 것으로 생각된다. 하지만 차후의 연구에서 단일의 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 상을 형성시킴으로서 보다 우수한 특성을 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 또한 $Mg_5B_4O_{15}$ (B=Ta, Nb) 세라믹스의 공진주파수의 온도계수 특성을 향상시키는 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

Acknowledgements

This work was supported by the Realistic 3D-IT Research Program of Kwangwoon University under the National Fund from the Ministry of Education and Human Resources Development (2005).

[참 고 문 헌]

- [1] Y. Konishi, "Novel dielectric waveguide components-microwave applications of new ceramic materials", Proc. IEEE 79, p.726, 1991.
- [2] K. Wakino, D. A. Sagala and H. Tamura, Jan. J. Appl. Phys., part 1, Vol. 24, p.1042, 1985.
- [3] 최의선, 이문기, 류기원, 배선기, 이영희, "소결온도에 따른 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ 세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전특성", 대한전기학회논문지, Vol. 49, No. 5, p.294, 2000.
- [4] C. Vineis, P. K. Davies, T. Negas and S. Bell, MRS Bull., Vol. 31, p.431, 1996.
- [5] F. Galasso, L. Katz, Acta Cryst., Vol. 14, p.647, 1961.
- [6] 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.
- [7] D. C. Baskin, Y. Chell, "Phase studies in the binary system MgO-Ta₂O₅", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 46, No. 4, p.174, 1963.