

고주파 응용을 위한 저손실 유전체 세라믹스의 개발

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

Development of the dielectric ceramics with low loss for microwave applications

Jae-Sik Kim\*, Eui-Sun Choi\*, Ki-Won Ryu\*\*, Young-Hie Lee\*  
 Kwangwoon University\*, Yejoon Institute of Technology\*\*

**Abstract** - In this study, the dielectric ceramics with low loss were investigated for high frequency application. All sample of the Ba<sub>5</sub>M<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (M=Ta, Nb) ceramics were prepared by the conventional mixed oxide method and sintered at 1325~1575°C. The bulk density and dielectric constant of the Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ceramics were increased continuously with increasing of sintering temperature. The quality factor was increased in the sintering temperature of 1375~1475°C but decreased at the temperature above 1475°C. In the case of Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ceramics, the bulk density, dielectric constant and quality factor were increased with sintering temperature but decreased above temperature of 1400°C. The dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of the resonant frequency (TCRF) of the Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> and Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ceramics, sintered at 1475°C and 1400°C, were 25.15, 53105 GHz, -3.06 ppm/°C and 39.55, 28052 GHz, 5.7 ppm/°C, respectively.

5deg./min.로 하였다. 주사현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 관찰하였다. 시편의 소결상태를 알아보기 위하여 소결 밀도를 측정하였다.

마이크로파 유전특성은 양면을 거울면 연마한 실린더형 시편들에 대해 Hakki와 Coleman에[3] 의해 제시된 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 HP8757D Vector Analyzer를 이용하여 유전상수(ε<sub>r</sub>)와 무부하 Q값을 측정하였고, 두과모드의 공동 공진기법(cavity resonant method)으로 공진주파수의 온도계수를 측정하였다. 공진주파수의 온도계수는 25°C와 85°C에서 측정된 공진주파수를 다음의 식에 넣어서 계산하였다.

$$TCRF = \left( \frac{10^6}{f_{25}} \right) \times \left( \frac{f_{85} - f_{25}}{60} \right) \text{ [ppm/°C]}$$

1. 서 론

최근 고주파 통신 기술이 급격히 발달함에 따라 마이크로파 구성요소로 응용되는 유전체 세라믹스 재료에 대한 연구가 진행되고 있다. 유전체 세라믹스는 큰 유전상수, 높은 품질계수, "0"에 가까운 공진주파수의 온도계수 특성을 가져야 한다.[1] 특히 내부 유전 손실은 주파수에 비례하여 커지기 때문에 마이크로파 대역에서는 높은 품질계수 특성이 더욱 중요하다. 따라서 고주파 대역에서 우수한 품질계수를 가지는 재료에 대한 연구가 요구되었고, 높은 품질계수의 특성을 갖는 물질로 MgTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>와 같은 복합페로브스카이트 구조를 가지는 재료에 대한 연구가 진행되었고, 최근에는 복합페로브스카이트 구조에서 약간 변형된 Cation-deficient 페로브스카이트 구조가 많은 주목을 받고 있다.[2] 이 구조는 A<sub>5</sub>B<sub>4</sub>O<sub>15</sub>의 화학식을 가지고 있기 때문에 페로브스카이트구조인 ABO<sub>3</sub> 화학식으로 줄여쓰면 AB<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>, 즉 음이온 B의 자리가 부족한 형태가 되어서 Cation-deficient 페로브스카이트 구조라 불리워진다. 본 논문에서는 높은 품질계수를 가지는 재료 개발을 위하여 Cation-deficient 페로브스카이트 구조를 가지는 물질 중 Mg<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스와 Mg<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스의 소결특성을 고찰하고 소결온도에 따른 구조 및 마이크로파 유전 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1300°C에서 하소한 Ba<sub>5</sub>M<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (M=Ta, Nb) 세라믹스의 소결 온도에 따른 X-선 회절 패턴을 나타내었다. Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스의 경우 1475°C까지의 소결온도에서 Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub>의 단일상이 형성되어 1475°C에서 최대 회절 강도를 나타내었다. 1475°C 이후의 소결온도에서는 Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 상의 회절강도가 감소하고 이차상인 BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 상이 형성되어 소결온도가 증가함에 따라 회절강도가 증가하였다. Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스의 경우 모든 소결온도에서 Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub>의 단일상이 나타났고, 온도가 증가함에 따라 회절강도가 증가하였다. Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스와 Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스에서 상들의 존재는 각각 BaO-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 계와 BaO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 계의 상평형도에 대한 보고와 일치한다. [4, 5]

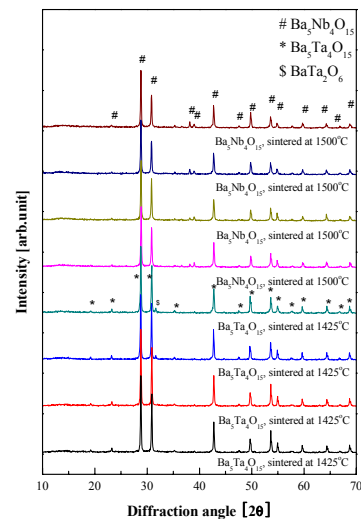
2. 본 론

2.1 시편의 제조

본 실험에서는 일반소성법을 사용하여 Mg<sub>5</sub>B<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (B=Ta, Nb) 세라믹스를 제조하였다. 출발물질로는 MgO, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (high-purity, 99.9%)를 사용하였다. MgO, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 Mg<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub>와 Mg<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>의 화학식량에 맞게 평량한 후 알코올을 분산매로 사용하여 지르코니아볼로 24시간동안 혼합, 분쇄하였다. 혼합, 분쇄한 파우더를 100°C 전기오븐에서 충분히 건조한 후 알루미늄나 도가니에 넣어 1200°C~1325°C의 온도범위에서 3시간 동안 하소하였다. 하소한 파우더를 재혼합분쇄한 후, 원통형 금형(Φ=12.8mm)에 넣고 1000kg/cm<sup>2</sup>의 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

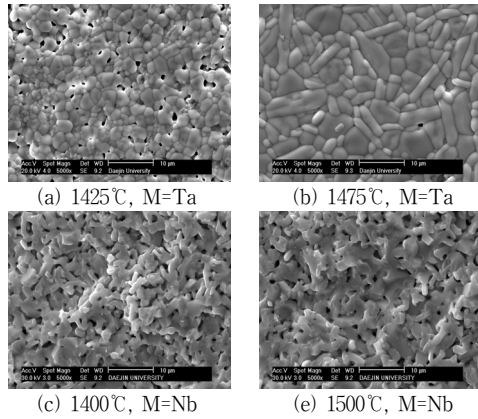
하소온도 및 소결온도에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성 과정을 고찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuKα<sub>1</sub>(λ=1.542Å)을 사용하였으며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.05deg.,



〈그림 1〉 Ba<sub>5</sub>M<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (M=Ta, Nb) 세라믹스의 X-선 회절 패턴

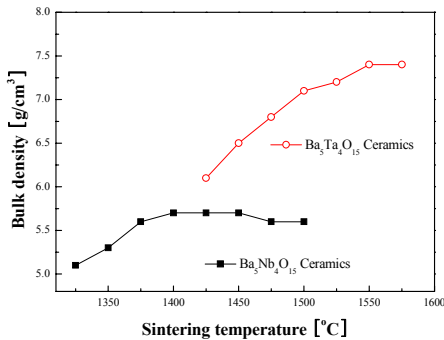
소결된 Ba<sub>5</sub>M<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (M=Ta, Nb) 세라믹스의 미세구조를 그림 2에 나타내었다. Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스의 경우 1450°C~1525°C의 소결온도에서는 Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 상의 치밀화가 충분히 진행되지 않았기 때문에 다수의 기공이 나타나는 것으로 생각된다. Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스의 경우 소결온도가 증가함에 따라 기공이 감소하였고, 1400°C의 소결온도에서 가장 치밀한

미세구조를 나타내었다.

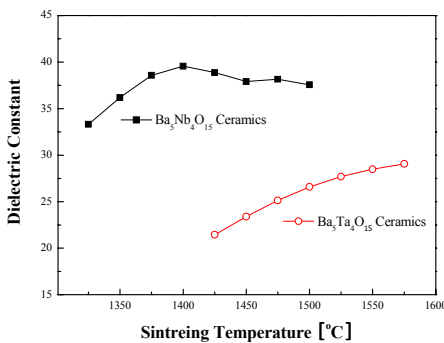


〈그림 2〉 Ba<sub>5</sub>M<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (M=Ta, Nb) 세라믹스의 미세구조

그림 3에 소결온도에 따른 Ba<sub>5</sub>B<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (B=Ta, Nb) 세라믹스의 밀도를 나타내었다. B-site의 Ta와 Nb는 0.68Å, 0.69Å의 거의 동일한 이온반경을 가지고 있지만 180.948, 92.906이라는 원자량을 가진다. 이 원자량의 차이에 의해 동일한 구조를 가지는 Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스와 Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스가 그림 4와 같은 밀도의 차이를 나타낸 것으로 생각된다. 소결온도가 증가함에 따라 Ba<sub>5</sub>M<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (M=Ta, Nb) 세라믹스의 밀도가 증가하였다. 이것은 소결온도가 증가함에 따른 기공의 감소로 인하여 Ba<sub>5</sub>M<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (M=Ta, Nb) 세라믹스의 치밀화가 증가되어 밀도가 증가하는 것으로 생각된다.



〈그림 3〉 Ba<sub>5</sub>M<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (M=Ta, Nb) 세라믹스의 소결 밀도

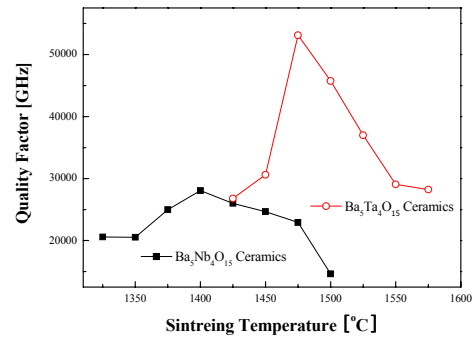


〈그림 4〉 Ba<sub>5</sub>M<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (M=Ta, Nb) 세라믹스의 유전상수

소결온도에 따른 Ba<sub>5</sub>M<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (M=Ta, Nb) 세라믹스의 유전상수를 그림 4에 나타내었다. Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스의 격자가 상대적으로 안정적인 구조를 가지기 때문에 Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스의 유전상수가 보다 높은 값을 나타내는 것으로 생각된다. Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스의 경우 소결 온도가 증가함에 따라 유전상수가 증가하였다. 이 현상은 소결온도가 증가함에 따라 기공이 감소하였기 때문으로 생각된다. Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스의 유전상수는 밀도와 유사한 경향을 나

타며 1400°C의 소결온도에서 최대 유전상수를 나타내었다.

그림 5는 소결온도에 따른 Ba<sub>5</sub>M<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (M=Ta, Nb) 세라믹스의 품질계수를 나타내었다. Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스의 격자가 상대적으로 안정적인 구조를 가지기 때문에 Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스의 품질계수보다 높은 값을 나타내는 것으로 생각된다. Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스의 경우 1400°C까지의 소결 온도에서는 품질계수가 증가하다가 그 이상의 온도에서는 감소하였다. 이는 1400°C 이상의 소결 온도에서 결정립이 과잉 성장하여 미세구조 결합이 증가했기 때문으로 생각된다. Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스의 경우 1475°C까지의 소결 온도에서는 품질계수가 증가하다가 그 이상의 소결 온도에서는 감소하였다. Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스에서의 품질계수 감소는 이차상의 형성 때문으로 생각된다.



〈그림 5〉 Ba<sub>5</sub>M<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (M=Ta, Nb) 세라믹스의 품질계수

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Ba<sub>5</sub>M<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (M=Ta, Nb) 세라믹스의 소결온도를 달리하여 제조한 후, 구조 및 마이크로파 유전 특성에 대해 고찰 하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. X-선 회절 분석결과, Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스의 경우 모든 소결 온도에서 주상으로 Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 상을 나타내었고 소결 온도 증가에 따라 새로운 상은 발견되지 않았다. Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스의 경우 1475°C의 소결온도에서 최대 회절강도의 단일상을 나타내었고 1475°C 이상의 온도에서 이차상이 발견되었다.
2. Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스의 밀도와 유전상수는 소결 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 또한 품질계수는 소결온도의 증가에 따라 증가하다가 1475°C 이후의 소결온도에서는 감소하였다. Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스의 밀도와 유전상수, 품질계수는 소결온도의 증가에 따라 증가하다가 1400°C 이후의 소결온도에서는 감소하였다.
3. Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스와 Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 세라믹스의 유전상수, 품질계수, 공진주파수의 온도계수는 각각 25.15, 53,105 GHz, -3.06 ppm/°C 그리고 39.55, 28,052 GHz, 5.7 ppm/°C 이었다.

#### [참 고 문 헌]

[1] Y. Konishi, "Novel dielectric waveguide components-microwave applications of new ceramic materials", Proc. IEEE 79, p.726, 1991.  
 [2] C. Vineis, P. K. Davies, T. Negas and S. Bell, MRS Bull., Vol. 31, p.431, 1996.  
 [3] B. W. Hakki et al., "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", IRE Trans. on Microwave Theory and Techniques, MTT-24, No.10, 1960.  
 [4] T. A. Vanderah, T. R. Collins, W. Wong-Ng, I. Levin, R. S. Roth, and L. Farber, "Phase Equilibria and Crystal Chemistry in the BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and BaO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Systems", J. Alloys Cmpds., 346, pp.116-128, 2002.  
 [5] N. E. Massa, S. Pagola, R. E. Carbonio, J. A. Alonso, I. Rasines, G. Polla, G. Leyva, "Raman Scattering and Far Infrared Reflectivity of Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> and Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15-x</sub> (0.0 ≤ x ≤ 0.56)", SPIE International Symposium, pp.302-312, 1996.