

저유전율을 갖는 $Mg_2SiO_4-ZnAl_2O_4$ 계 세라믹스의 $CaTiO_3$ 첨가에 따른 고주파 유전특성

Effect of $CaTiO_3$ Additions on the Microwave Dielectric Properties of $Mg_2SiO_4-ZnAl_2O_4$ Ceramics with Low Dielectric Constant

박일환*, 김현학*, 김경용**, 김병호*

(Il-Hwan Park*, Hyun-Hak Kim*, Kyung-Yong Kim**, Byong-Ho Kim*)

Abstract

Effect of the microwave dielectric properties and the microstructure on a mole fraction($x=0.1\sim 0.9$) of $(1-x)Mg_2SiO_4-xZnAl_2O_4$ ceramics was investigated. When $(1-x)Mg_2SiO_4-xZnAl_2O_4(x=0.1\sim 0.9)$ ceramics were sintered at $1300^\circ C$, $1350^\circ C$ and $1400^\circ C$ for 2hr, the microwave dielectric properties were obtained $\epsilon_r=6.8\sim 8.3$, $Q \cdot f_0=36000\sim 77600$. On the other hand, the temperature coefficients of resonant frequency(τ_f) were obtained in the properties of -62 ppm/ $^\circ C$ to -49 ppm/ $^\circ C$. In order to adjust the temperature coefficient of resonant frequency(τ_f), $CaTiO_3$ was added in $(1-x)Mg_2SiO_4-xZnAl_2O_4$ ceramics. $0.7Mg_2SiO_4-0.2ZnAl_2O_4-0.1CaTiO_3$ ceramics sintered at $1350^\circ C$ for 2hr showed the excellent microwave dielectric properties of $\epsilon_r=7.7$, $Q \cdot f_0=32000$, and $\tau_f=-7.9$ ppm/ $^\circ C$.

Key Words : Low dielectric constant, Mg_2SiO_4 , $ZnAl_2O_4$, $CaTiO_3$

1. 서론

우수한 유전특성을 갖는 고주파 유전체 세라믹스가 이동통신, 위성통신 및 무선시스템 등 고주파영역의 통신부품으로 최근에 널리 응용될 전망이다. 이런 고주파 유전체가 응용되는 통신용 부품으로는 듀플렉스, 필터, 다중 VCO(Voltage Controlled Oscillator), 안테나, 적층 고주파 세라믹 콘덴서 등이 있다.[1]

이에 적용되는 특성은 각 부품마다 요구되는 적절한 비유전율(ϵ_r), 품질계수(Q) 그리고 공진주파수의

온도계수(τ_f)가 0 ppm/ $^\circ C$ 에 가까운 값이 요구된다.[2] 근거리 통신망으로 이용되는 bluetooth(2.45 GHz) 및 Wireless Lan(5 GHz)은 무선주파수를 이용하여 10~100 m 내에서 각종 디지털장비(휴대폰, 가전제품, 컴퓨터 및 주변기기)간의 필요한 여러 케이블 연결을 대신하여 하나의 무선연결을 통하여 음성과 데이터를 주고받게 해 주는 장치이다. 이런 무선통신기기에서 저유전율의 고주파 유전체 세라믹스는 적절한 크기에 따른 고성능화를 추구하는 유전체 세라믹 안테나의 제조를 가능하게 한다. 따라서 본 논문에서는 저유전율을 갖는 고주파 유전체 세라믹스를 개발하기 위해 Mg_2SiO_4 (forsterite)[3] 와 $ZnAl_2O_4$ (gahnite)[4]를 출발물질로 했다. Mg_2SiO_4 는 사방결정계의 구조, 밀도는 $3.27\sim 3.37$ g/cm³, 비유전율이 6.0 정도이고 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 음의 값을

* : 고려대학교 재료공학과
(서울시 성북구 하월곡동 39-1, Fax: 02-958-5529
E-mail : ihpark@kist.re.kr)

** : KIST 세라믹공정센터
2000년 7월 22일 접수, 2000년 11월 24일 심사완료

갖는다. $ZnAl_2O_4$ (ZA;gahnite)는 등축결정계의 구조, 밀도는 4.0~4.6 g/cm³, 비유전율이 9.0 정도이고 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 음의 값을 갖는다. $(1-x)Mg_2SiO_4-xZnAl_2O_4$ 의 새로운 조성으로 합성하였으나, 공진주파수의 온도계수(τ_f)가 -50 ppm/℃을 전후로 하여 측정되었다. 그러므로 공진주파수의 온도계수(τ_f)를 보정해 주기 위해 이 조성에 $CaTiO_3$ (비유전율:170, $Q \cdot f_0=3600$, $\tau_f=+800$ ppm/℃)를 양론적으로 첨가하여 합성하였다. 그리하여 저유전율, 높은 $Q \cdot f_0$ 값과 0 ppm/℃에 가까운 공진주파수의 온도계수(τ_f)를 갖는 새로운 $xMg_2SiO_4-yZnAl_2O_4-zCaTiO_3$ 의 유전체 조성을 개발하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 출발물질로는 MgO , SiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , $CaTiO_3$ (99.9%, Japan, 고순도)를 사용하여 산화물혼합법으로 시편을 제조하였다.

Mg_2SiO_4 와 $ZnAl_2O_4$ 를 각각 조성비로 칭량하여, 에틸알코올을 분산매로 하여 지르코니아볼로 24시간 습식혼합분쇄하였다. 혼합분쇄한 분말을 전기오븐에서 120℃로 건조하였다. 건조 후 Mg_2SiO_4 와 $ZnAl_2O_4$ 를 5℃/min의 승온온도로 각각 1100℃와 1000℃에서 3시간 동안 하소하였다.

하소된 분말은 일차조성으로는 $(1-x)Mg_2SiO_4-xZnAl_2O_4$ 를 기본조성으로 하여 x가 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 및 0.9일때의 물분율로, 이차조성으로는 $xMg_2SiO_4-yZnAl_2O_4-zCaTiO_3(x+y+z=1)$ 를 기본조성으로 하여 x, y, z의 다양한 물분율로 각각 정확히 칭량한 후 여기에 5 wt%의 PVA수용액을 결합제로 10 wt% 첨가한 다음 다시 24시간 동안 2차 혼합분쇄한 후 전기오븐에서 120℃로 건조하였다. 건조한 분말은 지름이 13 mm인 금형몰드를 사용하여 1 ton/cm²의 압력으로 성형한후, 전기로에서 5℃/min의 승온속도로 1300℃, 1350℃ 및 1400℃에서 2시간 동안 소결하였다.

소결밀도는 아르카메데스법으로 측정하였으며, 소결 후 조성과 온도변화에 따른 결정상의 변화와 특성은 XRD(Rigaku Co., Japan)를 이용하여 분석하였다. 소결된 시편의 표면은 1 μm의 $\gamma-Al_2O_3$ 분말로 연마한 다음 1150℃~1250℃에서 10분 동안 열부식(thermal etching)한 후 주사 전자 현미경(SEM)으로 미세구조를 관찰하였다. 미세구조내 상의 확인은 EPMA(Jeol JXA-8600)로 정량분석하였다. 고주파 유전특성은 2개의 평행 도체판사이에서 TE₀₁₁ 공진

모드를 이용한 Hakki-Coleman방법[5]으로 12~16 GHz에서 공진주파수(f_0)를 측정하였다. 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 Cavity법으로 -25℃~+85℃의 온도 범위에서 측정하였으며, 다음 식을 이용하여 공진주파수의 온도계수(τ_f)를 계산하였다.

$$\tau_f = \frac{1}{f_0-25} \cdot \frac{df_0}{dT \times 10^6} \text{ [ppm/℃]}$$

f_0-25 : -25℃에서의 공진주파수

df_0 : -25℃와 +80℃사이의

공진주파수변화

dT : -25℃와 +80℃사이의 온도변화

3. 결과 및 고찰

3.1 Mg_2SiO_4 (MS)- $ZnAl_2O_4$ (ZA)계 세라믹스의 고주파 유전특성

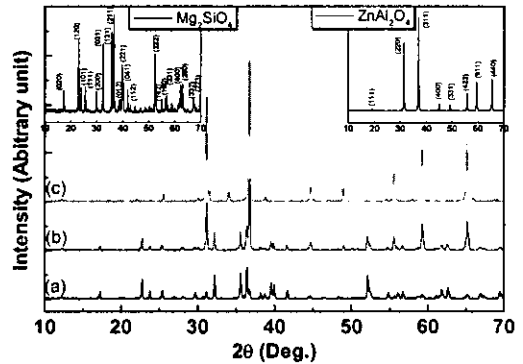


그림 1 1350℃에서 2시간 동안 소결된 $(1-x)Mg_2SiO_4-xZnAl_2O_4$ 의 X선 회절모양

Fig. 1 The XRD pattern of $(1-x)Mg_2SiO_4-xZnAl_2O_4$ sintered at 1350℃ for 2hr; (a)x=0.1, (b)x=0.5, (c)x=0.9.

그림 1은 1350℃에서 2시간 동안 소결한 $(1-x)MS-xZA(x=0.1\sim0.9)$ 시편들의 XRD 분석결과이다. $ZnAl_2O_4$ 의 치환량이 증가하면서 $ZnAl_2O_4$ 의 피크들은 강도가 증가하였는데, 이는 점차적으로 $ZnAl_2O_4$ 의 치환량이 증가함에 따라 고용되고 있음을 알 수 있다.[6] 또한 $ZnAl_2O_4$ 의 치환량이 증가함에 따라 피크들이 저각으로 이동함으로써 단위정의 크기가 커

졌음을 알았다. 이것은 액상소결시 Mg_2SiO_4 (orthosilicate)에 비해 이온반경이 큰 $ZnAl_2O_4$ (spinel)가 고용되면서 단위정의 크기가 증가했기 때문이라 생각된다.[7-8]

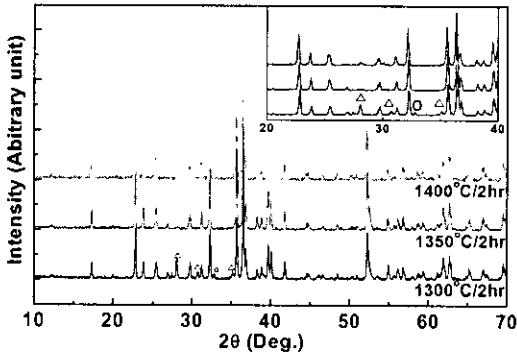


그림 2 소결온도 변화에 따른 $0.9Mg_2SiO_4$ - $0.1ZnAl_2O_4$ 의 X선 회절모양

Fig. 2 The XRD pattern of $0.9Mg_2SiO_4$ - $0.1ZnAl_2O_4$ as a function of sintered temperature.

그림 2는 소결온도의 변화에 따른 0.9MS-0.1ZA 시편들의 XRD분석결과이다. 소결온도가 1300°C에서 1400°C로 증가할수록 피크가 저각으로 이동했다. 이것은 입자성장과 고용이 일어나 단위정의 크기가 증가했음을 보여준다.[8-9] 1300°C에서의 XRD피크 중에는 2차상에 의한 회절피크(Δ, \circ)들이 나타난다. 이것은 Mg_2SiO_4 와 $ZnAl_2O_4$ 가 서로 합성하는 과정에 있어서, 1300°C에서는 SiO_2 와 Al_2O_3 가 2차상으로 존재하는 것이라 생각된다. 소결온도가 1350°C 이상 증가시에는 XRD피크에 이 회절피크(Δ, \circ)가 나타나지 않았다. 반면에 다른 각도의 피크들의 강도가 증가된 것으로 보아서, 2차상들이 점차적으로 고용된 것으로 생각된다.

그림 3의 (a)와 (b)는 각각 1300°C와 1400°C에서 2시간 동안 소결된 0.9MS-0.1ZA시편들의 전자주사현미경 사진이다. 그림 3의 (a)에서는 치밀한 주상(matrix)내에 2차상들을 볼 수 있으나, 그림 3의 (b)에서는 2차상을 거의 볼 수 없고 소결상태도 과대입성장과 기공의 발생을 확인할 수 있었다. 그림 3의 (c)와 (d)는 각각 0.5MS-0.5ZA와 0.1MS-0.9ZA시편을 1400°C에서 2시간동안 소결한 전자주사현미경 사진이다. 그림 3의 (c)와 (d)를 보면 (c)의 입자크기(2~3 μm)에 비해 (d)의 입자크기(4~5 μm)가 더 크며, (d)에서는 ZnO회발의 영향과 많은 $ZnAl_2O_4$ 의

치환량에 따른 입자크기의 증가 및 입성장으로 인해 기공이 발생된 것을 확인할 수 있었다.[10]

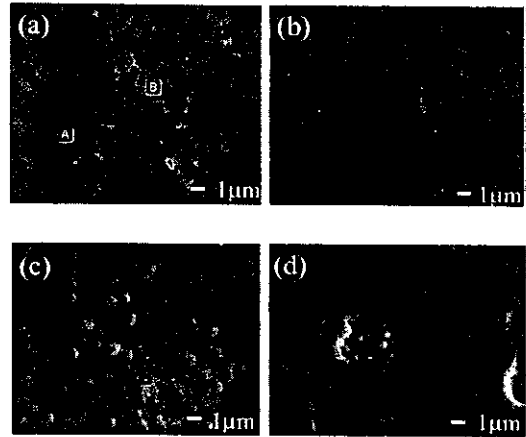


그림 3 소결온도에 따른 $(1-x)Mg_2SiO_4-xZnAl_2O_4$ 의 미세구조

Fig. 3 Microstructures of $(1-x)Mg_2SiO_4-xZnAl_2O_4$ as a function of sintered temperature;

- (a) $0.9Mg_2SiO_4-0.1ZnAl_2O_4$ sintered at 1300°C for 2hr,
- (b) $0.9Mg_2SiO_4-0.1ZnAl_2O_4$ sintered at 1400°C for 2hr,
- (c) $0.5Mg_2SiO_4-0.5ZnAl_2O_4$ sintered at 1400°C for 2hr,
- (d) $0.1Mg_2SiO_4-0.9ZnAl_2O_4$ sintered at 1400°C for 2hr.

표 1 1300°C에서 2시간 동안 소결된 $0.9Mg_2SiO_4-0.1ZnAl_2O_4$ 내의 주상과 이차상에 대한 EPMA분석

Table 1 EPMA Analysis of matrix and secondary phase in $0.9Mg_2SiO_4-0.1ZnAl_2O_4$ sintered at 1300°C for 2hr.

Element	Matrix(\bar{A})	Secondary phase(\bar{B})
	atom. %	atom. %
Zn	2.104	6.453
Mg	56.548	32.124
Al	2.211	38.973
Si	39.137	22.449

표 1은 1300°C에서 2시간 동안 소결된 그림 3의

(a)시편(0.9MS-0.1ZA)을 EPMA로 정량분석한 결과이다. (㉠)는 주상이고 (㉡)는 2차상인데, (㉡)는 Al_2O_3 를 주상으로 하는 2차상인 것을 확인할 수 있었다. 액상소결시 ZnO의 휘발에 따라 전하중성을 유지하려는 내부적인 힘에 의해 Al_2O_3 가 외부로 석출된 것이라 생각된다. 또한 $(1-x)MS-xZA(x=0.1\sim0.9)$ 에서 ZnO가 휘발된 만큼 그 자리에 MgO가 치환됨으로써, SiO_2 가 2차상에 다량 포함된 것이라 생각된다.

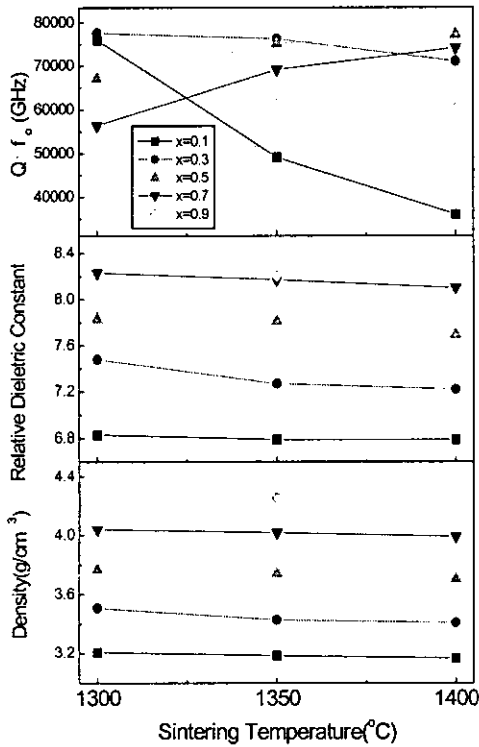


그림 4 소결온도의 변화에 따른 $(1-x)Mg_2SiO_4-xZnAl_2O_4$ 의 밀도변화, 비유전율 및 $Q \cdot f_0$ 값

Fig. 4 Density changes, relative dielectric constant and $Q \cdot f_0$ of $(1-x)Mg_2SiO_4-xZnAl_2O_4$ as a function of sintered temperature.

그림 4는 소결온도의 변화에 따른 $(1-x)MS-xZA(x=0.1\sim0.9)$ 시편들의 밀도변화, 비유전율 및 $Q \cdot f_0$ 값을 나타낸 것이다. $x=0.1\sim0.7$ 일때의 시편들은

1300°C에서 1400°C까지 소결온도가 증가함에 따라 밀도가 감소하지만, $x=0.9$ 인 시편은 소결온도가 증가할수록 밀도도 증가한다. 이것은 $(1-x)MS-xZA$ 의 조성에서 Mg_2SiO_4 는 $ZnAl_2O_4$ 에 비해 상대적으로 소결온도와 밀도가 낮기 때문에 소결온도와 밀도는 Mg_2SiO_4 의 첨가량이 증가할수록 낮아지고 $ZnAl_2O_4$ 의 첨가량이 증가할수록 높아진다.

Mg_2SiO_4 는 $ZnAl_2O_4$ 에 비해 비유전율이 더 낮기 때문에 mixing-rule[11]에 따라 Mg_2SiO_4 의 첨가량이 증가할수록 비유전율이 감소하며, $x=0.1$ 일 때 가장 낮은 비유전율을 갖는다. $x=0.9$ 일 때를 제외한 첨가량($x=0.1\sim0.7$)에서는 소결온도가 증가할수록 비유전율이 낮아지는 것을 볼 수 있다.

$(1-x)MS-xZA(x=0.1\sim0.9)$ 조성에서 소결온도에 따른 비유전율의 변화는 밀도변화와 유사한 특성을 보인다. 이것은 소결온도가 증가할수록 입자성장에 의한 내부기공의 증가와 2차상들의 재석출에 의해 밀도와 비유전율이 감소한다. 반면에 $x=0.9$ 일 때는 $ZnAl_2O_4$ 의 자체특성인 난소결성[7]과 밀도가 높기 때문에 소결 적정온도 1350°C 이상에서는 온도가 증가할수록 밀도와 비유전율이 증가한다. 품질계수(Q)는 재료내의 손실을 유발하는 인자에 의해 좌우되며, 그 인자로는 구조적 결함과 미세구조 결함(기공, 결정립크기, 2차상)이 있다.[12] 그림 4에서 보듯이, x 가 0.3이하일 때는 소결온도 1350°C 이상에서 파소결로 인해 $Q \cdot f_0$ 값이 저하된다. x 가 0.5, 0.7일 때는 사방결정계의 구조인 Mg_2SiO_4 와 등축결정계의 구조인 $ZnAl_2O_4$ 가 서로 상호보상된 고용, 합성과정에서 안정된 상태를 이룬다. 이로 인해 x 가 0.5, 0.7일 때는 치밀한 구조를 보이므로써, 소결온도가 증가함에 따라 $Q \cdot f_0$ 값이 증가하였다.

저유전율의 고주파 유전체 세라믹으로 $(1-x)MS-xZA(x=0.1\sim0.9)$ 시편들은 $\epsilon_r=6.8\sim8.3$, $Q \cdot f_0=36000\sim77600$ 의 우수한 특성값을 갖고 있다.

그러나 Mg_2SiO_4 와 $ZnAl_2O_4$ 모두 공진주파수의 온도계수(τ_f)가 음의 값을 가지기 때문에, $(1-x)MS-xZA(x=0.1\sim0.9)$ 시편들의 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 $-62\sim-49$ ppm/°C을 나타내었다. 그러므로 $(1-x)MS-xZA$ 조성에 $CaTiO_3$ 를 첨가하여 공진주파수의 온도계수(τ_f)를 보정하는 연구를 실행하였다.

3.2 $xMg_2SiO_4(MS)-yZnAl_2O_4(ZA)-zCaTiO_3(CT)$ ($x+y+z=1$)의 고주파 유전특성

그림 5는 1350°C에서 2시간 동안 소결된 xMS

-yZA-0.1CT(x+y=0.9)의 X선 회절모양이다.

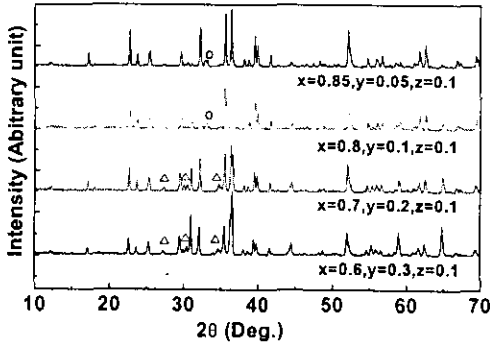


그림 5 1350°C에서 2시간동안 소결된 xMg₂SiO₄-yZnAl₂O₄-0.1CaTiO₃ (x+y=0.9)의 X선 회절모양

Fig. 5 The XRD pattern of xMg₂SiO₄-yZnAl₂O₄-0.1CaTiO₃ (x+y=0.9) sintered at 1350°C for 2hr.

그림 5에서는 그림 2에서 보여진 것과 같이, x가 0.8몰 이상일 때는 ○로 표시된 피크가 나타났으며, y가 0.2몰 이상일 때는 △로 표시된 피크가 나타났다. 여기에서도 ○와 △로 표시된 피크는 각각 SiO₂와 Al₂O₃가 2차상으로 남아, 고용 및 석출된 것임을 보여준다.

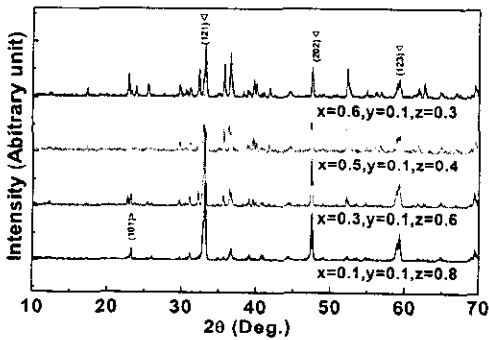


그림 6 1350°C에서 2시간 동안 소결된 xMg₂SiO₄-0.1ZnAl₂O₄-zCaTiO₃(x+z=0.9)의 X선 회절모양

Fig. 6 The XRD pattern of xMg₂SiO₄-0.1ZnAl₂O₄-zCaTiO₃ (x+z=0.9) sintered at 1350°C for 2hr.

y(ZnAl₂O₄)의 몰분율이 0.2이상으로 증가할수록 XRD의 피크가 저각으로 이동했는데, 이것은 상대적으로 이온반경이 큰 ZnAl₂O₄의 첨가량이 증가하면서 단위정의 크기가 증가됨에 기인한다.

그림 6은 1350°C에서 2시간 동안 소결된 xMS-0.1ZA-zCT(x+z=0.9)의 X선 회절모양이다. 그림 6에서 ▽로 표시된 피크는 CaTiO₃이며, z(CaTiO₃)몰분율이 증가할수록 피크의 강도도 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 CaTiO₃상은 2차상으로 생성되고 있음을 알 수 있다. CaTiO₃는 상대적으로 이온반경이 Mg₂SiO₄와 ZnAl₂O₄에 비해 작으므로, CaTiO₃의 첨가량이 증가할수록 시편들이 더 미세한 구조를 갖는 것으로 생각되어진다.[8,13]

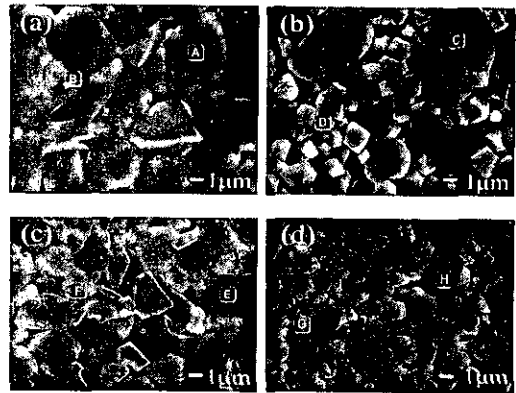


그림 7 1350°C에서 2시간 동안 소결된 xMg₂SiO₄-yZnAl₂O₄-zCaTiO₃ (x+y+z=1)의 미세구조

Fig. 7 Microstructures of xMg₂SiO₄-yZnAl₂O₄-zCaTiO₃(x+y+z=1) sintered at 1350°C for 2hr: (a) x=0.85, y=0.05, z=0.1, (b) x=0.6, y=0.3, z=0.1, (c) x=0.5, y=0.1, z=0.4, (d) x=0.1, y=0.1, z=0.8.

그림 7은 1350°C에서 2시간 동안 소결된 xMS-yZA-zCT(x+y+z=1)시편들의 전자주사현미경 사진이다. 그림 7에서 (a)에 비해 (b)가 ZnAl₂O₄의 높은 첨가량으로 인해 더 큰 입자크기를 가진다. 그림 7의 (b)는 2차상으로 인한 균일하지 못한 입자분포를

나타내고 있으며, Al₂O₃가 2차상으로 남아있는 것으로 생각된다. (c)에 비해 (d)는 CaTiO₃의 높은 첨가량으로 인해 더 균일한 입자분포와 더 작은 입자크기를 가진다. 여기서 입자크기가 작은 상은 CaTiO₃로 생각되며, XRD 분석결과와 일치하고 있다.

표 2 1350℃에서 2시간동안 소결된 xMg₂SiO₄-yZnAl₂O₄-zCaTiO₃ (x+y+z=1)의 EPMA분석

Table 2 EPMA Analysis of xMg₂SiO₄-yZnAl₂O₄-zCaTiO₃(x+y+z=1) sintered at 1350℃ for 2hr; (a) x=0.85, y=0.05, z=0.1,

(b) x=0.6, y=0.3, z=0.1,

(c) x=0.5, y=0.1, z=0.4,

(d) x=0.1, y=0.1, z=0.8.

(a)	Matrix(㉠)	Secondary phase(㉡)	(b)	Matrix(㉢)	Secondary phase(㉣)
Element	atom. %	atom. %	Element	atom. %	atom. %
Zn	1.134	0.714	Zn	5.514	7.715
Ca	0.474	29.891	Ca	0.264	0.335
Ti	0.134	31.494	Ti	0.395	0.693
Mg	58.303	22.107	Mg	52.157	40.563
Al	0.092	0.893	Al	6.075	25.253
Si	39.862	14.902	Si	35.595	25.441

(c)	Matrix(㉤)	Secondary phase(㉥)	(d)	Matrix(㉦)	Secondary phase(㉧)
Element	atom. %	atom. %	Element	atom. %	atom. %
Zn	1.821	2.247	Zn	3.349	3.795
Ca	2.128	33.523	Ca	40.159	7.588
Ti	1.674	35.028	Ti	41.145	6.195
Mg	55.767	12.492	Mg	3.479	50.801
Al	0.324	9.709	Al	11.461	0.406
Si	38.287	7.0	Si	0.408	31.216

표 2의 (a), (b), (c) 및 (d)는 각각 그림 7의 (a), (b), (c) 및 (d)에 해당되는 주상(matrix)과 2차상을 확인하기 위한 EPMA 분석결과이다. 그림 7의 (a)에서 ㉠는 주상으로 Mg₂SiO₄가 주성분인 복합상이 형성된 것이고, ㉡는 2차상으로 CaTiO₃가 주성분인 복합상이 형성된 것이라 생각되어 진다.

그림 7에서 SiO₂가 과잉으로 남아 고용된 것임을 표 2의 (a)에서 확인할 수 있다. 그림 7의 (b)에서 ㉢는 주상으로 Mg₂SiO₄가 주성분인 복합상이 형성

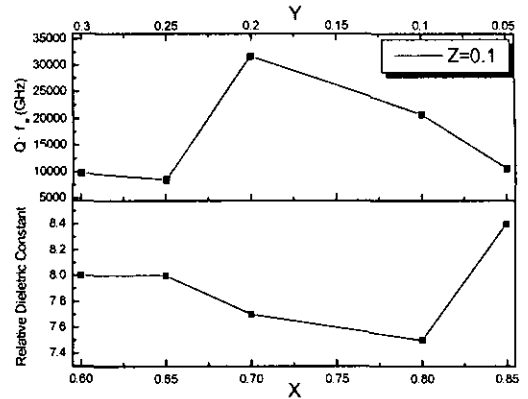


그림 8 1350℃에서 2시간동안 소결된 xMg₂SiO₄-yZnAl₂O₄-0.1CaTiO₃ (x+y=0.9)의 비유전율과 Q · f₀값

Fig. 8 Relative dielectric constant and Q · f₀ of xMg₂SiO₄-yZnAl₂O₄-0.1CaTiO₃ (x+y=0.9)sintered at 1350℃ for 2hr.

된 것이고, 2차상인 ㉣에서는 Al₂O₃가 주성분인 복합상이 형성된 것이라 생각되어 진다. 여기에서도 Al₂O₃가 과잉으로 남아 고용된 것임을 표 2의 (b)에서 확인할 수 있었다. 그림 7의 (c)에서 ㉤상은 Mg₂SiO₄가 주성분인 복합상이 형성된 것이고, ㉥상은 CaTiO₃가 주성분인 복합상이 형성된 것을 표 2의 (c)에서 확인할 수 있었다. 그림 7의 (d)에서 상대적으로 입자크기가 작은 ㉦상은 CaTiO₃가 주성분인 복합상이 형성된 것이고, 입자크기가 큰 ㉧상은 Mg₂SiO₄가 주성분인 복합상이 형성된 것을 표 2의 (d)에서 확인할 수 있었다.

그림 8은 다양한 x, y물분율에 대한 xM-yZA-0.1CT(x+y=0.9)계의 비유전율과 Q · f₀값을 나타낸 것으로, z(CaTiO₃)물분율을 0.1로 고정시켜 놓았다. x(Mg₂SiO₄)물분율이 증가함에 따라 비유전율이 감소하고, x가 0.85에서는 다시 비유전율이 증가하는 것을 볼 수 있다. Q · f₀값은 x(Mg₂SiO₄)물분율이 0.65 이하에서는 10,000이하의 값을 얻었으나, x가 0.7이상에서는 10,000이상의 값을 얻었다. 0.7MS-0.2ZA-0.1CT과 0.8MS-0.1ZA-0.1CT의 조성에서 가장 우수한 고주파 유전특성을 얻을 수 있었다.

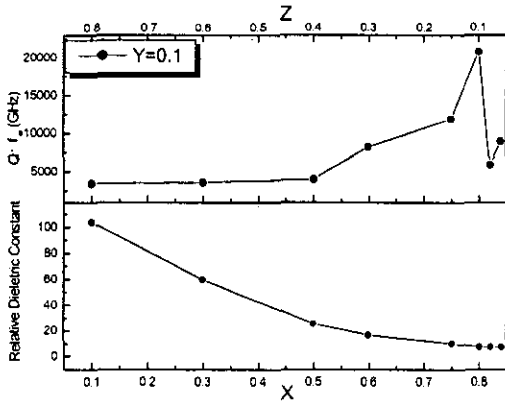


그림 9 1350℃에서 2시간 동안 소결된 $x\text{Mg}_2\text{SiO}_4-0.1\text{ZnAl}_2\text{O}_4-z\text{CaTiO}_3$ ($x+z=0.9$)의 비유전율과 $Q \cdot f_0$ 값

Fig. 9 Relative dielectric constant and $Q \cdot f_0$ of $x\text{Mg}_2\text{SiO}_4-0.1\text{ZnAl}_2\text{O}_4-z\text{CaTiO}_3$ ($x+z=0.9$) sintered at 1350℃ for 2hr.

그림 9는 다양한 x, z물분율에 대한 xMS-0.1ZA-zCT($x+z=0.9$)계의 비유전율과 $Q \cdot f_0$ 값을 나타낸 것으로, y(ZnAl_2O_4)물분율을 0.1로 고정시켜 놓았다. CaTiO_3 고유의 고주파 유전특성(비유전율:170, $Q \cdot f_0=3600$, $\tau_f=+800$ ppm/℃)으로 인해 z(CaTiO_3)물분율이 0.8일 때는 100이상의 비유전율을 얻었다. z(CaTiO_3)물분율이 감소하면서 비유전율은 감소하였으며, $Q \cdot f_0$ 값은 점차 증가하였다. $Q \cdot f_0$ 값은 0.8MS-0.1ZA-0.1CT의 조성에서 가장 높은 값을 얻었고, x(Mg_2SiO_4)물분율이 0.82이상에서는 다시 감소하였다.

표 3은 다양한 x, y, z물분율에 대한 xMS-yZA-zCT($x+y+z=1$)계의 비유전율, $Q \cdot f_0$ 값 및 τ_f 를 나타내었다. 이 조성에서는 대체적으로 mixing-rule에 따라 x(Mg_2SiO_4)물분율이 증가할수록 비유전율이 감소하였다. 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 Mg_2SiO_4 와 ZnAl_2O_4 모두 고유의 음의 값을 나타내는데, 여기에서는 y(ZnAl_2O_4)물분율이 더 클수록 큰 음의 공진주파수의 온도계수(τ_f)를 갖는다. 이 조성에서는 z(CaTiO_3)물분율이 증가할수록 양의 공진주파수의 온도계수(τ_f)를 나타내며, 밀도도 증가하였다.

결과적으로 0.7 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4-0.2\text{ZnAl}_2\text{O}_4-0.1\text{CaTiO}_3$ 의 조성에서 $\epsilon_r=7.7$, $Q \cdot f_0=31800$, $\tau_f=-7.8$ ppm/℃의 고주파 유전특성값을 얻었다.

표 3 1350℃에서 2시간동안 소결된 $x\text{Mg}_2\text{SiO}_4-y\text{ZnAl}_2\text{O}_4-z\text{CaTiO}_3$ ($x+y+z=1$)의 고주파 유전특성

Table 3 Microwave dielectric properties of $x\text{Mg}_2\text{SiO}_4-y\text{ZnAl}_2\text{O}_4-z\text{CaTiO}_3(x+y+z=1)$ sintered at 1350℃ for 2hr.

No.	Ceramic composition			ϵ_r	$Q \cdot f_0$ (GHz)	τ_f (ppm/℃)	Density(g/cm ³)
	x	y	z				
1	0.85	0.05	0.1	8.4	10570	-5	3.1646
2	0.84	0.1	0.06	7.3	8928	-20	3.2060
3	0.82	0.1	0.08	7.4	5855	-58.7	3.2016
4	0.8	0.1	0.1	7.5	20777	+6.2	3.2268
5	0.75	0.1	0.15	10.2	11860	-1.1	3.2027
6	0.75	0.05	0.2	10.9	15156	+30.9	3.2276
7	0.7	0.2	0.1	7.7	31755	-7.8	3.2754
8	0.7	0.15	0.15	10.0	16106	-5	3.2566
9	0.65	0.25	0.1	8.0	8458	-43	3.3756
10	0.6	0.3	0.1	8.0	9772	-47	3.3925
11	0.6	0.1	0.3	16.7	8225	+82.9	3.3632
12	0.5	0.1	0.4	25.4	4005	+309.6	3.4593
13	0.3	0.1	0.6	59.6	3603	+455.6	3.6848
14	0.1	0.1	0.8	103.7	3441	+659	3.8997

4. 결론

본 연구에서는 저유전율, 우수한 $Q \cdot f_0$ 값 그리고 0 ppm/℃에 가까운 공진주파수의 온도계수(τ_f)를 갖는 조성으로 (1-x) $\text{Mg}_2\text{SiO}_4-x\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ($x=0.1\sim0.9$)계 세라믹스와 공진주파수의 온도계수(τ_f)를 보정하기 위해 CaTiO_3 를 첨가한 $x\text{Mg}_2\text{SiO}_4-y\text{ZnAl}_2\text{O}_4-z\text{CaTiO}_3(x+y+z=1)$ 계 세라믹스의 물분율에 따른 고주파 유전특성에 대해 고찰하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. (1-x) $\text{Mg}_2\text{SiO}_4-x\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ($x=0.1\sim0.9$)계 세라믹스에서 Mg_2SiO_4 가 ZnAl_2O_4 에 비해 비유전율이 상대적으로 더 작은 값을 가지기 때문에, Mg_2SiO_4 의 첨가량이 높을수록 저유전율을 갖는다. x가 0.5, 0.7일 때는 ZnO의 휘발이 일어나지만, 사방결정계의 구조

인 Mg_2SiO_4 와 등축결정계의 구조인 $ZnAl_2O_4$ 가 서로 상호 보상된 합성, 고용과정에 의해서 안정된 상태를 이룬다. 이것으로 인해 소결온도가 증가함에 따라 $Q \cdot f_0$ 값이 증가하였다.

2. $(1-x)Mg_2SiO_4-xZnAl_2O_4(x=0.1 \sim 0.9)$ 계 세라믹스의 고주파 유전특성은 $\epsilon_r=6.8 \sim 8.3$, $Q \cdot f_0=36000 \sim 77600$ 의 특성값을 얻었으나, 공진주파수의 온도계수 (τ_f)는 $-62 \sim -49$ ppm/°C의 값을 얻었다.

3. $xMg_2SiO_4-yZnAl_2O_4-zCaTiO_3(x+y+z=1)$ 계 세라믹스는 $x(Mg_2SiO_4)$ 가 증가할수록 비유전율이 감소하고, $z(CaTiO_3)$ 가 증가할수록 비유전율이 증가하였다. $Q \cdot f_0$ 값은 $x(Mg_2SiO_4)$ 가 0.7이상일 때 증가했고, $z(CaTiO_3)$ 가 증가하면서 감소하였다. 공진주파수의 온도계수 (τ_f)는 음의 값을 가지는 Mg_2SiO_4 와 $ZnAl_2O_4$ 에 비해 상대적으로 양의 값을 가지는 $CaTiO_3$ 의 몰분율이 증가할수록 높은 양의 공진주파수의 온도계수 (τ_f)를 갖는다.

4. $xMg_2SiO_4-yZnAl_2O_4-zCaTiO_3(x+y+z=1)$ 계 세라믹스에서 다양한 몰분율(x,y,z)로 실험한 결과, $z(CaTiO_3)$ 를 0.1로 고정했을 때 최적의 상호 보상된 고주파 유전특성값을 얻을 수 있었다. $0.7Mg_2SiO_4-0.2ZnAl_2O_4-0.1CaTiO_3$ 의 조성에서 $\epsilon_r=7.7$, $Q \cdot f_0=31800$, $\tau_f=-7.8$ ppm/°C의 안정된 저유전율의 고주파 특성값을 갖는 새로운 유전재료를 개발하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원의 첨단핵심기술이 전사업 연구비 지원으로 수행되었으며, 자원에 감사드립니다.

참고문헌

[1] W. Wersing, "Electronic Ceramics", Elsevier Sci. Publ. Co., pp. 67-119, 1991.
 [2] Kikuo Wakino, Toshio Nishikawa and Youhei Ishikawa, "Dielectric Resonator Materials and Their Applications for Mobile Communication System", Br. Ceram. Trans. J., Vol. 89, No. 2, pp. 39, 1990.
 [3] H. D. Megaw, "Crystal Structures: A Working Approach", W. B. Saunders Co., pp. 249-439, 1973.
 [4] F. D. Bloss, "Crystallography and Crystal Chemistry", Holt, Rinehart and Winston, Inc., pp. 256, 1971.

[5] B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", IRE Trans. Microwave Theory Tech, MTT-8, pp. 402, 1960.
 [6] A. Koller, "Structure and Properties of Ceramics", Elsevier, pp. 136-148, 1994.
 [7] W. Hong and L. D. Jonghe, "Reaction Sintering of $ZnO-Al_2O_3$ ", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 78, No. 12, pp. 3217-3224, 1995.
 [8] 여동훈 외 2인, "CaTiO₃-LaAlO₃계 세라믹스의 마이크로파 유전특성", 전기전자재료학회논문지, Vol. 9, No. 4, pp. 379-384, 1996.
 [9] 최의선 외 4인, "소결온도에 따른 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ 세라믹의 마이크로파 유전특성", 전기전자재료학회, '99 추계학술대회 논문집, pp. 282-285, 1999.
 [10] 이문길 외 5인, "Ba²⁺의 결핍에 따른 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 세라믹스의 고주파 유전특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, Vol. 7, No. 5, pp. 403-408, 1994.
 [11] K. Wakino, T. Okada, N. Yoshida and K. Tomono, "A New Equation for Predicting the Dielectric Constant of a Mixture", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 76, No. 10, pp. 2588-2594, 1993.
 [12] W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, Second edition, pp. 937-945, 1976.
 [13] H. F. Kay and P. C. Bailey, "Structure and Properties of CaTiO₃", Acta Cryst. 10, pp. 219-226, 1957.