

## 소결시간에 따른 적층형 $Mg_{0.93}Ca_{0.07}TiO_3-(Ca_{0.3}Li_{0.14}Sm_{0.42})TiO_3$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

조준엽 · 윤기현<sup>†</sup> · 김응수\* · 김태홍\*\*

연세대학교 세라믹공학과

\*경기대학교 재료공학과

\*\*한국전자통신연구원 정보화기술연구소

(2002년 8월 10일 접수; 2002년 8월 31일 승인)

## Effect of Sintering Time on Microwave Dielectric Properties of Layered $Mg_{0.93}Ca_{0.07}TiO_3-(Ca_{0.3}Li_{0.14}Sm_{0.42})TiO_3$ Ceramics

Joon Yeob Cho, Ki Hyun Yoon<sup>†</sup>, Eung Soo Kim\* and Tae-Hong Kim\*\*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

\*Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

\*\*Information Technology Research Group, Electronics and Telecommunications Research Institute, Daejeon 305-350, Korea

(Received August 10, 2002; Accepted August 31, 2002)

### 초 록

$Mg_{0.93}Ca_{0.07}TiO_3$ (MCT)와  $(Ca_{0.3}Li_{0.14}Sm_{0.42})TiO_3$ (CLST) 세라믹스를 적층형 경사기능재료 구조로 제조한 뒤 소결시간에 따른 마이크로파 유전특성의 변화를 고찰하였다. 소결시간의 변화에 대하여 유전상수는 거의 일정한 값을 유지하였으나, 품질계수는 밀도와 각 유전체 층에 인가되는 열응력의 변화에 의해 영향을 받았다. 적층형 시편의 밀도가 증가할수록, 각 유전체 층에 작용하는 열응력이 감소함에 따라 전체 품질계수 값은 증가하였으며, CLST 보다 열팽창 계수가 작은 MCT 층에 인가되는 압축응력의 변화에 대하여 품질계수 값은 민감하게 영향을 받았다. 1300°C에서 9시간 소결한 적층형 경사기능재료 구조의 시편의 MCT 층에 가장 큰 압축응력이 인가되었으며, 이 때 가장 낮은 품질계수를 나타냈다.

### ABSTRACT

Effect of the sintering time on the microwave dielectric properties of the layered Functionally Graded Materials(FGMs) of the  $Mg_{0.93}Ca_{0.07}TiO_3$ (MCT) with  $(Ca_{0.3}Li_{0.14}Sm_{0.42})TiO_3$ (CLST) ceramics was investigated. The dielectric constant of layered FGMs specimens showed a nearly constant value and did not change significantly with sintering time. The quality factor, however, was affected by the relative density and thermal stress developed in each dielectric layer. With an increase of the relative density and the decrease of the induced thermal stresses, quality factor of the layered FGMs specimens increased and the quality factor was influenced sensitively by the change of compressive stress developed in MCT layers which had a lower thermal expansion coefficient than that of CLST. For the layered FGMs specimen sintered at 1300°C for 9 h, the compressive stress developed in MCT layer showed the maximum value, which, in turn, the quality factor of the specimen was the minimum value.

**Key words :** Layered FGMs,  $Mg_{0.93}Ca_{0.07}TiO_3$ ,  $(Ca_{0.3}Li_{0.14}Sm_{0.42})TiO_3$ , Quality factor, Thermal stress

### 1. 서 론

현대사회가 산업 기술 사회에서 고도 정보화 사회로 발전되어감에 따라 통신 정보량의 수요가 급격히 증대되고 있으며, 마이크로파에서의 이동통신과 방송기기 및 인공 위성을 이용한 SHF 방송 등에서의 마이크로파 유전체 세

라믹스의 이용이 급증함에 따라 마이크로파 유전체 세라믹스의 이득에 대한 요구가 증대되고 있다. 마이크로파 유전체로 사용되기 위해서는 높은 유전상수와 높은 무부하 Q 값 ( $\approx 1/\tan\delta$ ), 그리고 안정된 공진주파수의 온도계수(TCF)를 가져야 한다.<sup>1,2)</sup>

최근 기술의 발전과 더불어, 제품의 집적 및 소형화에 대한 요구가 증대되고 있으며, 경사기능재료(Functionally Graded Materials, FGMs)는 이러한 요구에 부응하는 적합한 기술로 주목받고 있다. 다른 여러 복합체의 경우와 마찬가지로, 경사기능재료는 각 구성성분의 장점들을 결합

<sup>†</sup>Corresponding author : Ki Hyun Yoon

E-mail : khyoon@yonsei.ac.kr

Tel : +82-2-2123-2847 Fax : +82-2-392-1680

하여 이용함으로써 단일 조성의 재료에 비하여 뛰어난 특성을 나타내며, 재료내의 물성의 구배(gradient)를 조절함으로써 경사기능재료의 특성이 좌우된다.<sup>3,4)</sup> 경사기능재료로서의 세라믹스의 특성을 향상시키기 위하여 세라믹스의 소결성을 증대시키는 것이 중요하며, 소결온도 및 소결시간을 변화시킴으로써 재료의 특성을 최적화할 수 있다. 많은 재료 및 제품의 특성 및 수명에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되고 있는 열응력은 전기적, 광학적 특성뿐 아니라 기계적, 구조적 특성의 저하를 유발한다. 다층 구조 세라믹스에서는 각 층을 이루는 물질 사이의 열팽창계수 차이 때문에 발생하는 응력에 의한 특성의 변화가 나타났으며, 유전체 박막의 경우, 박막과 기판 간의 변위(strain)가 증가할수록 유전손실이 증가한다는 결과가 보고되어 있다.<sup>5,6)</sup>

마이크로파 유전체 필터 재료로 널리 사용되고 있는  $Mg_{0.93}Ca_{0.07}TiO_3$ (MCT)계 세라믹스는 ilmenite 구조의  $MgTiO_3$ 와 perovskite 구조의  $CaTiO_3$ 의 두 상이 서로 공존하고 있는 상태의 복합체로, 두 상을 적절히 혼합함으로써  $MgTiO_3$  세라믹스( $r=17$ ,  $Q=22,000$  at 5 GHz,  $TCF=-45$  ppm/ $^{\circ}C$ )와  $CaTiO_3$  세라믹스( $r=170$ ,  $Q=1,800$  at 5 GHz,  $TCF=+800$  ppm/ $^{\circ}C$ )의 상반된 특성을 제어할 수 있다.<sup>7,8)</sup> 또한  $(Ca_{0.3}Li_{0.14}Sm_{0.42})TiO_3$ (CLST)계 세라믹스는 부(-)의 TCF 값을 가지는  $(Li,Sm)TiO_3$  세라믹스를  $CaTiO_3$  세라믹스에 첨가하여 완전 고용된 perovskite 구조를 형성시킴으로써 TCF 값을 제어할 수 있으며, 이러한 고용시 발생하는 A-자리 공공으로 인하여 마이크로파 유전특성이 향상된다고 보고되었다.<sup>9,10)</sup>

본 연구에서는 높은 품질계수를 가진 MCT 세라믹스와 높은 유전상수를 가진 CLST 세라믹스를 적층형의 경사기능재료로 제조한 뒤, 소결시간에 따른 마이크로파 유전특성의 변화를 고찰하였다. 또한 선형 탄성 이론(linear elastic theory)<sup>11,12)</sup>에 기초하여 각각의 시편에 작용하는 열응력을 구하고, 마이크로파 유전손실에 미치는 밀도와 열응력의 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 출발물질로 순도 99.5% 이상의  $MgO$ ,  $CaCO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Li_2CO_3$  및  $Sm_2O_3$ 를 사용하였으며, 시편제조는 일반적인 산화물 혼합법으로 행하였다. 분말을  $Mg_{0.93}Ca_{0.07}TiO_3$  및  $(Ca_{0.3}Li_{0.14}Sm_{0.42})TiO_3$ 의 조성으로 칭량한 후, 에틸알코올을 용매로 하여 지름이 10 mm인 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 동안 습식 혼합한 후 건조하였다. 건조한 분말은 알루미늄 도가니에서 MCT는 1100 $^{\circ}C$ 에서 4시간, CLST는 1000 $^{\circ}C$ 에서 2시간 동안 각각 하소한 후, 다시 24시간 동안 습식분쇄하였다. 건조시킨 분말을 80 mesh 스크린을 이용하여 재분쇄한 후, 지름 12 mm

인 몰드를 사용하여 MCT 및 CLST 분말을 적층형 경사기능재료 구조로 충전한 뒤, 1000 kg/cm<sup>2</sup>의 압력하에서 성형하고 1450 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 냉간 정수압 성형하였다. 성형된 시편은 200 $^{\circ}C/h$ 의 승온속도로 1300 $^{\circ}C$ 에서 1~9시간 소결하였다.

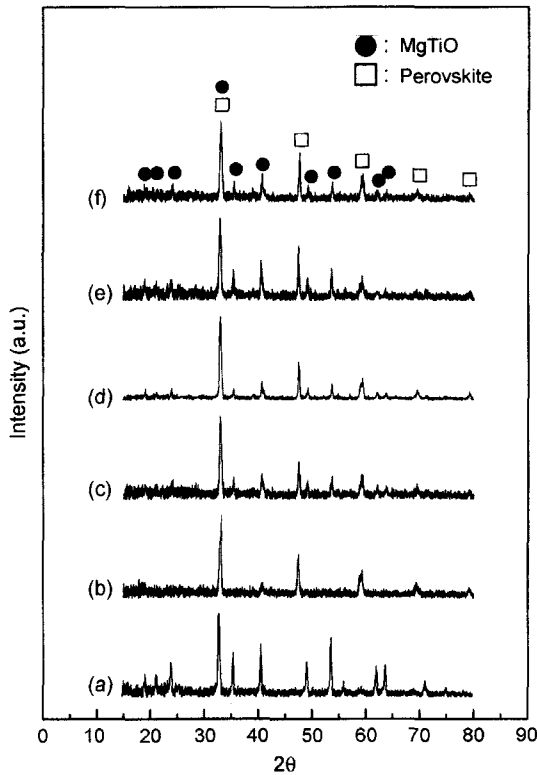
하소 후의 생성물 및 미반응 물질의 존재 여부를 확인하고 소결 후 존재상 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석(Rigaku D/Max-3C, Japan)을 행하였다. 정확한 X-선 회절분석을 위하여 표준시료로 Si 분말을 균일하게 혼합한 후 분석을 행하였다. 소결 시편을 SiC 연마지로 순차적으로 연마한 다음 0.05  $\mu m$ 의  $\gamma-Al_2O_3$  분말로 최종 연마하고 1120 $^{\circ}C$ 에서 10분 동안 열에칭(thermal etching)하였다. 소결 시편의 계면과 결정립 크기, 2차상의 생성 여부 등을 알아보기 위하여 연마면에 대하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM/Energy Dispersive Spectrometer, EDS, Hitachi S-4200, Japan)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. MCT 및 CLST 세라믹스의 열팽창계수를 측정하기 위하여 열기계분석기(Thermomechanical Analyzer, TMA, TMA-2940, TA Instrument, U.S.A.)를 이용하였다. 마이크로파 유전특성은 Hakki와 Coleman<sup>13)</sup>에 의해 제시되고 Kobayashi와 Tanaka<sup>14)</sup>가 보정한 resonant post method를 사용하여 측정하였다.

본 실험에서는 순수한 MCT 및 CLST 세라믹스의 소결체는 인가된 열응력이 없으며, 각 유전체 층에 작용하는 변위 및 열응력의 크기는 선형 탄성이론에 의하여 구할 수 있으므로, 적층형 경사기능재료 구조의 시편의 각 유전체 층에 작용하는 열응력을 이론적으로 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1300 $^{\circ}C$ 에서 9시간 소결한 MCT 및 CLST 그리고 1300 $^{\circ}C$ 에서 1~9시간 소결한 적층형 경사기능재료 구조의 시편의 계면에 대한 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. MCT 세라믹스의 경우에는 ilmenite 구조의  $MgTiO_3$  상과 perovskite 구조인  $CaTiO_3$ 상이 혼재되어 있는 것이 확인되었다.  $CaTiO_3$  상은  $MgTiO_3$  상에 거의 고용되지 않으며 각각의 상이 공존하고 있는 것으로 보고되어 있다.<sup>7)</sup> CLST 세라믹스는 사방정 구조인  $CaTiO_3$  상에 Li와 Sm이 완전 고용된 단일상으로 존재하였고 제 2상은 관찰되지 않았다. 이 두 조성의 분말을 적층형 경사기능재료 구조로 성형한 시편의 계면에 대한 X-선 회절분석결과, 계면에서 새로운 상이나 제 2상의 존재는 확인되지 않았으며, 모든 소결조건에 대하여  $MgTiO_3$  상과  $CaTiO_3$ -type의 perovskite 상이 공존하였다.

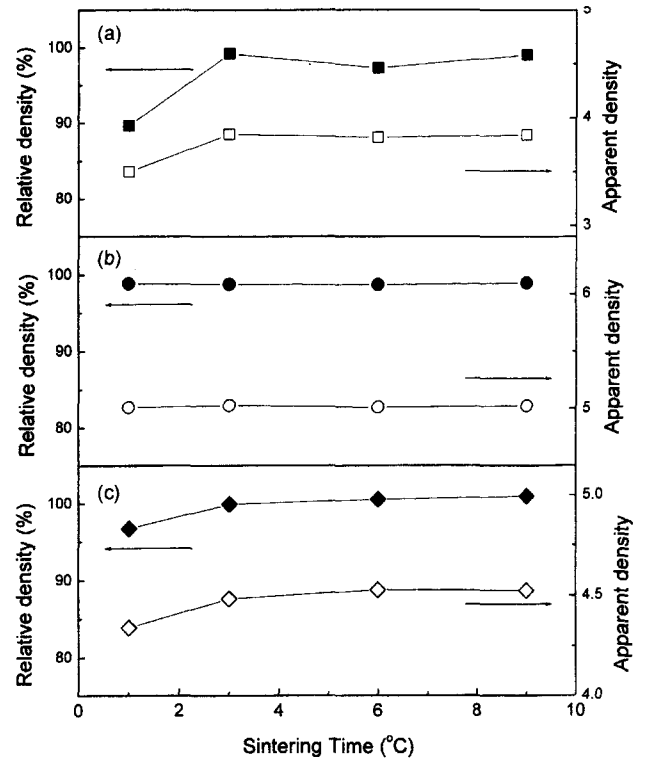
1300 $^{\circ}C$ 에서 1~9시간 소결한 MCT 및 CLST 세라믹스와 적층형 경사기능재료 구조로 성형한 시편의 결보기 밀도와 상대밀도를 Fig. 2에 나타내었다. 1300 $^{\circ}C$ 에서 1시간



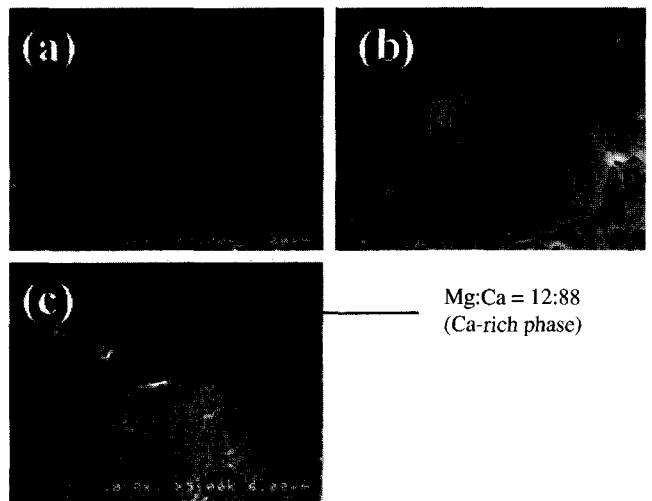
**Fig. 1.** XRD patterns of (a) Mg<sub>0.93</sub>Ca<sub>0.07</sub>TiO<sub>3</sub> and (b) (Ca<sub>0.3</sub>Li<sub>0.14</sub>Sm<sub>0.42</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1300°C for 9 h and their interfaces of layered FGMs structure sintered at 1300°C for (c) 1 h, (d) 3 h, (e) 6 h and (f) 9 h, respectively.

소결한 MCT 세라믹스의 경우에는 낮은 소결온도와 짧은 소결시간으로 인하여 소결이 충분히 진행되지 못하여 89% 정도의 낮은 상대밀도값을 나타내었으며,<sup>7,8,15</sup> 3시간 이후의 소결시간에 대해서는 이론밀도의 97% 이상의 높은 상대밀도값을 나타내었다. 이와 비교해서 1300°C에서 1~9 시간 소결한 CLST 세라믹스는 이론밀도의 98% 이상의 높은 상대밀도값을 나타내었다. 적층형 경사기능재료 구조 시편은 MCT 및 CLST 세라믹스의 부피비가 같도록 성형되었으므로, 순수한 MCT 및 CLST 세라믹스의 이론 밀도 및 상대밀도 값으로부터 혼합법칙에 의하여 이론 밀도 및 상대밀도를 계산하였다. 1300°C에서 1시간 소결한 경사기능재료 구조 시편은 낮은 밀도값을 나타냈으며, 이는 같은 조건에서 소결한 MCT 시편의 낮은 밀도에 의한 결과이다. 소결시간이 증가함에 따라 밀도값은 증가하였으며, 이론밀도에 가까운 높은 상대밀도값을 보였다. Fig. 2(c)와 같이 경사기능재료 구조로 성형한 시편의 밀도값은 MCT 층의 밀도값의 변화와 유사한 경향을 보였으며, 이는 CLST 층의 밀도값이 소결시간의 변화에 따라 큰 변화를 보이지 않았기 때문이다.

Fig. 3은 주사전자현미경을 이용하여 1300°C에서 소결



**Fig. 2.** Relative and apparent densities of (a) Mg<sub>0.93</sub>Ca<sub>0.07</sub>TiO<sub>3</sub> (MCT), (b) (Ca<sub>0.3</sub>Li<sub>0.14</sub>Sm<sub>0.42</sub>)TiO<sub>3</sub> (CLST) ceramics and (c) the layered FGMs structure specimen of MCT with CLST sintered at 1300°C with sintering time.



**Fig. 3.** SEM photographs of the interfaces between Mg<sub>0.93</sub>Ca<sub>0.07</sub>TiO<sub>3</sub> and (Ca<sub>0.3</sub>Li<sub>0.14</sub>Sm<sub>0.42</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics with the layered FGMs specimens sintered at 1300°C for (a) 3 h, (b) 6 h and (c) 9 h, respectively.

한 적층형 경사기능재료 구조 시편의 계면을 중심으로 한 미세구조를 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 짙은 색의 MCT 세라믹스는 주상(matrix phase)인 MgTiO<sub>3</sub> 상의 내부 혹은

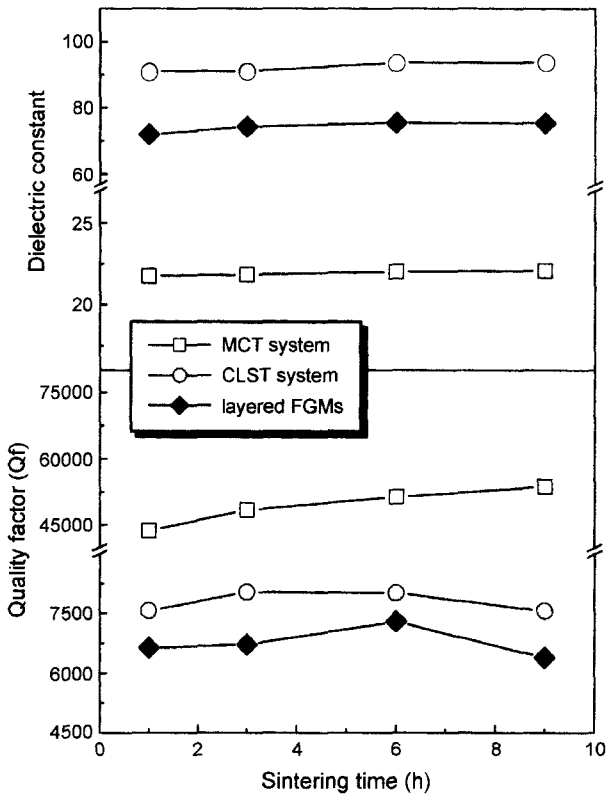


Fig. 4. Microwave dielectric properties of  $Mg_{0.93}Ca_{0.07}TiO_3$  (MCT) and  $(Ca_{0.3}Li_{0.14}Sm_{0.42})TiO_3$  (CLST) ceramics, and the layered FGMS structure specimen of MCT with CLST sintered at  $1300^\circ C$  with sintering time.

입계에서 밝은 색의 입자들이 존재하고 있음이 관찰되었으며, EDS를 이용한 조성분석 결과 Ca 함유량이 높은  $CaTiO_3$  상입이 확인되었다. 이는  $MgTiO_3$ 상과  $CaTiO_3$  상은 고용되지 않고 공존하고 있다는 보고<sup>7)</sup>와 일치하는 결과이다. CLST 세라믹스는 모든 소결조건에 대하여 단일상의 미세구조를 나타내었으며, 제 2상의 합성은 관찰되지 않았다. MCT와 CLST 세라믹스 모두 소결시간이 증가함에 따라 결정립 크기가 증가하였으며,  $1300^\circ C$ 에서 9시간 소결한 CLST 세라믹스에서는 입자의 과대성장이 관찰되었다. 시편의 계면에 대한 미세구조 관찰 결과, 모든 소결조건에서 균일하고 안정적인 계면의 존재를 확인할 수 있었으며 균열의 발생이나 제 2상의 생성은 관찰되지 않았고, 이러한 결과는 앞서 설명한 Fig. 1의 X-선 회절 결과와 일치하는 결과이다.

Fig. 4는  $1300^\circ C$ 에서 1~9시간 소결한 MCT 및 CLST 세라믹스와 이 두 조성의 분말을 적층형 경사기능재료 구조로 성형한 시편의 마이크로파 유전특성 측정 결과이다. 마이크로파 유전체 물질에서는 밀도에 따라 유전특성이 변화한다고 보고되어 있다.<sup>16-18)</sup> 소결 시간이 증가함에 따라, CLST 세라믹스의 밀도는 크게 변화하지 않았으며, 유

전상수는 큰 변화를 보이지 않았다.  $1300^\circ C$ 에서 9시간 소결한 CLST 세라믹스의 품질계수값은 약간 감소하였는데, 이는 Fig. 3(c)에서 확인할 수 있듯이 입자의 과대성장으로 인한 결과이다. MCT 세라믹스의 경우에는  $1300^\circ C$ 에서 1시간 소결한 시편은 낮은 상대밀도를 나타내었으며, 소결시간의 증가에 따라 밀도가 증가하여 97% 이상의 높은 상대밀도값을 유지하였다. 소결시간이 증가함에 따라 MCT 세라믹스의 결정립 크기가 증가하였으며, 품질계수값 역시 점차적으로 증가하였는데, 이러한 결과는 마이크로파 산란원으로 작용하여 품질계수값을 감소시킨다고 보고된 입계가 감소함에 따른 것이다.<sup>19)</sup> 적층형 경사기능재료 구조의 시편의 경우, 소결시간이 증가함에 따라 밀도가 증가하였고 유전상수와 품질계수 역시 밀도의 증가에 따라 조금씩 증가하였으나, 9시간 소결한 시편의 품질계수값은 밀도의 큰 변화가 없음에도 불구하고 감소하였다.

적층형 경사기능재료 구조의 시편의 품질계수값의 변화를 고찰하기 위하여 선형 탄성이론에 기초하여 각 유전체 층에 작용하는 열응력을 이론적으로 구하였다. 본 실험에서는 각 유전체 층을 이루는 MCT와 CLST 세라믹스에 작용하는 열응력이 충분히 작다고 가정하고 선형 탄성이론을 적용하였다.<sup>20)</sup> 탄성 이론<sup>11,12)</sup>에 의하면, 변위 (strain,  $\epsilon$ )는 biaxial stress( $\sigma$ )에 비례하며 그 비례상수는 유전체 층의 biaxial modulus이다. 즉  $\sigma = E' \times \epsilon$  ( $E' = E/(1-\nu)$ , E: Young's modulus,  $\nu$ : Poisson's ratio)의 식이 성립하며, 이러한 식은 각 유전체 층이 임의의 방향으로 배향된 다결정질(randomly oriented polycrystalline aggregates)인 경우에 적용될 수 있다고 보고되어 있다.<sup>21)</sup> 일반적으로 다층 세라믹스의 소결에서는 각 물질들의 소결이 서로 다른 온도에서 시작되고, 소결에 의한 수축을 또한 다르다. 그러나, 충분히 높은 소결온도에서는 이러한 서로 다른 소결온도와 소결 특성으로 인하여 발생하는 열응력은 creep에 의하여 완화될 수 있다.<sup>22)</sup> 그러므로, 적층형 경사기능재료 구조의 시편에 작용하는 열응력은 소결이 끝난 후 냉각과정에서 각 유전체 층의 열팽창계수의 차이로 인하여 발생하는 것으로 가정할 수 있다. 본 실험에서는 순수한 MCT 및 CLST 세라믹스의 소결체에는 인가된 열응력이 없다고 가정하고, 열팽창계수의 차이로 인하여 각 유전체 층에 작용하는 열응력의 크기를 순수한 MCT 및 CLST 세라믹스와 적층형 경사기능재료 구조의 소결시편의 크기 변화로부터 계산하였다.

위와 같은 방법으로 구한 적층형 경사기능재료 구조의 MCT 및 CLST 각각의 유전체 층에 작용하는 열응력을 Table 1에 나타내었다. MCT 및 CLST 세라믹스의 정확한 Young's modulus 및 Poisson's ratio는 보고되지 않았으므로, 본 실험에서는 정확한 열응력 대신 상대적인 열응력만이 계산되었다. Figs. 2와 3에 나타난 바와 같이, 소결시간이 증가함에 따라 적층형 경사기능재료 구조의 시편의 밀도

**Table 1.** Thermal Strain and Induced Thermal Stress Applied to  $Mg_{0.93}Ca_{0.07}TiO_3$ (MCT) with  $(Ca_{0.3}Li_{0.14}Sm_{0.42})TiO_3$ (CLST) Ceramics of Layered FGMs Specimens Sintered at  $1300^\circ C$  with Sintering Time

Sintering time	$\epsilon_{MCT}$	$\epsilon_{CLST}$	$\sigma_{MCT}$	$\sigma_{CLST}$
1 h	-0.0287	0.4389	-0.0287 $E'_{MCT}$	0.4389 $E'_{CLST}$
3 h	-0.0255	0.2447	-0.0255 $E'_{MCT}$	0.2447 $E'_{CLST}$
6 h	-0.0242	0.2432	-0.0242 $E'_{MCT}$	0.2432 $E'_{CLST}$
9 h	-0.0507	0.1424	-0.0507 $E'_{MCT}$	0.1424 $E'_{CLST}$

와 결정립의 크기가 증가되었다. 열기계분석기에 의해  $1300^\circ C$ 에서 소결한 MCT 및 CLST 세라믹스의 열팽창계수를 측정된 결과, 1시간 동안 소결한 MCT 세라믹스의 열팽창계수는  $8.089 \times 10^{-6}/^\circ C$ 였고 소결시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 3시간 이상의 소결시간에 대해서는 그 변화가 크지 않았다. 이러한 열팽창계수의 차이는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 1시간 동안 소결한 MCT 세라믹스의 낮은 상대밀도에 의한 것이다.  $1300^\circ C$ 에서 소결한 CLST 세라믹스는 밀도의 변화가 크지 않았으며, 열팽창계수 역시 큰 변화를 보이지 않았으나, 소결시간의 증가에 따라 조금씩 감소하였다. 측정된 MCT 및 CLST 세라믹스의 열팽창계수는 각각  $7.846 \sim 8.089 (\pm 0.0846) \times 10^{-6}/^\circ C$ ,  $8.772 \sim 8.845 (\pm 0.03763) \times 10^{-6}/^\circ C$ 였다. 이러한 변화로부터, 소결시간이 증가할수록 MCT 세라믹스와 CLST 세라믹스의 수축률 차이는 줄어들게 되며, 소결 수축률 차이에 의해 각 유전체 층에 인가되는 열응력의 분포 역시 변화하게 된다. 측정된 열팽창 계수의 차이로부터, 소결 후 냉각과정에서 상대적으로 열팽창계수가 작은 MCT 층에 압축응력이, CLST 층에는 인장응력이 작용할 것으로 예상되었으며, Table 1에 나타난 결과 역시 이와 일치하였다. Fig. 4에서 확인할 수 있듯이, 적층형 경사기능재료 구조의 시편에서는 품질계수 값이 CLST 세라믹스보다 낮은 값을 갖는데, 이는 각 유전체 층에 작용하는 열응력이 전체 유전손실이 증가시켰기 때문이다.<sup>5,6)</sup> 소결시간이 증가함에 따라 적층형 경사기능재료 구조 시편의 MCT 및 CLST 층에 작용하는 열응력은 계속 감소함을 알 수 있다. 따라서 Fig. 2에서 확인된 적층형 경사기능재료 구조의 시편의 밀도의 증가와, 각 유전체 층에 작용하는 열응력의 감소로 인하여 품질계수 값은 증가하였다.  $1300^\circ C$ 에서 6시간 소결한 시편의 경우에 이론밀도에 가까운 높은 상대밀도 값을 얻을 수 있었고, 각 유전체 층에 작용하는 열응력의 크기가 가장 작았으며, 이때 가장 높은 품질계수 값을 나타내었다.  $1300^\circ C$ 에서 9시간 소결한 적층형 경사기능재료 구조 시편의 경우에는, 3~6시간 소결한 시편의 밀도와 비교해서 큰 변화는 관찰되지 않았으나, 품질계수 값은 감소하였다. Table 1에서 확인할 수 있듯이, 소

결시간이 증가함에 따라 CLST 층에 작용하는 인장응력은 계속 감소하였지만, 9시간 소결한 시편의 MCT 층에 작용하는 압축응력이 크게 증가하였으며 품질계수 값은 감소하였다.

마이크로파 유전체 재료의 품질계수 값은 조성, 결함, 입계, 상경계 등 여러 가지 변수에 의해 결정되며, 다층 구조 세라믹스에서는 각 층을 이루는 물질 사이의 열팽창계수 차이 때문에 발생하는 응력에 의한 특성의 변화도 고려하여야 한다. 본 연구에서 각 유전체 층에 작용하는 열응력의 증가에 따라 품질계수 값은 감소하였으나 Figs. 2와 3에서 알 수 있듯이 열응력에 의한 구조의 변화나 제 2상의 생성, 균열 등의 변화는 관찰되지 않았다. 따라서 MCT와 CLST 세라믹스로 이루어진 적층형 경사기능재료 구조의 마이크로파 유전체의 품질계수는 외적 유전손실(extrinsic dielectric loss)의 영향보다는 고유 유전손실(intrinsic dielectric loss)을 발생시키는 포논의 비조화 거동에 의해 결정되며,<sup>9,10,23)</sup> 유전체 층에 작용하는 열응력의 증가는 물질 내 고유 유전손실을 발생시키는 포논의 비조화거동을 증가시킴으로써 품질계수 값을 감소시키는 것으로 판단된다. 이러한 결과로부터 MCT 세라믹스와 CLST 세라믹스의 적층형 경사기능재료 구조의 시편에서 품질계수는 소결 후 밀도와 각 유전체 층에 작용하는 열응력에 의하여 영향을 받으며,  $1300^\circ C$ 에서 9시간 소결한 시편의 품질계수 감소로부터 CLST 층에 작용하는 인장응력보다는 MCT 층에 작용하는 압축응력의 변화에 더 민감하게 의존함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

MCT와 CLST 세라믹스를 적층형 경사기능재료 구조로 제조한 경우, 유전상수는 소결시간 변화에 대하여 큰 변화를 보이지는 않았으나, 품질계수는 상대밀도와, 각 유전체 층간의 열팽창 계수 차이로 인하여 소결 후 냉각 과정에서 작용하는 열응력의 변화에 영향을 받았다. 품질계수 값은 상대밀도가 증가할수록, 각 유전체 층에 작용하는 열응력의 크기가 감소할수록 증가하였으며, MCT 층에 작용하는 압축응력의 변화에 더 큰 영향을 받았다.  $1300^\circ C$ 에서 6시간 소결한 시편에서 높은 상대밀도와 가장 작은 열응력이 관찰되었으며, 이때 가장 높은 품질계수 값을 나타내었다.  $1300^\circ C$ 에서 9시간 소결한 시편의 경우에는 MCT 층에 높은 압축응력이 인가되어 적층형 경사기능재료 구조의 시편의 품질계수는 감소하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국전자통신연구원의 연구비 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. J. Takahashi, K. Kageyama and K. Kodaira, "Microwave Dielectric Properties of Lanthanide Titanate Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** [9B] 4327-31 (1993).
2. K. H. Yoon, Y. S. Ahn, W. S. Kim and E. S. Kim, "Microwave Dielectric Properties and Infrared Reflectivity Spectra of  $(Zn_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$  Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [9] 915-22 (1999).
3. A. J. Markworth and J. H. Saunders, "A Model of Structure Optimization for a Functionally Graded Material," *Mater. Lett.*, **22** 103-07 (1995).
4. S. Suresh and A. Mortensen, Fundamentals of Functionally Graded Materials Processing and Thermomechanical Behavior of Graded Metals and Metal-ceramic Composite, pp. 3-11, IOM Communications Ltd., London, 1998.
5. W. Chang, J. S. Horwitz, A. C. Carter, J. M. Pond, S. W. Kirchoefer, C. M. Gilmore and D. B. Chrisey, "The Effect of Annealing on the Microwave Properties of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **74** [7] 1033-35 (1999).
6. T. Kim, J. Oh, B. Park and K. S. Hong, "Correlation between Strain and Dielectric Properties in  $ZrTiO_4$  Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **76** [21] 3043-45 (1999).
7. D-W. Lee, J-H. Park, I-T. Kim, J-G. Park, Y. Kim and D-K. Choi, "Effects of  $B_2O_3$  Addition on the Sintering Behavior and the Microwave Dielectric Properties of  $(Mg_{0.93}Ca_{0.07})TiO_3$  Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [3] 287-93 (1998).
8. D. C. Woo, H. Y. Lee, J-H. Han, T-H. Kim and T-G. Choy, "Effect of Dopants on the Microwave Dielectric Properties of  $(1-x)MgTiO_3-xCaTiO_3$  Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** [8] 843-57 (1997).
9. J. Petzelt, S. Pacesova, J. Fousek, S. Kamba, V. Zelezny, V. Koukal, J. Schwarzbach, B. P. Gorshunov, G. V. Kozolov and A. A. Volkov, "Dielectric Spectra of Some Ceramics for Microwave Applications in the Range of  $10^{10}-10^{14}$  Hz," *Ferroelectrics*, **93** 77-85 (1989).
10. W. S. Kim, E. S. Kim and K. H. Yoon, "Effect of  $Sm^{3+}$  Substitution on Dielectric Properties of  $Ca_{1-x}Sm_{2x/3}TiO_3$  Ceramics at Microwave Frequencies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [8] 2111-15 (1999).
11. J. R. Barber, Elasticity, pp. 3-19, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
12. L. H. Van Vlack, "Deformation and Fracture"; pp 251-80 in Elements of Materials Science and Engineering, 6<sup>th</sup> Edit., Addison-wesley Publishing Company, Massachusetts, 1989.
13. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Method of Measuring Inductive Capacitance in the Millimeter Range," *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, **8** 402-10 (1960).
14. Y. Kobayashi and S. Tanaka, "Measurement of Complex Dielectric Constant by Columnar Dielectric Resonator," Tech. Rept. CPM 72-33, Institute of Electron and Communication Engineers of Japan (1972).
15. V. M. Ferreira, F. Azough, J. L. Baptista and R. Freer, "Magnesium Titanate Microwave Dielectric Ceramics," *Ferroelectrics*, **133** 127-32 (1992).
16. S. Hirano, T. Hayashi and A. Hattori, "Chemical Processing and Microwave Characteristics of  $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$  Microwave Dielectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [6] 1320-24 (1991).
17. M. Takata and K. Kageyama, "Microwave Characteristics of  $A(B_{1/2}^{+3}B_{1/2}^{+5})O_3$  Ceramics ( $A=Ba, Ca, Sr; B^{+3}=La, Nd, Sm, Yb; B^{+5}=Nb, Ta$ )," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [10] 1955-59 (1989).
18. K. Endo, K. Fujimoto and K. Murakawa, "Dielectric Properties of Ceramics in  $Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  Solid Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [9] C215-17 (1987).
19. S. Kucheiko, "Microwave Dielectric Properties of  $CaTiO_3-Ca(Al_{1/2}Ta_{1/2})O_3$  Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [10] 2739-43 (1989).
20. E. Suhir, "Predicted Thermal Stresses in a Bimaterial Assembly Adhesively Bonded at the Ends," *J. Appl. Phys.*, **89** [1] 120-29 (2000).
21. C. A. Klein and R. P. Miller, "Strains and Stresses in Multilayered Elastic Structures: The Case of Chemically Vapor-Deposited  $ZnS/ZnSe$  Laminates," *J. Appl. Phys.*, **87** [5] 2265-72 (2000).
22. B. F. Sørensen, S. Sarraute, O. Jørgensen and A. Horsewell, "Thermally Induced Delamination of Multilayers," *Acta Mater.*, **46** [8] 2603-15 (1998).
23. K. H. Yoon, M. S. Park and E. S. Kim, "Microwave Dielectric Properties and Far-IR Refractivity of  $(Ca_{0.275}Sm_{0.4}Li_{0.25})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$  Ceramics," *Ferroelectrics*, **262** 173-78 (2001).