

결정구조와 이온 분극률에 따른 (Al,Mg,Ta)O₂ 고용체의 마이크로파 유전상수 특성

Microwave Dielectric Constant Characteristics of (Al,Mg,Ta)O₂ Solid Solutions with Crystal Structure and Ionic Polarizability

최지원*, 하종윤*, 안병국**, 박용욱**, 윤석진*, 김현재*
(J. W. Choi*, J. Y. Ha**, B. K. Ahn**, Y. W. Park**, S. J. Yoon*, and H. J. Kim*)

Abstract

The calculated and measured dielectric constants of $(1-x)(Al_{1/2}Ta_{1/2})O_2-x(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_2$ ($0 \leq x < 1.0$) solid solutions were investigated by variations of ionic polarizability and crystal structure. $(Al_{1/2}Ta_{1/2})O_2$ and $(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_2$ were orthorhombic and tetragonal trirutile structure, respectively. When $(Al_{1/2}Ta_{1/2})O_2$ was substituted by $(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_2$, the phase transformed to tetragonal structure over 60 mole%. Because the total ionic radius of $[(Mg+2Ta)/3]^{4+}$ was slightly bigger than one of $[(Al+Ta)/2]^{4+}$, the lattice parameters increased with an increase of $(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_2$ substitution. The measured dielectric constant increased with an increase of $(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_2$ substitution and coincided with dielectric mixing rule and the calculated dielectric constant with the molecular additivity rule. There were some differences between the measured and the calculated dielectric constant. The reason of the lowered dielectric constant comparing with the calculated one was compressed stress due to the electronic structure of tantalum.

Key Words : Dielectric constant, Orthorhombic, Tetragonal, Ionic polarizability, Additivity rule

1. 서론

최근 RF 부품의 소재로써 마이크로파 유전체 세라믹스의 응용이 증가하고 있으며, 800 MHz 대역의 셀룰러, 1.9 GHz 대역의 PCS, 2 GHz 대역의 IMT-2000 및 3~4 GHz 대역의 UMTS(universal mobile telecommunication system; 제 3세대 이동통신) 등 마이크로파를 이용하는 통신시스템의 보

급이 활발히 진행됨에 따라 이 대역에서 동작하는 유전체에 대한 관심과 중요성이 부각되고 있다 [1-3].

마이크로파 유전체 소재를 부품에 응용하기 위해서는 일반적으로 큰 유전상수(파장은 유전상수의 제곱근에 반비례함), 큰 품질계수(작은 유전손실) 및 안정한 공진주파수의 온도계수의 3가지 특성을 만족해야 한다. 이러한 요구조건 중 유전상수와 공진주파수의 온도계수는 재료의 조성에 의해 결정되어지며, 유전손실은 포논간의 비조화 거동에 기인하며, 기공율, 결정립의 크기, 불순물, 입계석출물, 산소결함 등 미세구조와 제조과정에 영향을 받게된다. 따라서 이들 세 가지 특성을 잘 예측할 수 있는 방법에 대한 고찰이 절대적으로 필요하며, 이를 통하여 보다 우수한 마이크로파 유전특성을 갖

* : 한국과학기술연구원 박막기술연구센터
(서울시 성북구 하월광동 39-1)

Fax : 02-958-6720

Corresponding Author : jwchoi@kist.re.kr

** : 전북대학교 신소재공학부

*** : 남서울대학교 전자정보통신공학부

2002년 8월 29일 접수, 2002년 9월 18일 1차 심사완료

2002년 10월 29일 2차 심사완료, 2002년 11월 18일 최종 심사완료

는 새로운 조성의 개발과 부품의 크기를 결정하는데 요구되는 유전상수를 갖는 소재를 필요에 따라 개발하여 적용하는 것이 가능해진다.

본 연구에서는 새가지 마이크로파 유전특성 중 유전상수를 $(1-x)(Al_{1/2}Ta_{1/2})O_2-x(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_2$ ($0 < x < 1.0$) 조성에 대하여 Vegard's law에 의한 유전체 혼합법칙과 이온분극률의 분자가산법칙을 이용하여 예측하고 이를 실제 측정된 값과 비교 고찰하였다. 복합페로스카이트의 B-자리 성분인 aluminum tantalate와 magnesium tantalate의 유전특성을 연구한 결과 유전상수는 각각 9.3과 27.4 이었다.

2. 실험 방법

2.1 분말합성 및 시편제조

본 실험에서는 출발 물질로 고 순도의 Al_2O_3 , Ta_2O_5 , MgO 를 사용하였다. 분말 합성은 $(1-x)(Al_{1/2}Ta_{1/2})O_2-x(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_2$ ($0 < x < 1.0$)의 조성에 대하여 일반적인 산화물합성법을 사용하였다. 각 출발 물질을 화학양론적 조성비에 따라 측량한 후 증류수를 용매로 하여 지름이 10 mm인 안정화 지르코니아 구석을 사용하여 24 시간 동안 습식 혼합하였다. 혼합 후 건조기를 이용하여 24 시간 동안 건조한 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 120 $^{\circ}C$ 에서 4 시간 동안 하소하였으며, 합성한 분말은 다시 증류수를 용매로 안정화 지르코니아 구석을 이용하여 24 시간 동안 습식 분쇄한 후 건조하여 50 mesh체로 하소 분말을 조립하였다. 조립한 분말은 지름 12 mm 몰드를 사용하여 150 psi의 압력으로 일축 성형한 후 20,000 psi의 압력으로 냉간 등압 성형하였다. 성형된 시편은 300 $^{\circ}C/h$ 의 승온 속도로 공기 중에서 1450~1600 $^{\circ}C$ 에서 3시간 소결하였다.

2.2 측정 및 관찰

하소 후의 생성물 및 미 반응 물질의 존재 여부를 확인하고, 소결 후 상 변화를 관찰하기 위하여 분말 X-선 회절 분석(Model Rint/Dmax 2500, Rigaku Co., Japan)을 행하였다. 이때 XRD 분석은 $Cu K\alpha$ 선으로 택하여 2θ 가 $10^{\circ} - 80^{\circ}$ 사이에서 측정하였으며, 정확한 격자상수 계산을 위하여 표준시료로 Si 분말을 균일하게 혼합한 후 측정하였으며, 격자상수를 최소 자승법(least square method)[4]을 이용하여 계산하였다.

Hakki와 Coleman[5]에 의해 제시되고 Kobayashi와 Tanaka[6]가 보정한 post resonant method를 사용하여 소결 시편의 마이크로파 유전 특성을 측정하였다. 전력선 분포와 자력선 분포를 갖는 TE_{011} 모드 사용함으로써 유전체와 도체판 사이의 $E_z=0$ 이 되도록 하여 유전체와 공기층 효과(air gap effect)를 최소화하였다. 또한 공기층 효과를 최소화하기 위하여 소결 시편 양면에 평행을 유지하였으며, 측정에 사용한 도체판은 면저항에 의한 유전 손실을 최소화하기 위하여 표면이 연마된 은(silver)판을 사용하였다. TE(transverse electric)는 전계가 도파관의 길이방향, 즉 전송방향에 수직하다는 의미이며, 011은 모드 색인으로 TE 모드 중 가장 낮은 주파수에 위치한 모드임을 표시한다. 유전체 시편을 하부 은판 위에 놓고 상부 은판을 유전체 시편의 상부에 접촉되도록 아래로 내림에 따라 공진 피크들이 좌우로 이동하는데, 가장 낮은 주파수에서 우측으로 이동하는 피크가 공진 주파수이며 TE_{011} 모드가 정지할 때, 공진 주파수의 3 dB에서의 대역폭을 측정하여 유전 상수(k)를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1450 $^{\circ}C$ 에서 3시간 동안 소결된 $(1-x)(Al_{1/2}Ta_{1/2})O_2-x(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_2$ 의 X-선 회절 분석 결과이다. 회절 피크들은 사방정의 $(Al_{1/2}Ta_{1/2})O_2$ 와 정방정의 $(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_2$ 에 근거하여 분석되었다. $(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_2$ 의 치환량이 증가함에 따라 초기에는 사방정의 $(Al_{1/2}Ta_{1/2})O_2$ 상과 정방정의 $(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_2$ 상들이 혼재되어 있으나 $(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_2$ 의 치환량이 60 몰% 이상일 때 단일상의 정방정 구조로 전이되었다.

그림 2는 1450 $^{\circ}C$ 에서 3시간 동안 소결된 $(1-x)(Al_{1/2}Ta_{1/2})O_2-x(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_2$ ($0.6 < x < 1.0$)의 격자상수의 변화를 나타낸 그림이다. 격자상수는 computerized least-square refinement 방법에 의해 계산되었다. $(1-x)(Al_{1/2}Ta_{1/2})O_2-x(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_2$ 가 고용된 범위($0.6 \leq x \leq 1.0$)에서 $(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_2$ 의 치환량이 증가함에 따라 격자상수의 값이 $a(\times 10^{-1} \text{ nm})$ 의 경우 4.6543에서 4.7062로, $c(\times 10^{-1} \text{ nm})$ 의 경우 9.0851에서 9.1710으로 증가하였으며, 이는 0.067 nm로 총 이온반경이 큰 $[(Mg^{2+}+2Ta^{5+})/3]^{4+}$ 가 0.059 nm로 상대적으로 총 이온반경이 작은 $[(Al^{3+}+Ta^{5+})/2]^{4+}$ 에 고용되었기 때문이다. 이것은

(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₂의 함량이 증가함에 따라 X-선 회절 피크가 저 각으로 이동하는 것으로 확인된다[7].

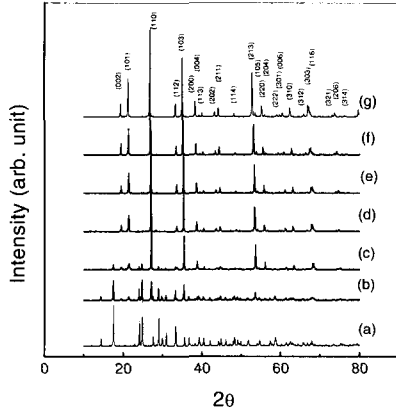


그림 1. 1450℃에서 3시간 동안 소결된 (1-x) (Al_{1/2}Ta_{1/2})O₂-x(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₂의 X 선 회절 패턴 : (a) x=0, (b) x=0.2, (c) x=0.4, (d) x=0.6, (e) x=0.65, (f) x=0.8, (g) x=1.0.

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of (1-x) (Al_{1/2}Ta_{1/2})O₂-x(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₂ ceramics sintered at 1450℃ for 3 h : (a) x=0, (b) x=0.2, (c) x=0.4, (d) x=0.6, (e) x=0.65, (f) x=0.8, (g) x=1.0.

그림 3은 1450℃에서 3시간 동안 소결된 (1-x) (Al_{1/2}Ta_{1/2})O₂-x(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₂의 분자가산 법칙에 의해 고용된 범위에서 이론적으로 계산된 유전상수와 Vegard's law⁸⁾에 의해 유전체 혼합법칙으로 구한 값 및 실제 측정된 값을 나타낸 그림이다. Vegard's law에 의한 유전상수 계산은 다음과 같은 식에 의해 구하였다.

$$k = (1-x)k(AT) + xk(MT)$$

또한 Shannon[9] 등이 Clausius-Mosotti 식을 수정하여 계산한 분자가산법칙에 의한 총 이온분극률과 격자상수 계산으로부터 구한 몰 부피를 이용하여 이론적인 유전상수를 구한 계산식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \alpha_D (M_2M'X_4) &= 2\alpha_D(MX) + \alpha_D(M'X_2) \\ &= 2\alpha(M^{2+}) + \alpha(M'^{4+}) + 4\alpha(X^{2-}) \end{aligned}$$

$$k' = \frac{(3V_m + 8\pi a^3/D)}{(3V_m - 4\pi a^3/D)}$$

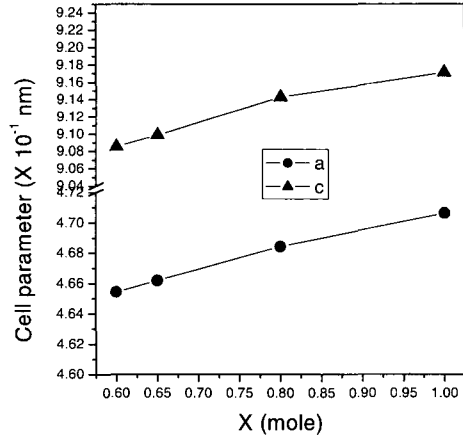


그림 2. 1450℃에서 3시간 동안 소결된 (1-x) (Al_{1/2}Ta_{1/2})O₂-x(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₂의 격자상수.

Fig. 2. Variation of the unit-cell parameters with (1-x)(Al_{1/2}Ta_{1/2})O₂-x(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₂ solid solutions sintered at 1450℃ for 3 h.

9.3인 (Al_{1/2}Ta_{1/2})O₂에 비해 27.4로 유전상수가 큰 (Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₂의 치환량이 증가함에 따라 측정된 유전상수는 60 몰% 까지 비교적 급격한 증가를 보이다가 그 이상에서는 완만한 증가를 보였다. 분자가산법칙에 의해 계산된 이론적인 유전상수 또한 (Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₂의 농도가 증가함에 따라 증가하여 실제 측정된 유전상수와 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 그 절대값은 큰 차이를 나타내어 실제 측정된 값이 이론적으로 계산한 값 보다 훨씬 낮았는데, 그 이유는 tantalum의 전자구조에 의한 것으로, tantalum계의 Ta는 5가 이온들이 멀리 떨어져 있는 결합을 선호하며, d-오비탈이 비어있어 산소와 결합 시 산소이온이 비어있는 5d-오비탈을 차지하여 이온결합을 하려는 경향이 강하다. 따라서 Ta가 공유결합 경향이 작고 이온결합 경향이 크므로 큰 이온 분극률을 갖는 Ta가 이온분극에 큰 영향을 미치며[10], 다른 tantalum계에서 보고된 경우와 마찬가지로 압축응력을 크게 받아 실제 측정된 유전상수가 이론적으로 계산된 값보다 훨씬 작다는 보고로 미루어 볼 때 그 차이가 발생

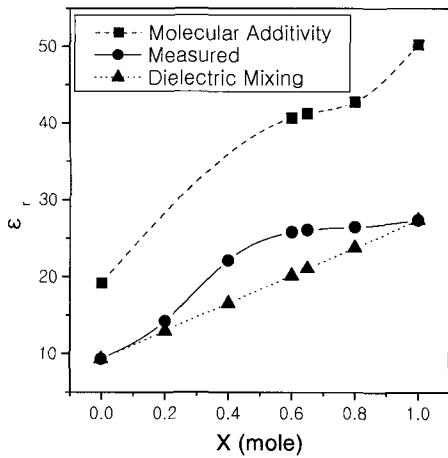


그림 3. 1450℃에서 3시간 동안 소결된 (1-x) (Al_{1/2}Ta_{1/2})O₂-x(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₂의 측정 및 계산된 유전상수.

Fig. 3. The measured and the calculated dielectric constant with x for (1-x) (Al_{1/2}Ta_{1/2})O₂- x(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₂ sintered at 1450℃ for 3 h.

표 1. 유전분극 값으로부터 1450℃에서 3시간 동안 소결된 (1-x)(Al_{1/2}Ta_{1/2})O₂-x(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₂ 고용체의 이론적인 유전상수의 계산과정.

Table 1. Calculation process of theoretical dielectric constant for (1-x)(Al_{1/2}Ta_{1/2})O₂-x(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₂ solid solutions sintered at 1450℃ for 3h from dielectric polarizability data.

x	α_D	$V_{unit\ cell}$	Z	V_m	$k_{cal.}$
0	13.56	397.00	6	66.17	19.19
0.6	21.84	196.80	2	98.40	40.68
0.65	21.97	197.74	2	98.87	41.22
0.8	22.34	200.60	2	100.30	42.76
1.0	22.84	203.02	2	101.50	50.25

한 것으로 생각된다. 따라서 tantalum의 전자구조로부터 발생하는 특성상 분자가산법칙에 의해 예측한 유전상수와 실제 측정된 유전상수는 그 절대

값에는 차이가 있으나 분자가산 법칙과 결정학적 데이터를 이용하여 유전상수 거동에 대한 예측이 가능하며 유전체 혼합법칙에 의한 예측 또한 측정된 값과 유사한 거동을 나타내는 것을 알 수 있었다. 분자가산법칙에 의해 계산된 총 이온 분극률에 의한 이론적인 유전상수의 계산 과정을 표 1에 나타내었다.

4. 결론

(Al_{1/2}Ta_{1/2})O₂는 사방정 구조이며, (Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₂는 정방정으로 삼중 루타일 구조를 나타내었다. (Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₂의 함량이 40 몰%까지는 사방정과 정방정이 혼합되어있는 혼합 상이었으며, 60 몰% 이상 치환 시 정방정의 단일상으로 전이되었다.

(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₂의 함량이 증가함에 따라 유전율이 증가하여 유전체 혼합법칙을 잘 따랐으며, 분자가산 법칙으로 예측한 유전상수와 실제 측정된 유전상수는 유사한 경향을 나타내었다. 실제 측정된 유전상수가 이론적인 유전상수보다 낮았는데 이는 Ta의 전자구조에 의한 것으로, Ta계가 압축응력을 받았기 때문에 실제 측정된 유전상수가 예측된 유전상수 보다 낮아진 것으로 사료된다.

참고 문헌

- [1] 김현재, 송준태, 여동훈, "CaTiO₃-LaAlO₃계 세라믹스의 마이크로파 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 9권, 4호, p. 379, 1996.
- [2] 김경용, 윤중락, 이현용, "이동통신용 (Na_{1/2}Sm_{1/2})TiO₃-(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃ 세라믹스의 마이크로파 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 10권, 9호, p. 901, 1997.
- [3] 배전기, 이영희, 박인길, 정장호, "0.15(Ba_{0.95}Sr_{0.05})O-0.15Sm₂O₃-0.7TiO₂ 세라믹스의 마이크로파 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 8권, 2호, p. 224, 1995.
- [4] M. U. Kohen, "Precision lattice constants from X-ray powder photographs". Rev. Sci. Instrum., Vol. 6, p. 68, 1935.
- [5] B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A dielectric method of measuring inductive capacitance in the millimeter range". IRE Trans. Microwave Theory Tech., Vol. 8, p. 402, 1960.

- [6] Y. Kobayashi and S. Tanaka, "Measurement of complex dielectric constant by columnar dielectric resonator". Tech. Rept. CPM 72-33, Inst. of Elec. and Comm. Eng. of Japan, 1972.
- [7] J. W. Choi, C. Y. Kang, S. J. Yoon, H. J. Kim, H. J. Jung, and K. H. Yoon, "New high-Q (Al,Mg)TaO₂ microwave ceramics: part I, structural characteristics". Proc. of SSMM APMC 2001, p. 178, 2001.
- [8] J. L. Martin and A. Zunger, "Bond lengths around isovalent impurities and in semiconductor solid solutions". Phys. Rev. B: Condens. Matter., Vol. 30, p. 6217, 1984.
- [9] R. D. Shannon, "Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides". J. Appl. Phys. Vol. 73, p. 348, 1989.
- [10] G. Blasse, "Qualitative Approach to the Structural Differences between some mixed metal oxides containing Sb⁵⁺, Nb⁵⁺, and Ta⁵⁺". J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 26, p. 1991. 1964.