

소결온도에 따른 0.7Mg₄Ta₂O₉-0.3SrTiO₃ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

Microwave Dielectric Properties of the 0.7Mg₄Ta₂O₉-0.3SrTiO₃ Ceramics with Sintering Temperature

김재식^{1,a}, 최의선¹, 이문기¹, 이영희¹, 배선기²

(Jae-Sik Kim^{1,a}, Eui-Sun Choi¹, Moon-Kee Lee¹, Young-Hie Lee¹, and Seon-Gi Bae²)

Abstract

The structural and microwave dielectric properties of 0.7Mg₄Ta₂O₉-0.3SrTiO₃ ceramics with sintering temperature were investigated. All the sample of the 0.7Mg₄Ta₂O₉-0.3SrTiO₃ ceramics were prepared by conventional mixed oxide method and the sintering temperature was 1425~1500°C. The hexagonal phase of Mg₄Ta₂O₉ and the cubic phase of SrTiO₃ were coexisted. The porosity of 0.7Mg₄Ta₂O₉-0.3SrTiO₃ ceramics were reduced with increasing sintering temperature. In the case of 0.7Mg₄Ta₂O₉-0.3SrTiO₃ ceramics sintered at 1475°C, dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency were 14.51, 82,596 QHz and -3.14 ppm/°C, respectively.

Key Words : Microwave dielectric, Mg₄Ta₂O₉, SrTiO₃, Logarithm mixing rule

1. 서론

최근 이동통신, 위성통신 등의 비약적인 발전에 의하여 고주파대역에서 사용되는 세라믹스 유전체 공진기에 대한 관심이 증가하고 있다. 이런 고주파 유전체가 응용되는 통신용 부품으로는 듀플렉스, 필터, 안테나 등이 있다[1]. 마이크로파 유전체 세라믹스는 소형화, 높은 주파수 선택성 및 온도에 안정한 특성을 요구한다[2]. 특히 세라믹스 유전체 공진기의 직경(D)은 유전율(ϵ_r)과 반비례하기 때문에($D \propto 1/\sqrt{\epsilon_r}$) 1990년도 초에는 소자의 크기를 작게 하기 위하여 BaO-Re₂O₃[3]와 (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃[4]와 같은 높은 유전율(약 100)을 가지는 물질에 대

한 연구가 활발히 진행되었다. 또한 온도에 안정한 회로를 구성하려면 "0"에 가까운 공진주파수의 온도계수(TCRF)를 가지는 세라믹 유전체의 개발이 필수적이다. 이와 같은 공진주파수의 온도계수를 가장 효율적으로 조정 할 수 있는 방법으로는 두 물질간의 고용상을 이용하지 않고 공존상을 이용하여 공진주파수의 온도계수를 조절할 수 있는 대수혼합법칙(logarithmic mixing rule)이 있다[5,6]. 대수혼합법칙은 다음과 같은 식으로 표현된다[7,8].

$$\ln \epsilon_r = v_1 \ln \epsilon_1 + v_2 \ln \epsilon_2 \quad (1)$$

$$Q^{-1} = v_1 Q_1^{-1} + v_2 Q_2^{-1} \quad (2)$$

$$\tau_f = v_1 \tau_{f_1} + v_2 \tau_{f_2} \quad (3)$$

여기서 v_x , ϵ_x , Q_x , τ_{f_x} 는 각 물질의 몰비, 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수를 나타낸다.

Mg₄Ta₂O₉ 세라믹스는 높은 품질계수를($Q \times f_r =$

1. 광운대학교 전자재료공학과
(서울시 노원구 월계1동 447-1)

2. 인천대학교 전기공학과

a. Corresponding Author : hulhaha@kw.ac.kr

접수일자 : 2005. 1. 28.

1차 심사 : 2005. 3. 10

2차 심사 : 2005. 4. 8

심사완료 : 2005. 5. 11.

116,800 GHz) 가지고 있지만 공진주파수의 온도계수가 $-36.02 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 으로 온도에 매우 민감하다는 단점 때문에 마이크로파 유전체 재료로 사용하기에 부적합하다. 이에 본 논문에서는 육방정계의 결정구조를 가지는 $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 세라믹스의 온도계수 특성을 개선하기 위하여 대수혼합법칙이 성립될 수 있도록 정방정계의 결정구조를 가지는 SrTiO_3 세라믹스를 ($\epsilon_r:270$, $Q \times f_r:3,000\text{GHz}$, $\tau_f:1200\text{ppm}/^\circ\text{C}$)[9] 첨가하여 $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{SrTiO}_3$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하였다.

2. 본 론

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{SrTiO}_3$ 세라믹스를 제조하였다. 출발원료는 MgO , Ta_2O_5 , SrCO_3 , TiO_2 를 사용하였다. MgO 와 Ta_2O_5 , SrCO_3 와 TiO_2 를 각각 조성식에 따라 평량한 후 알코올을 분산매로 지르코니아 볼로 24시간 동안 혼합분쇄하였고, 혼합분쇄한 $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 분말과 SrTiO_3 분말을 100°C 전기오븐에서 24시간동안 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 각각 1200°C 와 1100°C 에서 3시간동안 하소하였다. 하소 시 전기로의 온도상승율은 $5^\circ\text{C}/\text{min}$.으로 하였다. 하소한 $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 분말과 SrTiO_3 분말을 물비에 따라 평량한 후, 알코올을 분산매로 지르코니아 볼을 사용하여 12시간 동안 재혼합분쇄하였으며, 충분히 건조하였다. 혼합된 분말을 원통형 금형($\phi=12.8 \text{ mm}$)에 넣고 $1000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 의 압력을 가해 성형하였다. 성형한 시료를 전기로에 넣고 $1425^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 에서 10시간 동안 소결하였다.

2.2 측정

소결온도에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 고찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 $\text{CuK}\alpha_1(\lambda=1.5405 \text{ \AA})$ 을 사용하였으며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.05 deg. , $5 \text{ deg.}/\text{min}$.로 하였다. 주사현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 조사하였고, 시편의 소결상태를 알아보기 위해 Archimedes method를 이용하여 밀도를 측정하였다.

마이크로파 유전특성은 양면을 거울면 연마한 실린더형 시편들에 대하여 Hakki와 Coleman[10]에 의해 제시되고 Kobayashi등이[11] 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 유전율(ϵ_r)과

무부하 Q를, 그리고 투과모드의 캐비티 공진기법(cavity resonator method)으로 공진주파수의 온도계수(τ_f)값을 측정하였다. 그리고 τ_f 값은 25°C 와 85°C 에서 측정된 주파수를 식 (4)에 넣어서 계산하였다.

$$TCRF = \left(\frac{1}{f_{25}} \right) \cdot \left(\frac{f_{85} - f_{25}}{60} \right) \cdot 10^6 [ppm/^\circ\text{C}] \quad (4)$$

3. 결과 및 고찰

그림 1에 소결온도에 따른 $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{SrTiO}_3$ 세라믹스의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. 회절강도 및 반치폭으로부터 모든 소결온도에서 결정상의 성장이 충분히 진행되었음을 확인할 수 있었다. 또한 전체 소결온도에서 육방정계의 $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 상과 입방정계의 SrTiO_3 상이 나타났고, $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 과 SrTiO_3 사이의 반응에 의한 새로운 상

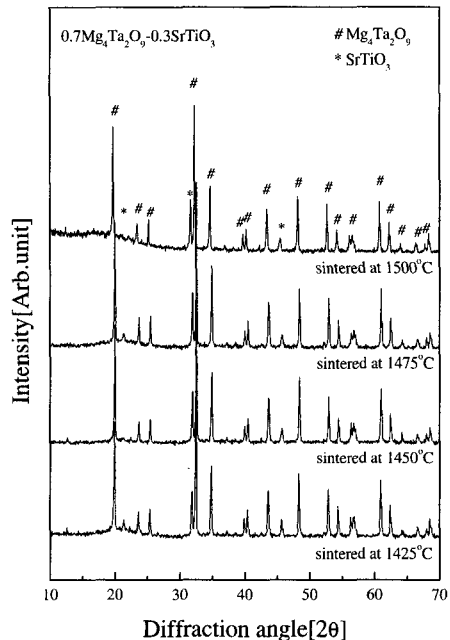


그림 1. 소결온도에 따른 $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{SrTiO}_3$ 세라믹스의 X-선 회절 패턴.

Fig. 1. XRD patterns of the $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{SrTiO}_3$ ceramics with sintering temperature.

의 형성은 나타나지 않았다. 이 현상으로 $Mg_4Ta_2O_9$ 와 $SrTiO_3$ 는 서로 고용하지 않고 공존하는 것으로 생각된다. 따라서 대수혼합법칙의 적용으로 $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$ 세라믹스의 온도계수 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

그림 2에 소결온도에 따른 $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$ 세라믹스의 미세구조를 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 기공이 감소하고 치밀화가

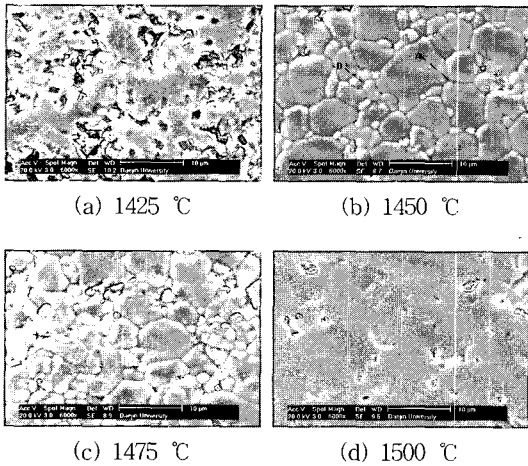


그림 2. 소결온도에 따른 $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$ 세라믹스의 미세구조.

Fig. 2. Microstructure of the $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$ ceramics with sintering temperature.

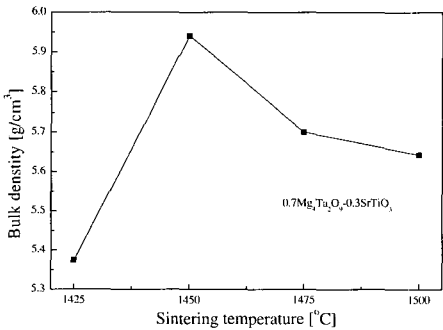


그림 3. 소결온도에 따른 $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$ 세라믹스의 밀도.

Fig. 3. Bulk density of the $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$ ceramics with sintering temperature.

증진되었다. 기공은 낮은 비유전율을 가지기 때문에 기공의 감소는 유전상수의 증가를 가져올 것으로 생각된다. 하지만 1475°C 이상의 소결온도에서는 과잉소결로 인하여 결정립 형태가 불명확해지는 구조적 결함이 나타났다. 또한 1450°C의 소결온도에서는 두 가지 형태의 결정립을 확인할 수 있었다.(A: $Mg_4Ta_2O_9$, B: $SrTiO_3$) 이는 그림 1의 X-선 회절 패턴에서 알 수 있듯이 $Mg_4Ta_2O_9$ 상과 $SrTiO_3$ 상이 공존하기 때문으로 생각된다.

그림 3에 소결온도에 따른 $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$ 세라믹스의 밀도를 나타내었다. 그림 2의 미세구조에서 확인하였듯이 소결온도가 증가함에 따라 치밀화가 진행되어 밀도가 증가되었다. 그러나 1475°C 이상의 온도에서는 과잉소결에 의한 구조적 결함으로 기공이 다소 증가하여 밀도의 감소가 나타났다. 1450°C에서 소결한 $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$ 세라믹스는 순수한 $Mg_4Ta_2O_9$ 세라믹스의 밀도(6.17 g/cm³)보다 낮은 값을 나타내었다. 이것은 첨가하는 $SrTiO_3$ 세라믹스가 4.98 g/cm³의 밀도값을 가지기 때문으로 생각된다.

그림 4에 소결온도에 따른 $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$ 세라믹스의 유전상수를 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 유전상수는 증가하였고, 1450°C 이후의 소결온도에서는 감소하였다. 이는 그림 2와 그림 3에서 알 수 있듯이 소결온도가 증가함에 따라 치밀화 증대에 따른 기공의 감소로 인하여 유전상수가 증가하다가, 1450°C 이후의 소결온도에서는 과잉소결로 인한 구조적 결함에 따른 기공의 증가로 유전상수가 감소하는 것으로 생

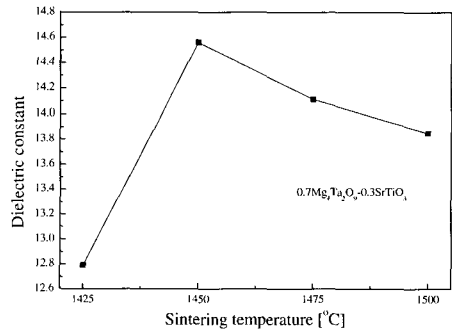


그림 4. 소결온도에 따른 $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$ 세라믹스의 유전상수.

Fig. 4. Dielectric constant of the $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$ ceramics with sintering temperature.

각된다. 또한 순수한 $Mg_4Ta_2O_9$ 세라믹스보다 높은 유전상수 값을 나타내었는데 이는 높은 유전상수 값을 가지는 $SrTiO_3$ ($\epsilon_r=270$)의 첨가에 의한 것으로 생각된다.

그림 5에 소결온도에 따른 $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$ 세라믹스의 품질계수를 나타내었다. 품질계수는 재료내의 손실을 유발하는 인자에 의해 좌우되며, 그 인자로는 구조적 결함과 미세구조 결함(기공, 결정립크기, 2차상)이 있다. 1450°C까지의 소결온도에서는 소결온도가 증가함에 따라 기공의 감소로 인하여 품질계수가 증가하는 것으로 생각된다. 하지만 1450°C 이상의 소결온도에서 나타나는 품질계수의 감소는 그림 2에서 알 수 있듯이 높은 소결온도에 따른 과잉소결로 인한 구조적 결함 및 기공의 증가 때문으로 생각된다.

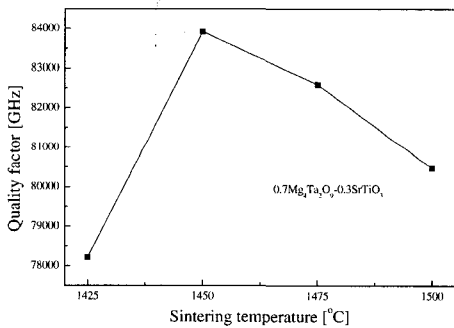


그림 5. 소결온도에 따른 $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$ 세라믹스의 품질계수.

Fig. 5. Quality factor of the $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$ ceramics with sintering temperature.

표 1. $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성.

Table 1. Microwave dielectric properties of the $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$ ceramics.

Composition	ϵ_r	$Q \times f_r$ (GHz)	τ_f (ppm/°C)
$Mg_4Ta_2O_9$	11.56	116,800	-36.02
$0.7Mg_4Ta_2O_9$ $-0.3SrTiO_3$ sinterd at 1450 °C	14.51	82,596	-3.14
$SrTiO_3$	270	3,000	+1200

표 1에 $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 나타내었다. 큰 양의 공진주파수의 온도계수 값을 가지는 $SrTiO_3$ ($\tau_f=+1200$ ppm/°C)의 첨가에 따라 1450°C에서 소결한 $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$ 세라믹스는 -3.14 ppm/°C의 공진주파수의 온도계수 값을 나타내었다. 이는 대수혼합법칙에 의하여 $Mg_4Ta_2O_9$ 세라믹스의 공진주파수의 온도계수 값이 보정되었기 때문으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$ 세라믹스를 소결온도를 달리하여 일반소성법으로 제조 후, 마이크로파 유전특성에 대해 고찰하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 소결온도에 따른 $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$ 세라믹스의 X-선 회절 분석 결과, 육방정계의 $Mg_4Ta_2O_9$ 상과 입방정의 $SrTiO_3$ 상은 서로 고용하지 않고 공존하여 대수혼합법칙의 적용이 가능하였고, 실험결과 대수혼합법칙 식과 유사한 경향을 나타내었다.
2. 밀도, 유전상수 및 품질계수는 소결온도가 증가함에 따라 치밀화가 진행되어 증가하였으나, 1450°C 이상의 소결온도에서는 과잉소결에 따른 구조적 결함으로 인하여 약간 감소하였다. 또한 공진주파수의 온도계수는 $SrTiO_3$ 를 첨가함에 따라 보정되었다.
3. 1450°C에서 소결한 $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$ 세라믹스의 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 14.51, 82,596 GHz, -3.14 ppm/°C 이었다.

이상의 결과로 $Mg_4Ta_2O_9$ 세라믹스에 $SrTiO_3$ 를 첨가함으로써 공진주파수의 온도계수를 '0 ppm/°C'에 가까운 값으로 보정시킬 수 있었으며, 우수한 품질계수와 온도계수특성을 가지는 $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$ 세라믹스를 고주파용 유전체 세라믹으로 충분히 응용할 수 있을 것으로 생각된다.

참고 문헌

- [1] 윤중락, 이석원, 이현용, "고주파 유전체를 이용한 고주파 통신용 부품", 전기전자재료학회

- 논문지, 10권, 5호, p. 492, 1997.
- [2] N. Negas, G. Yeager, S. Bell, and R. Amren, "Chemistry and properties of temperature compensated microwave dielectric", NIST spec. publ. 804, in Chemistry of Electronic Ceramic Materials, Vol. 10, No. 2, p. 21, 1991.
- [3] W. S. Kim, K. H. Yoon, E. S. Kim, and K. H. Joe, "Effect of WO_3 on microwave dielectric properties of $BaO-Nd_2O_3-4TiO_2$ system", J. Kor. Pyhs. Soc., Vol. 32, No. 2, p. 374, 1998.
- [4] K. Wakino, T. Minai, and H. Ichimura, "Microwave characteristics of $(Zr,Sn)TiO_4$ and $BaO-PbO-Nd_2O_3-TiO_2$ dielectric resonators", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 67, No. 8, p. 278, 1984.
- [5] 최의선, 이성갑, 배선기, 이영희, "소결온도에 따른 $(1-x)MgTiO_3-xSrTiO_3(x=0.02\sim 0.08)$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 13권, 12호, p. 1011, 2000.
- [6] 김재식, 최의선, 이문기, 배선기, 이영희, " H_3BO_3-SnO 첨가에 따른 $0.6TiFe_3O_8-0.4MgTiO_3$ 세라믹스의 마이크로파 유전 특성", 전기전자재료학회논문지, 18권, 1호, p. 57, 2005.
- [7] M. Onoda, " $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ solid solution ceramics with temperature-stable high dielectric constant and low microwave loss", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 21, No. 12, p. 1707, 1982.
- [8] J. M. Wu, "Reaction sequence and effect of calcination and sintering on microwave properties of $(Ba,Sr)O-Sm_2O_3-TiO_2$ ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 6, p. 1599, 1990.
- [9] P. L. Wise, I. M. Reaney, W. E. Lee, T. J. Price, D. M. Iddles, and D. S. Cannel, "Structure-microwave property relations in $(Sr_xCa_{(1-x)})_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ ", J. Eur. Cer Soc., Vol. 21, Iss. 10-11, p. 1723, 2001.
- [10] B. W. Hakki, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range", IRE Trans. on Microwave Theory and Techniques, Vol. MTT-24, No. 10, p. 402, 1960.
- [11] Y. Kobayashi, "Microwave measurement of dielectric properties of low-loss materials by the dielectric rod resonator method", IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques, Vol. MTT-33, No. 7, p. 586, 1985.