

TiO₂첨가에 따른 Mg₄Ta₂O₉ 세라믹스의 마이크로파 유전특성과 유전체 공진기 거동에 관한 연구

論文

56-4-17

Study on the Microwave Dielectric Properties and Dielectric Resonator Performance of the Mg₄Ta₂O₉ Ceramics with TiO₂ Addition

金再植[†] · 崔義善^{*} · 柳基元^{**} · 李永熙^{***}

(Jae-Sik Kim · Eui-Sun Choi · Ki-Won Ryu · Young-Hie Lee)

Abstract - The (1-x)Mg₄Ta₂O₉-xwt%TiO₂ (x=5~20) microwave dielectric ceramics were prepared by solid-state reaction method and sintered at 1450°C. According to the X-ray diffraction data, the Mg₄Ta₂O₉-xwt%TiO₂ ceramics had main phase of Mg₄Ta₂O₉ and MgTi₂O₅ peaks were added by increasing of TiO₂ addition. Microwave dielectric properties of the Mg₄Ta₂O₉-xwt%TiO₂ ceramics were influenced by MgTi₂O₅ phase and properties of TiO₂. There was a little decrement of the quality factor from 116,800GHz of pure Mg₄Ta₂O₉ to 100,100GHz of 15wt% TiO₂ added one. But there was excellent improvement in temperature coefficient of the resonant frequency (TCRF) by addition of 15wt% TiO₂. The dielectric constant, quality factor and TCRF of the Mg₄Ta₂O₉-xwt%TiO₂ ceramics sintered at 1450°C were 13.08~16.41, 45,000~165,410GHz, -24.82~+3.88ppm/°C, respectively, depending on the value of x. Simulated dielectric resonator (DR) with Mg₄Ta₂O₉-15wt%TiO₂ ceramics had the operating frequency of 11.97GHz and S₂₁ of -35.034dB.

Key Words : Mg₄Ta₂O₉, Microwave dielectric properties, TiO₂, Dielectric resonator

1. 서 론

최근 정보화 산업의 급격한 발전에 따라 엄청난 양의 정보를 시시각각 어디서라도 전달할 수 있는 무선통신시스템에 대한 요구가 급증하고 있다. 이들 무선통신시스템에서 사용되어지는 발진기(oscillator)는 통신에 필요한 중심주파수를 생성하는 중요한 역할을 하고 있다. 여러 가지 발진기 중 유전체 공진기 발진기(Dielectric Resonator Oscillator, DRO)는 마이크로스트립 발진기 등 다른 신호발생원들 보다 가격, 크기, 온도안정성 등에서 장점을 가진다. DRO에서 중심주파수 결정 요소인 유전체 공진기(Dielectric Resonator, DR)는 그 사용 용도상 소형화, 높은 주파수 선택성 및 고신뢰도 등의 특성을 갖추어야 한다.[1] 일반적으로 유전체 공진기의 크기는 $\lambda/\sqrt{\epsilon_r}$ (λ : wavelength, ϵ_r : dielectric constant)에 비례하므로 높은 유전율을 가지는 재료를 사용함으로써 유전체 공진기의 크기를 줄일 수 있다. 이에 1990년도 초에는 BaO-Re₂O₃[2]와 (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃[3]와 같은 높은 유전상수(약 100)를 가지는 물질에 대한 연구가 활발히 이루어졌다. 그러나 최근 사용주파수가 S대역(2~4GHz) 또는 X대역(8~12.5 GHz)으로 이동함에 따라 높은 유전율을 갖는 재료 보다는 높은 품질계수(quality factor, $Q \approx \tan\delta^{-1}$)를 갖는 재료가 요구되고 있다.[4] 높은 품질계수와 관련하여,

몇몇 유전체 세라믹스 재료가 연구되어 왔지만, 더욱 개선된 기능을 위하여 낮은 손실을 가지는 새로운 재료가 요구된다.[5] MgO-Ta₂O₅ 계에서는 MgTa₂O₆와 Mg₅Ta₄O₁₅ 세라믹스가 각각 59,600GHz와 14,400GHz를 가지는 것으로 보고되었다.[6, 7] 우리는 사전연구를 통하여 Mg₄Ta₂O₉ 세라믹스가 높은 품질계수를 가지는 것을 확인하였다. ($\epsilon_r=11.76$, $Q \times f_r=116,800$ GHz) 그러나, Mg₄Ta₂O₉ 세라믹스는 온도계수 특성($\tau_f=-36.02$ ppm/°C)으로 인하여 실제 응용이 불가능하였다.

따라서 본 연구에서는 우수한 품질계수 특성을 가지는 Mg₄Ta₂O₉ 세라믹스에 TiO₂를 첨가함으로써 온도계수 특성을 개선시키고자 한다. 또한 개선된 온도계수 특성을 가지는 Mg₄Ta₂O₉-xwt%TiO₂ 세라믹스를 유전체 공진기로 설계, 모의실험 하여 유전체 공진기 발진기(DRO)로의 응용가능성을 고찰하고자 한다.

2. 실험

모든 Mg₄Ta₂O₉-xwt%TiO₂ (x=5~20) 세라믹스는 일반적인 산화물 혼합법으로 제조하였다. 고순도 산화물인 MgO, Ta₂O₅, TiO₂를 출발물질로 사용하였다. MgO와 Ta₂O₅를 Mg₄Ta₂O₉의 조성식에 맞게 평량한 후 불밀을 사용하여 알코올을 분산매로 하여 24시간동안 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄된 파우더를 건조하였고, 1200°C에서 3시간동안 하소하였다. 하소한 Mg₄Ta₂O₉ 파우더와 TiO₂를 Mg₄Ta₂O₉-xwt%TiO₂ (x=5~20)의 조성식으로 혼합한 후 건조하였다. 혼합된 파우더를 직경 12mm의 원통모양으로 1000kg/cm³의 압력을 가하여 단축 성형하였고, 1450°C에서 10시간동안 소결하였다.

소결된 시편의 밀도는 아르키메데스 방법을 사용하여 측정하였다. 마이크로파 유전특성을 측정하기 전에 표면처리를

[†] 교신저자, 正會員 : 光云大學 電子材料工學科 博士課程
E-mail : hulhaha@kw.ac.kr

^{*} 正會員 : 光云大學 電子材料工學科 工博

^{**} 正會員 : 驪州大學 電子科 教授 · 工博

^{***} 正會員 : 光云大學 電子材料工學科 教授 · 工博

接受日字 : 2007年 2月 9日

最終完了 : 2007年 2月 26日

하여 시편표면의 불균일을 제거하였다. $Mg_4Ta_2O_9-xwt\%TiO_2$ 세라믹스의 결정구조는 Cuka1의 방사선을 0.05° 의 주사폭, $3^\circ/min$ 의 주사속도로 $10^\circ \sim 70^\circ$ 의 2θ 범위로 주사하여 X-선 회절 분석기를 이용하여 측정하였다. 표면처리 후 열에칭을 한 표면을 SEM으로 측정하여 결정립 등의 미세구조를 조사하였다. 마이크로파대역에서의 유전특성은 Hakki와 Coleman에 의해 제시되고[8] Kobayashi에 의해 보정된[9] 유전체 공진기법으로 HPE5071B 네트워크 분석기를 사용하여 조사하였다. 공진주파수의 TE_{011} 모드에서 유전상수를 결정하였고 TE_{016} 공진모드에서 확인하였다. 공진주파수의 온도계수는 다음 식으로부터 구하였다.

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

여기서 f_{25} 와 f_{85} 은 각각 $25^\circ C$ 와 $85^\circ C$ 에서의 공진주파수이다.

$Mg_4Ta_2O_9-xwt\%TiO_2$ 세라믹스의 유전체 공진기 발진기(DRO)로의 응용가능성을 알아보기 위하여 전자기파해석 툴인 Advanced Design System (ADS)를 이용하여 유전체 공진기를 설계, 모의실험 하였다.

3. 결과 및 고찰

$1450^\circ C$ 에서 소결한 $Mg_4Ta_2O_9-xwt\%TiO_2$ ($x=5 \sim 20$) 세라믹스의 X-선 회절패턴을 그림 1에 나타내었다. $Mg_4Ta_2O_9-xwt\%TiO_2$ 세라믹스에서 주상으로 $Mg_4Ta_2O_9$ 상이 나타났다. 하지만 TiO_2 의 첨가량이 $10wt\%$ 이상인 조성에서부터 $MgTi_2O_5$ 상의 회절피크가 나타났다. ($2\theta=17.8^\circ, 25.2^\circ, 58.8^\circ$) 일반적으로 $MgTi_2O_5$ 상은 결합성이 강한 상으로 TiO_2 를 첨가함에 따라 일반적인 산화물 혼합법에서 흔히 나타나는 것으로 보고되고 있다.[10] TiO_2 의 첨가량이 증가함에 따라 주상이던 $Mg_4Ta_2O_9$ 상의 회절강도는 감소하였고 $MgTi_2O_5$ 상의 회절강도는 증가하였다. 이상의 X-선 회절패턴에서, $10wt\%$ 이상으로 다량 첨가되는 TiO_2 는 $Mg_4Ta_2O_9$ 와 반응하여 고용체인 $MgTi_2O_5$ 로 존재하는 것으로 생각된다.

$Mg_4Ta_2O_9-xwt\%TiO_2$ ($x=5 \sim 20$) 세라믹스의 미세구조를 그림 2에 나타내었다. $x \leq 10wt\%$ 의 조성에서는 (그림 2 (b)) TiO_2 를 첨가함에 따라 순수한 $Mg_4Ta_2O_9$ 세라믹스보다 (그림 2 (a)) 기공이 감소하였다. 이는 첨가되는 TiO_2 가 원자의 확산을 촉진시켜 치밀화를 증가시키기 때문으로 생각된다.[11] TiO_2 가 다량 첨가된 $x \geq 15wt\%$ 의 조성에서도 (그림 2 (c)) $Mg_4Ta_2O_9-xwt\%TiO_2$ 세라믹스는 기공이 거의 없는 치밀한 미세구조를 나타내었다. 이는 TiO_2 의 다량 첨가로 생성되는 $MgTi_2O_5$ 상이 $Mg_4Ta_2O_9$ 상과 공존하면서도 격자결합을 일으키지 않아 기공이 증가하지 않은 것으로 생각된다.

그림 3에 $Mg_4Ta_2O_9-xwt\%TiO_2$ ($x=5 \sim 20$) 세라믹스의 소결밀도를 나타내었다. TiO_2 를 첨가함에 따라 순수한 $Mg_4Ta_2O_9$ 세라믹스보다 높은 값을 나타내었다. 이는 치밀화를 증진시키는 TiO_2 의 영향으로 기공이 감소하여 밀도가 증가하는 것으로 생각된다. 하지만 TiO_2 가 $10wt\%$ 이상 첨가된

조성에서는 밀도가 감소하였다. 그림 2의 미세구조에서 알 수 있듯이, 모든 시편은 치밀한 미세구조를 나타내었고, TiO_2 의 첨가량이 증가함에 따라 기공이 증가하지 않았다. 따라서 $x > 10wt\%$ 의 조성에서 밀도의 감소는 기공의 증가 때문이 아니라 TiO_2 의 첨가에 따라 형성되는 $MgTi_2O_5$ 상의 낮은 밀도 값 때문으로 생각된다.

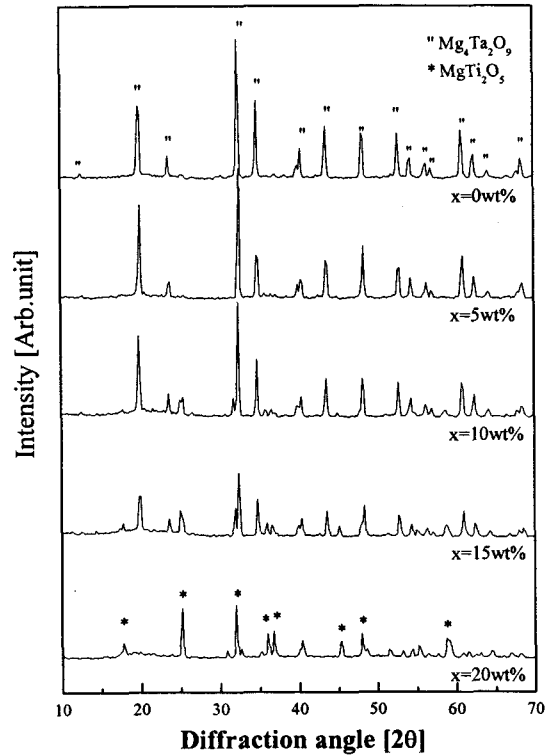
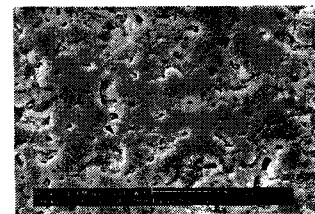
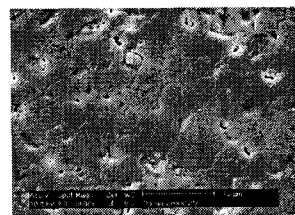


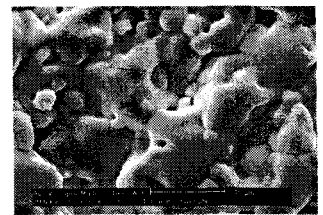
그림 1 $Mg_4Ta_2O_9-xwt\%TiO_2$ 세라믹스의 X-선 회절 패턴.
Fig. 1 XRD patterns of the $Mg_4Ta_2O_9-xwt\%TiO_2$ ceramics.



(a) undoped $Mg_4Ta_2O_9$ ceramic



(b) $x=10wt\%$



(c) $x=20wt\%$

그림 2 $Mg_4Ta_2O_9-xwt\%TiO_2$ 세라믹스의 미세구조.
Fig. 2 Microstructure of the $Mg_4Ta_2O_9-xwt\%TiO_2$ ceramics.

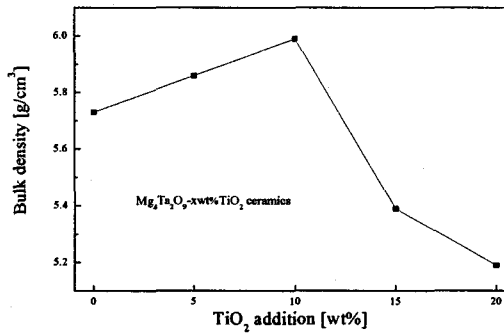


그림 3 Mg₄Ta₂O₉-xwt%TiO₂ 세라믹스의 밀도.
Fig. 3 Bulk density of the Mg₄Ta₂O₉-xwt%TiO₂ ceramics.

Mg₄Ta₂O₉-xwt%TiO₂ (x=5~20) 세라믹스의 유전상수를 그림 4에 나타내었다. x≤10wt%의 조성에서는 TiO₂의 첨가에 의하여 기공이 감소하기 때문에 유전상수가 증가하는 것으로 생각된다. TiO₂가 10wt%이상 첨가된 조성에서는, 그림 3에서 알 수 있듯이, 밀도가 감소함에도 불구하고 유전상수는 증가하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 유전상수는 소결밀도와 유사한 거동을 나타낸다. 하지만 본 연구에서 나타난 유전상수의 증가는 기공의 감소에 따른 증가보다는 새롭게 형성되는 MgTi₂O₅ 상이 Mg₄Ta₂O₉ 상보다 높은 유전상수를 가지고 있기 때문으로 생각된다. 100의 높은 유전상수 값을 가지는 TiO₂를 첨가함에도 불구하고 순수한 Mg₄Ta₂O₉ 보다 약간 높은 값을 나타내었다. 이는 TiO₂가 17.4의 유전상수 값을 가지는 MgTi₂O₅ 상으로 존재하기 때문으로 생각된다.

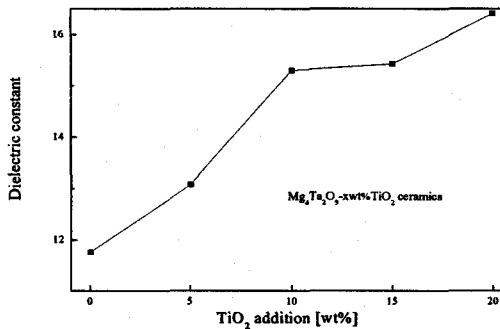


그림 4 Mg₄Ta₂O₉-xwt%TiO₂ 세라믹스의 유전상수.
Fig. 4 Dielectric constant of the Mg₄Ta₂O₉-xwt%TiO₂ ceramics.

그림 5에 Mg₄Ta₂O₉-xwt%TiO₂ (x=5~20) 세라믹스의 품질계수를 나타내었다. TiO₂를 첨가함에 따라 순수한 Mg₄Ta₂O₉ 세라믹스보다 높은 품질계수를 나타내었다. 이는 TiO₂의 영향으로 치밀화가 증진되고, 결정립 크기의 균일화가 증가되었기 때문으로 생각된다. 하지만, x>10wt%의 조성에서는 TiO₂의 첨가로 인하여 나타나는 이차상인 MgTi₂O₅ 상의 형성에 의하여 품질계수가 감소하는 것으로 생각된다.

그림 6에 Mg₄Ta₂O₉-xwt%TiO₂ (x=5~20) 세라믹스의 공진주파수의 온도계수를 나타내었다. 전체적으로 온도계수는 TiO₂의 첨가에 따라 양의 방향으로 이동하였다. 이는 첨가

하는 물질이 큰 양의 온도계수를 가지고 있기 때문으로 생각된다. 그러나 x>15wt%의 조성에서는 온도계수가 음의 방향으로 이동하였다. 이 현상은 존재하는 MgTi₂O₅(τ_f=-66ppm/°C)가 음의 온도계수를 가지기 때문으로 생각된다. 이외의 모든 경우에는 TiO₂(τ_f=+450ppm/°C)의 공진주파수의 온도계수 값에 의하여 Mg₄Ta₂O₉-xwt%TiO₂ 세라믹스의 공진주파수의 온도계수가 영향을 받는 것으로 생각된다.

Mg₄Ta₂O₉-15wt%TiO₂ 세라믹스의 유전상수, 품질계수, 공진주파수의 온도계수는 각각 15.43, 100,100GHz, +3.88ppm/°C 이었다.

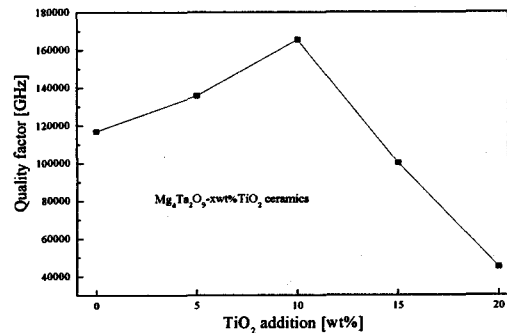


그림 5 Mg₄Ta₂O₉-xwt%TiO₂ 세라믹스의 품질계수.
Fig. 5 Quality factor of the Mg₄Ta₂O₉-xwt%TiO₂ ceramics.

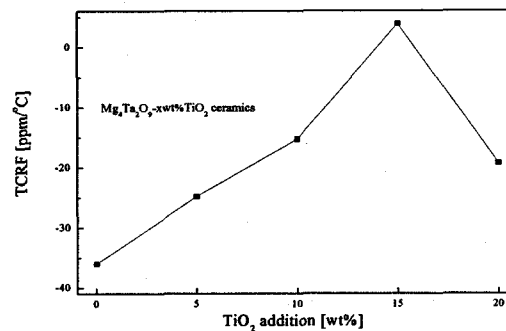
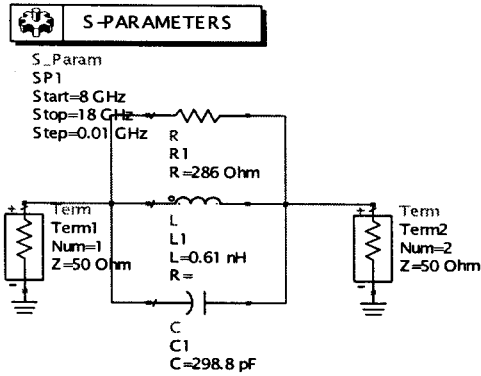


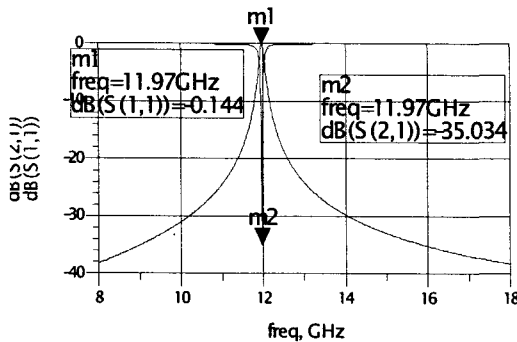
그림 6 Mg₄Ta₂O₉-xwt%TiO₂ 세라믹스의 공진주파수의 온도계수.
Fig. 6 TCRF of the Mg₄Ta₂O₉-xwt%TiO₂ ceramics.

유전체 공진기 발전기(DRO) 내에서 Mg₄Ta₂O₉-15wt%TiO₂ 세라믹스(유전체 공진기, DR)가 마이크로스트립 전송라인과 결합하였을 때의 등가회로를 그림 7 (a)에 나타내었다. 입출력 부하단은 50Ω으로 임피던스매칭 하였다. 그림 7 (a)의 등가회로처럼 병렬 공진 회로가 공진기로서 동작하기 위해서는 유전체 공진기의 주파수특성은 대역저지필터처럼 원하는 주파수를 반사시켜야 한다. 모의실험 한 유전체 공진기의 주파수특성을 그림 7 (b)에 나타내었다. m1과 m2는 각각 반사계수(S₁₁)와 전송계수(S₂₁)를 나타낸다. 모의실험 한 유전체 공진기는 11.97GHz의 동작주파수와 -35.034dB의 전송계수

를 나타내었다. 이 주파수특성으로부터 $Mg_4Ta_2O_9-15wt\%TiO_2$ 세라믹스는 유전체 공진기 발진기 시스템에서 우수한 동작 특성을 나타낼 것으로 생각된다.



(a) 등가회로



(b) 주파수특성

그림 7 DRO 내에서 $Mg_4Ta_2O_9-15wt\%TiO_2$ 세라믹스의 등가 회로(a)와 모의실험 결과(b).

Fig. 7 Equivalent circuit of the $Mg_4Ta_2O_9-15wt\%TiO_2$ ceramics within DRO system (a) and Frequency response of simulated DR (b).

본 연구를 통하여, $Mg_4Ta_2O_9$ 세라믹스의 공진주파수의 온도계수 특성은 TiO_2 를 15wt% 첨가함으로써 향상시킬 수 있었다. 또한 $Mg_4Ta_2O_9-15wt\%TiO_2$ 세라믹스는 높은 주파수에서도 우수한 주파수 응답특성을 나타내었다. 이상의 결과로 $Mg_4Ta_2O_9-15wt\%TiO_2$ 세라믹스는 우수한 품질계수 특성과 공진주파수의 온도계수 특성을 가지는 마이크로파 구성소자로 응용이 가능할 것으로 생각된다.

4. 결론

일반적인 산화물 혼합법으로 $Mg_4Ta_2O_9-xwt\%TiO_2$ ($x=5\sim 20$) 세라믹스를 제조하였다. 모든 시편은 1450°C의 소결 온도에서 최대의 소결밀도를 나타내었다. X-선 회절 분석 결과, TiO_2 를 첨가함에 따라 $MgTi_2O_5$ 상이 형성되었다. $Mg_4Ta_2O_9-xwt\%TiO_2$ ($x=5\sim 20$) 세라믹스의 마이크로파 유전특성은 $MgTi_2O_5$ 상의 영향을 받았다. $Mg_4Ta_2O_9-xwt\%$

TiO_2 ($x=5\sim 20$) 세라믹스에서 유전상수는 TiO_2 첨가에 따라 지속적으로 증가하였고, 품질계수는 $x=10wt\%$ 의 조성에서 최대값을 나타내었다. 또한 공진주파수의 온도계수는 양의 방향으로 이동하였지만 $x>15wt\%$ 의 조성에서는 음의 방향으로 이동하였다. $Mg_4Ta_2O_9-15wt\%TiO_2$ 세라믹스를 유전체 공진기로 하여 모의실험 한 결과, 동작주파수와 전송계수는 각각 11.97GHz와 -35.034dB 이었다.

참고 문헌

- [1] D. Kolar and D. Suvorov, "High Permittivity Microwave Ceramics", Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 32, p. 751, 1995.
- [2] H. Sata, K. Aynsawa, M. Sato, K. Kawamura, I. Kawakami, and K. Nihei, Proc. 3rd IEE IEMT Symp. p. 149. 1987.
- [3] 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. 67. p. 278, 1984.
- [4] Y. Konishi, "Novel dielectric waveguide components-microwave applications of new ceramic materials", Proc. IEEE 79, p. 726, 1991.
- [5] Sam Solomon, Manoj Kumar, K. P. Surendran, M. T. Sebastian, P. Mohanan, "Synthesis, characterization and properties of $[RE_{1-x}RE'_x]TiNbO_6$ dielectric ceramics", Mater. Chem. Phys., Vol. 67, Issue 3, pp.291, 2001.
- [6] Lee, H. J., Kim, I. T. and Hong, K. S., "Dielectric Properties of AB_2O_6 Compounds at Microwave Frequency ($A=Ca, Mg, Co, Ni, Zn$ and $B=Nb, Ta$)", Jpn. J. Appl. Phys., Vol 36, Part 2, No.10A, p.L1318, 1997.
- [7] I.N. Jawahar, P. Mohanan, M.T. Sebastian, " $A_5B_4O_{15}$ ($A=Ba, Sr, Mg, Ca, Zn; B=Nb, Ta$) microwave dielectric ceramics", Materials Letters, Volume 57, Issues 24-25, p.4043-4048, 2003.
- [8] B. W. Hakki et al., "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", IRE Trans. on Microwave Theory and Technique, Vol. MTT-24, No. 10, pp.402, 1960.
- [9] Y. Kobayashi et al., "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, pp.586, 1985.
- [10] K. Wakino, "Recent Development of Dielectric Resonator Materials and Filters in Japan", Ferroelectrics 91, pp.61, 1989.
- [11] R. L. Coble, "Effect of TiO_2 on Initial Sintering of Al_2O_3 ". J. Am. Ceram. Soc., 55[2] pp.114-115, 1971.

저 자 소 개



김 재 식 (金 再 植)

2003년도 광운대 전자정보대 반도체및신소재공학과 졸업. 2004년도 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전자재료 공학과 박사과정

Tel : 02-940-5164

E-mail : hulhaha@kw.ac.kr



최 의 선 (崔 儀 善)

1998년 서남대 공대 전자공학과 졸업. 2000년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 동 대학원 전자재료공학과 졸업(공학).

Tel : 02-940-5164

E-mail : sunsee@kw.ac.kr



류 기 원 (柳 基 元)

1985년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1987년 광운대 산업정보대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 1994년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업 (공학). 현재 여주대학 전자과 교수.

Tel : 031-880-5200

E-Mail : kwryu@yeojoo.ac.kr



이 영 희 (李 永 熙)

1973년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1975년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1981년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학). 현재 광운대 공대 전자재료공학과 교수

Tel : 02-940-5164

Fax : 02-915-8084

E-mail : yhlee@daisy.kw.ac.kr