2003년도 한국전기전자재료학회 춘계학술대회 2003.5.16-17

소결온도에 따른 $0.7Mg_4Ta_2O_9$-$0.3TiO_2$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

김재식, 최의선, 이성갑*, 배선기**, 이영희

광운대학교, 서남대학교*, 인천대학교**

Microwave Dielectric Properties of $0.7Mg_4Ta_2O_9$-$0.3TiO_2$ Ceramics with Sintering Temperature

Jae-Sik Kim, Eui-Sun Choi, Sung Gap Lee*, Seon Gi Bae** and Young-Hie Lee

Kwangwoon Uni., Seonam Uni.*, Incheon Uni.**

Abstract

The microwave dielectric properties of $0.7Mg_4Ta_2O_9$-$0.3TiO_2$ ceramics were investigated. All samples were prepared by the conventional mixed oxide method. The structural properties were investigaed with sintering temperature by X-ray Diffractor meter. According to the X-ray diffraction patterns of the $0.7Mg_4Ta_2O_9$-$0.3TiO_2$ ceramics, major phase of the hexagonal $Mg_4Ta_2O_9$ were appeared. In the case of $0.7Mg_4Ta_2O_9$-$0.3TiO_2$ ceramics sintered at 1400℃, dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency were 11.72, 126,419GHz, -31.82 ppm/℃, respectively.

Key Words : Microwave Dielectrics, $Mg_4Ta_2O_9$, Sintering temperature, Q*f

1. 서 론

최근 이동통신의 비약적인 발전에 의하여 고주파(~ 수GHz)에서 사용되는 세라믹 유전체 공진기에 대한 관심이 증가하고 있다. 1990년도 초에는 BaO-Re_2O_3[1]와 $(Pb_{1-x}Ca_x)ZrO_3$[2]와 같은 높은 유전율(약 100)을 가지는 물질에 대한 연구가 활발했다. 이러한 높은 유전율을 가지는 물질을 사용하면 공진기의 크기를 줄일 수 있다. 그러나 이동통신시장의 급속한 발전에 의해 많은 사용자를 수용하기 위해 주파수가 800MHz 대역에서 2~3GHz 대역으로 이동함에 따라 다음과 같은 두 개의 효과를 가져왔다. 우선 유전체 공진기의 크기가 $\lambda \cdot k^{-1/2}$ (λ : wavelength, κ : dielectric constant)에 비례하기 때문에 높은 유전율을 가질 필요가 없어졌다. 두 번째로 고주파 영역에서는 Q*f가 일정하기 때문에 높은 *quality factor*, $Q(\cong \tan\delta^{-1})$가 더욱 중요해 졌다.[3] 최근 기술의 발전과 더불어 제품의 집적 및 소형화에 대한 요구가 증대되고 있으며, 경사기능재료(Functionally Graded Materials)는 이러한 요구에 부응하는 적합한 기술로 주목받고 있다. 다른 여러 복합체의 경우와 마찬가지로, 경사기능재료는 각 구성성분의 장점들을 결합하여 이용함으로써 단일 조성의 재료에 비하여 뛰어난 특성을 나타내며, 재료내의 물성의 구배(gradient)를 조절함으로써 경사기능재료의 특성이 좌우된다.[4][5] 경사기능재료로서의 세라믹스의 특성을 향상시키기 위하여 세라믹스의 소결성을 증대시키는 것이 중요하며, 소결온도 및 소결시간을 변화시킴으로써 재료의 특성을 최적화할 수 있다.

본 실험에서는 $Mg_4Ta_2O_9$ (유전율 : 11.56, 온도

계수 : -36.02 ppm/℃, 품질계수 : 71,243)에 TiO_2 (유전율 : 100, 온도계수 : +450 ppm/℃, 품질계수 : 40,000)를 첨가하여 0.7 $Mg_4Ta_2O_9$-0.3TiO_2 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 고찰하였다.

2. 실 험

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 0.7$Mg_4Ta_2O_9$-0.3TiO_2 세라믹스를 제작하였다. 출발원료는 MgO, Ta_2O_5, TiO_2를 사용하였다. MgO와 Ta_2O_5를 조성식에 따라 평량한 후 알코올을 분산매로 지르코니아볼로 24시간 동안 혼합분쇄 하였다. 혼합분쇄한 $Mg_4Ta_2O_9$ 분말을 100℃ 전기오븐에서 24시간 동안 건조한 후 알루미나 도가니에 넣어 1200℃에서 3시간동안 하소 하였다. 하소시 전기로의 온도상승율은 5℃/min.로 하였다. 하소한 $Mg_4Ta_2O_9$ 분말과 TiO_2를 몰비에 따라 알코올을 분산매로 지르코니아볼을 사용하여 12시간 동안 혼합분쇄하였으며, 충분히 건조하였다. 혼합된 분말을 원통형 금형(Φ=12.8㎜)에 넣고 1000kg/㎠의 압력을 가해 성형을 하였으며, 성형한 시료를 1350℃~1425℃에서 5시간 동안 소결하였다.

2.2 측 정

소결온도에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 고찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 $CuK\alpha_1$(λ=1.542Å)을 사용하였으며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.05deg., 3deg./min.로 하였다. 주사현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 고찰하였다. 시편의 소결상태를 알아보기 위해 Archimedes method를 이용하여 밀도를 측정하였다.

마이크로파 유전특성은 양면을 거울면 연마한 실린더형 시편들에 대하여 Hakki와 Coleman에[6] 의해 제시되고 Kobayashi등이[7] 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 유전율(ε_r)을, 그리고 투과모드의 캐비티 공진기법(cavity resonator method)으로 무부하 Q와 공진주파수의 온도계수(τ_f)값을 측정하였다. 그리고 τ_f값은 25℃와 85℃에서 측정된 주파수를 식(1)에 넣어서 계산하였다.

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

3. 결과 및 고찰

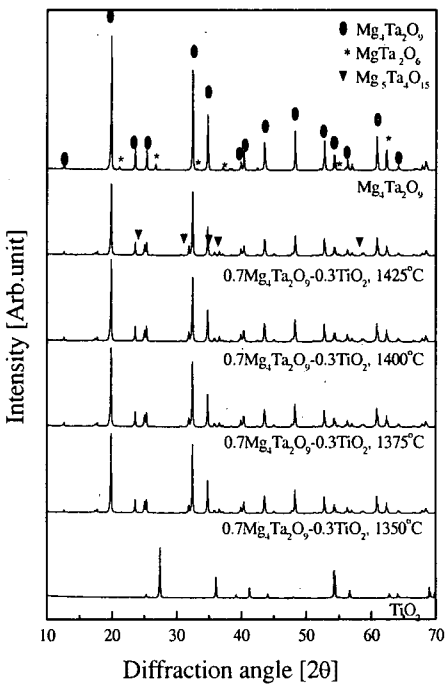

그림 1. 소결온도에 따른 0.7$Mg_4Ta_2O_9$-0.3TiO_2 세라믹스의 X-선 회절 패턴.

그림 1은 소결온도에 따른 0.7$Mg_4Ta_2O_9$-0.3TiO_2 세라믹스의 X-선 회절모양이다. TiO_2 첨가에 의해 이차상인 $MgTa_2O_6$가 감소하였다. 또한 TiO_2의 영향으로 $MgTa_2O_6$의 이차상이 $Mg_5Ta_4O_{15}$의 이차상으로 나타났다. TiO_2상의 경우 어디에서도 나 타나지 않았는데 이것은 $Mg_4Ta_2O_9$에 비해 TiO_2의 분자량이 아주 작기 때문이라고 생각된다. 1350℃~1400℃범위에서는 소결온도가 증가함에 따라 이차상의 회절강도는 감소하였으나, 1425℃에서는 회절강도가 증가하였다.

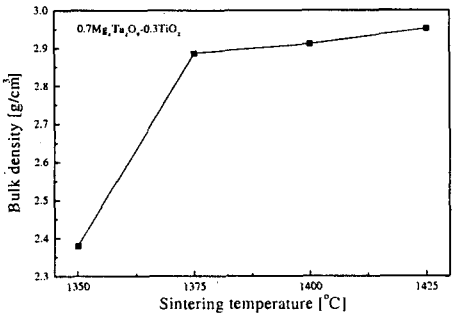

그림 2. 소결온도에 따른 $0.7Mg_4Ta_2O_9$-$0.3TiO_2$ 세라믹스의 밀도.

그림 2는 소결온도에 따른 $0.7Mg_4Ta_2O_9$ - $0.3TiO_2$ 세라믹스의 밀도이다. 소결온도의 증가에 따라 증가하다가 1375℃이상의 소결온도에서는 거의 일정한 값을 나타냈다. 이것은 1375℃이상에서는 이차상의 회절강도 감소의 차가 적어지는 것 때문이라고 생각된다.

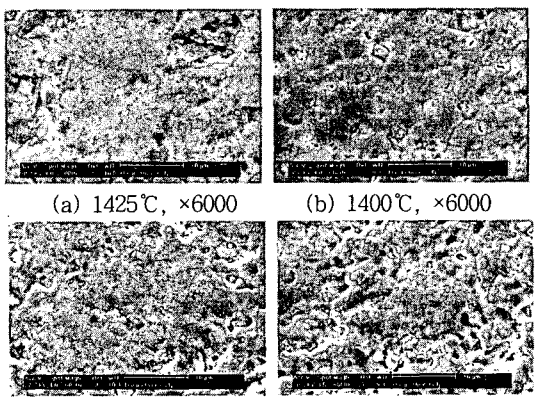

그림 3. 소결온도에 따른 $0.7Mg_4Ta_2O_9$-$0.3TiO_2$ 세라믹스의 미세구조.

그림 3은 소결온도에 따른 $0.7Mg_4Ta_2O_9$-$0.3TiO_2$ 세라믹스의 미세구조를 나타낸다. 소결온도 1400℃에서 grain 성장이 가장 잘 진행되었다. 소결온도 1375℃이하의 온도에서는 치밀화가 덜 진행되어 많은 기공들이 보이고, 1425℃에서는 과잉소결되어 grain들의 크기가 불균형하게 나타났다.

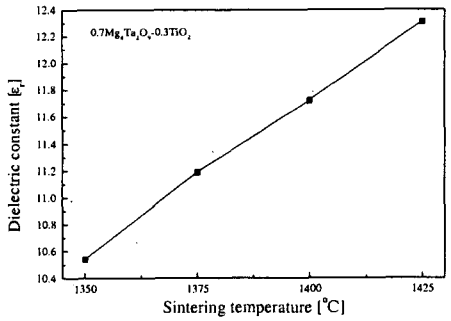

그림 4. 소결온도에 따른 $0.7Mg_4Ta_2O_9$-$0.3TiO_2$ 세라믹스의 유전율.

그림 4는 소결온도에 따른 $0.7Mg_4Ta_2O_9$-$0.3TiO_2$ 세라믹스의 유전율이다. 소결밀도가 증가함에 따라 유전율도 증가하는 것을 보여준다. 1400℃에서 $Mg_4Ta_2O_9$ 세라믹스의 경우 11.37의 유전율을 나타내었고, $0.7Mg_4Ta_2O_9$-$0.3TiO_2$ 세라믹스의 경우에는 11.72를 나타내었다. $Mg_4Ta_2O_9$ 세라믹스에 첨가하는 TiO_2의 유전율이 100으로 높은 값을 가지지만 첨가량이 미세하기 때문에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 생각된다.

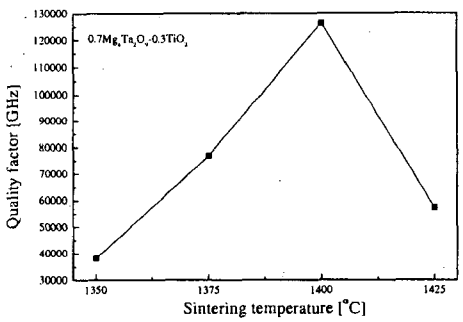

그림 5. 소결온도에 따른 $0.7Mg_4Ta_2O_9$-$0.3TiO_2$ 세라믹스의 품질계수.

그림 5는 소결온도에 따른 $0.7Mg_4Ta_2O_9$-$0.3TiO_2$ 세라믹스의 품질계수를 나타낸다. 1400℃에서 $Mg_4Ta_2O_9$ 세라믹스의 품질계수는 70,506이었지만 $0.7Mg_4Ta_2O_9$-$0.3TiO_2$ 세라믹스는 126,419의 아주

높은 품질계수를 가진다. 이것은 소결 시 치밀화를 증진시키는 것으로 알려져 있는 TiO_2의[8][9] 첨가에 따라 소결밀도의 증가에 의한 것으로 생각된다. 1400℃ 이후의 온도에서 소결밀도는 증가하지만 품질계수는 급격히 감소함을 나타냈다. 이것은 1425℃에서 소결시 과잉소결의 결과로 grain 크기의 불균형과 이차상들의 영향이라고 생각되어진다.

표 1. $0.7Mg_4Ta_2O_9$-$0.3TiO_2$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

Composition	ε_r	Q×f (GHz)	τ_f (ppm/℃)
$Mg_4Ta_2O_9$	11.56	71,243	-36.02
$0.7Mg_4Ta_2O_9$ -$0.3TiO_2$ sinterd at 1400℃	11.72	126,419	-31.82
TiO_2	100	40,000	+450

표 1은 $Mg_4Ta_2O_9$과 TiO_2 그리고 1400℃에서 소결한 $0.7Mg_4Ta_2O_9$-$0.3TiO_2$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 나타낸다. $Mg_4Ta_2O_9$ 세라믹스의 TCRF(Temperature Coefficient of Resonace Frequency)는 -36.02ppm/℃이고, 1400℃에서 소결한 $0.7Mg_4Ta_2O_9$-$0.3TiO_2$ 세라믹스의 TCRF는 -31.82ppm/℃이었다. 이것은 +450ppm/℃의 TCRF를 가지는 TiO_2의 첨가에 의한 것으로 생각된다.

4. 결 론

$0.7Mg_4Ta_2O_9$-$0.3TiO_2$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. X-선 회절분석 결과 $0.7Mg_4Ta_2O_9$-$0.3TiO_2$ 세라믹스는 주 상으로 $Mg_4Ta_2O_9$ 상이 존재하였으며, 이차상으로 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 상이 나타났다.
2. $0.7Mg_4Ta_2O_9$-$0.3TiO_2$ 세라믹스의 유전율은 소결온도의 증가에 따라 증가하였고, 품질계수는 소결온도에 따라 증가하다가 1400℃ 이후의 소결온도에서 급격히 감소하였다.
3. 1400℃에서 소결한 $0.7Mg_4Ta_2O_9$-$0.3TiO_2$ 세라믹스의 경우, 유전율, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 11.72, 126,419GHz, -31.82ppm/℃ 이었다.

차후의 연구에서는 TiO_2의 조성비를 증가함으로써 향상된 온도계수 특성을 얻을 수 있을 것으로 생각한다.

참고 문헌

[1 H. Sata, K. Aynsawa, M. Sato, K. Kawamura, I. Kawakami and K. Nihei, Proc. 3rd IEE IEMT Symp.(1987) p.149.

[2] K. Wakino, T. Minai and H. Ichimura, J. Am. Ceram. Soc. 67(1984) 278.

[3] Y. Konishi, Proc. IEEE 79(1991) 725.

[4] A. J. Markworth, J. H. Saunders, "A Model of Structure Optimization for a Functionally Graded Material", Mater. Lett., 22, P.103-07 (1995)

[5] S. Suresh, A. Mortensen, " Fundamentals of Functioinally Graded Materials Processing and Thermonechanical Behavior of Graded Materials and Metal-ceramic Composite:, p3-11, IOM Communicationis Lid., London, 1998.

[6] B. W. Hakki et al., "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", IRE Trans. on Microwave Theory and Techniques, Vol.MTT-24, No.10, 1960.

[7] 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.&, 1985.

[8] 정성경 등, "TiO_2 첨가에 따른 ITO 세라믹스의 소결 거동", J. Kor. Ceram. Soc. 35, [4] 347-54, 1998

[9] 이정아 등, "MgO 및 TiO_2가 첨가된 알루미나의 치밀화와 입성장 거동", J. Kor. Ceram. Soc. Vol.39, No.11, P.1083-89, 2002