

소결 온도에 따른 0.8Mg₄Ta₂O₉-0.2CaTiO₃ 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

김재식, 최의선, 이문기, 류기원*, 이영희
광운대학교, 여주대학*

Microwave Dielectric Properties of 0.8Mg₄Ta₂O₉-0.2CaTiO₃ Ceramics with Sintering Temperatur

Jae-Sik Kim, Eui-Sun Choi, Moon-Kee Lee, Ki-Won Ryu*, Young-Hie Lee
Kwangwoon Univ., YeooJoo Col.*

Abstract

The microwave dielectric properties of the 0.8Mg₄Ta₂O₉-0.2CaTiO₃ ceramics with sintering temperature were investigated. All the sample of the 0.8Mg₄Ta₂O₉-0.2CaTiO₃ ceramics prepared by conventional mixed oxide method and sintered at 1400°C~1450°C. According to X-ray diffraction patterns of the 0.8Mg₄Ta₂O₉-0.2CaTiO₃ ceramics, major phase of the hexagonal Mg₄Ta₂O₉ phase were showed. Porosity of the 0.8Mg₄Ta₂O₉-0.2CaTiO₃ ceramics were reduced with increasing sintering temperature, but the bulk density was increased. In the case of 0.8Mg₄Ta₂O₉-0.2CaTiO₃ ceramics sintered at 1425°C, dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency(TCRF) were 13.69, 63,754GHz and -29.37 ppm/°C, respectively.

Key Words : microwave dielectric, TCRF, Mg₄Ta₂O₉, CaTiO₃

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 세라믹 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 대한

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 대수 혼합법칙(logarithmic mixing rule)이 있다.[5] Mg₄Ta₂O₉ 세라믹스는 높은 품질계수를(Q×f_r=71,234 GHz) 가지고 있지만 공진주파수의 온도계수가 -36.02ppm/°C으로 온도에 매우 민감하다는 단점 때문에 마이크로파 유전체 재료로 사용하기에 부적합하다. 이에 본 논문에서는 육방정계의 결정구

조를 가지는 $Mg_4Ta_2O_9$ 세라믹스의 온도계수특성을 개선하기 위하여 대수혼합법칙이 성립될 수 있도록 사방정계의 결정구조를 가지는 $CaTiO_3$ 세라믹스를($\epsilon_f:170$, $Q \times f_r:3,600GHz$, $\tau_f:800ppm/^\circ C$) 첨가하여 $0.8Mg_4Ta_2O_9-0.2CaTiO_3$ 세라믹스의 마이크로 유전특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 $0.8Mg_4Ta_2O_9-0.2CaTiO_3$ 세라믹스를 제조하였다. 출발원료는 MgO , Ta_2O_5 , $CaCO_3$, TiO_2 를 사용하였다. MgO 와 Ta_2O_5 , $CaCO_3$ 와 TiO_2 를 각각 조성식에 따라 평량한 후 알코올을 분산매로 지르코니아 볼로 24시간 동안 혼합분쇄 하였고, 혼합분쇄한 $Mg_4Ta_2O_9$ 분말과 $CaTiO_3$ 분말을 $100^\circ C$ 전기오븐에서 24시간동안 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 각각 $1200^\circ C$ 와 $1100^\circ C$ 에서 3시간동안 하소 하였다. 하소시 전기로의 온도상승율은 $5^\circ C/min.$ 으로 하였다. 하소한 $Mg_4Ta_2O_9$ 분말과 $CaTiO_3$ 를 물비에 따라 평량한 후, 알코올을 분산매로 지르코니아 볼을 사용하여 12시간 동안 재혼합분쇄하였으며, 충분히 건조하였다. 혼합된 분말을 원통형 금형($\phi=12.8mm$)에 넣고 $1000kg/cm^2$ 의 압력을 가해 성형하였다. 성형한 시료를 전기로에 넣고 $1400^\circ C \sim 1450^\circ C$ 에서 5시간 동안 소결하였다.

2.2 측정

소결온도에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 고찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 $CuK\alpha_1(\lambda=1.5405\text{\AA})$ 을 사용하였으며, 스태프 폭과 주사속도는 각각 $0.05deg.$, $5deg./min.$ 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[6]에 의해 제시되고 Kobayashi등이[7] 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 유전율(ϵ_f)과 무부하 Q를, 그리고 투과모드의 캐비티 공진기법(cavity resonator method)으로 공진주파수의 온도 계수(τ_f)값을 측정하였다. 그리고 τ_f 값은 $25^\circ C$ 와 8

$5^\circ C$ 에서 측정된 주파수를 식(1)에 넣어서 계산하였다.

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

3. 결과 및 고찰

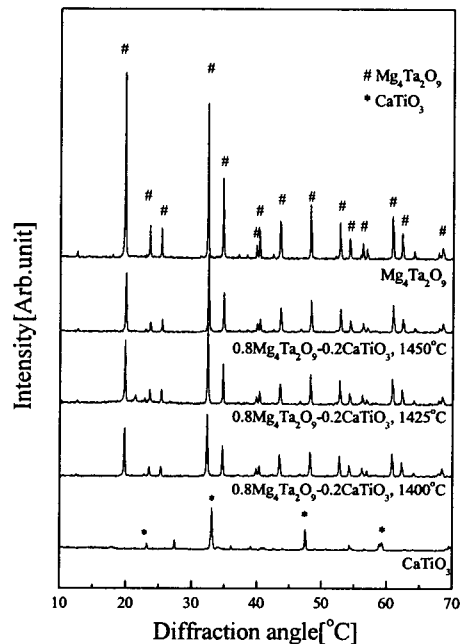


그림 1. 소결온도에 따른 $0.8Mg_4Ta_2O_9-0.2CaTiO_3$ 세라믹스의 X-선 회절 패턴.

그림 1에 소결온도에 따른 $0.8Mg_4Ta_2O_9-0.2CaTiO_3$ 세라믹스의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. 전체 소결온도에서 주상으로 육방정계의 $Mg_4Ta_2O_9$ 상이 나타났다. 또한 $Mg_4Ta_2O_9$ 과 $CaTiO_3$ 사이의 반응에 의한 새로운 상의 형성은 나타나지 않았다. 이 현상으로 $Mg_4Ta_2O_9$ 과 $CaTiO_3$ 는 서로 고용하지 않고 공존하는 것으로 생각된다. 따라서 대수혼합법칙의 적용으로 $0.8Mg_4Ta_2O_9-0.2CaTiO_3$ 세라믹스의 온도계수 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

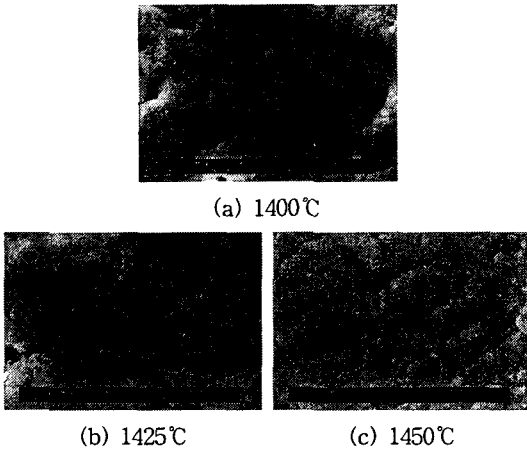


그림 2. 소결온도에 따른 $0.8Mg_4Ta_2O_9-0.2CaTiO_3$ 세라믹스의 미세구조.

그림 2에 소결온도에 따른 $0.8Mg_4Ta_2O_9-0.2CaTiO_3$ 세라믹스의 미세구조를 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 기공이 감소하고 치밀화가 증진되었다. 기공은 낮은 비유전율($\epsilon_r=1$)을 가지기 때문에 기공의 감소는 유전율의 증가를 가져올 것으로 사료된다.

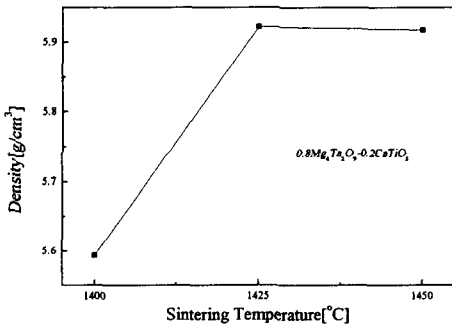


그림 3. 소결온도에 따른 $0.8Mg_4Ta_2O_9-0.2CaTiO_3$ 세라믹스의 밀도.

그림 3에 소결온도에 따른 $0.8Mg_4Ta_2O_9-0.2CaTiO_3$ 세라믹스의 밀도를 나타내었다. 그림 2의 미세구조에서 확인하였듯이 소결온도가 증가함에 따라 치밀화가 진행되어 밀도가 증가되었다. 그리고 1425°C 이상의 온도에서는 일정한 값을 나타내었다.

그림 4에 소결온도에 따른 $0.8Mg_4Ta_2O_9-0.2CaTiO_3$ 세라믹스의 유전율을 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 유전율은 증가하였고, 1425°C 이후의

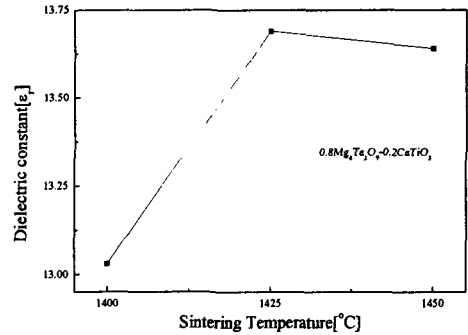


그림 4. 소결온도에 따른 $0.8Mg_4Ta_2O_9-0.2CaTiO_3$ 세라믹스의 유전율.

소결온도에서는 약간 감소하였다. 이는 그림 2와 그림 3에서 알 수 있듯이 소결온도가 증가함에 따라 치밀화가 증진되어 기공이 감소하였기 때문으로 사료된다. 높은 유전율($\epsilon_r=170$)을 가지는 $CaTiO_3$ 의 첨가에도 큰 유전율의 증가는 나타나지 않았다. 이는 $Mg_4Ta_2O_9$ 의 분자량(603.13)에 비해 $CaTiO_3$ 의 분자량(135.98)이 작기 때문에 첨가량이 미세하여 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 사료된다.

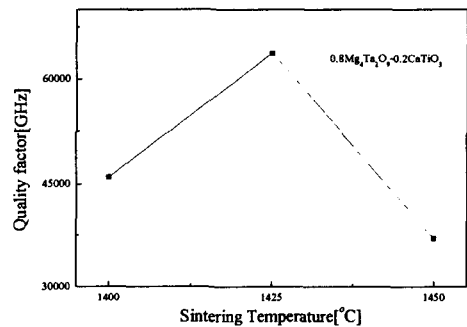


그림 5. 소결온도에 따른 $0.8Mg_4Ta_2O_9-0.2CaTiO_3$ 세라믹스의 품질계수.

그림 5에 소결온도에 따른 $0.8Mg_4Ta_2O_9-0.2CaTiO_3$ 세라믹스의 품질계수를 나타내었다. 품질계수는 재료내의 손실을 유발하는 인자에 의해 좌우되며, 그 인자로는 구조적 결함과 미세구조 결함(기공, 결정립크기, 2차상)이 있다.[8] 1425°C까지의 소결온도에서는 소결온도가 증가함에 따라 기공의 감소로 인하여 품질계수가 증가하는 것으로 생각

된다. 하지만 1450℃의 소결온도에서는 품질계수의 감소가 나타났다. 이는 그림 2에서 알 수 있듯이 높은소결온도에 의한 결정립의 과잉성장에 의한 것으로 생각된다.

표 1. 0.8Mg₄Ta₂O₉-0.2CaTiO₃ 세라믹스의 마이크로파 유전특성.

Composition	ϵ_r	$Q \times f_r$ (GHz)	τ_f (ppm/°C)
Mg ₄ Ta ₂ O ₉	11.56	71,243	-36.02
0.8Mg ₄ Ta ₂ O ₉ -0.2CaTiO ₃ sinterd at 1425°C	13.69	63,754	-29.37
CaTiO ₃	170	3,600	+800

표 1에 0.8Mg₄Ta₂O₉-0.2CaTiO₃ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 나타내었다. 큰 양의 TCRF 값을 가지는(+800ppm/°C) CaTiO₃의 첨가에 따라 1425℃에서 소결한 0.8Mg₄Ta₂O₉-0.2CaTiO₃ 세라믹스는 -29.37ppm/°C의 TCRF값을 나타내었다. 이는 대수혼합법칙에 의하여 Mg₄Ta₂O₉ 세라믹스의 TCRF값이 개선된 것으로 생각된다.

4. 결 론

소결온도에 따른 0.8Mg₄Ta₂O₉-0.2CaTiO₃ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 소결온도에 따른 0.8Mg₄Ta₂O₉-0.2CaTiO₃ 세라믹스의 X-선 회절 분석 결과 주상으로 육방정계의 Mg₄Ta₂O₉ 상이 나타났다. 또한 Mg₄Ta₂O₉과 CaTiO₃는 서로 고용하지 않고 공존하여 대수혼합법칙의 적용이 가능하였다.
2. 소결온도가 증가함에 따라 치밀화가 진행되어 밀도와 유전율은 증가하였고, 1450℃의 소결온도에서는 거의 일정한 값을 나타내었다. 또한 품질계수는 소결온도의 증가에 따라 증가하다가 1450℃의 소결온도에서는 결정립의 과잉성장으로 인하여 감소하였다.
3. 1425℃에서 소결한 0.8Mg₄Ta₂O₉-0.2CaTiO₃ 세라믹스의 유전율, 품질계수 및 공진주파수의 온

도계수는 각각 13.69, 63,754GHz, -29.37ppm/°C 이었다.

차후의 연구에서는 CaTiO₃의 조성비를 조절함으로써 향상된 온도계수 특성을 얻을 수 있을 것으로 생각한다.

참고 문헌

- [1] W. Wersing, "Electronic Ceramics", Elsevier Sci. Publ. Co., pp. 67-119, 1991
- [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, pp.21, 1991.
- [3] H. Sata, K. Aynsawa, M. Sato, K. Kawamura, I. Kawakami and K. Nihei, Proc. 3rd IEE IEMT Symp. pp.149, 1987
- [4] K. Wakino, T. Minai and H. Ichimura, J. Am. Ceram. Soc., 67, pp.278, 1984
- [5] M. Onoda, "Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Solid Solution Ceramics with Temperature-Stable, High Dielectric Constant and Low Microwave Loss", Jpn. J. Appl., .21, 1982.
- [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.7, 1985.
- [8] W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiely & Sons, Second edition, pp.937-945, 1976.