

Li₂CO₃ 첨가에 따른 Mg₅Ta₄O₁₅ 세라믹스의 소결 특성

김재식*, 최의선*, 류기원**, 이영희*
*광운대학교, **여주대학

Sintering Properties of the Mg₅Ta₄O₁₅ Ceramics with Li₂CO₃ Additions

Jae-Sik Kim*, Eui-Sun Choi*, Ki-Won Ryu**, Young-Hie Lee*
*Kwangwoon University, **Yeoju Institute of Technology

Abstract - In this study, the sintering properties and structural properties of the Mg₅Ta₄O₁₅ cation-deficient perovskite ceramics with Li₂CO₃ additions are investigated. The cation-deficient perovskite ceramics are prepared through the solid-state route. According to the XRD pattern, Mg₄Ta₂O₉, MgTa₂O₆ and Mg₅Ta₄O₁₅ phase existed in sintered pure Mg₅Ta₄O₁₅ ceramics. With Li₂CO₃ additions, the peak intensities of Mg₄Ta₂O₉ and MgTa₂O₆ phase were reduced. Also, diffraction intensity of the Mg₅Ta₄O₁₅ phase was increased with increments of Li₂CO₃ additions. The bulk densities were increased with increasing of Li₂CO₃ amount and approach the theoretical density of the Mg₅Ta₄O₁₅ ceramics, more and more. Microstructure of the Mg₅Ta₄O₁₅ ceramics were densified more and more by additions of Li₂CO₃. The bulk density of Mg₅Ta₄O₁₅+5wt% Li₂CO₃ ceramics sintered at 1500°C for 10 hours was 5.88 g/cm³.

한 후 알루미늄이나 도가니에 넣어 1275℃의 온도범위에서 3시간 동안 하소하였다. 하소한 Mg₅Ta₄O₁₅ 파우더에 Li₂CO₃를 질량비에 맞게 (wt%=1,3,5) 첨가한 후 재혼합분쇄하였다. 재혼합분쇄한 Mg₅Ta₄O₁₅+xwt% Li₂CO₃ (x=1, 3, 5) 파우더를 원통형 금형(φ=12.8mm)에 넣고 1000kg/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 성형한 시편을 전기로에 넣고 1500℃의 온도범위에서 10시간동안 소결하였다. 하소 및 소결시 전기로의 온도상승율은 5℃/min.으로 하였다.

2.2 측정

하소온도 및 소결온도에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 관찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuK_α(λ=1.542Å)을 사용하였으며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.05deg., 5deg./min.로 하였다. 주사현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 관찰하였다. 시편의 소결상태를 알아보기 위하여 Archimedes method를 이용하여 밀도를 측정하였다.

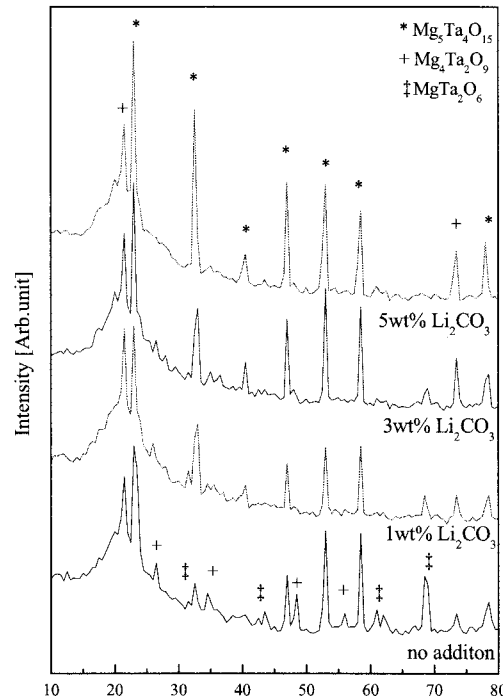
1. 서 론

최근 고주파 통신 기술이 급격히 발달함에 따라 마이크로파 구성 요소로 응용되는 유전체 세라믹스 중 우수한 특성을 가지는 재료에 대한 연구가 요구되고 있다. 유전체 세라믹스는 소자의 소형화, 우수한 주파수 선택성, 온도에 안정한 소자 구현 등을 위하여 큰 유전 상수(ϵ_r), 높은 품질계수($Q \times f_r$), "0"에 가까운 공진주파수의 온도계수(TCRF, %)의 마이크로파 유전 특성을 가져야 한다.[1] 특히 또는 주파수 이하에서는 ($f \leq 100$ GHz) 내부 유전 손실이 주파수에 비례하여 커지기 때문에 마이크로파 대역에서는 높은 품질계수 특성이 더욱 중요하다.[2] 따라서 고주파 대역에서 우수한 품질계수를 가지는 재료에 대한 연구가 요구되었고, 높은 품질계수의 특성을 갖는 물질로 MgTiO₃, SrTiO₃ 와 같은 복합페로브스카이트 구조를 가지는 재료에 대한 연구가 진행되었고,[3] 최근에는 복합페로브스카이트 구조에서 약간 변형된 Cation-deficient 페로브스카이트 구조가 많은 주목을 받고 있다.[4] 이 구조는 A₃B₄O₁₅의 화학식을 가지고 있기 때문에 페로브스카이트구조인 ABO₃ 화학식으로 줄여쓰면 AB_{0.8}O₃, 즉 음이온 B의 자리가 부족한 형태가 되어서 Cation-deficient 페로브스카이트 구조라 불린다. Cation-deficient 페로브스카이트 구조를 가지는 Ba₅Ta₄O₁₅, Ba₅Nb₄O₁₅ 그리고 Sr₅Ta₄O₁₅의 존재 및 결정구조에 대한 보고가 Galass와 Katz에 의하여 처음 발표되었다.[5]

우리는 사전연구에서 Mg₅Ta₄O₁₅ 세라믹스의 소결온도에 따른 마이크로파 유전 특성 및 구조적 특성에 대하여 조사하였다. 그 결과, 1475°C에서 5시간 동안 소결된 Mg₅Ta₄O₁₅ 세라믹스가 높은 주파수 대역에서 우수한 마이크로파 특성을 (유전율 : 8.2, 품질계수 : 251,473 GHz, TCRF : -10.91 ppm/°C) 가지는 것을 확인하였다. 그러나 Mg₅Ta₄O₁₅ 세라믹스의 결정구조가 단일상으로 구성되어 있지 않고 Mg₄Ta₂O₉, MgTa₂O₆, Mg₅Ta₄O₁₅ 의 세 가지 결정상으로 구성되어 있음을 확인하였다. 이러한 여러 가지 결정상들의 존재는 마이크로파 유전체 세라믹스의 품질계수 등 유전특성의 저하를 가져오기 때문에 결정구조를 단일상으로 유지하는 것이 중요하다.

이에 본 논문에서는 Mg₅Ta₄O₁₅ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 개선하기 위한 연구의 일환으로, 결정구조의 단일상 형성을 위하여 Mg₅Ta₄O₁₅ 세라믹스에 낮은 용점을 가지고 있어 소결조제로 많이 사용되는 Li₂CO₃를 첨가하여 소결특성을 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰



〈그림 1〉 Li₂CO₃ 첨가량에 따른 Mg₅Ta₄O₁₅ 세라믹스의 X-선 회절 패턴.

그림 1에 Li₂CO₃ 첨가에 따른 Mg₅Ta₄O₁₅ 세라믹스의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. Li₂CO₃를 첨가하지 않은 순수한 Mg₅Ta₄O₁₅ 세라믹스 시편에서 Mg₄Ta₂O₉, MgTa₂O₆ 그리고 Mg₅Ta₄O₁₅ 상이 나타났다. 소결한 Mg₅Ta₄O₁₅ 세라믹스에서의 Mg₄Ta₂O₉ 상과 MgTa₂O₆ 상의 존재는 D. C. Baskin 등이 보고한 MgO-Ta₂O₅ 계의 상평형도에 대한 보고와 일치한다.[6] Li₂CO₃를 첨가함에 따라 Mg₄Ta₂O₉ 상과 (2θ=27°, 35°, 48°, 56°) MgTa₂O₆ 상의 (2θ=31°, 44°, 61°, 69°) 회절피크들의 강도가 감소하거나 회절피크가 사라졌다. 또한 Li₂CO₃의 첨가량

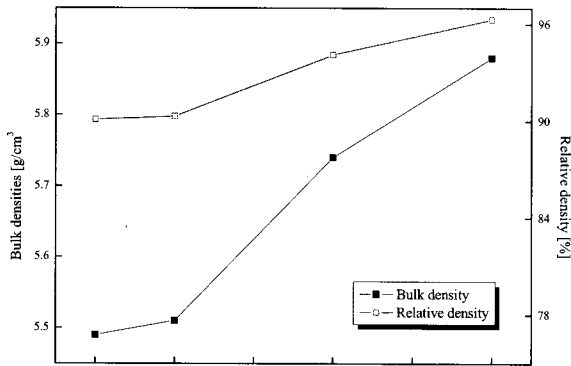
2. 본 론

2.1 시편의 제조

본 실험에서는 일반소성법을 사용하여 Mg₅Ta₄O₁₅ 세라믹스를 제조하였다. 출발물질로는 MgO와 Ta₂O₅ (high-purity, 99.9%)를 사용하였다. MgO와 Ta₂O₅를 Mg₅Ta₄O₁₅의 화학식량에 맞게 평량한 후 알코올을 분산매로 사용하여 지르코니아볼로 24시간동안 혼합, 분쇄하였다. 혼합, 분쇄한 파우더를 100℃ 전기오븐에서 충분히 건조

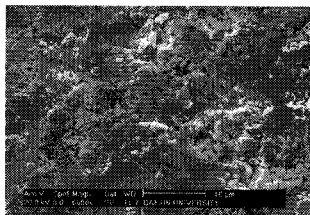
이 증가함에 따라 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 상의 회절피크가 새로이 나타나거나 ($2\theta=41^\circ$) 회절강도가 증가하였다. ($2\theta=24^\circ, 31^\circ$) 이 현상은 낮은 용점을 가지는 Li_2CO_3 의 첨가에 의하여 $1500^\circ C$ 의 소결온도에서 액상이 형성되어 $Mg_4Ta_2O_9$ 상과 $MgTa_2O_6$ 상이 반응하여 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 상을 형성할 수 있는 충분한 에너지가 공급되었기 때문으로 생각된다.

Li_2CO_3 첨가에 따른 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 소결밀도를 그림 2에 나타내었다. Li_2CO_3 의 첨가량이 증가함에 따라 소결밀도는 지속적으로 증가하였다. 이는 액상을 형성하는 Li_2CO_3 의 첨가량이 증가하여 치밀화의 증가 및 $Mg_4Ta_2O_9$ 상과 $MgTa_2O_6$ 상의 반응에 의한 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 상의 형성 때문으로 생각된다. 치밀화의 증가와 상들의 반응은 각각 기공과 결정립계의 감소를 가져오기 때문에 소결밀도가 증가하는 것으로 생각된다.

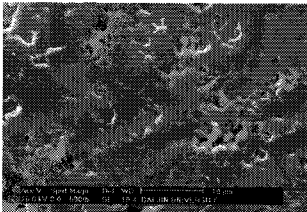


〈그림 2〉 Li_2CO_3 첨가량에 따른 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 소결 밀도.

그림 3은 소결된 $Mg_5Ta_4O_{15}+xwt\%Li_2CO_3$ ($x=1, 3, 5$) 세라믹스의 미세구조 및 결정립 성장을 확인하기 위하여 측정된 SEM 이미지를 나타내었다. Li_2CO_3 를 첨가하지 않은 순수한 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스에서 다수의 기공이 나타났다. Li_2CO_3 첨가량을 증가시키기에 따라 기공이 감소하여 치밀한 미세구조를 나타내었다. 이는 그림 2의 소결밀도 특성에서도 알 수 있듯이 Li_2CO_3 의 첨가에 따른 액상형성으로 치밀화가 증가되었기 때문으로 생각된다. 그러나 5wt%의 Li_2CO_3 가 첨가된 시편은 결정립이 비정상적으로 커지면서 결정립들의 균일성이 감소하였다. 이는 액상을 형성하는 Li_2CO_3 의 과잉첨가로 인하여 결정립에 많은 에너지가 공급되어 결정립이 과잉 성장되었기 때문으로 생각된다.



(a) pure $Mg_5Ta_4O_{15}$



(b) 3wt%



(c) 5wt%

〈그림 3〉 Li_2CO_3 첨가량에 따른 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 미세구조.

Li_2CO_3 의 첨가량이 증가함에 따라 $Mg_5Ta_4O_{15}+xwt\%Li_2CO_3$ ($x=1, 3, 5$) 세라믹스의 소결밀도는, 비록 시편들의 미세구조가 단일상으로 형성되어 있지 않아서 정확한 이론밀도를 계산하기는 어렵지만, $Mg_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 이론밀도에 점점 근접하고 있다. (그림 2). 하지만 5wt%의 Li_2CO_3 가 첨가된 시편은 결정립이 과잉성장된 미세구조를 나타내었다. (그림 3-c) 이 두 가지 결과로부터 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 의 이론밀도에 가까운, 즉 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 단일상을 가지는 시편을 제조하기 위하여 더 많은 양의 Li_2CO_3 를 첨가하는 것은 무의미한 것으로 생각된다. 또한 X-선 회절분석 결과, 1~5wt%의 Li_2CO_3 첨가는 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 단일상을 형성하기에 충분한 에너지를 형성하지 못하는 것으로 생각된다. 따라서 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 단일상을 형성하기 위해서 소결시간 증가, 복합소결조제의 첨가 등 다양한 실험조건에 대한 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

Li_2CO_3 첨가에 따른 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 구조 및 소결 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. $Mg_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 X-선 회절 분석 결과, $Mg_4Ta_2O_9$, $MgTa_2O_6$, $Mg_5Ta_4O_{15}$ 상이 공존하였다. Li_2CO_3 의 첨가량이 증가함에 따라 $Mg_4Ta_2O_9$ 과 $MgTa_2O_6$ 상의 회절피크가 감소하였고 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 상의 회절피크가 형성되었다.
2. $Mg_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 밀도는 Li_2CO_3 의 첨가량이 증가함에 따라 증가하였다. 또한 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 이론밀도에 ($6.1 g/cm^3$) 대하여 90% 이상의 값을 나타내었다.
3. $Mg_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스의 미세구조는 Li_2CO_3 의 첨가량이 증가함에 따라 기공이 감소하고 치밀화가 증가하였다. 그러나 5wt%가 첨가된 시편에서는 결정립의 과잉 성장이 나타났다.
4. $1500^\circ C$ 에서 10시간 동안 소결된 $Mg_5Ta_4O_{15}+5wt\% Li_2CO_3$ 세라믹스는 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 단일상을 형성하지는 못하였지만, 이론밀도의 96.3%에 해당하는 $5.88 g/cm^3$ 의 소결밀도를 나타내었다.

이상의 결과로 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 세라믹스에 Li_2CO_3 를 첨가함에 따라 단일상이 점차 형성되어가는 것을 확인하였다. 그러나 완전한 $Mg_5Ta_4O_{15}$ 단일상을 형성하기 위해서는 소결시간 증가, 복합소결조제의 첨가 등 다양한 실험조건들이 복합적으로 조사되어야 할 것으로 생각된다.

[참 고 문 헌]

- [1] Y. Konishi, "Novel dielectric waveguide components-microwave applications of new ceramic materials", Proc. IEEE 79, p.726, 1991.
- [2] K. Wakino, D. A. Sagala and H. Tamura, Jan. J. Appl. Phys., part 1, Vol. 24, p.1042, 1985.
- [3] 최의선, 이문기, 류기원, 배선기, 이영희, "소결온도에 따른 $0.9MgTiO_3-0.1SrTiO_3$ 세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전특성", 대한전기학회논문지, Vol. 49, No. 5, p.294, 2000.
- [4] C. Vineis, P. K. Davies, T. Negas and S. Bell, MRS Bull., Vol. 31, p.431, 1996.
- [5] F. Galasso, L. Katz, Acta Cryst., Vol. 14, p.647, 1961.
- [6] D. C. Baskin, Y. Chell, "Phase studies in the binary system $MgO-Ta_2O_5$ ", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 46, No. 4, p.174, 1963.