

(1-x)Mg₄Ta₂O₉-xTiO₂(x=0~0.9) 세라믹스의 미세구조와 마이크로파 유전 특성

Microstructure and Microwave Dielectric Properties of (1-x)Mg₄Ta₂O₉-xTiO₂(x=0~0.9) Ceramics

김재식^{1,a}, 최의선¹, 이문기¹, 류기원², 이영희¹
(Jae-Sik Kim^{1,a}, Eui-Sun Choi¹, Moon-Kee Lee¹, Ki-Won Ryu², and Young-Hie Lee¹)

Abstract

The microstructure and microwave dielectric properties of (1-x)Mg₄Ta₂O₉-xTiO₂(x=0~0.9) ceramics were investigated. The specimens were prepared by the conventional mixed oxide method with sintering temperature of 1400 °C ~ 1500 °C. To improve the quality factor and the temperature coefficient of resonant frequency, TiO₂(ε_r = 100, Q×f_r = 40,000 GHz, τ_f = +450 ppm/°C) was added in Mg₄Ta₂O₉ ceramics. The dielectric and structural properties were investigated. According to the XRD patterns, (1-x)Mg₄Ta₂O₉-xTiO₂(x=0~0.9) ceramics had the Mg₄Ta₂O₉ phase(hexagonal) and MgTi₂O₅ phase(orthorhombic). The dielectric constant(ε_r), quality factor(Q×f_r) and temperature coefficient of resonant frequency(τ_f) of the (1-x)Mg₄Ta₂O₉-xTiO₂(x=0~0.9) ceramics were 8.12~18.59, 18,750~186,410 GHz and -36.02~+3.46 ppm/°C, respectively.

Key Words : Mg₄Ta₂O₉, TiO₂, Q×f_r, τ_f

1. 서론

최근 이동통신의 비약적인 발전에 따라 고주파(~수GHz)에서 사용되는 세라믹 유전체 공진기에 대한 관심이 증가하고 있다. 이들 유전체 공진기는 그 사용 용도상 소형화, 높은 주파수 선택성 및 고신뢰도 등의 특성을 갖추어야 한다[1-3]. 특히 1990년도 초에는 BaO-Re₂O₃[4]와 (Pb_{1-x}Ca_x)ZrO₃[5]와 같은 높은 유전율(약 100)을 가지는 물질에 대한 연구가 활발히 이루어졌다. 일반적으로 유전체 공진기의 크기는 λ·k^{-1/2}(λ : wavelength, k

: dielectric constant)에 비례하므로 높은 유전율을 가지는 재료를 사용함으로써 유전체 공진기의 크기를 줄일 수 있다. 그러나 최근 급속한 사용자주파수의 증가와 이에 따른 사용주파수의 고주파대역(800 MHz 대역에서 2~10 GHz)으로의 이동으로 인하여 높은 유전율을 갖는 재료 보다는 높은 품질계수(quality factor, Q≡tanδ⁻¹)를 갖는 재료를 더욱 필요로 하게 되었다[6]. 따라서 고주파수 대역에서 높은 품질계수를 가지는 복합 페로브스카이트 재료[7-9] 및 이를 이용한 유전체 공진기의 제작이 절실히 요구되어지며, 낮은 유전손실을 가지는 AB₂O₆구조와 A₅B₄O₁₅구조를 갖는 물질에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 이중에서도 MgTa₂O₆ 세라믹스와 Mg₅Ta₄O₁₅ 세라믹스는 각각 Q×f_r = 59,600 GHz, ε_r = 30.3, τ_f = +30 ppm/°C과 Q×f_r = 14,400 GHz, ε_r = 17 and τ_f = -15 ppm/°C의 마이크로파 유전특성을 가지는 것으로 보고되고 있다[10,11]. 그러나 Mg₄Ta₂O₉ 세라믹스에 대한 연

1. 광운대학교 전자재료공학과
(서울시 노원구 월계동 447-1)
2. 여주대학 디지털정보전자과
a. Corresponding Author : hulhaha@kw.ac.kr
접수일자 : 2004. 5. 7
1차 심사 : 2004. 6. 1
심사완료 : 2004. 6. 19

구는 아직까지 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 비교적 높은 품질계수와 우수한 온도계수특성을 갖는 유전체 세라믹스를 개발하기 위해 $Mg_4Ta_2O_9$ (유전상수 : 11.76, 온도계수 : $-36.02 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, 품질계수 : $116,800 \text{ GHz}$) 물질을 주 물질로 선택하였다. 그러나 $Mg_4Ta_2O_9$ 물질은 온도계수가 $-36.02 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 로서 공진기 등의 고주파 구성요소로 사용하기에 부적절하므로, 품질계수도 높으면서 온도계수가 거의 '0' 에 가까운 값을 갖는 물질을 개발하기 위해 $Mg_4Ta_2O_9$ 물질에 일반적으로 소결시 치밀화를 증진시키는 것으로 알려져 있으며, 큰 양(+)의 온도계수를 갖는 TiO_2 를 혼합하여 $(1-x)Mg_4Ta_2O_9-xTiO_2(x=0\sim 0.9)$ 세라믹스를 제조한 후, 소결온도에 따른 미세구조 및 유전율, 온도계수, 품질계수 등의 마이크로파 유전 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제조

본 실험에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 $(1-x)Mg_4Ta_2O_9-xTiO_2(x=0\sim 0.9)$ 세라믹스를 제작하였으며, 출발원료로는 MgO , Ta_2O_5 , TiO_2 를 사용하였다. MgO 와 Ta_2O_5 를 조성식에 따라 평량한 후 알코올을 분산매로 지르코니아볼로 24시간 동안 혼합분쇄 한 후, $Mg_4Ta_2O_9$ 분말을 100°C 전기오븐에서 24시간 동안 건조하고, 알루미늄 도가니에 넣어 1200°C 에서 3시간 동안 하소하였다. 하소시 전기로의 온도상승율은 $5^\circ\text{C}/\text{min}$.로 하였으며, 하소한 $Mg_4Ta_2O_9$ 분말과 TiO_2 를 물 비에 따라 알코올을 분산매로 지르코니아 볼을 사용하여 12시간 동안 재 혼합분쇄 하였으며, 충분히 건조하였다. 재 혼합분쇄 된 파우더를 원통형 금형($\phi=12.8 \text{ mm}$)에 넣고 $1000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형 하였으며, 성형한 시료를 $1400^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 로 5시간 동안 공기 중에서 소결하였으며, 온도상승율은 $5^\circ\text{C}/\text{min}$.로 하였다. 이상의 제조과정을 그림 1에 나타내었다.

2.2 측정

소결온도에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 고찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 $CuK\alpha_1(\lambda=1.542 \text{ \AA})$ 을 사용하였으며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.05° , $3^\circ/\text{min}$.로 하였다. 주사현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 고찰하였으며, 시편의 소결상

태를 알아보기 위해 Archimedes method를 이용하여 밀도를 측정하였다.

마이크로파 유전특성은, Hakki와 Coleman에[12] 의해 제시되고 Kobayashi등이[13] 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 유전율(ϵ_r)과 무부하 Q를, 투과모드의 캐비티 공진기법(cavity resonator method)으로 공진주파수의 온도계수(τ_f) 값을 측정하였다. 그리고 τ_f 값은 25°C 와 85°C 에서 측정한 주파수를 식(1)을 이용하여 계산하였다.

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

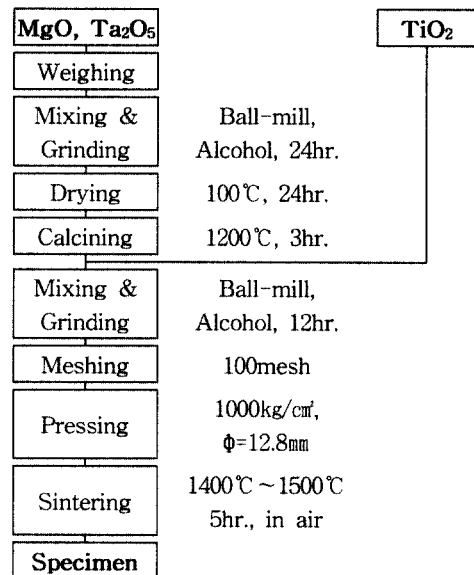


그림 1. $(1-x)Mg_4Ta_2O_9-xTiO_2(x=0\sim 0.9)$ 세라믹스의 제조 공정.

Fig. 1. Manufacture processing of $(1-x)Mg_4Ta_2O_9-xTiO_2(x=0\sim 0.9)$ ceramics.

3. 결과 및 고찰

그림 2에서는 1450°C 에서 5시간동안 소결한 $(1-x)Mg_4Ta_2O_9-xTiO_2(x=0\sim 0.9)$ 세라믹스의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. 순수한 $Mg_4Ta_2O_9(x=0)$ 세라믹스는 육방정계 구조의 단일상을 나타내었으나, $TiO_2(x)$ 가 증가함에 따라 사방정계 구조를 가지는 $MgTi_2O_5$ 상이 나타났으며, 이는 원자가가 +5

가인 Ta이온이 +4가의 Ti이온과 치환하여 양이온 공공을 생성함으로써 치환고용체를 생성하기가 어려우며, 일반적인 산화물 혼합법으로 제작한 시편에서는 흔히 나타나는 결합성이 강한 중간상의 형성에 기인한 것으로 사료된다[14]. 육방정계의 결정구조를 갖는 $Mg_4Ta_2O_9$ 상에 비해 $MgTi_2O_5$ 상은 사방정계의 결정구조를 가지며, 소결시 $Mg_4Ta_2O_9$ 상의 육방정계상과 $MgTi_2O_5$ 상의 사방정계상의 경계면에서 결정구조의 차이에 의한 격자결함을 유발하는 결정 불일치를 가져올 것으로 생각된다. 또한 $TiO_2(x)$ 의 첨가량이 증가할수록 $Mg_4Ta_2O_9$ 상은 감소하고 $MgTi_2O_5$ 상은 증가하였으며, 이는 $(1-x)Mg_4Ta_2O_9-xTiO_2(x=0\sim0.9)$ 세라믹스의 마이크로파 유전 특성에 큰 영향을 줄 것으로 생각한다.

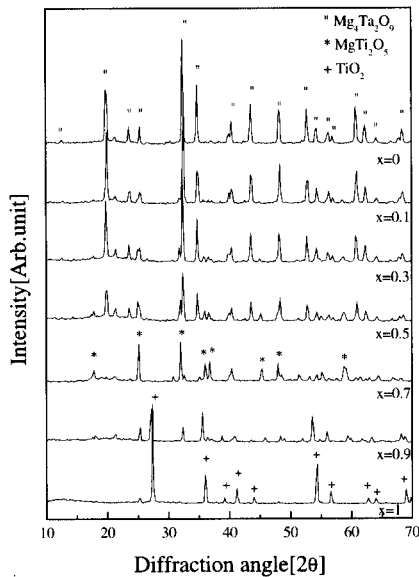


그림 2. $(1-x)Mg_4Ta_2O_9-xTiO_2(x=0\sim0.9)$ 세라믹스의 X-선 회절 패턴.

Fig. 2. XRD pattern of $(1-x)Mg_4Ta_2O_9-xTiO_2(x=0\sim0.9)$ ceramics.

그림 3에서는 1450 °C에서 5시간 동안 소결한 $(1-x)Mg_4Ta_2O_9-xTiO_2(x=0\sim0.9)$ 세라믹스의 미세구조를 나타내었다. $x\leq 0.3$ 까지의 조성에서는 x 가 증가함에 따라 기공이 감소하고 치밀화가 증진되었다. 이는 $TiO_2(x)$ 의 첨가에 따른 것으로 사료된다. 그러나 $TiO_2(x)$ 의 첨가량이 증가하여, $x\geq 0.4$ 의 조성에서는 $MgTi_2O_5$ 상이 형성되면서 $Mg_4Ta_2O_9$ 상과 결정 불일치를 일으켜 기공이 다소 증가하였다.

그림 4에서는 소결온도에 따른 $(1-x)Mg_4Ta_2O_9-xTiO_2(x=0\sim0.9)$ 세라믹스의 밀도변화를 나타내었다. 소결밀도는 $TiO_2(x)$ 의 첨가량에 무관하게 1450 °C 부근에서 높은 값을 나타내었다. $TiO_2(x)\leq 0.3$ 의 조성에서는 x 의 증가에 따라 밀도가 증가하였다. 이 현상은 일반적으로 소결시 치밀화를 증진시키는 것으로 알려져 있는 TiO_2 첨가량에 따른 결과로 생각된다[15]. 그러나 $TiO_2(x)\geq 0.4$ 의 조성에서는 밀도가 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 TiO_2 첨가에 따른 이차상인 사방정계의 결정구조를 가지는 $MgTi_2O_5$ 상의 생성으로 인한 $Mg_4Ta_2O_9$ 상과 $MgTi_2O_5$ 상 사이의 결정 불일치에 의한 기공의 증가와 $MgTi_2O_5$ 상의 낮은 밀도(3.65 g/cm³) 때문으로 사료된다. 그림 2의 X-선 회절 패턴에서 알 수 있듯이 조성 x 가 증가 할수록 $MgTi_2O_5$ 상의 성장이 증가하여 $0.4\leq x\leq 0.9$ 의 조성에서 지속적으로 밀도가 감소하는 경향을 나타내었다.

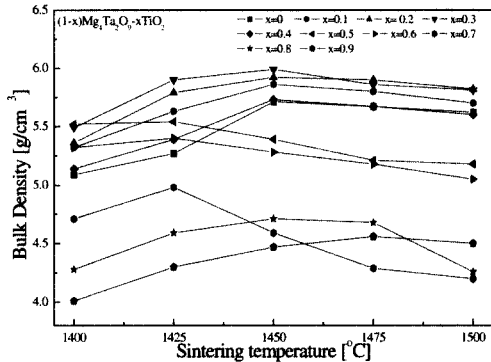


그림 4. $(1-x)\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-x\text{TiO}_2$ ($x=0\sim 0.9$) 세라믹스의 밀도.

Fig. 4. Bulk density of $(1-x)\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-x\text{TiO}_2$ ($x=0\sim 0.9$) ceramics.

그림 5에서는 소결온도에 따른 $(1-x)\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-x\text{TiO}_2$ ($x=0\sim 0.9$) 세라믹스의 유전율을 나타내었다. 소결밀도와 마찬가지로 1450 °C의 소결온도에서 대부분의 시편의 유전율의 최대값을 나타내었다. 이는 기공의 감소로 소결밀도가 증가하고 유전율도 증가하는 것으로 생각되어진다. 순수한 $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 세라믹스에 비해 높은 유전율($\epsilon_r=100$)를 가지는 TiO_2 를 첨가하였음에도 유전율의 큰 증가는 나타나지 않았으며, 이는 $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ (603.13)의 분자량에 비해 TiO_2 (79.90)의 분자량과 첨가량이 작으며, TiO_2 가 $\epsilon_r=17$ 의 값을 가지는 MgTi_2O_5 상으로 존재하게 되는데 따른 결과로 생각된다. 그림 2의 X-선 회절 모양에서 알 수 있듯이 $0.8\leq x\leq 0.9$ 의 조성에서는 TiO_2 상이 존재하기 때문에 다른 조성에서보다 높은 유전율을 가지는 것으로 생각된다.

그림 6은 소결온도에 따른 $(1-x)\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-x\text{TiO}_2$ ($x=0\sim 0.9$) 세라믹스의 품질계수를 나타낸 것이다. 품질계수는 재료내의 손실을 유발하는 인자에 의해 좌우되며, 그 인자로는 구조적 결함과 미세구조 결함(기공, 결정립크기, 2차상)등이 있다 [16,17]. 전조성에서 소결온도가 증가함에 따라 기공이 감소하고, 품질계수가 증가하여 소결밀도의 최대값을 나타내는 1450 °C의 소결온도에서 최대값을 나타내었으나, $x\leq 3$ 의 조성에서는 x 가 증가함에 따라 품질계수도 증가하고, $x\geq 4$ 의 조성에서는 x 가 증가함에 따라 품질계수는 감소하였다. x

≤ 3 의 조성에서는 TiO_2 의 첨가로 인한 결정립의 치밀화의 증가로 인하여 품질계수가 증가하였지만, $x\geq 4$ 의 조성에서는 MgTi_2O_5 상으로 인한 미세구조 결함의 발생으로 품질계수가 감소하는 것으로 사료된다.

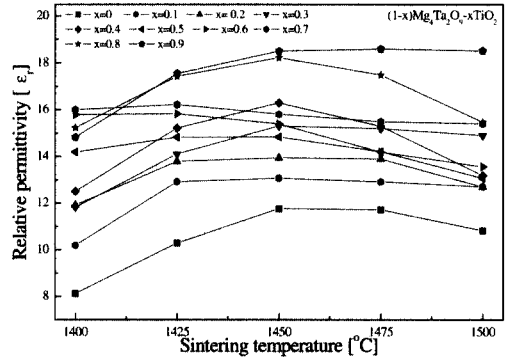


그림 5. $(1-x)\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-x\text{TiO}_2$ ($x=0\sim 0.9$) 세라믹스의 유전율.

Fig. 5. Dielectric constant of $(1-x)\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-x\text{TiO}_2$ ($x=0\sim 0.9$) ceramics.

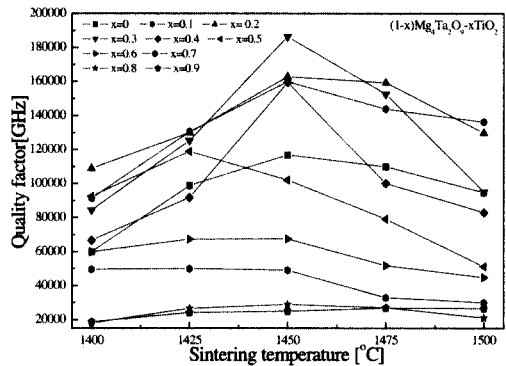


그림 6. $(1-x)\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-x\text{TiO}_2$ ($x=0\sim 0.9$) 세라믹스의 품질계수.

Fig. 6. Quality factor of $(1-x)\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-x\text{TiO}_2$ ($x=0\sim 0.9$) ceramics.

그림 7은 $(1-x)\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-x\text{TiO}_2$ ($x=0\sim 0.9$) 세라믹스의 공진주파수의 온도계수(TCRF)를 나타낸 것이다. TiO_2 의 첨가량이 증가할수록 $0\leq x\leq 0.5$ 의 조

성에서는 양(+)의 값으로 증가하였고, $0.6 \leq x \leq 0.8$ 의 조성에서는 음(-)의 값으로 감소하였다. 그러나 $x=0.9$ 의 조성에서는 다시 큰 양(+)의 값으로 증가하였다. 이는 높은 양의 TCRF 값을 가지는(+450 ppm/°C)의 TiO_2 [18]의 첨가에 따라 $x \leq 0.5$ 의 조성에서는 양(+)의 값으로 증가하였지만 $0.6 \leq x \leq 0.8$ 의 조성에서는 $MgTi_2O_5$ 상의 영향으로 음(-)의 값으로 감소하였고, $x=0.9$ 의 조성에서는 TiO_2 의 영향으로 다시 큰 양(+)의 값으로 증가한 것으로 사료된다.

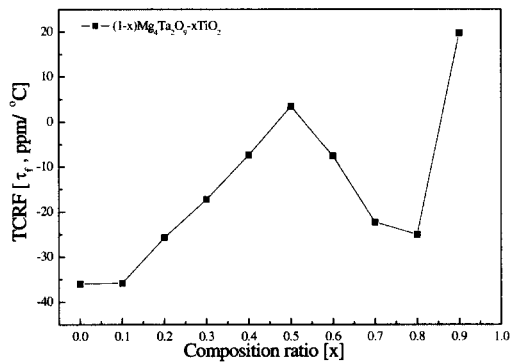


그림 7. $(1-x)Mg_4Ta_2O_9-xTiO_2(x=0 \sim 0.9)$ 세라믹스의 공진주파수의 온도계수.

Fig. 7. Temperature coefficient of resonant frequency of $(1-x)Mg_4Ta_2O_9-xTiO_2$ ($x=0 \sim 0.9$) ceramics.

4. 결론

본 연구에서는 우수한 품질계수($Q \times f_r$)값을 갖는 조성으로 $(1-x)Mg_4Ta_2O_9-xTiO_2(x=0 \sim 0.9)$ 세라믹스를 소결온도를 달리하여 일반소성법으로 제조한 후, 마이크로파 유전특성에 대해 고찰하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. $(1-x)Mg_4Ta_2O_9-xTiO_2(x=0 \sim 0.9)$ 세라믹스의 X-선 회절 분석결과 TiO_2 첨가량이 증가함에 따라 주 상인 $Mg_4Ta_2O_9$ 상이 감소하였으며, $MgTi_2O_5$ 상이 증가하였다. 또한 소결온도가 증가함에 따라 치밀화의 증가로 밀도와 유전율은 증가하였으나 소결온도 1450 °C 이상에서는 $MgTi_2O_5$ 상이 생성되어 $Mg_4Ta_2O_9$ 상(육방정계)

과 $MgTi_2O_5$ 상(사방정계)의 결정 불일치(lattice mismatching)의 증가로 기공이 증가하여 밀도와 유전율이 감소하였다.

- $x \leq 0.3$ 의 조성에서는 TiO_2 의 첨가에 따라 치밀화가 증가하여 품질계수는 증가하였지만, $x \geq 0.4$ 의 조성에서는 $MgTi_2O_5$ 상의 성장으로 인한 미세구조 결합의 증가로 품질계수는 감소하였다.
- +450 ppm/°C의 큰 양(+)의 TCRF 값을 갖는 TiO_2 의 첨가에 따라 $(1-x)Mg_4Ta_2O_9-xTiO_2(x=0 \sim 0.9)$ 세라믹스의 TCRF 값은 양(+)의 값으로 증가하였으나 $0.6 \leq x \leq 0.8$ 의 조성에서는 $MgTi_2O_5$ 상으로 인하여 음(-)의 값으로 감소하였다.
- 1450 °C에서 소결한 순수한 $Mg_4Ta_2O_9$ 세라믹스와 $0.5Mg_4Ta_2O_9-0.5TiO_2$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성은 각각 $\epsilon_r = 11.76$, $Q \times f_r = 116,800$ GHz, $\tau_f = -36.02$ ppm/°C 과 $\epsilon_r = 14.83$, $Q \times f_r = 102,100$ GHz, $\tau_f = 3.46$ ppm/°C 이었다.

참고 문헌

- 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, p. 21, 1991.
- E. Nagata, J. Tanaka, M. Tsutumi, and E. Bannai, "Distribution of Calcium Ion in the Crystal of $MgTiO_3-CaTiO_3$ System", Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, p. 3173, 1983.
- D. Kolar and D. Suvorov, "High Permittivity Microwave Ceramics", Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 32, p. 751, 1995.
- H. Sata, K. Aynsawa, M. Sato, K. Kawamura, I. Kawakami, and K. Nihei, Proc. 3rd IEE IEMT Symp. p. 149. 1987.
- 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.
- Y. Konishi, "Novel dielectric waveguide components-microwave applications of new cera-

- mic materials”, Proc. IEEE 79, p. 726, 1991.
- [7] 최의선, 이문기, 류기원, 이영희, “하소온도에 따른 (Mg, Sr)TiO₃ 세라믹의 구조적 특성”, 한국전기전자재료학회 1999춘계학술대회논문집, p. 304, 1999.
- [8] 최의선, 이성갑, 배선기, 이영희, “소결온도에 따른 (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ (x=0.02~0.08) 세라믹스의 마이크로파 유전 특성”, 한국전기전자재료학회지, Vol. 13(12), p. 1011, 2001.
- [9] 최의선, 이성갑, 이문기, 배선기, 이영희, “소결온도에 따른 0.98MgTiO₃-0.02BaTiO₃ 세라믹스의 마이크로파 유전특성”, 한국전기전자재료학회 2001춘계학술대회, p. 123, 2001.
- [10] H. J. Lee, I. T. Kim, and K. S. Hong, “Dielectric properties of AB₂O₆ compounds at microwave frequencies(A=Ca, Mg, Mn, Co, Ni, Zn, and B=Nb, Ta)”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, No. 10A, p. L1318, 1997.
- [11] I. N. Jawahar, P. Mohanan, and M. T. Sebastian, “A₅B₄O₁₅ (A=Ba, Sr, Mg, Ca, Zn; B=Nb, Ta) microwave dielectric ceramics”, Mater. Letters, No. 4472, p. 1, 2003.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] K. Wakino, “Recent Development of Dielectric Resonator Materials and Filters in Japan”, Ferroelectrics 91, p. 61, 1989.
- [15] 정성경, 김봉철, 장세홍, 김정주, “TiO₂ 첨가에 따른 ITO 세라믹스의 소결 거동”, J. Kor. Ceram. Soc. 35, [4] p. 347, 1998.
- [16] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, “Introduction to Ceramics”, John Wiley & Sons, Second edition, p. 937, 1976.
- [17] H. Tamura, “Microwave Loss Quality of (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ Ceramics”, Am. Ceram. Soc. Bull., 73(10), p. 92, 1994.
- [18] J. M. Wu, M. C. Chang. “Reaction sequence and effects of calcination and sintering on microwave properties of [Ba,Sr]O-Sm₂O₃-TiO₂ Ceramics”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 6, p. 1599, 1990.