

## 소결온도에 따른 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성

### Microwave Dielectric Properties of the 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3SrTiO<sub>3</sub> Ceramics with Sintering Temperature

김재식<sup>1,a</sup>, 최의선<sup>1</sup>, 이문기<sup>1</sup>, 이영희<sup>1</sup>, 배선기<sup>2</sup>

(Jae-Sik Kim<sup>1,a</sup>, Eui-Sun Choi<sup>1</sup>, Moon-Kee Lee<sup>1</sup>, Young-Hie Lee<sup>1</sup>, and Seon-Gi Bae<sup>2</sup>)

#### Abstract

The structural and microwave dielectric properties of 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3SrTiO<sub>3</sub> ceramics with sintering temperature were investigated. All the sample of the 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3SrTiO<sub>3</sub> ceramics were prepared by conventional mixed oxide method and the sintering temperature was 1425~1500°C. The hexagonal phase of Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and the cubic phase of SrTiO<sub>3</sub> were coexisted. The porosity of 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3SrTiO<sub>3</sub> ceramics were reduced with increasing sintering temperature. In the case of 0.7Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-0.3SrTiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1475°C, dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency were 14.51, 82,596 GHz and -3.14 ppm/°C, respectively.

**Key Words** : Microwave dielectric, Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, Logarithm mixing rule

#### 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 세라믹스 유전체 공진기의 직경(D)은 유전율( $\epsilon_r$ )과 반비례하기 때문에( $D \propto 1/\sqrt{\epsilon_r}$ ) 1990년도 초에는 소자의 크기를 작게 하기 위하여 BaO-Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[3]와 (Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)ZrO<sub>3</sub>[4]와 같은 높은 유전율(약 100)을 가지는 물질에 대

한 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 대수혼합법칙(logarithmic mixing rule)이 있다[5,6]. 대수혼합법칙은 다음과 같은 식으로 표현된다[7,8].

$$\ln \epsilon_r = v_1 \ln \epsilon_1 + v_2 \ln \epsilon_2 \quad (1)$$

$$Q^{-1} = v_1 Q_1^{-1} + v_2 Q_2^{-1} \quad (2)$$

$$\tau_f = v_1 \tau_{f_1} + v_2 \tau_{f_2} \quad (3)$$

여기서  $v_x$ ,  $\epsilon_x$ ,  $Q_x$ ,  $\tau_{f_x}$  는 각 물질의 몰비, 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수를 나타낸다.

Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 세라믹스는 높은 품질계수를( $Q \times f_r =$

1. 광운대학교 전자재료공학과  
(서울시 노원구 월계1동 447-1)

2. 인천대학교 전기공학과

a. Corresponding Author : hulhaha@kw.ac.kr

접수일자 : 2005. 1. 28.

1차 심사 : 2005. 3. 10

2차 심사 : 2005. 4. 8

심사완료 : 2005. 5. 11.

116,800 GHz) 가지고 있지만 공진주파수의 온도계수가  $-36.02 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 으로 온도에 매우 민감하다는 단점 때문에 마이크로파 유전체 재료로 사용하기에 부적합하다. 이에 본 논문에서는 육방정계의 결정구조를 가지는  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  세라믹스의 온도계수 특성을 개선하기 위하여 대수혼합법칙이 성립될 수 있도록 정방정계의 결정구조를 가지는  $\text{SrTiO}_3$  세라믹스를 ( $\epsilon_r:270$ ,  $Q \times f_r:3,000\text{GHz}$ ,  $\tau_f:1200\text{ppm}/^\circ\text{C}$ )[9] 첨가하여  $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{SrTiO}_3$  세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하였다.

## 2. 본 론

### 2.1 시편의 제조

본 연구에서는 일반적인 산화물 혼합법으로  $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{SrTiO}_3$  세라믹스를 제조하였다. 출발원료는  $\text{MgO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ 를 사용하였다.  $\text{MgO}$ 와  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SrCO}_3$ 와  $\text{TiO}_2$ 를 각각 조성식에 따라 평량한 후 알코올을 분산매로 지르코니아 불로 24시간 동안 혼합분쇄 하였고, 혼합분쇄한  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  분말과  $\text{SrTiO}_3$  분말을  $100^\circ\text{C}$  전기오븐에서 24시간동안 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 각각  $1200^\circ\text{C}$ 와  $1100^\circ\text{C}$ 에서 3시간동안 하소하였다. 하소 시 전기로의 온도상승율은  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .으로 하였다. 하소한  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  분말과  $\text{SrTiO}_3$  분말을 몰비에 따라 평량한 후, 알코올을 분산매로 지르코니아 불을 사용하여 12시간 동안 재혼합분쇄하였으며, 충분히 건조하였다. 혼합된 분말을 원통형 금형( $\phi=12.8 \text{ mm}$ )에 넣고  $1000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 의 압력을 가해 성형하였다. 성형한 시료를 전기로에 넣고  $1425^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 에서 10시간 동안 소결하였다.

### 2.2 측정

소결온도에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 고찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은  $\text{CuK}\alpha_1(\lambda=1.5405 \text{ \AA})$ 을 사용하였으며, 스텝폭과 주사속도는 각각  $0.05 \text{ deg.}$ ,  $5 \text{ deg./min.}$ 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[10]에 의해 제시되고 Kobayashi등이[11] 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 유전율( $\epsilon_r$ )과

무부하 Q를, 그리고 투과모드의 캐비티 공진기법(cavity resonator method)으로 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )값을 측정하였다. 그리고  $\tau_f$ 값은  $25^\circ\text{C}$ 와  $85^\circ\text{C}$ 에서 측정된 주파수를 식 (4)에 넣어서 계산하였다.

$$TCRF = \left( \frac{1}{f_{25}} \right) \cdot \left( \frac{f_{85} - f_{25}}{60} \right) \cdot 10^6 [\text{ppm}/^\circ\text{C}] \quad (4)$$

## 3. 결과 및 고찰

그림 1에 소결온도에 따른  $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{SrTiO}_3$  세라믹스의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. 회절강도 및 반치폭으로부터 모든 소결온도에서 결정상의 성장이 충분히 진행되었음을 확인할 수 있었다. 또한 전체 소결온도에서 육방정계의  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 상과 입방정계의  $\text{SrTiO}_3$ 상이 나타났고,  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 과  $\text{SrTiO}_3$ 사이의 반응에 의한 새로운 상

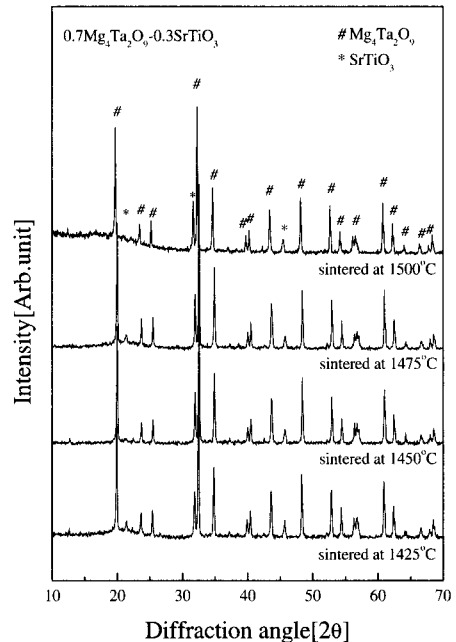


그림 1. 소결온도에 따른  $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{SrTiO}_3$  세라믹스의 X-선 회절 패턴.

Fig. 1. XRD patterns of the  $0.7\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{SrTiO}_3$  ceramics with sintering temperature.

의 형성은 나타나지 않았다. 이 현상으로  $Mg_4Ta_2O_9$ 와  $SrTiO_3$ 는 서로 고용하지 않고 공존하는 것으로 생각된다. 따라서 대수혼합법칙의 적용으로  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 온도계수 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

그림 2에 소결온도에 따른  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 미세구조를 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 기공이 감소하고 치밀화가

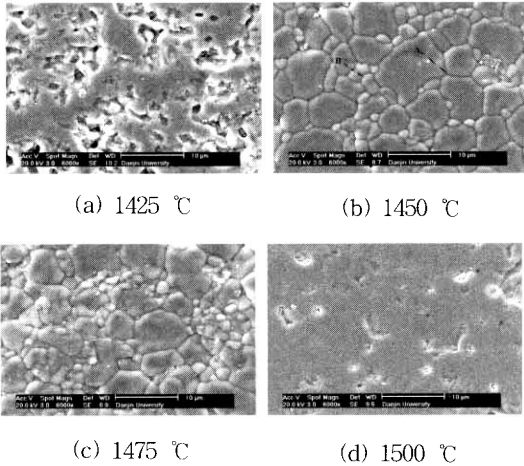


그림 2. 소결온도에 따른  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 미세구조.

Fig. 2. Microstructure of the  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  ceramics with sintering temperature.

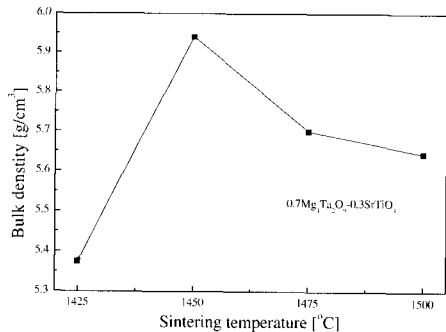


그림 3. 소결온도에 따른  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 밀도.

Fig. 3. Bulk density of the  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  ceramics with sintering temperature.

증진되었다. 기공은 낮은 비유전율을 가지기 때문에 기공의 감소는 유전상수의 증가를 가져올 것으로 생각된다. 하지만 1475°C 이상의 소결온도에서는 과잉소결로 인하여 결정립 형태가 불명확해지는 구조적 결함이 나타났다. 또한 1450°C의 소결온도에서는 두 가지 형태의 결정립을 확인할 수 있었다.(A: $Mg_4Ta_2O_9$ , B: $SrTiO_3$ ) 이는 그림 1의 X-선 회절 패턴에서 알 수 있듯이  $Mg_4Ta_2O_9$ 상과  $SrTiO_3$ 상이 공존하기 때문으로 생각된다.

그림 3에 소결온도에 따른  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 밀도를 나타내었다. 그림 2의 미세구조에서 확인하였듯이 소결온도가 증가함에 따라 치밀화가 진행되어 밀도가 증가되었다. 그러나 1475°C 이상의 온도에서는 과잉소결에 의한 구조적 결함으로 기공이 다소 증가하여 밀도의 감소가 나타났다. 1450°C에서 소결한  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스는 순수한  $Mg_4Ta_2O_9$  세라믹스의 밀도(6.17 g/cm<sup>3</sup>)보다 낮은 값을 나타내었다. 이것은 첨가하는  $SrTiO_3$  세라믹스가 4.98 g/cm<sup>3</sup>의 밀도값을 가지기 때문으로 생각된다.

그림 4에 소결온도에 따른  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 유전상수를 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 유전상수는 증가하였고, 1450°C 이후의 소결온도에서는 감소하였다. 이는 그림 2와 그림 3에서 알 수 있듯이 소결온도가 증가함에 따라 치밀화 증대에 따른 기공의 감소로 인하여 유전상수가 증가하다가, 1450°C 이후의 소결온도에서는 과잉소결로 인한 구조적 결함에 따른 기공의 증가로 유전상수가 감소하는 것으로 생

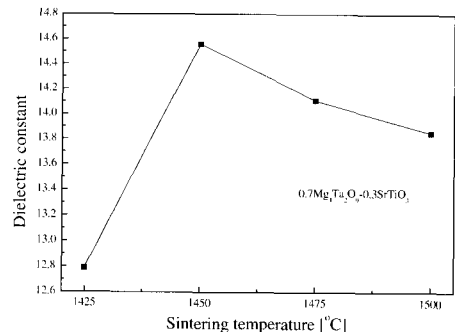


그림 4. 소결온도에 따른  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 유전상수.

Fig. 4. Dielectric constant of the  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  ceramics with sintering temperature.

각된다. 또한 순수한  $Mg_4Ta_2O_9$  세라믹스보다 높은 유전상수 값을 나타내었는데 이는 높은 유전상수 값을 가지는  $SrTiO_3$  ( $\epsilon_r=270$ )의 첨가에 의한 것으로 생각된다.

그림 5에 소결온도에 따른  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 품질계수를 나타내었다. 품질계수는 재료내의 손실을 유발하는 인자에 의해 좌우되며, 그 인자로는 구조적 결함과 미세구조 결함(기공, 결정립크기, 2차상)이 있다.  $1450^\circ C$ 까지의 소결온도에서는 소결온도가 증가함에 따라 기공의 감소로 인하여 품질계수가 증가하는 것으로 생각된다. 하지만  $1450^\circ C$  이상의 소결온도에서 나타나는 품질계수의 감소는 그림 2에서 알 수 있듯이 높은 소결온도에 따른 과잉소결로 인한 구조적 결함 및 기공의 증가 때문으로 생각된다.

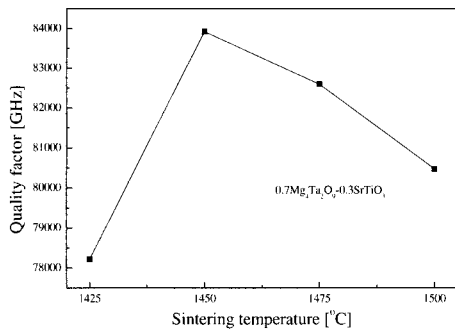


그림 5. 소결온도에 따른  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 품질계수.

Fig. 5. Quality factor of the  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  ceramics with sintering temperature.

표 1.  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 마이크로파 유전특성.

Table 1. Microwave dielectric properties of the  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  ceramics.

Composition	$\epsilon_r$	$Q \times f_r$ (GHz)	$\tau_f$ (ppm/°C)
$Mg_4Ta_2O_9$	11.56	116,800	-36.02
$0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$ sintered at $1450^\circ C$	14.51	82,596	-3.14
$SrTiO_3$	270	3,000	+1200

표 1에  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 마이크로파 유전특성을 나타내었다. 큰 양의 공진주파수의 온도계수 값을 가지는  $SrTiO_3$  ( $\tau_f=+1200$  ppm/°C)의 첨가에 따라  $1450^\circ C$ 에서 소결한  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스는  $-3.14$  ppm/°C의 공진주파수의 온도계수 값을 나타내었다. 이는 대수혼합법칙에 의하여  $Mg_4Ta_2O_9$  세라믹스의 공진주파수의 온도계수 값이 보정되었기 때문으로 생각된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스를 소결온도를 달리하여 일반소성법으로 제조 후, 마이크로파 유전특성에 대해 고찰하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 소결온도에 따른  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 X-선 회절 분석 결과, 육방정계의  $Mg_4Ta_2O_9$ 상과 입방정계의  $SrTiO_3$ 상은 서로 고용하지 않고 공존하여 대수혼합법칙의 적용이 가능하였고, 실험결과 대수혼합법칙 식과 유사한 경향을 나타내었다.
2. 밀도, 유전상수 및 품질계수는 소결온도가 증가함에 따라 치밀화가 진행되어 증가하였으나,  $1450^\circ C$  이상의 소결온도에서는 과잉소결에 따른 구조적 결함으로 인하여 약간 감소하였다. 또한 공진주파수의 온도계수는  $SrTiO_3$ 를 첨가함에 따라 보정되었다.
3.  $1450^\circ C$ 에서 소결한  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스의 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 14.51, 82,596 GHz,  $-3.14$  ppm/°C 이었다.

이상의 결과로  $Mg_4Ta_2O_9$  세라믹스에  $SrTiO_3$ 를 첨가함으로써 공진주파수의 온도계수를 '0 ppm/°C'에 가까운 값으로 보정시킬 수 있었으며, 우수한 품질계수와 온도계수특성을 가지는  $0.7Mg_4Ta_2O_9-0.3SrTiO_3$  세라믹스를 고주파용 유전체 세라믹으로 충분히 응용할 수 있을 것으로 생각된다.

#### 참고 문헌

- [1] 윤중락, 이석원, 이현용, "고주파 유전체를 이용한 고주파 통신용 부품", 전기전자재료학회

- 논문지, 10권, 5호, p. 492, 1997.
- [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, Vol. 10, No. 2, p. 21, 1991.
- [3] W. S. Kim, K. H. Yoon, E. S. Kim, and K. H. Joe, "Effect of  $WO_3$  on microwave dielectric properties of  $BaO-Nd_2O_3-4TiO_2$  system", J. Kor. Pyhs. Soc., Vol. 32, No. 2, p. 374, 1998.
- [4] 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., Vol. 67, No. 8, p. 278, 1984.
- [5] 최의선, 이성갑, 배선기, 이영희, "소결온도에 따른  $(1-x)MgTiO_3-xSrTiO_3(x=0.02\sim 0.08)$  세라믹스의 마이크로파 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 13권, 12호, p. 1011, 2000.
- [6] 김재식, 최의선, 이문기, 배선기, 이영희, " $H_3BO_3-SnO$  첨가에 따른  $0.6TiTe_3O_8-0.4MgTiO_3$  세라믹스의 마이크로파 유전 특성", 전기전자재료학회논문지, 18권, 1호, p. 57, 2005.
- [7] M. Onoda, " $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  solid solution ceramics with temperature-stable high dielectric constant and low microwave loss", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 21, No. 12, p. 1707, 1982.
- [8] J. M. Wu, "Reaction sequence and effect of calcination and sintering on microwave properties of  $(Ba,Sr)O-Sm_2O_3-TiO_2$  ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 6, p. 1599, 1990.
- [9] P. L. Wise, I. M. Reaney, W. E. Lee, T. J. Price, D. M. Iddles, and D. S. Cannel, "Structure-microwave property relations in  $(Sr_xCa_{(1-x)})_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ ", J. Eur. Cer Soc., Vol. 21, Iss. 10-11, p. 1723, 2001.
- [10] 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.
- [11] 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.