소결온도에 따른 $MgTiO_3$-$SrTiO_3$ 세라믹의 구조적 특성

최의선° *, 이문기 *, 류기원 **, 이영희 *
* 광운대학교 전자재료공학과, ** 여주대학 전자과

Structural Properties of $MgTiO_3$-$SrTiO_3$ Ceramics with Sintering Temperature

Eui Sun Choi° *, Moon Kee Lee *, Ki Won Ryu **, Young Hie Lee *
* Kwangwoon University, ** Yeojoo Institute of Technology

Abstract - The (1-x)$MgTiO_3$-x$SrTiO_3$ (x=0,0.1,0.2, 0.3) ceramics were prepared by the conventional mixed oxide method. The structural properties were investigated with sintering temperature and composition ratio by XRD, SEM and DT-TGA. Increasing the sintering temperature from 1300℃ to 1600℃, second phase was decreased and grain size was increased. The average grain size of the 0.8$MgTiO_3$-0.2$SrTiO_3$ ceramics sintered at 1600℃ were 3.61㎛.

1. 서 론

고도정보화 사회로 급속한 발전에 따라 정보 통신량과 수요의 폭발적 증가에 따라 마이크로파를 이용한 무선호출기, 휴대전화, 개인통신시스템, 위치추적 시스템 등 이동 및 위성통신 서비스의 발전이 전세계적으로 확산되어 이에 따른 무선시스템의 소자의 소형화 및 경량화와 마이크로파 대역에서 요구되는 재료의 개발 및 연구가 시급하다.[1]

마이크로파 유전체에 대한 연구는 BMT계를 중심으로 하는 복합 페로브스카이트 구조에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 페로브스카이트계 화합물의 우수한 고용성에 의해 다양한 유전율과 품질계수 특성을 갖는 재료들이 개발되었으나 저유전율(10~20)을 갖는 재료에 대한 연구는 매우 미약한 실정이다. 저유전율 재료로는 크게 Al_2O_3계와 $MgTiO_3$계로 나눌 수 있으며, $MgTiO_3$ 세라믹은 ilmenite 구조를 나타내어 기존의 페로브스카이트계를 고용하지 못하는 것으로 보고되어있다.[2]

따라서 본 연구에서는 $MgTiO_3$ 세라믹에 $SrTiO_3$ 세라믹을 합성하여 소결온도에 따른 (1-x)$MgTiO_3$-x$SrTiO_3$ (x=0,0.1,0.2,0.3) 세라믹의 구조적 특성을 조사하였다.

2. 실 험

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 $MgTiO_3$와 $SrTiO_3$의 고용체를 제조하기 위하여 시편의 조성을 (1-x)$MgTiO_3$-x$SrTiO_3$ (x=0, 0.1,0.2,0.3)으로 선택한 후, 일반 소성법으로 시편을 제작하였다. 출발원료는 MgO, TiO_2, $SrCO_3$(순도 99.9% 이상)를 사용하였다. MgO, $SrCO_3$와 TiO_2를 조성식에 따라 (1-x)$MgTiO_3$-x$SrTiO_3$ (x=0,0.1,0.2,0.3)의 x 값을 변화시켜서 혼합하였다. 혼합 후, 아세톤을 분산매로하여 지르코니아볼로 24시간 동안 혼합분쇄 하였다. 혼합분쇄한 (1-x)$MgTiO_3$-x$SrTiO_3$ (x=0,0.1,0.2,0.3) 를 각각 100℃ 전기오븐에서 24시간 동안 건조한 후 각각 알루미나 도가니에 넣어 800~1000℃에서 2시간 동안 하소 하였다. 하소시 전기로의 온도상승율은 300℃/hr.로 하였다. 하소한 (1-x)$MgTiO_3$-x$SrTiO_3$ 분말을 원통형 금형(φ=20㎜)에 넣고 1000㎏/㎠의 압력을 가해 성형을 하였으며, 성형한 시료를 1300~1600℃에서 2시간 동안 소결하였다. 이상의 제조과정은 그림 1에 나타내었다.

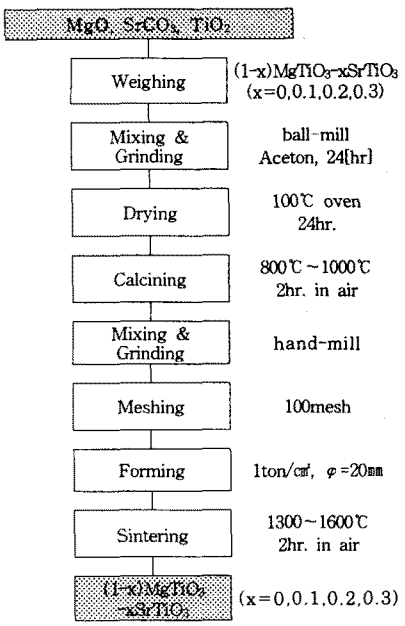


그림1. $MgTiO_3$-$SrTiO_3$ 세라믹의 제조공정

2.2 측정

혼합분쇄된 시료의 가열과정 중에서 발생하는 물리, 화학적 변화는 시차열분석(DTA) 및 열중량분석(TGA)을 통해 관찰하였다. 또한 소결온도 및 조성변화에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 관찰하고자 X-선 회절분석을 하였으며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.05deg., 10deg./min.로 하였다. 그리고 전자현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

$MgTiO_3$와 $SrTiO_3$ 분말의 온도에 따른 물리, 화학적 변화 및 고용체 형성과정을 관찰하고자 25~1400℃의 범위에서 시차 열분석 및 열중량 분석을 하였으며, 그 결과를 그림 2와 3에 나타내었다. $MgTiO_3$의 경우 322.85℃에서 흡열피크가 나타났으며 이는 휘발성 불순물 및 볼밀과정에서 혼합된 유기물의 연소에 의하여 발생한 것으로 사료된다. 전 온도 범위에 걸쳐 중량의 큰 변화는 발생하지 않았으며, 744.81℃까지 3.473%의 중량감소가 발생하였다. 1249.30℃ 이상의 온도에

서 발열반응이 관찰되어 재결정화 및 결정립의 성장이 일어나는 것으로 생각된다. $SrTiO_3$의 경우 800~1000℃의 온도범위에서 급격한 중량감소가 발생하였으며, 이와 같은 결과는 시료자체에 포함된 CO_2의 휘발에 의한 것으로 사료되며, 1005.74℃까지 20.77%의 중량감소가 발생하였다. 따라서 $SrTiO_3$ 세라믹의 하소 온도는 잔존 유기물과 CO_2의 휘발이 완료되는 1000℃로 사료된다. 1200℃ 이후에서 발열반응이 나타나 이후에 $SrTiO_3$상의 형성 및 결정화가 진행되는 것으로 사료된다.

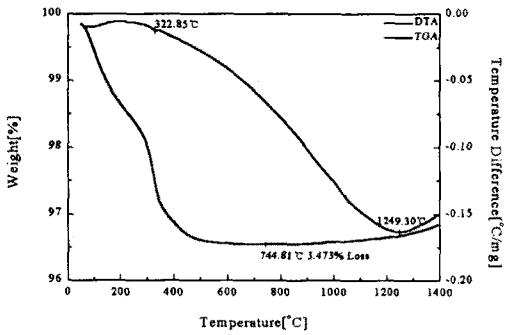


그림 2. $MgTiO_3$ 분말의 시차열분석 및 열중량분석

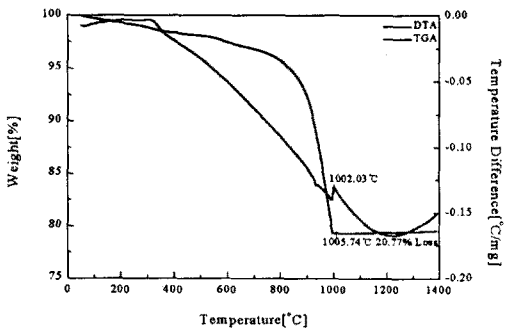


그림 3. $SrTiO_3$ 분말의 시차열분석 및 열중량분석

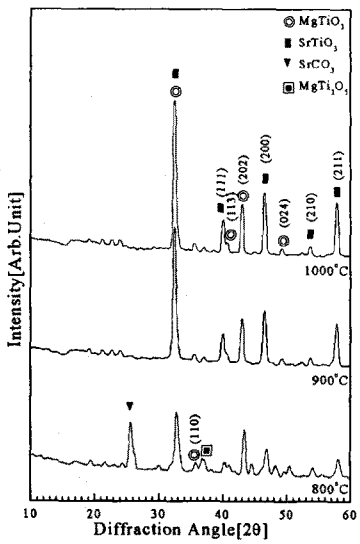


그림 4. 하소온도를 변화시킨 $0.8MgTiO_3$-$0.2SrTiO_3$ 분말의 X-선 회절모양

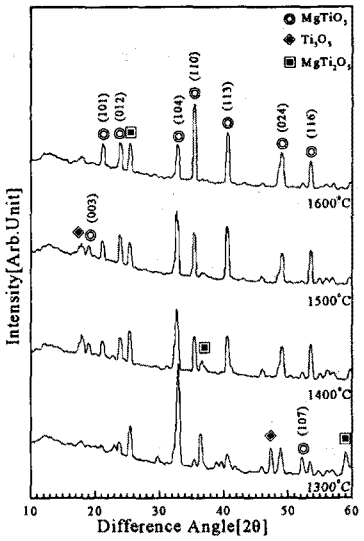


그림 5. 소결온도를 변화시킨 $MgTiO_3$ 시편의 X-선 회절모양

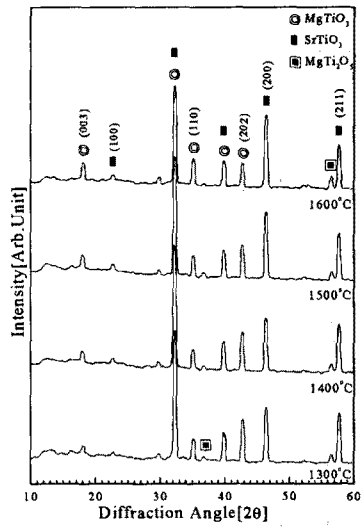
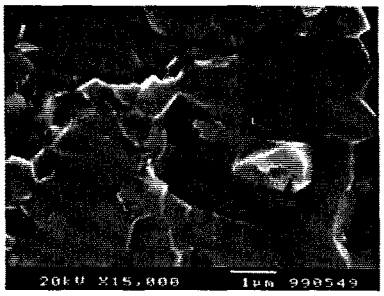


그림 6. 소결온도를 변화시킨 $0.8MgTiO_3$-$0.2SrTiO_3$ 시편의 X-선 회절모양

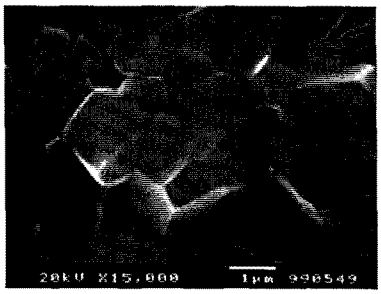
(1-x)$MgTiO_3$-x$SrTiO_3$(x=0,0.1,0.2,0.3)의 적정 하소 조건을 결정하기 위하여 800~1000℃까지 100℃ 간격으로 변화시켜 2시간 동안 하소한 후 X-선 회절분석을 하였다. 그림 4는 $0.8MgTiO_3$-$0.2SrTiO_3$ 분말의 X-선 회절분석결과이다. 800℃의 하소온도에서는 미반응한 $SrCO_3$와 이차상인 $MgTi_2O_5$가 관찰되었으며 온도 증가에 따라 미반응상 및 이차상이 감소하였다. 1000℃에서 미반응상 및 이차상이 발견되지 않아 적정 하소온도로 결정하였다.

그림 5와 6은 소결한 $MgTiO_3$와 $0.8MgTiO_3$-$0.2SrTiO_3$ 세라믹의 X-선 회절분석결과이다. 소결온도의 증가에 따라 전 조성에서 이차상 및 중간상의 회절강도는 감소하였다. 그림 6에서 32.8° 부근의 $MgTiO_3$(104)면, 32.4° 부근의 $SrTiO_3$ (110) 면과 40.65° 부근의 $MgTiO_3$(113)면, 39.95° $SrTiO_3$ (111)면은 하나의 피크로 합쳐져 구분이 불가능하였다. 이런 결과는 a축 5.058Å(c축 5.139Å)인 육방정의 $MgTiO_3$와 a축이 3.908Å인 입방정의 $SrTiO_3$와의 고용에 의한 결과는

아니며, 두 상의 공존에 의한 것으로 사료된다.[3],[4]



(a)1300℃



(b)1400℃

(c)1500℃

(d)1600℃

그림 7. 소결온도에 따른 $0.8MgTiO_3$-$0.2SrTiO_3$ 세라믹의 미세구조 특성

그림 7은 $0.8MgTiO_3$-$0.2SrTiO_3$ 시편의 소결온도에 따른 시편의 결정립의 형태로서 소결체의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 소결온도가 증가함에 따라 이차상은 감소하였으며 결정립의 크기가 증가하였다. X-선 회절분석에서와 같이 $MgTiO_3$와 $SrTiO_3$상이 각각 공존하는 형태를 나타내었으며, 1600℃에서 소결한 $0.8MgTiO_3$-$0.2SrTiO_3$ 세라믹의 평균결정립의 크기는 3.61㎛였다.

3. 결 론

본 연구에서는 $MgTiO_3$와 $SrTiO_3$ 세라믹을 합성하여 소결온도에 따른 $(1-x)MgTiO_3$-$xSrTiO_3$ (x=0,0.1,0.2, 0.3) 세라믹의 구조적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. DT-TGA와 X-선 회절분석으로부터 $MgTiO_3$와 $SrTiO_3$의 적정 하소온도는 1000℃였으며, $SrTiO_3$의 경우 1005.74℃에서 20.77%의 중량감소가 발생하였다.
2. $MgTiO_3$는 소결온도 증가에 따라 이차상이 감소하였으며, 육방정의 ilmenite 구조를 나타내었다.
3. 소결한 $(1-x)MgTiO_3$-$xSrTiO_3$ (x=0,0.1,0.2,0.3) 세라믹의 X-선 회절분석결과 소결온도의 증가에 따라 전 조성에서 이차상 및 중간상의 회절강도는 감소하였다.
4. 소결온도의 상승에 따라 결정립의 평균크기는 증가하였으며, $0.8MgTiO_3$-$0.2SrTiO_3$ 시편의 1600℃에서의 결정립의 평균크기는 3.61㎛였다.

[참 고 문 헌]

[1] N.Ida,"Microwave NDT", Kluwer Academic Publishers, (1990)

[2] Y.Kawada and M. Fujimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 29, L126 (1990)

[3] S.L. Cuffini, V. A. Macagno, R.E. Carbonio, A.Melo, E. Trollund, and J.L. Gautier, J. Solid State Chem. 105, 161 (1993)

[4] M. Ceh, D. Kolar and L. Golie, J. Solid State Chem. 68, 68(1987)

본 연구는 한국 학술진흥재단의 자유공모과제 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.
(1998-001-E00553)