

## MgTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성

### Microwave Dielectric Properties of the MgTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> Ceramics

최의선\*, 이문기\*, 정장호\*\*, 김강\*\*\*, 이영희\*

(Eui-Sun Choi\*, Moon-Kee Lee\*, Jang-Ho Chung\*\*, Kang Kim\*\*\*, Young-Hie Lee\*)

#### Abstract

The (1-x)MgTiO<sub>3</sub>-xSrTiO<sub>3</sub>(x=0.02~0.08) ceramics were fabricated by conventional mixed oxide method. The sintering temperature and time were 1250°C~1400°C, 2hr., respectively. The structural and microwave dielectric properties were investigated by varying sintering temperature and composition ratio.

In the (1-x)MgTiO<sub>3</sub>-xSrTiO<sub>3</sub>(x=0.02) ceramics, the cubic SrTiO<sub>3</sub> and hexagonal MgTiO<sub>3</sub> phases were coexisted.

The dielectric constant was increased and the temperature coefficient of resonant frequency( $\tau_f$ ) was decreased with addition of SrTiO<sub>3</sub>. The temperature coefficient of resonant frequency( $\tau_f$ ) was gradually varied from negative value to positive value with increasing the SrTiO<sub>3</sub>.

**Key Words(중요용어)** : Microwave Dielectric Properties, Quality Factor, Dielectric Constant( $\epsilon_r$ ), Temperature Coefficient of Resonant Frequency( $\tau_f$ )

#### 1. 서론

21세기 정보시대의 총아라 할 수 있는 무선이동통신은 오늘날 하루가 다르게 변모하고 있다. 그 변화를 가능하게 하는 주 요인은 개략적으로 두 가지를 들 수 있다. 하나는 무선이동통신에서 소프트웨어적 측면인 신호처리기술(변조, 복조)의 발전이다. 이는 한정된 주파수 대역에서 효율적인 정보전달을 위한 것이다. 또 다른 하나는 하드웨어적인 고주파 부품 기술의 발전이며, 이러한 RF 무선이동통신부품 중 필터부분이야말로 핵심 수동부품 가운데 하나이다.

이는 무수히 많은 공중과 중에 이용자가 필요로 하는 신호를 선택하거나 전송하고자 하는 신호를 걸러 주는 기능을 한다.<sup>1,2)</sup>

따라서 고품위 무선이동통신을 위해서는 이 필터 개발 기술이 우선되어야 한다. 특히 무선이동통신의 휴대성을 고려한 단말기의 소형경량화가 요구되고 있으며, 위성통신 및 위성방송용 안테나 재료의 경우, 안정된 온도 특성을 갖은 재료의 개발을 필요로 한다. 마이크로파 유전체에 대한 연구는 BMT계를 중심으로 하는 복합 페로브스카이트 구조에 대한 많은 연구가 행하여졌다.<sup>3,4)</sup> 페로브스카이트계 화합물의 우수한 고용성에 의하여 다양한 유전율과 품질계수 특성을 갖는 재료들이 개발되었으나 저유전율(10~20)을 갖는 재료에 대한 연구는 매우 미약한 실정이다. 저유전율 재료로는 크게 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계와 MgTiO<sub>3</sub>계로 나눌 수 있으며, MgTiO<sub>3</sub> 세라믹은 ilmenite 구조를 가지며 유전율( $\epsilon_r$ )은 16이며 품질계

\* : 광운대학교 전자재료공학과

(서울 노원구 월계동 447-1, FAX:(02)915-8084

E-mail: yhlee@daisy.kwangwoon.ac.kr)

\*\* : (주)한원 마이크로웨이브

\*\*\* : 춘천기능대학 전자과

수( $Q \times f_r$ )는 110000, 온도계수( $\tau_f$ )는  $-45\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 의 특성을 나타내며<sup>5)</sup>, 기존의 페로브스카이트계를 고용하지 못하는 것으로 보고되어있다.<sup>6)</sup>

따라서 본 연구에서는  $\text{MgTiO}_3$  세라믹스의  $\tau_f$  ( $-45\text{ppm}/^\circ\text{C}$ )를 개선하기 위하여 양의  $\tau_f(+1700\text{ppm}/^\circ\text{C})$ 를 갖는  $\text{SrTiO}_3$ <sup>7)</sup> 세라믹스를 합성하여 소결온도에 따른  $\text{MgTiO}_3\text{-SrTiO}_3$  세라믹스의 마이크로파 유전 특성을 조사하여 위성통신용 마이크로파 유전체로서의 응용가능성을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시편의 제조

본 연구에서는  $\text{MgTiO}_3$ 의 공진주파수의 온도계수( $-45\text{ppm}/^\circ\text{C}$ )를 개선하기 위하여 양의 공진주파수의 온도계수를 갖는  $\text{SrTiO}_3(+1700\text{ppm}/^\circ\text{C})$ 를 혼합하여  $\text{MgTiO}_3\text{-SrTiO}_3$  세라믹스를 일반 소성법으로 제작하였다. 출발원료는  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrCO}_3$ 를 사용하였다.  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ 와  $\text{TiO}_2$ 를 조성식에 따라 평량한 후, 아세톤을 분산매로 지르코니아볼로 24시간 동안 혼합분쇄 하였다. 혼합분쇄한  $\text{MgTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ 를  $100^\circ\text{C}$  전기오븐에서 24시간 동안 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어  $1000^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 원통형 금형( $\phi=12.8\text{mm}$ )에 넣고  $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력을 가해 성형을 하였으며, 성형한 시료를  $1250^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 소결하였다. 이상의 제조과정은 그림 1에 나타내었다.

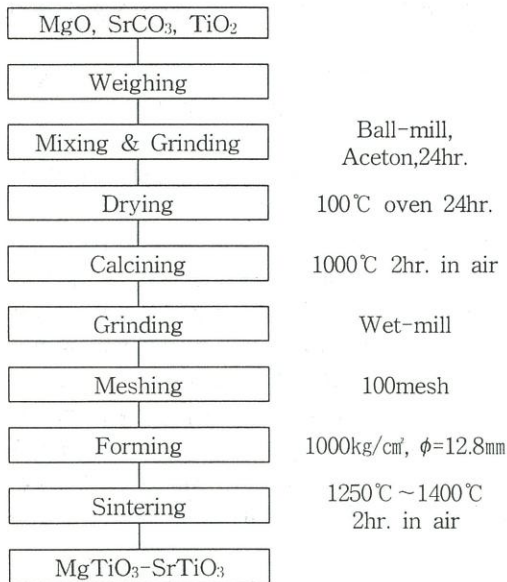


그림 1.  $\text{MgTiO}_3\text{-SrTiO}_3$  세라믹스의 제조공정

### 2.2 측정

혼합 분쇄된 시료의 가열 과정 중에서 발생하는 물리, 화학적 변화를 고찰하여 이에 따른 시편의 열처리 조건을 선택하기 위하여 시차열분석(Differential Thermal Analysis) 및 열중량분석(Thermal Gravimetric Analysis)을 하였다. 또한 소결온도 및 조성변화에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 고찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda=1.542\text{\AA}$ )을 사용하였으며, 스텝 폭과 주사 속도는  $0.05\text{deg.}$ ,  $10\text{deg./min}$ 로 하였다. 주사전자현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 고찰하였다. 그리고 시편의 마이크로파 유전특성은 Hakki와 Coleman<sup>8)</sup>에 의해 제시되고 Kobayashi<sup>9)</sup> 등이 보정한 유전체 공진기법을 이용하여, HP8757D Network Analyzer를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

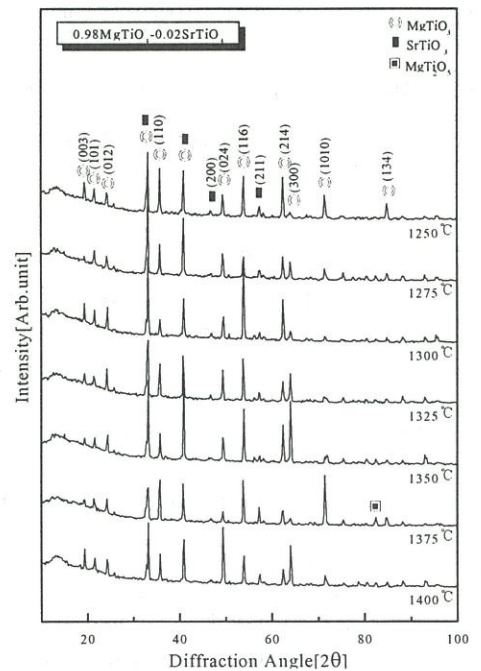


그림 2. 소결온도에 따른  $0.98\text{MgTiO}_3\text{-}0.02\text{SrTiO}_3$  시편의 X-선 회절모양

그림 2는  $0.98\text{MgTiO}_3\text{-}0.02\text{SrTiO}_3$  시편의 X-선 회절분석 결과이다. 모든 소결온도 범위에서  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ 의 이차상이 나타났다.  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ 의 경우 마이크로파



유전특성을 저하시키는 것으로 보고되어 있다.<sup>5)</sup> 소결온도의 감소에 따라  $MgTi_2O_5$  피크의 회절 강도가 감소하여 품질계수 특성을 개선시킬 것으로 사료된다. 그림 2에서  $32.8^\circ$  부근의  $MgTiO_3$  (104)면,  $32.4^\circ$  부근의  $SrTiO_3$  (110)면과  $40.65^\circ$  부근의  $MgTiO_3$  (113)면,  $39.95^\circ$   $SrTiO_3$  (111)면은 하나의 피크로 합쳐져 구분이 불가능하였다. 이런 결과는 a축 5.054Å (c축 13.898Å)인 육방정의  $MgTiO_3$ 와 a축이 3.905Å인 입방정의  $SrTiO_3$ 와의 고용에 의한 결과는 아니며, 두상의 공존에 의한 것으로 생각된다.

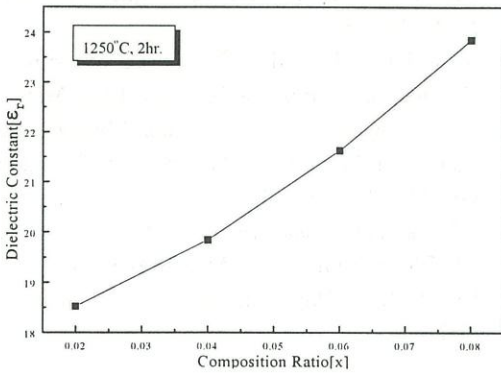


그림 3. 조성비에 따른  $(1-x)MgTiO_3-xSrTiO_3$  세라믹스의 유전율

그림 3은  $(1-x)MgTiO_3-xSrTiO_3$ 의 조성에서 x값을 0.02에서 0.08까지 변화시켜  $1250^\circ C$ 에서 2시간동안 소결한 시편의 유전율을 나타낸 것이다. 그림 3에 나타낸 바와 같이  $MgTiO_3$  ( $\epsilon_r=16$ )에 첨가되는  $SrTiO_3$  ( $\epsilon_r=255$ )의 양이 증가할수록 유전상수는 일반적인 유전체 세라믹스에서 나타나는 혼합법칙<sup>11)</sup>을 따라서 유전율이 18.52~23.85 사이에서 직선적으로 증가하였다. X-선 회절 분석결과에서와 같이  $MgTiO_3$ 와  $SrTiO_3$ 는 고용을 하지 않고 각각 다른 상으로 공존하기 때문에 혼합법칙이 잘 적용되는 것으로 생각된다.

그림 4는 소결온도에 따른  $(1-x)MgTiO_3-xSrTiO_3$  ( $x=0.02\sim 0.08$ ) 세라믹스의 품질계수를 나타내었다. 소결온도와  $SrTiO_3$  첨가량의 감소에 따라 품질계수가 향상되었다. 이는 소결온도의 증가에 따라 이차상인  $MgTi_2O_5$  상의 형성에 의한 것으로 사료된다. 또한  $SrTiO_3$ 의 첨가량이 감소함에 따라 품질계수가 증가 하였으며,  $MgTiO_3$  세라믹스의 높은 품질계수

(55,000 at 2GHz)에 비하여 낮은 품질계수를 갖고 있는  $SrTiO_3$ (700 at 2GHz)에 의한 것이다.

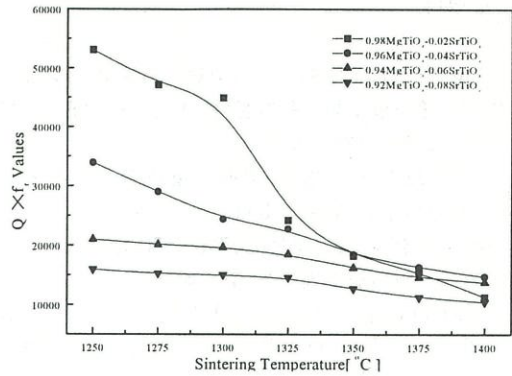


그림 4. 소결온도에 따른  $(1-x)MgTiO_3-xSrTiO_3$  세라믹스의 품질계수 특성

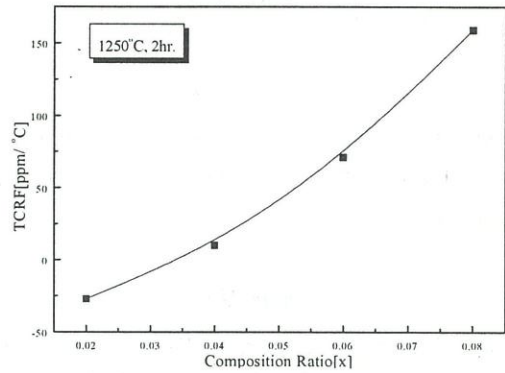


그림 5. 조성비에 따른  $(1-x)MgTiO_3-xSrTiO_3$  세라믹스의 공진주파수의 온도계수

그림 5는  $(1-x)MgTiO_3-xSrTiO_3$ 의 조성에서 x값을 0.02에서 0.08까지 변화시켜  $1250^\circ C$ 에서 2시간동안 소결한 시편의 공진주파수의 온도계수 ( $\tau_f$ )를 나타낸 것이다. 공진주파수의 온도계수는  $SrTiO_3$ 의 몰비의 증가에 따라 음의 방향에서 양의 방향으로 직선적으로 증가하였다. 이는  $SrTiO_3$ 가 갖는 큰 양의 공진주파수의 온도계수(+1700ppm/°C)에 의한 것이다.  $(1-x)MgTiO_3-xSrTiO_3$ 의 조성에서 x값을 0.02에서 0.04의 범위에서 미세한 조성변화를 통하여 공진주파수의 온도계수를 '0ppm/°C'로 안정화시킬 수 있을 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

소결온도에 따른  $MgTiO_3$ - $SrTiO_3$  세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.  $MgTiO_3$  ( $\epsilon_r=16$ )에 첨가되는  $SrTiO_3$  ( $\epsilon_r=255$ )의 양이 증가할수록 유전율이 18.52~23.85사이에서 직선적으로 증가하였다.
2. 소결온도가 증가함에 따라  $MgTi_2O_5$  상이 형성되어 품질계수는 감소하였다.
3. 낮은 품질계수를 갖는  $SrTiO_3$ (700 at 2GHz) 조성의 증가에 따라 품질계수는 감소하였다.
4.  $SrTiO_3$  ( $\tau_f=+1700ppm/^\circ C$ )의 조성이 증가함에 따라  $\tau_f$ 는 음의 방향에서 양의 방향으로 직선적으로 증가하였다.

이상의 결론으로 부터  $SrTiO_3$ 의 첨가비를 조절함으로써  $MgTiO_3$  세라믹스의 온도계수를 양으로 변화시킬수 있었으며, 최적의 조성변화를 통하여 공진주파수의 온도계수를 'Oppm/ $^\circ C$ '로 안정화시킬수 있을 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

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

#### 참고 문헌

- [1] N. Negas, G. Yeager, S. Bell, and R. Amren, "Chemistry and properties of temperature compensated microwave dielectrics". NIST spec. publ. 804. in Chemistry of Electronic Ceramic Materials, pp.21, 1991.
- [2] N.Ida, "Microwave NDT", Kluwer Academic Publisher, 1990.
- [3] 이영희, "이동통신용 Microwave 유전체", 대한전기학회지, Vol.42(3), pp.12~18, 1993.
- [4] O. Renoult et al., "Sol-Gel Processing and Microwave Characteristics of  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  Dielectrics", J. Am. Ceram. Soc., Vol.75, No.12, pp.3337~3340, 1992.
- [5] V. M. Ferreira et al., "The effect of Cr and La on  $MgTiO_3$  and  $MgTiO_3$ - $CaTiO_3$  microwave dielectric ceramics", J. Mater. Res., Vol.12,

No.12, pp.3293~3299, 1997.

- [6] T. Hirata, K. Ishioka, and M. Kitajima, "Vibrational Spectroscopy and X-Ray Diffraction of Perovskite Compounds  $Sr_{1-x}M_xTiO_3$  (M=Ca, Mg;  $0 \leq x \leq 1$ )", Journal of Solid State Chemistry, Vol.124, pp.353~359, 1996.
- [7] M. Furuya et al., "Microwave Dielectric Properties for  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ - $A(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  (A=Ba, Sr and Ca) Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.33, No.9B, 1994.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] K. Tatsuki, "Dielectric Properties of  $PbO$ - $ZrO_2$ -REOX Ceramics at Microwave Frequency", Jpn. J. Appl. Phys., 26(Suppl. 26-2), pp.80~82, 1987.