

소결온도에 따른 0.94MgTiO₃-0.06SrTiO₃ 세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전특성

Structural and Microwave Dielectric Properties of the 0.94MgTiO₃-0.06SrTiO₃ Ceramics with Sintering Temperature

최의선*, 이문기*, 박인길**, 류기원***, 이영희*

(Choi Eui-Sun, Lee Moon-Kee, Park In-Gil, Ryu Ki-Won, Lee Young-Hie)

Abstract

The 0.94MgTiO₃-0.06SrTiO₃ 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. According to the X-ray diffraction patterns of the 0.94MgTiO₃-0.06SrTiO₃ ceramics, the cubic SrTiO₃ and hexagonal MgTiO₃ structures were coexisted. Increasing the sintering temperature from 1325°C to 1400°C, average grain size was increased from 5.026μm to 8.377μm. In the case of the 0.94MgTiO₃-0.06SrTiO₃ ceramics sintered at 1325°C, dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency were 21.66, 2,522(at 7.34GHz), +71ppm/°C, respectively.

Key word(중요어구) : MgTiO₃-SrTiO₃, Structural properties(구조적 특성), Sintering temperature(소결온도)
Microwave dielectric properties(마이크로파 유전체 특성)

1. 서론

지난 20여년 동안 마이크로파 대역에서의 발진기(진동자)와 필터로서 적용하기에 알맞은 낮은 손실의 유전체에 대해 관심이 폭발적으로 증가하였다.¹⁾

이러한 마이크로파 유전체에 대한 연구는 대부분 BMT계를 중심으로 하는 복합 페로브스카이트 구조에 대하여 행하여졌다.²⁾ 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 Al₂O₃계와 MgTiO₃계로 나눌 수 있으며, MgTiO₃ 세라믹스는 ilmenite 구조를 가지며 유전율(ε_r)은 16이며 품질계수(Q×f_r)는 110000, 온도계수(τ_f)는 -45ppm/°C의 특성을 나타내며³⁾, 기존의 페로브스카이트계를 고용하지 못하는 것으로 보고되어있다.⁴⁾

따라서 본 연구에서는 MgTiO₃ 세라믹스의 τ_f(-45ppm/°C)를 개선하기 위하여 양의 τ_f(+1700ppm/°C)를 갖는 SrTiO₃⁵⁾ 세라믹스를 합성하여 소결온도에 따른 0.94MgTiO₃-0.06SrTiO₃ 세라믹스의 구조적 특성과 마이크로파 유전특성을 조사하여 위성통신용 마이크로파 유전체로서의 응용가능성을 조사하였다.

* : 광운대학교 전자재료공학과

(서울 노원구 월계동 447-1, FAX:(02)-915-8084

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

** : 신성대 전자과

*** : 여주대 전자과

2. 실험

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 $MgTiO_3$ 의 공진주파수의 온도계수 ($-45\text{ppm}/^\circ\text{C}$)³⁾를 개선하기 위하여 양의 공진주파수의 온도계수를 갖는 $SrTiO_3(+1700\text{ppm}/^\circ\text{C})$ ⁵⁾를 혼합하여 $0.94MgTiO_3-0.06SrTiO_3$ 세라믹스를 일반 소성법으로 제작하였다. 출발원료는 MgO , TiO_2 , $SrCO_3$ 를 사용하였다. MgO , $SrCO_3$ 와 TiO_2 를 조성식에 따라 평량한 후, 아세톤을 분산매로 지르코니아볼로 24시간 동안 혼합분쇄 하였다. 혼합분쇄한 $0.94MgTiO_3-0.06SrTiO_3$ 를 100°C 전기오븐에서 24시간 동안 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 1000°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 $1325\sim 1400^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 소결하였다. 이상의 제조과정은 그림 1에 나타내었다.

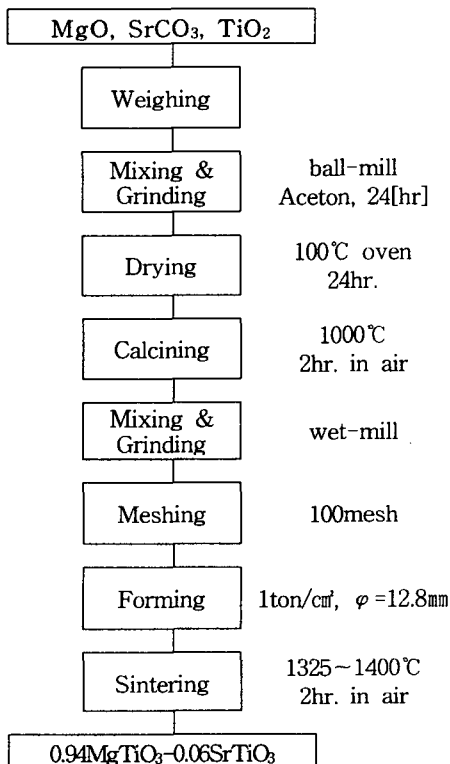


그림 1. $0.94MgTiO_3-0.06SrTiO_3$ 세라믹스의 제조공정

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 $CuK\alpha_1(\lambda=1.542\text{Å})$ 을 사용하였으며, 스텝 폭과 주사 속도는 0.05deg. , 10deg./min 로 하였다. 주사전자현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 고찰하였다. 그리고 시편의 마이크로파 유전특성은 Hakki와 Coleman⁶⁾에 의해 제시되고 Kobayashi⁷⁾등이 보정한 유전체 공진기법을 사용하여, HP8757D Network Analyzer를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

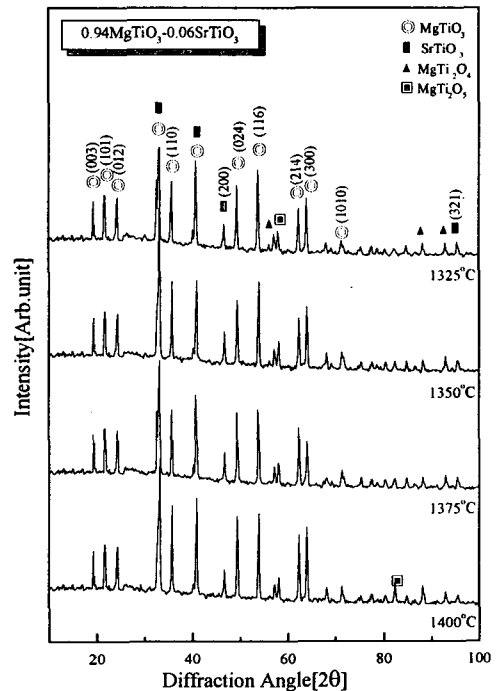


그림 2. 소결온도를 변화시킨 $0.94MgTiO_3-0.06SrTiO_3$ 시편의 X-선 회절모양

그림 2는 0.94MgTiO₃-0.06SrTiO₃ 시편의 X-선 회절분석 결과이다. 모든 소결온도 범위에서 MgTi₂O₄와 MgTi₂O₅의 이차상이 나타났다. MgTi₂O₅의 경우 마이크로파 유전특성을 저하시키며, MgTi₂O₄의 경우 유전율은 약간 감소하지만 품질계수는 증가되는 것으로 보고되어 있다.⁸⁾ 소결온도의 감소에 따라 MgTi₂O₄ 피크의 회절 강도가 증가하여 품질계수 특성을 개선시킬것으로 사료된다. 그림 2에서 32.8° 부근의 MgTiO₃ (104)면, 32.4° 부근의 SrTiO₃ (110)면과 40.65° 부근의 MgTiO₃ (113)면, 39.95° SrTiO₃ (111)면은 하나의 피크로 합쳐져 구분이 불가능하였다. 이런 결과는 a축 5.054Å(c축 13.898Å)인 육방정의 MgTiO₃와 a축이 3.905Å인 입방정의 SrTiO₃와의 고용에 의한 결과는 아니며, 두상의 공존에 의한 것으로 사료된다.^{9),10)}

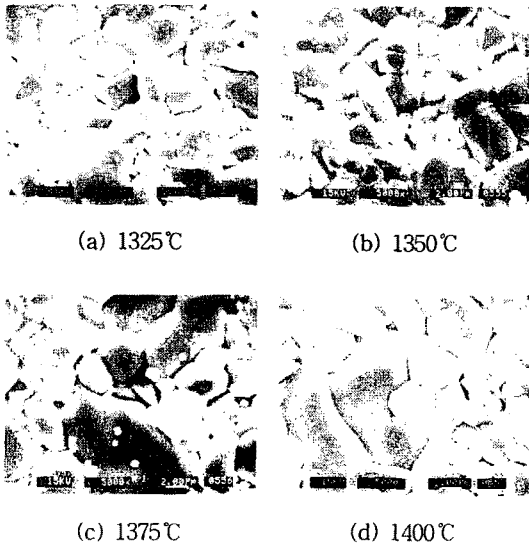


그림 3. 소결온도에 따른 0.94MgTiO₃-0.06SrTiO₃ 세라믹스의 미세구조 특성

그림 3은 0.94MgTiO₃-0.06SrTiO₃ 세라믹스의 소결온도에 따른 시편의 결정립의 형태로서 소결체의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 소결온도의 증가에 따라 결정립 크기는 증가하였다. 1325°C의 경우 평균 결정립 크기는 5.026 μ m 이었고, 1400°C의 경우 평균 결정립 크기는 8.377 μ m이었다.

소결온도의 증가에 따라 결정의 과대성장과 결정립 크기의 분포가 불균일하게 나타났다. 유전체 세라믹스의 경우 과대 입성장이나 결정립 크기의 분포가 불균일 할수록 품질계수값이 작아진다고 보고

표 1. 소결온도 변화에 따른 0.94MgTiO₃-0.06SrTiO₃ 시편의 공진특성

Sintering Temp.[°C]	ϵ_r	f_r [GHz]	$Q \times f_r$	TCF τ_f [ppm/°C]
1325	21.66	7.3353	18,501	+71
1350	21.63	7.2078	16,223	
1375	21.75	7.1845	14,607	
1400	21.66	7.1648	13,770	

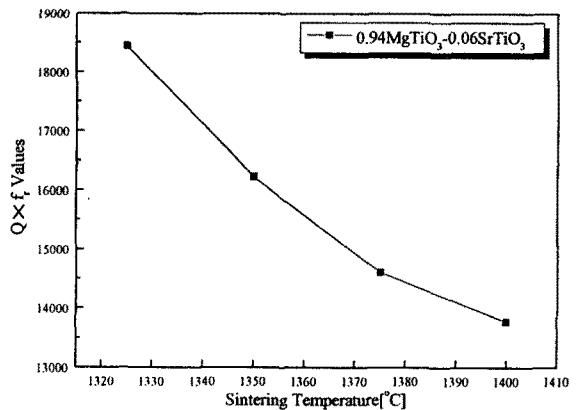


그림 4. 소결온도에 따른 0.94MgTiO₃-0.06SrTiO₃ 세라믹스의 품질계수 특성

되어 있다.¹¹⁾

표 1은 소결온도에 따른 0.94MgTiO₃-0.06SrTiO₃ 세라믹스의 공진특성을 나타낸 것이다. 1325°C에서 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 21.66, 2,522(at 7.3353GHz), +71ppm/°C의 특성을 나타내었다. 이는 SrTiO₃의 낮은 품질계수(700 at 2 GHz)⁵⁾와 큰 양의 방향의 공진주파수의 온도계수(+1700 ppm/°C)⁵⁾에 의한 것이다.

소결온도에 따른 0.94MgTiO₃-0.06SrTiO₃ 세라믹스의 품질계수를 그림 4에 나타내었다. 소결온도의 증

가에 따라 품질계수는 감소하였다. 이는 SEM과 X-선 회절에서 관찰된 바와 같이 결정립 크기 분포의 불균일화와 이차상인 $MgTi_2O_5$ 상의 형성에 의한 것으로 사료된다. 반면에 소결온도가 감소함에 따라 결정립 크기 분포의 균일성과 $MgTi_2O_4$ 상의 형성에 의하여 품질계수는 증가하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 일반소성법을 이용하여 소결온도에 따른 $0.94MgTiO_3-0.06SrTiO_3$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다

1. $0.94MgTiO_3-0.06SrTiO_3$ 세라믹스는 소결온도의 증가에 따라 $MgTi_2O_5$ 피크의 회절강도는 증가하였으며, 육방정의 $MgTiO_3$ 와 입방정의 $SrTiO_3$ 는 서로 공존하였다.
2. 소결온도의 증가에 따라 결정립 크기는 증가하였으며, 1325℃의 경우 평균 결정립 크기는 $5.026\mu m$ 이었고, 1400℃의 경우 평균 결정립 크기는 $8.377\mu m$ 이었다.
3. 1325℃에서 소결한 $0.94MgTiO_3-0.06SrTiO_3$ 세라믹스의 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 21.66, 2,522(at 7.34GHz), +71ppm/℃의 특성을 나타내었다.

참 고 문 헌

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(1991), p.21.
2. 이영희, "이동통신용 Microwave 유전체", 대한전기학회지, Vol.42(3), pp.12~18, 1993.
3. Sato. T., Miyamoto, R. and Fukasawa, A., Jpn. J. Apply. Phys., 1981, 20(Suppl. 20-4), 151~154.
4. Heather, Ed., Engineering Material Handbook, Vol.4
5. M. Furuya et al., "Microwave Dielectric Properties for $Ba(Ma_{1/3}Ta_{2/3})O_3-A(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ (A=Ba, Sr and Ca) Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.33, No.9B, 1994.
6. 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.

7. 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.
8. 김왕섭, 김경용, "MgTiO₃계 세라믹스의 고주파 유전특성", 한국재료학회지, Vol.5, No.2, 1995.
9. S.L, Cuffini, V. A. Macagno, R.E. Carbonio, A.Melo, E. Trollund, and J.L. Gautier, J. Solid State Chem. 105, 161, 1993.
10. M. Ceh, D. Kolar and L. Golie, J. Solid State Chem. 68, 1987.
11. K. Wakino, "Relations between Microwave Dielectric Losses and Microstructure on (Zn,Sn)TiO₃ Dielectric Ceramics", 日本窯業協會誌, 88(8), pp.475~482, 1980.

감사의 글

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