

소결온도에 따른 0.96MgTiO₃-0.04BaTiO₃ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

최의선**, 이상철*, 이성갑**, 배선기***, 이영희*

*광운대학교 전자재료공학과, **서남대학교 전기전자공학부, ***인천대학교 전기공학과

Microwave Dielectric Properties of the 0.96MgTiO₃-0.04BaTiO₃ Ceramics with Sintering Temperature

Eui Sun Choi**, Sang Chul Lee*, Sung Gap Lee**, Seon Gi Bae***, Young Hie Lee*

*Kwangwoon University, **Seonam University, ***Inchon University

Abstract - The 0.96MgTiO₃-0.04BaTiO₃ ceramics were prepared by the conventional mixed oxide method. The structural properties were investigated with sintering temperature and composition ratio by XRD, SEM and EDS. According to the X-ray diffraction patterns of the 0.96MgTiO₃-0.04BaTiO₃ ceramics, the hexagonal BaMg₆Ti₆O₁₉ and ilmenite MgTiO₃ structures were coexisted. In the case of the 0.96MgTiO₃-0.04BaTiO₃ ceramics sintered at 1325°C, dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency were 23.95, 70,200, -55.8ppm/°C, respectively.

1. 서 론

통신용 전자부품으로 사용되는 마이크로파 유전체 세라믹은 소형화, 저가격화, 고기능화의 요구가 점점 더 증대되고 있으며 이와 연관된 다양한 연구가 현재 진행되고 있다. 일반적으로 마이크로파에서 사용되는 유전체는 공진기의 소형화를 위하여 유전상수가 높아야 하며, 삽입손실을 적게 하기 위하여 품질계수가 커야하고, 온도변화에 따른 공진주파수의 안정화를 위하여 공진주파수의 온도계수를 '0'에 가까운 값으로 쉽게 조절할수 있어야 한다.[1-2] 이러한 재료에는 BaO-TiO₂, (Mg,Ca)TiO₃, Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃, PbO-BaO-Nd₂O₃-TiO₂ 등이 있다. [3] 이중 PbO-BaO-Nd₂O₃-TiO₂와 (Pb,Ca)ZrO₃ 세라믹스의 경우 Pb를 이용한 고유전율(ε_r)90) 재료이다. 이 재료들은 높은 유전율을 가지고 있지만 낮은 품질계수와 공진주파수의 온도계수는 매우 큰 양의 값을 가지고 있다.[4-5]

본 연구에서는 이와 같은 고 유전율 재료의 품질계수와 온도계수를 개선하기 위하여, 높은 품질계수(55,000 at 2GHz)[6]와 음(-45ppm/°C)의 공진주파수의 온도계수를 갖는 MgTiO₃에 Ba를 첨가하여 MgTiO₃의 낮은 유전율(ε_r=16)를 높이고 더 큰 음(-)의 값을 갖는 온도보상용 마이크로파 재료로 응용가능성을 조사하였다.

2. 실 험

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 MgTiO₃의 유전율을 개선하기 위하여 높은 유전율을 갖는 BaTiO₃(100<ε_r<8000)를 혼합하여 0.97MgTiO₃-0.03BaTiO₃ 세라믹스를 일반적인 산화물 혼합법으로 제작하였다. 출발원료는 MgO, TiO₂, BaCO₃를 사용하였다. MgO, BaCO₃와 TiO₂를 조성식에 따라 평량한 후, 아세톤을 분산매로 지르코니아볼로 24시간 동안 혼합분쇄 하였다. 혼합분쇄한 0.97MgTiO₃-0.03BaTiO₃를 100°C 전기오븐에서 24시간 동안 건조한 후 알루미나 도가니에 넣어 1000°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 원통형 금형(φ=12mm)에 넣고 1000kg/cm²의 압력을 가해 성형을 하였

으며, 성형한 시료를 1275°C~1350°C에서 2시간 동안 소결하였다. 이상의 제조과정은 그림 1에 나타내었다.

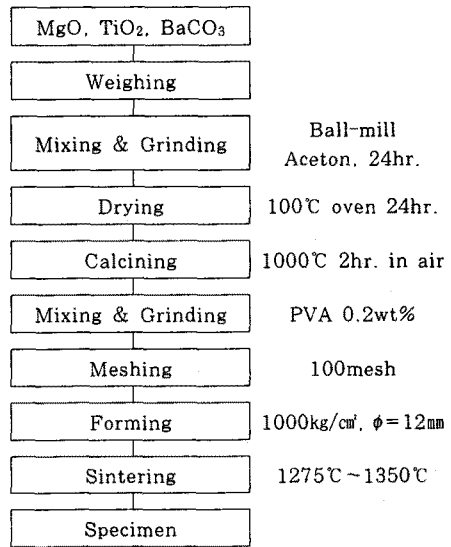


그림 1. 0.96MgTiO₃-0.04BaTiO₃ 세라믹스의 제조공정

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 고유체 형성과정을 고찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuKα₁(λ=1.542 Å)을 사용하였으며, 스텝 폭과 주사 속도는 0.05deg., 10deg./min로 하였다. 주사전자현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 고찰하였다. 그리고 소결체의 구성 성분과 양을 알기 위해 에너지분산형 X-선분광기 분석법을 시행하였다.

마이크로파 유전특성은 양면을 거울면 연마한 실린더형 시편들에 대하여 Hakki와 Coleman에[8] 의해 제시되고 Kobayashi등이[9] 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 유전율(ε_r)을, 그리고 투과모드의 캐비티 공진기법(cavity resonator method)으로 무부하 Q와 공진주파수의 온도계수(τ_f) 값을 측정하였다. 그리고 τ_f 값은 25°C와 85°C에서 측정된 주파수를 식(1)에 넣어서 계산하였다.

$$TCRF = \left(\frac{1}{f_{25}} \right) \cdot \left(\frac{f_{85} - f_{25}}{40} \right) \cdot 10^6 (\text{ppm}/^\circ\text{C}) \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

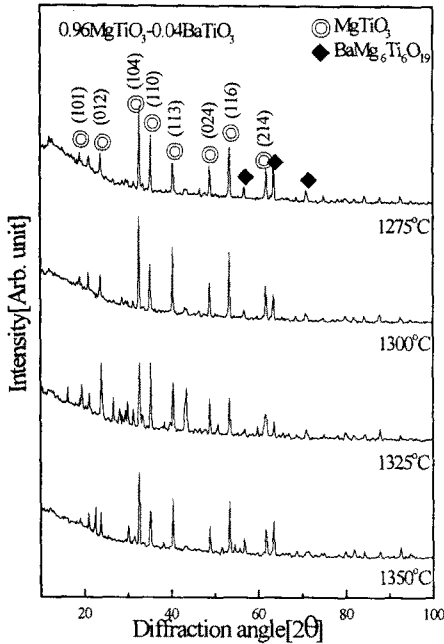


그림 2. 소결온도에 따른 0.96MgTiO₃-0.04BaTiO₃ 세라믹스의 X-선 회절모양

그림 2는 0.96MgTiO₃-0.04BaTiO₃ 세라믹스의 소결온도 변화에 따른 X-선 회절모양이다. 전 소결온도에서 일메나이트 구조의 MgTiO₃상과 육방정 구조의 BaMg₆Ti₆O₁₉상이 각각 나타났다. 소결온도의 증가에 따라 결정립의 성장과 이차상의 회절강도는 감소하였으며, 평균결정립의 크기가 증가하여 회절면의 반폭치(FWHM)는 감소하였다. 이차상인 BaMg₆Ti₆O₁₉상의 경우 마이크로파 유전특성에 대하여 아직 발표된 바가 없으나, 대부분의 이차상은 마이크로파 유전특성을 저하시키는 작용을 하는 것으로 보고되어 있다.[10]

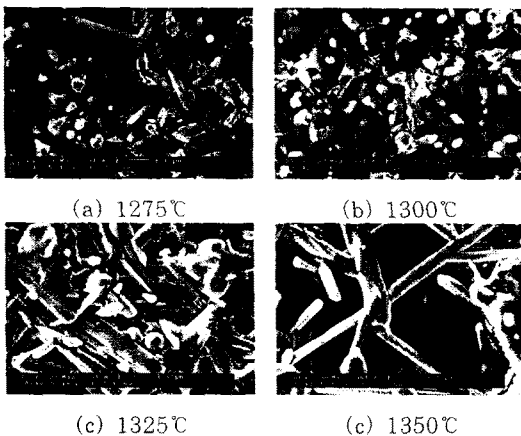


그림 3. 0.96MgTiO₃-0.04BaTiO₃ 세라믹스의 미세구조

소결온도에 따른 시편의 결정립의 형태를 고찰하고자 0.96MgTiO₃-0.04BaTiO₃ 세라믹스의 파단면을 전자

현미경으로 고찰하였으며, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 구상인(sphere phase) MgTiO₃와 침상인(neele-like phase) BaMg₆Ti₆O₁₉상의 공존이 전 소결온도에서 나타났다. 소결온도의 증가에 따라 침상이 뚜렷이 나타났다. 그러나 1350°C에서는 침상이 감소하였으며, 과잉소결에 의한 MgTiO₃의 거대결정립이 형성되었다. 이와 같은 거대결정립에 의하여 마이크로파 유전특성이 감소되는 것으로 생각된다.

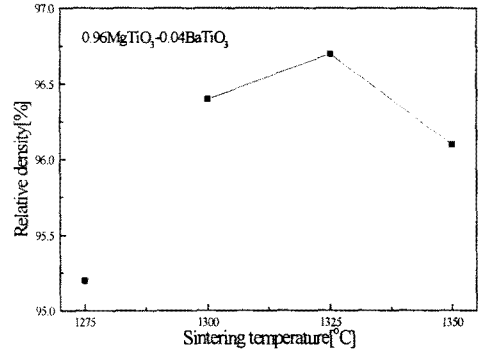


그림 4. 소결온도에 따른 0.96MgTiO₃-0.04BaTiO₃ 세라믹스의 상대밀도

그림 4에서는 0.96MgTiO₃-0.04BaTiO₃ 세라믹스의 소결온도변화에 따른 상대밀도(시편밀도/이론밀도)를 나타내었다. 소결온도의 증가에 따라 밀도는 증가하였으나, 1350°C에서 소결한 시편은 과잉소결에 의하여 밀도는 감소하였다. 밀도의 감소는 유전율에 영향을 미칠 것으로 사료된다.

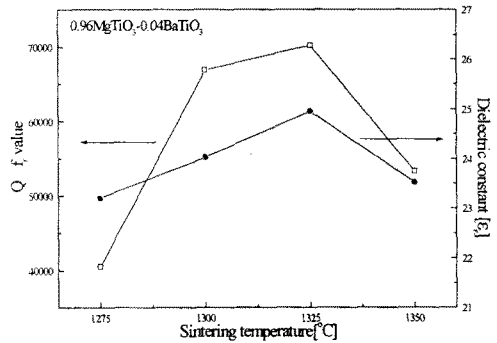


그림 5. 소결온도에 따른 0.96MgTiO₃-0.04BaTiO₃ 세라믹스의 품질계수와 유전율

그림 5에서는 0.96MgTiO₃-0.04BaTiO₃ 세라믹스의 소결온도변화에 따른 품질계수와 유전율을 나타내었다. 소결온도의 증가에 따라 품질계수와 유전율은 증가하였다. 그러나 1350°C에서 소결한 시편의 경우 품질계수와 유전율이 감소하였다. BaTiO₃ 세라믹의 경우 1400°C 이상의 높은 소결온도를 요구하며, 또한, 본 연구에서는 치환한 Ba의 양이 매우 적어(0.4mol%), 제조된 시편은 BaTiO₃ 상을 형성하지 못하고, 이차상인 BaMg₆Ti₆O₁₉상을 형성하였다. 이러한 이차상의 형성은 MgTiO₃ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 저하시킬 것으로 사료된다. MgTiO₃에 Ba를 치환함에 따라 유전율은 증가하였으나, 품질계수와 공진주파수의 온도계수

는 감소하였다. 이는 $BaMg_6Ti_6O_{19}$ 이차상의 형성에 의한 것으로 사료된다.

표 1. $0.96MgTiO_3-0.04BaTiO_3$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

Sintering Temp.	$Q \times f_r$	유전율 (ϵ_r)	Relative density (%)	온도계수 (τ_f)
1275	40,522	23.02	95.2	-55.8
1300	66,851	24.3	96.4	
1325	70,200	24.95	96.7	
1350	53,300	23.52	96.1	

표 1에서는 $0.96MgTiO_3-0.04BaTiO_3$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 나타내었다. $MgTiO_3$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성은 유전율(ϵ_r), 품질계수($Q \times f_r$) 및 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 각각 16, 110,000, -45ppm/°C이다. Ba를 치환함에 따라 유전율은 증가하였으나, 품질계수와 공진주파수의 온도계수는 감소하였다. 이는 $BaMg_6Ti_6O_{19}$ 이차상의 형성에 의한 것으로 사료된다. 1325°C에서 소결한 $0.96MgTiO_3-0.04BaTiO_3$ 세라믹스의 경우 품질계수, 유전율 및 공진주파수의 온도계수는 각각 70,200, 24.95, -55.8ppm/°C이다.

3. 결 론

$0.96MgTiO_3-0.04BaTiO_3$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. $0.96MgTiO_3-0.04BaTiO_3$ 세라믹스의 경우 소결온도가 1325°C일 때 양호한 마이크로파 유전특성을 나타내었다.
2. X-선 회절분석 결과 전 소결온도에서 $BaMg_6Ti_6O_{19}$ 상이 형성되었다.
3. 이차상인 $BaMg_6Ti_6O_{19}$ 상의 영향에 의하여 유전율은 증가하였으나, 품질계수는 감소하였다. 공진주파수의 온도계수는 음의 방향으로 이동하였다.
4. 1325°C에서 소결한 $0.96MgTiO_3-0.04BaTiO_3$ 세라믹스의 경우 품질계수, 유전율 및 공진주파수의 온도계수는 각각 70,200, 24.95, -55.8ppm/°C 이었다.

본 실험을 통하여 $0.96MgTiO_3-0.04BaTiO_3$ 세라믹스는 Ba의 치환에 따라 유전율은 증가하였으며, 품질계수는 감소하였다. Ba의 치환량을 늘려 유전율 향상과 공진주파수의 온도계수를 더 큰 음(-)의 값을 갖도록 한다면 온도보상용 마이크로파 재료로 충분히 응용할수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 2001년 산·학·연 공동기술개발 콘소시엄의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다. (B5)

(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, pp.21, 1991.
- [2] 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, pp.3173~3174, 1983.
- [3] D. Kolar and D. Suvorov, "High Permittivity Microwave Ceramics", Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 32, pp.751~760, 1995.
- [4] 이경희 역, "세라믹 유전체 공학", 대광출판사, pp.341~346, 1991.
- [5] K. Wakino et al., "Dielectric Materials for Dielectric Resonator", in 1976 Joint Convention Record of Four Institute of Electrical Engineers, No.235, Japan, 1976.
- [6] J. Burn, "Flux Sintered $BaTiO_3$ Dielectrics", J. Mater. Sci., 117, pp.1398~1408, 1982.
- [7] K. Wakino et al., "Microwave Characteristics of $(Zn,Sn)TiO_4$ and $BaO-PbO-Nd_2O_3-TiO_2$ Dielectric Resonator", J. Am. Ceram. Soc., 64(7), 278, 1984.
- [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. Wakino, "Relations between Microwave Dielectric Losses and Microstructure on $(Zn,Sn)TiO_3$ Dielectric Ceramics", J. Jpn. Ceram., 88(8), pp.475~482, 1980.