

## 소결온도에 따른 0.98MgTiO<sub>3</sub>-0.02BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성

### Microwave Dielectric Properties of the 0.98MgTiO<sub>3</sub>-0.02BaTiO<sub>3</sub> Ceramics with Sintering Temperature

최의선\*, 이문기\*, 이성갑\*\*, 배선기\*\*\*, 이영희\*  
(Eui Sun Choi\*, Moon Kee Lee\*, Sung Gap Lee\*\*, Seon Gi Bae\*\*\*, Young Hie Lee\*)

#### Abstract

The 0.98MgTiO<sub>3</sub>-0.02BaTiO<sub>3</sub> 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 0.98MgTiO<sub>3</sub>-0.02BaTiO<sub>3</sub> ceramics, the hexagonal BaMg<sub>6</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>19</sub> and ilmenite MgTiO<sub>3</sub> structures were coexisted. The dielectric constant( $\epsilon_r$ ) and quality factor( $Q \times f_r$ ) were decreased with increasing the sintering temperature in the range of 1275°C ~ 1350°C. In the case of the 0.98MgTiO<sub>3</sub>-0.02BaTiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1275°C, dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency were 20.27, 76,845, -46.6ppm/°C, respectively.

**Key Words** : (1-x)MgTiO<sub>3</sub>-xSrTiO<sub>3</sub>, Quality factor(Q), Dielectric constant( $\epsilon_r$ ),  
Temperature coefficient of resonant frequency( $\tau_f$ )

#### 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, 공진기의 유전손실을 적게 하기 위하여 품질계수가 커야하고, 온도변화에 따른 공진주파수의 안정화를 위하여 유전체의 공진주파수의 온도계수를 '0'에 가까운 값으로 쉽게 조절할수 있어야

한다.<sup>1,2)</sup> 이러한 재료에는 BaO-TiO<sub>2</sub>, (Mg,Ca)TiO<sub>3</sub>, Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>, PbO-BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>등이 있다.<sup>3)</sup> 이중 PbO-BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>와 (Pb,Ca)ZrO<sub>3</sub> 재료는 Pb를 이용한 고유전율 재료이다. 이 재료들의 공진주파수의 온도계수는 매우 큰 양의 값을 가지고 있으며, 또한 낮은 값의 품질계수를 가지고 있다.

이 가운데서 (Mg,Ca)TiO<sub>3</sub>(이하 MCT)는 마이크로파용 세라믹 유전체 필터로 널리 사용되고 있다. 이 MCT계 재료는 1940년대말 Schoenberg등에 의해 온도보상용 세라믹 커패시터 소재로의 응용이 연구되기 시작한 이후 이러한 용도로 널리 사용되어 왔으며<sup>4)</sup>, 공진기용 유전체재료로의 응용은 1970년대에 들어서부터 본격적으로 연구되기 시작하였다.<sup>5)</sup> 또한 MCT 마이크로웨이브 세라믹스는 Ba나 Pb계열의 마이크로파 유전체에 비하여 원료의 가격이 저렴하며 소결이 비교적 용이하므로 재현성 있는 마이크로

\* 광운대학교 전자재료공학과  
(서울시 노원구 월계동 447-1  
Fax: 02-915-8084

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

\*\* 서남대학교 전기전자공학과

\*\*\* 인천대학교 전기공학과

파 유전특성을 얻을 수 있다는 장점이 있으나<sup>6),7)</sup> 반면에 낮은 유전율( $\epsilon_r=18$ )의 단점이 있다. 이 재료를 Ba를 첨가하여 유전율을 높이며, 온도계수를 더 큰 음의 값으로 만들어, 큰 양의 온도계수의 물질의 온도보상용 마이크로파 재료로 응용가능성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시편의 제조

본 연구에서는  $MgTiO_3$ 의 유전율( $\epsilon_r=18$ )을 개선하기 위하여 높은 유전율을 갖는  $BaTiO_3$ ( $100 < \epsilon_r < 8000$ )를 혼합하여  $0.98MgTiO_3-0.02BaTiO_3$  세라믹스를 일반적인 산화물 혼합법으로 제작하였다. 출발 원료는  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $BaCO_3$ 를 사용하였다.  $MgO$ ,  $BaCO_3$ 와  $TiO_2$ 를 조성식에 따라 평량한 후, 아세톤을 분산매로 지르코니아볼로 24시간 동안 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄한  $0.98MgTiO_3-0.02BaTiO_3$ 를  $100^\circ C$  전기오븐에서 24시간 동안 건조한 후 알루미늄도가니에 넣어  $1000^\circ C$ 에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 원통형 금형( $\phi=12mm$ )에 넣고  $1000kg/cm^2$ 의 압력을 가해 성형을 하였으며, 성형한 시료를  $1275^\circ C \sim 1350^\circ C$ 에서 2시간 동안 소결하였다.

### 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  $CuK\alpha_1$ ( $\lambda=1.542\text{\AA}$ )을 사용하였으며, 스텝 폭과 주사 속도는  $0.05deg.$ ,  $10deg./min$ 로 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 Hakkil과 Coleman에<sup>8)</sup> 의해 제시되고 Kobayashi등이<sup>9)</sup> 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 유전율( $\epsilon_r$ )을, 그리고 투과모드의 캐비티 공진기법(cavity resonator method)으로 무부하 Q와 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )값을 측정하였다. 그리고  $\tau_f$  값은  $25^\circ C$ 와  $85^\circ C$ 에서 측정된 값들의 평균값을 계산하였다. 한편 위의

값들은  $TE_{018}$  공진모드에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

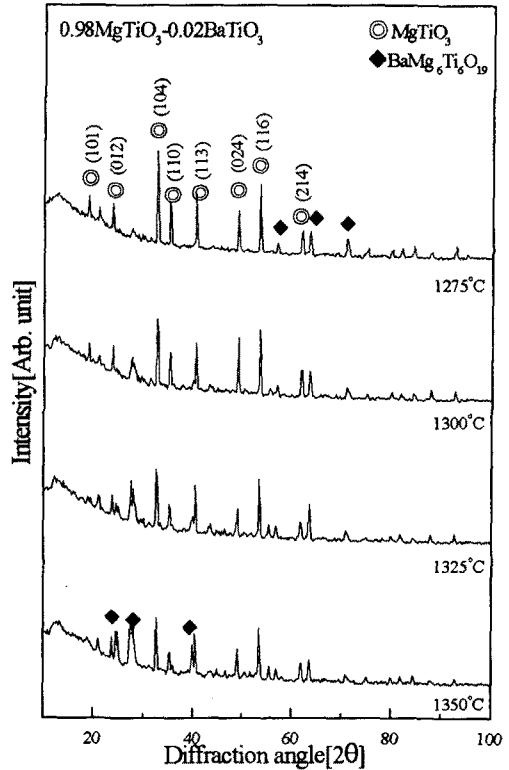
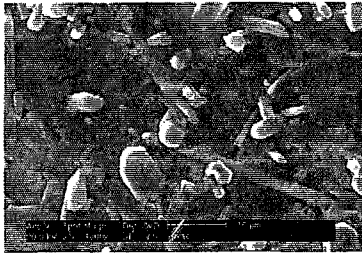


그림 1. 소결온도에 따른  $0.98MgTiO_3-0.02BaTiO_3$  세라믹스의 X-선 회절모양

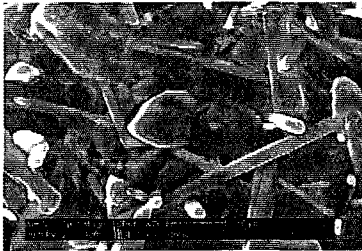
그림 1은  $0.98MgTiO_3-0.02BaTiO_3$  세라믹스의 소결온도변화에 따른 X-선 회절분석이다. 전체적으로 일메나이트 구조의  $MgTiO_3$ 상과 육방정 구조의  $BaMg_6Ti_6O_{19}$ 상이 각각 나타났다. 소결온도의 증가에 따라 회절강도와  $MgTiO_3$ 상의 감소가 나타났다.

소결온도에 따른 시편의 결정립의 형태를 고찰하고자  $0.98MgTiO_3-0.02BaTiO_3$  세라믹스의 파단면을 주사전자현미경으로 촬영하였으며, 그결과를 그림 2에 나타내었다. 구상인(sphere phase)  $MgTiO_3$ 와 침상인(neele-like phase)  $BaMg_6Ti_6O_{19}$ 상의 공존이 전 소결온도에서 나타났다. 소결온도의 증가에 따라 침상이 뚜렷이 나타났다.  $BaMg_6Ti_6O_{19}$ 상의 경우 마이크로파 유전특성에 관하여 아직 나타난 바가 없다. 그러나 대부분의 이차상은 마이크로파 유전특성에

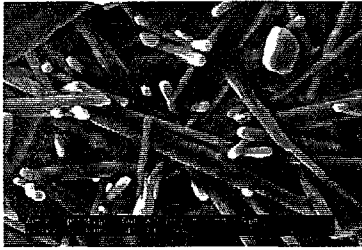
나쁜 특성을 나타내는 것으로 보고 되어 있다.<sup>10)</sup>



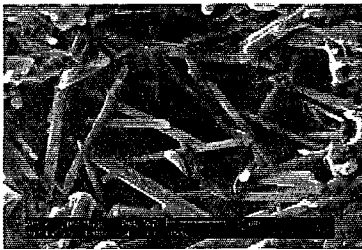
(a) 1275°C



(b) 1300°C



(b)1325°C



(b)1350°C

그림 2. 0.98MgTiO<sub>3</sub>-0.02BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 미세구조 모양

그림 3에서는 0.98MgTiO<sub>3</sub>-0.02BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 유전율과 품질계수를 나타내었다. 소결온도의 증가에 따라 품질계수와 유전율은 감소하였다. 이는 X-선 회절분석과 SEM에서 나타나듯이 이차상인 BaMg<sub>6</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>19</sub>에 의한 것으로 생각된다.

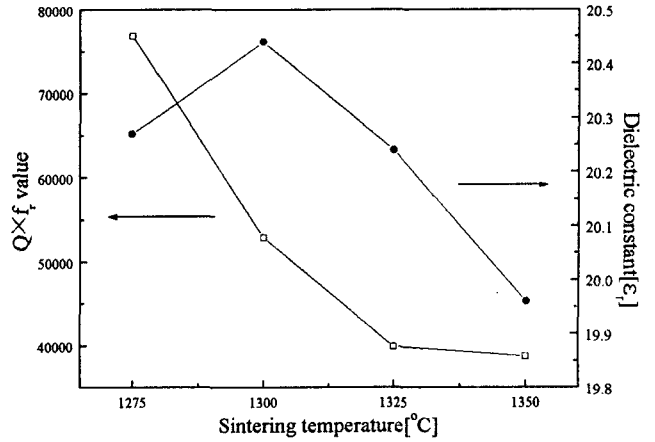


그림 3. 0.98MgTiO<sub>3</sub>-0.02BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 유전율과 품질계수

표 1. 0.98MgTiO<sub>3</sub>-0.02BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성

소결온도	품질계수	유전율	온도계수
1275	76,845	20.27	-46.6
1300	52,904	20.44	
1325	39,918	20.24	
1350	38,764	19.96	

표 1에서는 0.98MgTiO<sub>3</sub>-0.02BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 나타내었다. MgTiO<sub>3</sub>의 공진주파수의 온도계수는 -45ppm/°C이다. Ba의 첨가에 따른 BaMg<sub>6</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>19</sub> 이차상의 영향에 의하여 공진주파수의 온도계수는 음의 방향으로 약간 이동하였다. 1275°C에서 소결한 0.98MgTiO<sub>3</sub>-0.02BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 경우 품질계수(Q × f<sub>r</sub>), 유전율(ε<sub>r</sub>) 및 공진주파수의 온도계수(τ<sub>f</sub>)는 각각 76845, 20.27, -46.6이다.

#### 4. 결 론

0.98MgTiO<sub>3</sub>-0.02BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 0.98MgTiO<sub>3</sub>-0.02BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 경우 소결온도가 1275°C일 때 양호한 마이크로파 유전특성을

나타내었다.

2. X-선 회절 분석 결과 소결온도의 증가에 따라 이차상이 증가하였다.
3. 소결온도의 증가에 따라 품질계수와 유전율은 감소하였다.
4. 1275℃에서 소결한 0.98MgTiO<sub>3</sub>-0.02BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 경우 품질계수, 유전율 및 공진주파수의 온도계수는 각각 76845, 20.27, -46.6이다

### 감사의 글

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

### 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] E. Nagata, J. Tanaka, M. Tsutumi and E. Bannai, "Distribution of Calcium Ion in the Crystal of MgTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> Dielectrics", J. Mater. Sci., 117, pp.1398~1408, 1982.
- [7] K. Wakino et al., "Microwave Characteristics of (Zn,Sn)TiO<sub>4</sub> and BaO-PbO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 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<sub>3</sub> Dielectric Ceramics", J. Jpn. Ceram., 88(8), pp.475~482, 1980.