

## MgTiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 고주파 유전특성

김왕섭 · 김경용

한국과학기술연구원 세라믹스공정센터

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

Wang-Sup Kim, Kyong-Yong Kim

Ceramic Processing Center, KIST

**초 록** MgTiO<sub>3</sub>에 CaTiO<sub>3</sub>, MgO, CaO를 첨가하여 고주파 유전특성을 조사하였다. 온도계수가 zero ppm/°C에 접근하는(Mg<sub>0.915</sub>Ca<sub>0.085</sub>)TiO<sub>3</sub> 조성에서 유전상수값은 22, Qxf 값은 50000, MgO를 0.1mol 첨가한 조성에서는 유전상수는 17, Qxf값은 131000, CaO를 8mol% 첨가한 조성에서 유전상수는 20, Qxf 값은 52000을 나타내었다. MgTiO<sub>3</sub>에 CaTiO<sub>2</sub>를 단독으로 첨가하는 경우보다 MgO와 CaO를 동시에 첨가할 때 보당 높은 Q값을 갖는 MgTiO<sub>3</sub>계 세라믹스를 제조할 수 있었다.

**Abstract** Microwave properties of CaTiO<sub>3</sub>, MgO and CaO added MgTiO<sub>3</sub> ceramics are investigated. In the composition of (Mg<sub>0.915</sub>Ca<sub>0.085</sub>)TiO<sub>3</sub>, dielectric constant( $\epsilon_r$ ) was 22, Qxf value was 50000, and temperature coefficient of resonant frequency( $\tau_f$ ) approached to near zero ppm/°C. MgTiO<sub>3</sub> ceramics with 0.1 mol of MgO showed the highest Qxf value of 131000, dielectric constant of 17, and  $\tau_f$  of -50ppm/°C. Dielectric constant of 8 mol% CaO added to MgTiO<sub>3</sub>-MgO was 20. Qxf value was 52000, and  $\tau_f$  was zero ppm/°C. MgTiO<sub>3</sub>-MgO-CaO system showed higher Qxf value than (Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>) TiO<sub>3</sub> system.

## 1. 서 론

최근의 정보화 시대의 발전에 따른 정보 통신망의 증대와 더불어 주로 군수용으로 사용되었던 마이크로파가 일반 민생용 기기에서도 그 이용이 급증함에 따라, 마이크로파 통신 시스템의 사회적 역할이 점점 더 중요해지고 있다. 유전체가 마이크로파 영역에서 공진기로서 사용되기 시작한 이래로 많은 제품에서 응용이 이루어지고 있다. 평면 안테나는 1974년에 Munson<sup>1)</sup>, Howell<sup>2)</sup> 등에 의해 micro strip 안테나로서 제창된 이래로 많은 연구가 이루어져 위성 통신에 사용되는 초소형 평면 안테나가 개발되어 양산화되고 있다.

안테나의 최저차 mode에 있어서 공진주파수는 유전상수의 제곱근( $\epsilon_r^{1/2}$ )에 비례한다. 따라서 유전율이 높은 재료를 사용함으로써, 안테나의 소형화를 이룰 수 있다. 그러나 유전율이 높은 재료를 사용하면, 안테나의 이득의

감소나 주파수 대역 폭의 감소를 동반하기 때문에 테프론등의 저유전율 기판을 이용하는 것이 일반적이다.

GPS(Global Positioning System)란, 지구상공 약 20000km를 주회하는 인공위성으로부터 신호를 수신하여, 수신자의 위치를 정확히 결정할 수 있는 측위 시스템이다. GPS 안테나는 -120 dB정도의 신호를 동시에 복수개 수신하기 때문에, 무지향성으로, 저양각에서도 고이득인 것이 필요하다. 각종의 유전체를 이용한 안테나의 비대역폭, 이득, 지향성등을 검토한 결과로부터 유전율이 10에서 20 정도일 때 안테나의 특성과 소형화를 이룰 수 있는 영역으로 알려져 있다.<sup>3)</sup>

고주파 유전체 기판의 조건으로는 첫째, 기판의 소형화를 위해서는 재료의 유전상수값이 높아야 한다. 둘째, 사용되는 고주파 영역에서 높은 품질계수를 가져야 한다. 셋째, 우수한 표면 조도를 나타낼 수 있기 위하여 충분히 높은 밀도를 나타낼 수 있는 조성이어야 한다.

본 연구에서는 GPS 안테나로 사용할 수 있는 유전율이 20 정도인 MgTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>, MgTiO<sub>3</sub>-MgO, MgTiO-MgO-CaO system의 고주파 유전특성을 조사하였다.

### 2. 실험 방법

본 실험에서는 고순도 MgTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>, CaO 분말을 사용하였다. 품질계수는 매우 크지만 공진주파수의 온도특성이 negative인 MgTiO<sub>3</sub>에 온도계수가 +800ppm/°C인 CaTiO<sub>3</sub>분말을 혼합하여 (Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>의 기본조성에서 x값을 0.05에서 0.1까지 변화시켰다. 원료의 혼합은 지르코니아 불꽃 에탄올을 매개물로 24시간 습식혼합 한 후 건조 하였다. 성형성을 높이기 위하여 결합제로 PVA를 0.2wt% 첨가하고 200mesh로 체가름 하였다. 직경이 15mm인 금속제 원형 볼드를 사용하여, 1000kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 pellet형태의 성형체를 제조한 후 1350°C에서 2시간 동안 소결하였다. XRD를 통하여 소결 후의 상변화를 관찰하였다.

고주파 유전특성은 Hakki and Kobayashi method를 사용하여 상대 유전율(ε<sub>r</sub>) 및 부부하 Q값(=1/tanδ)을 측정하였다. 공진 주파수와 온도계수는 cavity 법으로 25°C와 65°C에서 각각의 공진주파수를 측정하여 계산하였다.

한편, MgTiO<sub>3</sub> 1mol에 MgO를 각각 0.05mol에서 0.35mol을 과잉으로 첨가하였을 때의 고주파 유전특성을 MgTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> system에서와 같은 방법으로 관찰하였다. 한편, MgTiO<sub>3</sub>-MgO system에서의 온도특성을 보완하기 위하여 CaO를 2mol%~10mol%까지 첨가하여 고주파 유전특성을 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 (Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> system

MgTiO<sub>3</sub>는 ilmenite 구조를 가지며 유전상수(ε<sub>r</sub>)가 16이며 품질계수(Q×f)는 110000, 온도계수(τ<sub>f</sub>)는 -45ppm/°C의 기본물성을 나타낸다. 따라서 품질계수는 우수하지만 온도특성이 나쁜 MgTiO<sub>3</sub>의 온도특성을 개선 시켜 실제로 제품에 응용하기 위해서는 온도계수를 zero ppm/°C 정도로 유지 시켜야한다. 따라서 유전상수가 170, 품질계수가 1800, 온도계수

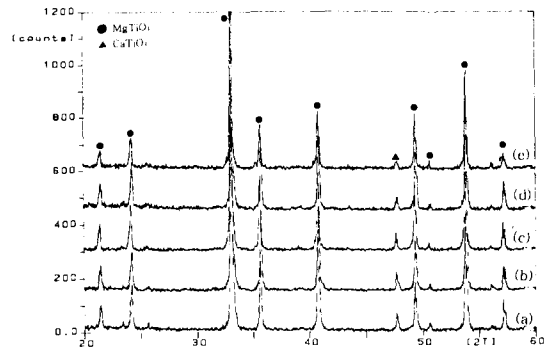


Fig. 1. XRD patterns of (Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> system as a function of CaTiO<sub>3</sub> content.

(a) X=0.09 (b) X=0.08 (c) X=0.07  
(d) X=0.06 (e) X=0.05

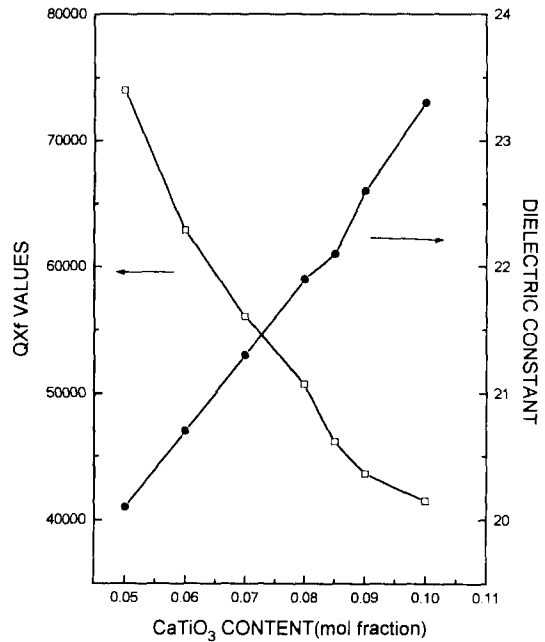


Fig. 2. Microwave properties of (Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> system as a function of CaTiO<sub>3</sub> content.

가 +800ppm/°C인 온도보상용 콘덴서에 많이 쓰이는 CaTiO<sub>3</sub> 분말을 (Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>의 조성에서 X값을 0.05에서 0.1까지 변화시켜 첨가하여 1350°C에서 2시간동안 소결하였다. 이렇게 하여 제조된 MgTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 XRD에 의한 상분석 결과 및 고주파 유전특성을 Fig. 1, Fig. 2., Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 MgTiO<sub>3</sub>(ε<sub>r</sub>=16)에 첨가되는 CaTiO<sub>3</sub>(ε<sub>r</sub>=170)의 양이 증가할수록 유전상수는 일반적인 유전체 세라믹스에서 나

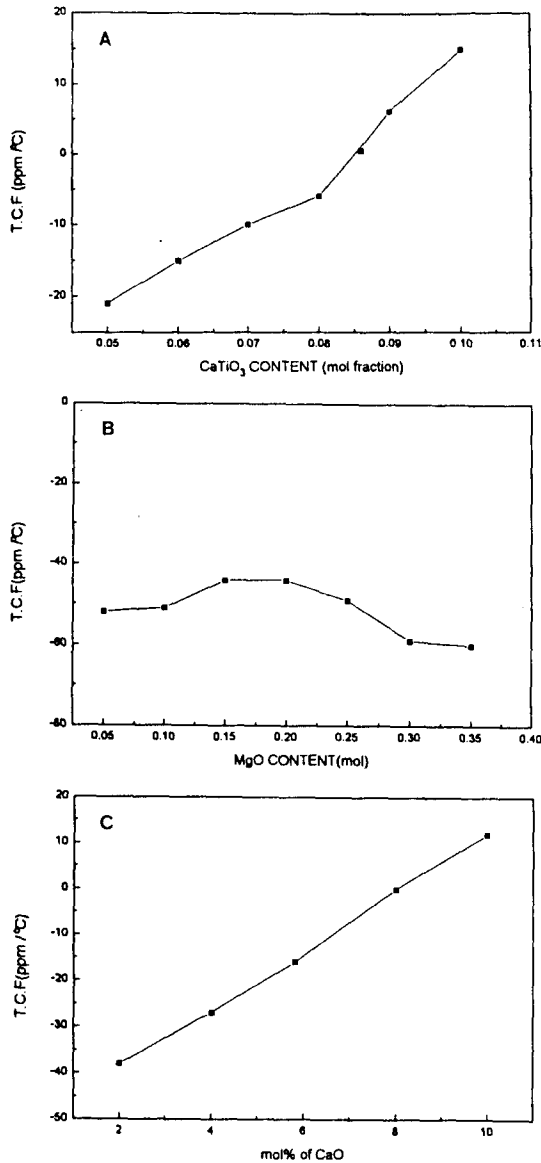


Fig. 3. Temperature coefficient of resonance frequency of each system.

- (a)  $(Mg_{1-x}Ca_x)TiO_3$
- (b)  $MgTiO_3$ -MgO
- (c)  $MgTiO_3$ -MgO-CaO

타나는 혼합법칙을 따라서 20~23사이에서 직선적으로 증가하였다.  $MgTiO_3$ 의 결정구조는 illmenite구조이며,  $CaTiO_3$ 의 결정구조는 perovskite구조이다. 일반적으로 illmenite구조와 perovskite 구조는 서로 고용되지 않는 것으로 알려져 있으며<sup>4)</sup>, 본 실험에서도 Fig. 1의 XRD분석 결과에서 나타낸것처럼  $MgTiO_3$ 와  $CaTiO_3$ 는 고용을 하지않고 각각 다른 상으로 공존하기 때문에 혼합법칙에<sup>5)</sup> 잘 적용되는

것으로 생각된다. 공진주파수의 온도계수는  $CaTiO_3$ 의 양이 증가함에 따라서 직선적으로 증가하고 있으며,  $Q \times f$ 값은 감소하였다. 첨가한  $CaTiO_3$ 의 몰 분율이 0.085일때 공진주파수의 온도계수가 zero ppm/°C가 되며 ( $Mg_{0.915}Ca_{0.085}$ )  $TiO_3$  조성에서 유전상수값은 22,  $Q \times f$  값은 50000 정도였으며, 이 같은  $MgTiO_3$ - $CaTiO_3$  system에서 보고된 특성(48000)<sup>6)</sup> 보다 약간 큰 값을 나타내었다.

### 3.2 $MgTiO_3$ -MgO system

$MgTiO_3$  1 mol에 MgO를 0.05mol에서 0.35mol까지 과잉으로 첨가하여 1350°C에서 2 시간동안 소결하였다. 이 경우의 XRD에 의한 상분석 결과 및 고주파 유전특성을 Fig. 4. Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4에 나타낸 XRD 분석결과를 보면  $MgTiO_3$ 상과 과잉으로 첨가된 MgO가 반응하여  $Mg_2TiO_4$ 상이 생성됨을 알 수 있다. 고주파 유전특성에 미치는  $Mg_2TiO_4$ 의 영향을 알아보기 위하여 MgO와  $TiO_2$ 를 2 : 1의 mol 비로 혼합하여 1350°C에서 2 시간동안 소결하여  $Mg_2TiO_4$  세라믹스를 제조하여 유전 특성을 조사한 결과 유전상수는 14이고  $Q \times f$ 는 86000 정도를 나타내었다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 유전상수는 조금 증가한 후 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 이와같이 유전상수가 감소하는 원인은 유전상수가 작은  $Mg_2TiO_4$ 상이 생성되기 때문이라고 생각된다.  $Q \times f$ 는 MgO를 0.1mol 과잉으로 첨가하였을때 131000으로 최대값을 나타내었으며, 첨가하는 MgO의 양이 증가할수록, 즉 무부하 Q 값이 작은  $Mg_2TiO_4$ 가 생성되는

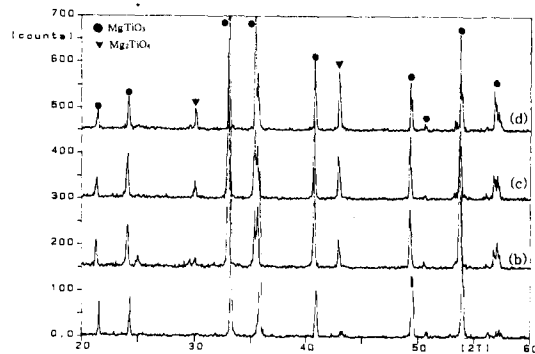


Fig. 4. XRD patterns of  $MgTiO_3$ -MgO system sintered at 1350°C for 2h as a function of MgO content.

- (a) 0.05mol
- (b) 0.15mol
- (c) 0.25mol
- (d) 0.35mol

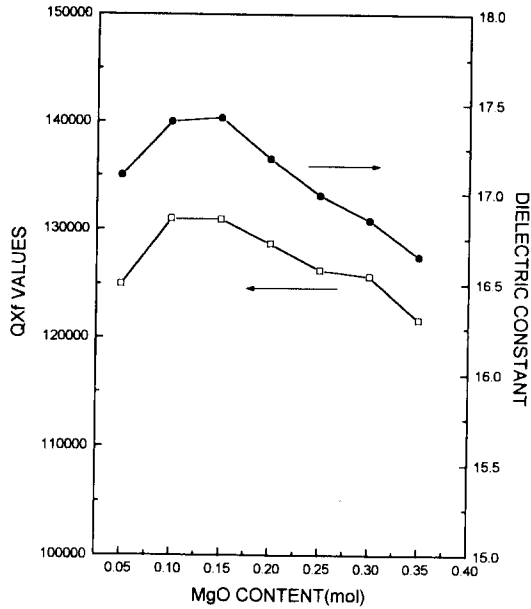


Fig. 5. Microwave properties of MgTiO<sub>3</sub>-MgO system as a function of MgO content.

양이 증가할 수록 서서히 감소하였다. 그러나 MgO를 과잉으로 첨가한 경우에는 Q×f값이 모두 120000 이상의 높은 값을 유지하였다. Fig. 3의 공진주파수의 온도계수 측정 결과를 보면 모든 조성에서 τ<sub>f</sub>가 -40ppm/°C에서 -60ppm/°C 정도의 negative한 값을 나타내었다.

**3.3 MgTiO<sub>3</sub>-MgO-CaO system**

MgTiO<sub>3</sub> system 중에서 Q×f 값이 가장 크게 나타난 조성인 MgTiO<sub>3</sub>에 MgO를 0.1mol 첨가한 조성의 온도특성을 개선 시키기 위하여 CaO를 2mol%에서 10mol%까지 변화 시켜 첨가하여, 1350°C에서 2시간동안 소결하였을 때의 상분석 결과와 고주파 유전특성의 결과를 Fig. 6, Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6의 XRD에 의한 상분석 결과를 보면 Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 상과 CaTiO<sub>3</sub> 상이 생성되고 있음을 볼 수 있다. Fig. 7에 나타낸 바와 같이 유전상수는 첨가되는 CaO의 양이 증가함에 따라서 18~21.5 사이에서 직선적으로 감소하고 있으며, Q×f 값, 공진 주파수의 온도계수 모두 첨가되는 CaO의 양에 따라 직선적으로 증가하였다. 약 8 mol%의 CaO를 첨가한 조성에서 공진 주파수의 온도계수가 zero ppm/°C 근처로 접근 하였으며, 이때의 유전상수는 20, Q×f값은 약 52000을 나타내었다. 결국 MgTiO<sub>3</sub>의 negative

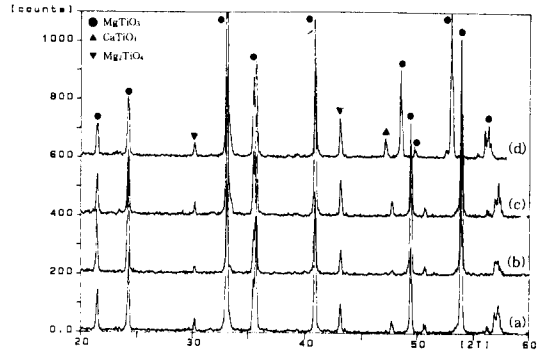


Fig. 6. XRD patterns of CaO added MgTiO<sub>3</sub>-MgO system sintered at 1350°C for 2h as a function of CaO content.

(a) 2 mol% (b) 4 mol% (c) 6 mol% (d) 8 mol%

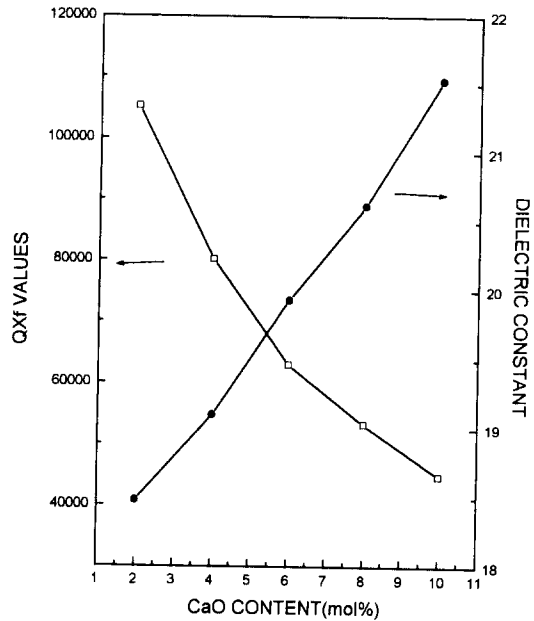


Fig. 7. Microwave properties of CaO added MgTiO<sub>3</sub>-MgO as a function of CaO content.

한 온도특성을 보완해주기 위해서 다른 산화물을 첨가할때 CaTiO<sub>3</sub>를 단독으로 첨가하는 것보다 MgO와 CaO를 동시에 첨가하는 것이 MgTiO<sub>3</sub>의 Q 값을 덜 감소시켜 보다 높은 품질계수를 갖는 고주파유전체를 제조할 수 있는 효과적인 방법임을 알 수 있다. CaTiO<sub>3</sub>를 단독으로 첨가하는 경우보다 MgO와 CaO를 동시에 첨가하는 경우의 Q값이 큰 이유는 Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>상과 CaTiO<sub>3</sub>상이 동시에 존재하기 때문이라고 생각된다. 즉, CaTiO<sub>3</sub>의 Q값(1800 at 3 GHz)보다 매우 큰 Q값을 갖는 Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>

상이 생성되기 때문으로 생각된다. 한편 각각의 system에서 온도계수가 zero에 근접하는 조성의 미세구조를 나타낸 Fig. 8을 보면  $MgTiO_3$ - $CaTiO_3$  system에서는 grain의 과대성장이 매우 심하게 발생하였으며  $MgTiO_3$ - $MgO$ - $CaO$  system에서는  $MgTiO_3$ - $CaTiO_3$  system에서 보다 작은 grain이 생기는 것을 볼 수 있다. 유전체 세라믹스의 경우 과대입성장이나 입자크기의 분포가 불균일할 수록 Q값이 작아진다고 알려져 있다.<sup>7)</sup>  $MgTiO_3$ - $MgO$ - $CaO$  system의 Q값이 큰 이유는  $Mg_2TiO_4$  상의 생성이 주된 원인이지만 이와 같은 미세

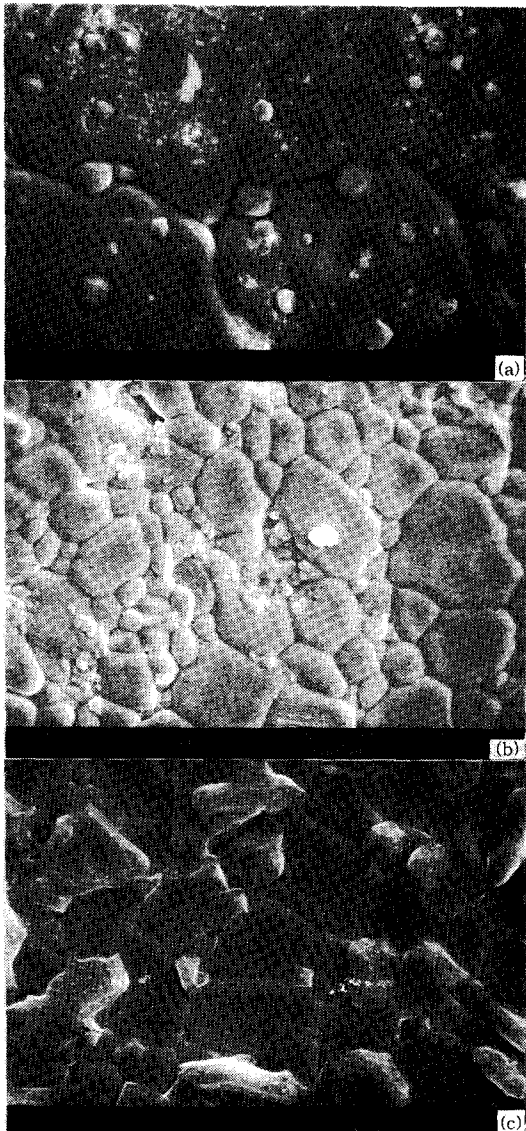


Fig. 8. SEM photographs of (a)  $(Mg_{1-x}Ca_x)TiO_3$ , (b)  $MgTiO_3$ - $MgO$ , (c)  $MgTiO_3$ - $MgO$ - $CaO$  system

구조의 차이도 하나의 이유가 될 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

1)  $MgTiO_3$ - $CaTiO_3$  system에서 공진주파수의 온도계수가 zero인  $(Mg_{0.915}Ca_{0.085})TiO_3$  조성에서 공진주파수의 온도계수는 zero ppm/ $^{\circ}C$ , 유전율은 22,  $Q \times f$  값은 50000정도를 나타내었다.

2)  $MgTiO_3$ 에 0.1mol의  $MgO$ 를 과잉으로 첨가한 경우의 유전상수는 17,  $Q \times f$  값은 131000, 공진주파수의 온도계수는 -50ppm/ $^{\circ}C$ 을 나타내었으며,  $Mg_2TiO_4$  상이 생성되어 유전상수와  $Q \times f$  값이 감소하였다.

3)  $MgTiO_3$ - $MgO$ - $CaO$ 계에서, 공진주파수의 온도계수가 zero인, 약 8mol%  $CaO$ 첨가조성에서 유전상수는 20,  $Q \times f$  값은 52000으로  $MgTiO_3$ - $CaTiO_3$  system에서 보다 다소 우수한 특성을 나타내었다.

4)  $MgTiO_3$ 의 온도보상을 위해서  $CaTiO_3$ 를 단독으로 첨가하는 경우보다는  $MgO$ 와  $CaO$ 를 함께 첨가하는 경우가  $MgTiO_3$ 의 무부하 Q값을 덜 저하시켰다.

#### 참 고 문 헌

1. R.E. Munson, "Conformal Microstrip Antennas and Microstrip Phased Arrays", IEEE trans., AP-23, 1, pp. 74-78(1974-1)
2. J.Q. Howell, "Microstrip Antennas", IEEE trans., AP-23, 1, pp. 90-93(1975-01)
3. 高野 勝好, "マイクロ波誘電材料の通信容機能部品への應用", エレクトロセラミクスネ, 9, pp. 45-53(1993)
4. Heather, Ed., Engineering Material Handbook, Vol 4
5. K. Tatsuki, "Dielectric Properties of Pbo-ZrO<sub>2</sub>-REOX Ceramics at Microwave Frequency", Jpn. J. Appl. Phys., 26 (Suppl. 26-2), pp. 80-82(1987)
6. 日本セラミクス協會, セラミクス工學ハンドブック, pp. 1885(1989)
7. K. wakino, "Relations between Microwave Dielectric Losses and Microstructure on (ZrSn) TiO<sub>4</sub> Dielectric Ceramics", 日本窯業協會誌, 88(8), pp. 475-482(1980).