

소결온도에 따른 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ 세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전 특성

論 文
49C-5-7

Structural and Microwave Dielectric Properties of the 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ Ceramics with Sintering Temperature

崔義善* ·李文基* ·柳基元** ·裴善基*** ·李永熙§

(Eui-Sun Choi · Moon-Kee Lee · Ki-Won Ryu · Seon-Gi Bae · Young-Hie Lee)

Abstract - The MgTiO₃ and 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ ceramics were fabricated by the conventional mixed-oxide method. The sintering temperature and time were 1300°C~1600°C, 2hr., respectively. The structural and microwave dielectric properties were investigated with sintering temperature and the application for the satellite communication microwave dielectric resonator was investigated.

The coexistence of cubic SrTiO₃ and hexagonal MgTiO₃ structures in 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ ceramics were found from X-ray diffraction patterns. In the case of MgTiO₃ ceramics, sphere phase and needle-like phase were coexisted. The 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ ceramics observed sphere phase.

The dielectric constants and temperature coefficient of resonant frequency(τ_f) were increased with addition of SrTiO₃, but the quality factor was decreased. The dielectric constant, quality factor and τ_f of the 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ ceramics were 22.61, 10,928(at 10GHz) and +50.26ppm/°C, respectively.

Key Words : Microwave Dielectric Ceramics, 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃, Dielectric Constant, Quality Factor, Temperature coefficient of resonant frequency(τ_f)

1. 서 론

이동 및 위성통신 시장이 전 세계적으로 급속히 성장함에 따라 기지국(Base Station) 및 단말기(Mobile Phone 또는 Portable Phone)용 마이크로파부품(Microwave Frequency Component)의 수요가 급증하고 있다. 특히 마이크로파 수동 부품인 유전체 필터는 무선통신기에서 큰 부피를 차지하고 있어서 이의 소형화 및 경량화가 절실히 요구되고 있다.[1],[2]

마이크로파 또는 고주파의 송수신 회로나 증폭회로 등은 미약한 고속신호(~120dB)를 사용하기 때문에 기본적으로 적은 손실값, 즉 높은 품질계수를 가져야 한다. 고유전율을 가진 유전체를 사용하면 부품의 소형화는 가능하지만 안테나 이득의 감소와 주파수 대역폭의 감소 등이 수반되어 GPS 안테나로의 이용은 부적절하며, 10~20의 저유전율 유전체를 사용하는 것이 일반적이다.[3]

마이크로파 유전체에 대한 연구는 BMT계를 중심으로 하는 복합 페로브스카이트 구조에 대한 많은 연구가 행하여졌다. 페로브스카이트계 화합물의 우수한 고용성에 의하여 다

양한 유전율과 품질계수특성을 갖는 재료들이 개발되었으나 저유전율(10~20)을 갖는 재료에 대한 연구는 매우 미약한 실정이다.[4] 저유전율 재료로는 크게 Al₂O₃계와 MgTiO₃계로 나눌 수 있으며[3], MgTiO₃ 세라믹은 높은 품질계수(22,000 at 5GHz)와 음의 τ_f (-50ppm/°C)를 갖으며[5], ilmenite 구조를 나타내어 기존의 페로브스카이트계를 고용하지 못하는 것으로 보고되어있다.[6]

본 연구에서는 MgTiO₃ 세라믹스는 공진주파수의 온도특성을 개선하기 위하여 양의 τ_f (+1700ppm/°C)[7]를 갖는 SrTiO₃를 우선적으로 0.1mole% 합성하여 소결온도에 따른 MgTiO₃와 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ 세라믹스의 구조적 특성과 마이크로파 유전특성을 조사하여 위성통신용 마이크로파 유전체로서의 응용가능성을 조사하였다.

2. 실 험

본 연구에서는 MgTiO₃세라믹과 SrTiO₃세라믹을 혼합하여 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ 세라믹스를 일반 소성법으로 제작하였다. 출발원료는 MgO(98%), TiO₂(99%), SrCO₃(98+)를 사용하였다. MgO, SrCO₃와 TiO₂를 조성식에 따라 평량한 후, 아세톤을 분산매로 지르코니아볼로 24시간 동안 혼합분쇄 하였다. 혼합분쇄한 MgTiO₃와 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃를 각각 100°C 전기오븐에서 24시간 동안 건조한 후 각각 알루미늄 도가니에 넣어 800~1000°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 원통형 금형($\phi=12.8$ mm)에 넣고 1000kg/cm²의 압력을 가해 성형을 하였으며, 성형한 시료를 1300~1600°C에서 2시간 동안 소결하였다. 이상의 제조과정은 그림 1에 나타내

* 正 會 員 : 光云大 電子材料工學科 博士課程
** 正 會 員 : 驪州大學 電子科 教授 · 工博
*** 正 會 員 : 仁川大 電氣工學科 教授 · 工博
§ 正 會 員 : 光云大 電子材料工學科 教授 · 工博
接受日字 : 2000年 1月 25日
最終完了 : 2000年 3月 23日

었다.

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 관찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 $CuK\alpha_1(\lambda=1.542\text{\AA})$ 을 사용하였으며, 스텝 폭과 주사 속도는 $0.05\text{deg.}, 10\text{deg./min}$ 로 하였다.[8] 전자현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 고찰하였다. 그리고 시편의 마이크로파 유전특성은 Hakki와 Coleman[9]에 의해 제시되고 Kobayashi[10]등이 보정한 유전체 공기진법을 사용하여, HP8720D Network Analyzer를 사용하여 측정하였다.

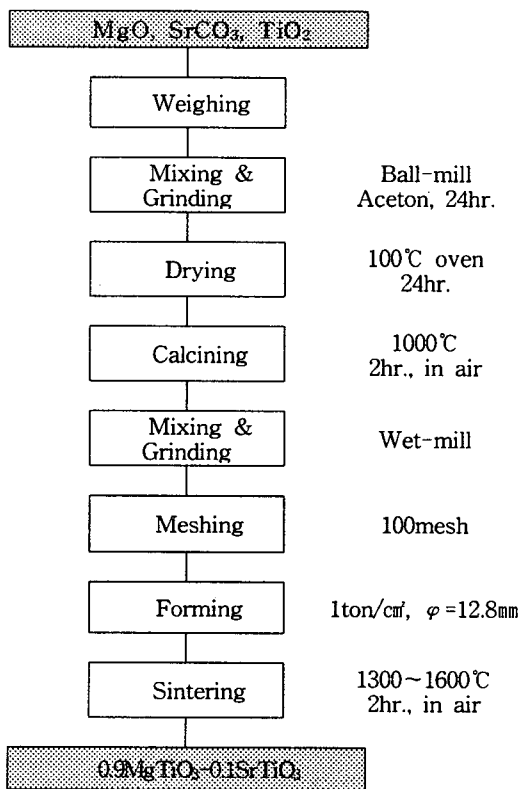
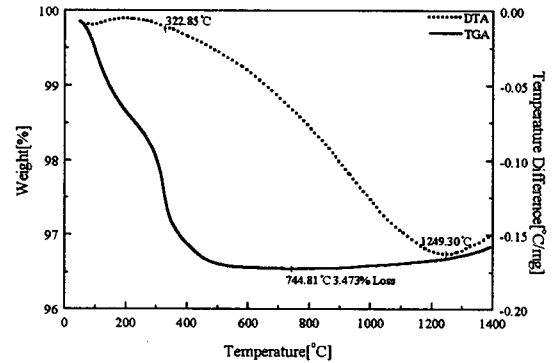


그림 1 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ 세라믹스의 제조과정
Fig. 1 Manufacturing process for the 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ ceramics

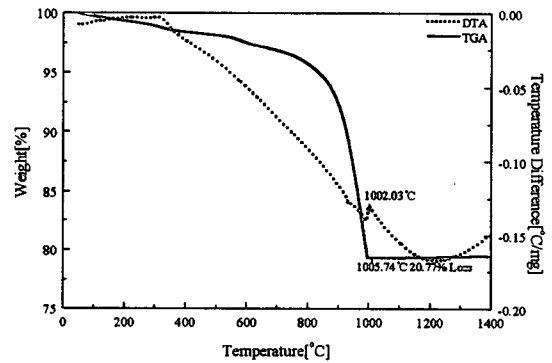
3. 결과 및 고찰

MgTiO₃와 SrTiO₃ 분말의 온도에 따른 물리, 화학적 변화 및 고용체 형성과정을 관찰하고자 25°C ~ 1400°C의 온도범위에서 시차 열분석(DTA) 및 열중량 분석(TGA)을 하였으며, 그 결과를 그림 2에 나타내었다. MgTiO₃ 분말의 경우 322.85°C에서 흡열피크가 발생하였으며, 이는 휘발성 불순물 및 볼밀 과정에서 혼입된 유기물의 연소에 의해 발생한 것이다. 또한 744.81°C까지 3.473%의 중량 감소가 나타났다. 1249.30°C 이상에서 발열 피크가 관찰되는데 이는 재결정화 및 결

정립의 성장에 의한 것이다. SrTiO₃ 분말의 경우 800°C ~ 1000°C 사이에서 급격한 중량감소가 발생하였으며, 이는 SrCO₃ 시료 자체에 포함된 CO₂의 휘발에 의한 것이다. 1005.74°C까지 20.77%의 중량 감소가 나타났다. MgTiO₃와 SrTiO₃ 분말의 하소온도는 잔존 유기물과 CO₂의 휘발이 완료되는 1000°C로 사료된다.



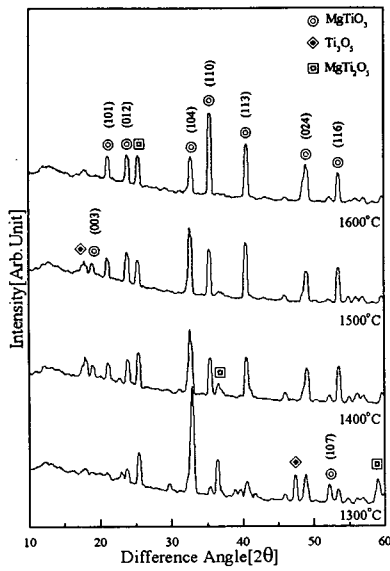
(a)MgTiO₃



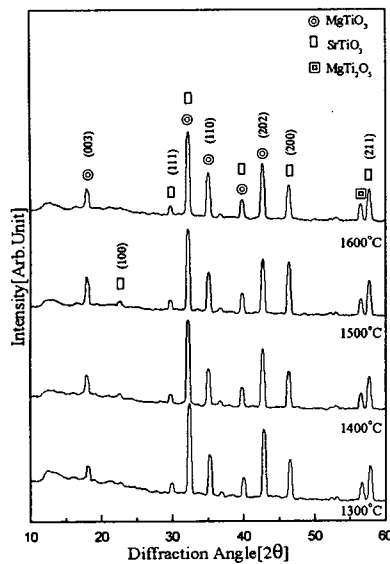
(b)SrTiO₃

그림 2 MgTiO₃와 SrTiO₃ 분말의 시차열분석 및 열중량분석
Fig. 2 DTA and TGA patterns of the MgTiO₃ and SrTiO₃ powders

그림 3은 MgTiO₃와 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃의 소결온도에 따른 결정학적 특성을 조사하기 위하여 1300~1600°C까지 100°C 간격으로 변화시켜 2시간 동안 소결한 후 X-선 회절 분석한 결과이다. 소결온도의 증가에 따라 전조성에서 이차상 및 중간상의 회절강도는 감소하였다. 그림 3(b)에서 32.8° 부근의 MgTiO₃ (104)면과 32.4° 부근의 SrTiO₃(110)면 40.65° 부근의 MgTiO₃ (113)면과 39.95° 부근의 SrTiO₃(111)면은 하나의 피크로 합쳐져 구분이 불가능하다. 이는 a축이 5.058Å(c축 13.898Å)인 육방정의 ilmenite[6] 구조인 MgTiO₃와 a축이 3.908Å인 입방정의 페로브스카이트(perovskite)[6] 구조의 SrTiO₃와의 고용에 의한 결과는 아니며, 두 상의 공존에 의한 것으로 사료된다. 0.9MgTiO₃- 0.1SrTiO₃의 조성의 경우 MgTiO₃의 격자상수는 a축이 5.17Å(c축 14.66Å), SrTiO₃의 격자상수는 3.91Å으로 증가하였다.



(a) MgTiO₃



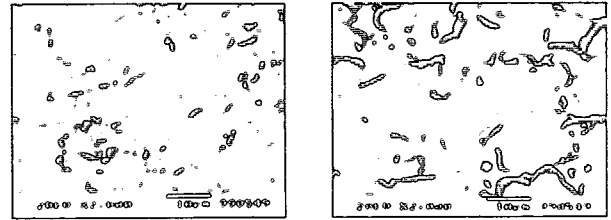
(b) 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃

그림 3 소결온도 변화에 따른 MgTiO₃와 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ 세라믹스의 X-선 회절모양

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the MgTiO₃ and 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ ceramics with sintering temperature

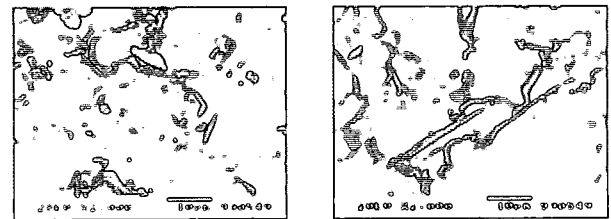
그림 4와 5에 소결온도에 따른 MgTiO₃와 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ 시편의 미세구조를 나타내었다. 소결온도의 증가에 따라 결정립이 성장하였으며, 1500°C 이상에서는 과잉소결에 의하여 결정립의 파괴 및 기공이 형성되었다. MgTiO₃의 경우 구상(sphere phase) 및 침상 결정립(needle-like phase)[9]이 공존하고 있으며, 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃의 경우 구상구조를 나타내었으며, MgTiO₃ 시편의 평균 결정립의 크기는

3.775 μ m 이었으며 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ 시편의 평균 결정립의 크기는 1 μ m 이하의 크기를 가졌다. Sr의 첨가에 의하여 결정립의 크기가 감소하는 것은 MgTiO₃와 SrTiO₃의 구조적 차이에 기인한 결정립 성장의 억제효과에 기인한 것으로 사료된다.



(a) 1300°C

(b) 1400°C

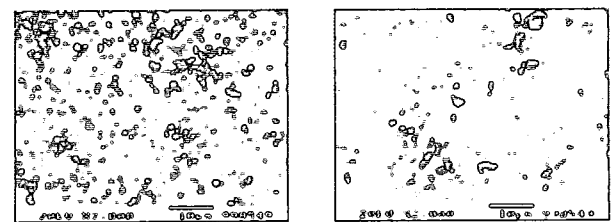


(c) 1500°C

(d) 1600°C

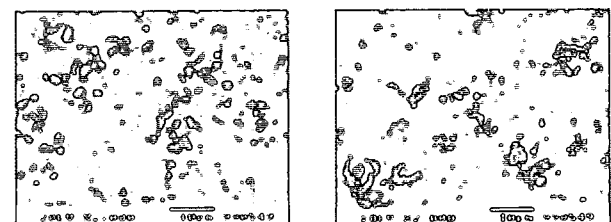
그림 4 소결온도에 따른 MgTiO₃ 세라믹스의 미세구조 (소결체 표면)

Fig. 4 Microstructure of the MgTiO₃ ceramics with sintering temperature(as-sintered surface)



(a) 1300°C

(b) 1400°C



(c) 1500°C

(d) 1600°C

그림 5 소결온도에 따른 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ 세라믹스의 미세구조(소결체 표면)

Fig. 5 Microstructure of the 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ ceramics with sintering temperature(as-sintered surface)

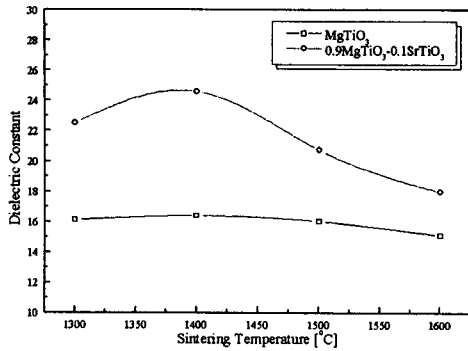


그림 6 소결온도에 따른 MgTiO₃와 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ 세라믹스의 유전율

Fig. 6 Dielectric constant of the MgTiO₃ and 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ ceramics with sintering temperature

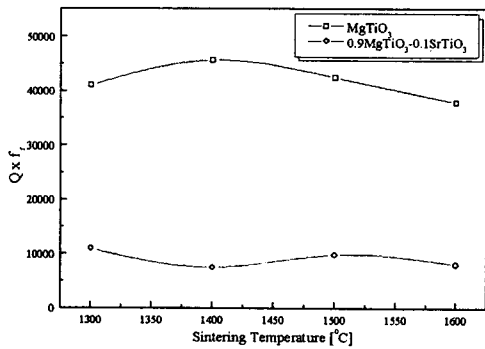


그림 7 소결온도에 따른 MgTiO₃와 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ 세라믹스의 품질계수

Fig. 7 Q x f values of the MgTiO₃ and 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ ceramics with sintering temperature

그림 6은 소결온도와 조성변화에 따른 MgTiO₃와 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ 세라믹스의 유전율을 나타낸 것이다. MgTiO₃ 시편의 경우 소결온도의 증가에 따라 큰 변화는 나타나지 않았으며, 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ 시편에서는 1400°C까지 유전율이 증가하였으나 1500°C 이상의 온도에서는 유전율이 감소하였다. 이는 시편의 과잉소결에 의한 결정립 파괴 및 기공의 형성에 의한 것으로 사료된다. MgTiO₃ 시편의 유전율은 16이었으며, 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ 시편의 유전율은 소결온도 변화에 따라 18~24의 유전율을 가졌다. 이는 높은 유전율을 갖는 SrTiO₃($\epsilon_r=205$)[7] 의한 것이다.

소결온도 변화에 따른 MgTiO₃와 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ 세라믹스의 품질계수 특성을 그림 7에 나타내었다. MgTiO₃ 시편의 경우 1400°C에서 45,642(at 1GHz)의 품질계수를 가졌다. 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ 시편의 경우 SrTiO₃의 낮은 품질계수(1400 at 1GHz)로 인하여 1300°C에서 10,928(at 1GHz)를 나타내었다. 1500°C 이상의 소결온도에서는 모든 시편에서 과잉소결에 의한 품질계수의 저하가 나타났다.

표 1 소결온도에 따른 MgTiO₃와 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ 세라믹스의 공진특성

Table 1 Resonant properties of the MgTiO₃ and 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ ceramics with sintering temperature

Compostion (x)	Sintering Temp. [°C]	f _r [GHz]	Q × f _r	TCRF τ _f [ppm/°C]
0	1300	7.72	41,069	-50.06
	1400	7.66	45,642	
	1500	7.87	42,498	
	1600	8.39	37,942	
0.1	1300	6.93	10,928	+50.26
	1400	6.26	7,522	
	1500	7.12	9,861	

표 1은 소결온도에 따른 공진특성을 나타낸 것이다. 공진 주파수의 온도계수는 소결온도에 따라 변화하지 않았으며 MgTiO₃의 공진주파수의 온도계수는 -50.06ppm/°C였으며, 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃의 경우 +50.26ppm/°C 이었다. 이는 양의 방향의 공진주파수의 온도계수를 갖는 SrTiO₃(+1700ppm/°C)[7]에 의한 것으로 사료된다. 따라서 Sr의 조성을 적절히 조절하므로써 공진주파수의 온도계수를 0ppm/°C로 만들 수 있으며, 이를 이용하면 위성통신용 마이크로파 유전체로 충분히 응용할수 있을것으로 생각한다.

3. 결 론

본 연구는 MgO, SrCO₃, TiO₂ 분말을 혼합하여 일반소성법을 이용하여 소결온도에 따른 MgTiO₃와 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결온도가 1300°C에서 1400°C 증가에 따라 이차상의 회절강도의 감소와 결정립의 증가에 기인하여 유전상수 및 품질계수는 증가하는 경향이 나타났으나, 1500°C 이상의 소결에서는 과잉소결에 의한 결정립 파괴 및 기공의 형성에 의한 유전율 및 품질계수는 감소하였다.
2. Sr첨가에 의하여 유전율과 공진주파수의 온도계수는 증가하였으며, 품질계수는 감소하였다.
3. 1400°C에서 소결한 MgTiO₃ 세라믹스의 경우 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 16.45, 45,642(at 1GHz), -50.06ppm/°C의 특성을 나타내었고, 1300°C에서 소결한 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ 세라믹스의 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 22.61, 10,928(at 1GHz), +50.26ppm/°C 이었다.

본 실험결과를 토대로 MgTiO₃-SrTiO₃ 세라믹스의 품질계수특성의 향상과 공진주파수의 온도계수를 '0'으로 하기 위한 연구가 계속 이루어져야 할 것이다.

감사의 글

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

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] 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})O₃ Dielectrics", J. Am. Ceram. Soc., Vol.75, No.12, pp.3337~3299, 1997.

[5] V. M. Ferreira et al., "The effect of Cr and La on MgTiO₃ and MgTiO₃-CaTiO₃ 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_xTiO₃(M=Ca, Mg; 0 ≤ x ≤ 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})O₃-A(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃ (A=Ba, Sr and Ca) Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.33, No.9B, 1994.

[8] B. Cullity, "Element of X-ray Diffraction Procedures", Addison-Wiley Pub., pp.324~340, 1978.

[9] 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.

[10] 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.

제 자 소 개



최 의 선 (崔 義 善)

1998년 서남대 공대 전자공학과 졸업. 2000년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전자재료공학과 박사과정

Tel : 02-940-5164

E-mail : sunsee@explore.kwangwoon.ac.kr

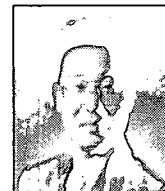


이 문 기 (李 文 基)

1994년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1997년 광운대 산업정보대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전자재료공학과 박사과정

Tel : 02-940-5164

E-mail : hayoung@explore.kwangwoon.ac.kr

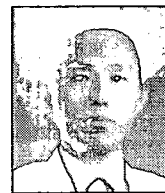


류 기 원 (柳 基 元)

1985년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1987년 광운대 산업정보대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 1994년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(공학박). 현재 여주대학 전자과 교수

Tel : 0337-880-5200

E-mail : kwryu@yeojoo.ac.kr



배 선 기 (裋 善 基)

1976년 숭실대 공대 전기공학과 졸업. 1979년 연세대 산업정보대학원 전기공학과 졸업(석사). 1989년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(공학박). 현재 시립인천대 공대 전기공학과 교수

Tel : 032-770-8432

E-mail : sgbae@lion.inchon.ac.kr



이 영 희 (李 永 熙)

1973년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1975년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1981년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1985~1986년 Penn. State MRL 객원 연구원. 현재 광운대 공대 전자재료공학과 교수

Tel : 02-940-5164

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