

소결온도에 따른 $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{SrTiO}_3(x=0.02\sim0.08)$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

Microwave Dielectric Properties of the $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{SrTiO}_3(x=0.02\sim0.08)$ Ceramics with Sintering Temperature

최의선*, 이성갑**, 배선기***, 이영희*
(Eui-Sun Choi*, Sung-Gap Lee**, Seon-Gi Bae***, Young-Hie Lee*)

Abstract

The $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{SrTiO}_3(x=0.02\sim0.08)$ ceramics were fabricated by the conventional mixed oxide method. The sintering temperature and time were $1250^\circ\text{C}\sim1375^\circ\text{C}$ and 2hours. The structure and microwave dielectric properties were investigated with sintering temperature and composition ratio. From the X-ray diffraction patterns, the cubic SrTiO_3 and hexagonal MgTiO_3 structures were coexisted in the $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{SrTiO}_3(x=0.02\sim0.08)$ ceramics. The dielectric constant(ϵ_r) was increased and the temperature coefficient of resonant frequency(τ_f) was decreased with addition of SrTiO_3 . The temperature coefficient of resonant frequency(τ_f) was gradually varied from negative value to positive value with increasing SrTiO_3 . In the case of $0.96\text{MgTiO}_3-0.04\text{SrTiO}_3$ ceramics sintered at 1300°C , the dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency were 20.5, 5918(at 7.33GHz) and +10ppm/ $^\circ\text{C}$, respectively.

Key Words : Microwave dielectric properties, Quality factor(Qz), Dielectric constant(ϵ_r),
Temperature coefficient of resonant frequency(τ_f)

1. 서론

21세기 정보화시대에서 무선이동통신분야의 발전은 오늘날 하루가 다르게 변모하고 있다. 그 변화를 가능하게 하는 주 요인은 개략적으로 두 가지를 들 수 있다. 하나는 무선이동통신에서 소프트웨어적 측면인 신호처리기술(변조, 복조)의 발전이다. 이는 한정된 주파수 대역에서 효율적인 정보전달을 위한 것이며, 또 다른 하나는 하드웨어적인 고주파 부품 기술의 발전이다. 그 중에서 하드웨어적인 고주파 부

품중 필터소자는 핵심 수동부품 가운데 하나이다. 이 필터소자는 많은 공중과 중에 이용자가 필요로 하는 신호를 선택하거나 전송하고자 하는 신호를 걸러주는 기능을 한다.[1-3]

따라서 고품위 무선이동통신을 위해서는 이 필터소자 개발이 우선되어야 한다. 특히 무선이동통신의 경우 휴대성을 고려한 단말기의 소형경량화가 요구되며, 위성통신 및 위성방송용 안테나 재료의 경우, 안정된 온도 특성을 갖은 재료의 개발을 필요로 한다. 마이크로파 유전체에 대한 연구는 BMT계를 중심으로 하는 복합 페로브스카이트 구조에 대한 많은 연구가 행하여졌다.[4-6] 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 Al_2O_3 계와 MgTiO_3 계로

* : 광운대학교 전자재료공학과
(서울시 노원구 월계동 447-1
Fax: 02-915-8084
E-mail : yhlee@daisy.kwangwoon.ac.kr)

** : 서남대학교 전기전자공학과

*** : 인천대학교 전기공학과

2000년 9월 18일 접수, 2000년 10월 17일 심사완료

나눌 수 있으며, 일메나이트(ilmenite)구조의 순수한 $MgTiO_3$ 는 높은 값의 품질계수(22,000 at 5GHz)를 갖고는 있으나, 낮은 유전율($\epsilon_r=16$)과 공진주파수의 온도계수가 $-45\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 로 음의 방향으로 온도에 매우 민감하다는 단점 때문에 유전체 공진기로 사용하기에 부적합한 것으로 알려져 있다.[7] 반면 페로브스카이트(perovskite)구조의 $SrTiO_3$ 는 품질계수가 낮지만(700 at 2GHz), 높은 유전율($\epsilon_r=255$)과 공진주파수의 온도계수가 $+1700\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 로 양의 방향으로 온도에 매우 민감한 상반된 특성을 나타낸다.[8-9]

따라서 본 연구에서는 $MgTiO_3$ 세라믹스의 음의 온도계수($\tau_f=-45\text{ppm}/^\circ\text{C}$)를 개선하기 위하여 양의 온도계수($\tau_f=+1700\text{ppm}/^\circ\text{C}$)를 갖는 $SrTiO_3$ 세라믹스를 합성하여 안정화된 온도계수를 갖는 조성을 찾기 위하여, 소결온도에 따른 $(1-x)MgTiO_3-xSrTiO_3(x=0.02\sim 0.08)$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 위성통신용 마이크로파 유전체로의 응용가능성을 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서는 $MgTiO_3$ 의 공진주파수의 온도계수($-45\text{ppm}/^\circ\text{C}$)를 개선하고자 양의 공진주파수의 온도계수를 갖는 $SrTiO_3(+1700\text{ppm}/^\circ\text{C})$ 를 혼합하여 $(1-x)MgTiO_3-xSrTiO_3$ 세라믹스를 일반 소성법으로 제작하였다. 출발원료는 $MgO(98\%)$, $TiO_2(99\%)$, $SrCO_3(98\%+)$ 를 사용하였다. MgO , $SrCO_3$ 와 TiO_2 를 조성식에 따라 평량한 후, 아세톤을 분산매로 지르코니아볼로 24시간 동안 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄한 $(1-x)MgTiO_3-xSrTiO_3(x=0.02\sim 0.08)$ 를 100°C 전기오븐에서 24시간 동안 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 1000°C 에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 분말은 알루미늄야를 이용하여 분쇄하고 100메쉬 체로 체가름하였다. 체가름한 분말을 원통형 금형($\phi=12.8\text{mm}$)에 넣고 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 일축가압 성형하였다. 성형한 시료를 $1250^\circ\text{C}\sim 1375^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 소결하였다. 이상의 제조과정은 그림 1에 나타내었다.

조성변화에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성 과정을 관찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 $CuK\alpha_1(\lambda=1.542\text{\AA})$ 를 사용하였으며, 스텝 폭 주사 속도는 0.05deg. , 10deg./min 로 하였다. 전자현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 관찰하였다. 마이크로파 유전특성은 양면을 거울면 연마한 실린더형 시편들에 대하여 Hakki와 Coleman에 의해 제시되고 Kobayashi등이 보

정한 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.[10-11] 그리고 τ_f 값은 25°C 와 85°C 에서 측정된 값들의 평균값을 계산하였다. 한편 위의 값들은 $TE_{01\delta}$ 공진모드에서 측정하였다.

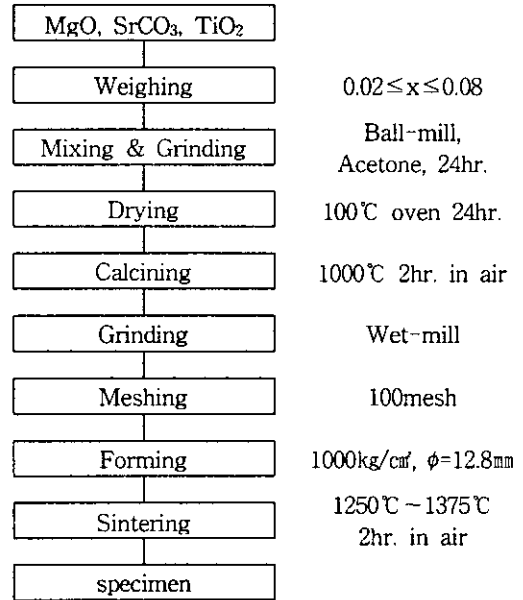


그림 1 $(1-x)MgTiO_3-xSrTiO_3$ 세라믹스의 제조과정
Fig. 1 Manufacturing process for the $(1-x)MgTiO_3-xSrTiO_3$ ceramics

3. 결과 및 고찰

그림 2는 1300°C 에서 소결한 $(1-x)MgTiO_3-xSrTiO_3(x=0.02\sim 0.08)$ 세라믹스의 X-선 회절모양을 나타내었다. 모든 조성에서 Mg_2TiO_4 와 $MgTi_2O_5$ 의 이차상이 나타났다. $MgTi_2O_5$ 의 경우 마이크로파 유전특성을 저하시키며, Mg_2TiO_4 의 경우 유전율은 약간 감소하지만 품질계수는 증가되는 것으로 보고되어 있다.[12] 그림 2에서 32.8° 부근의 $MgTiO_3$ (104)면, 32.4° 부근의 $SrTiO_3$ (110)면과 40.65° 부근의 $MgTiO_3$ (113)면, 39.95° $SrTiO_3$ (111)면은 하나의 피크로 합쳐져 구분이 불가능하였다. 이런 결과는 a축 5.054\AA (c축 13.898\AA)인 일메나이트(ilmenite)구조의 $MgTiO_3$ 와 a축이 3.905\AA 인 페로브스카이트(perovskite)구조의 $SrTiO_3$ 와의 고용에 의한 결과는 아니며, 두상의 공존에 의한 것으로 사료된다. x값의 증가에 따라 $SrTiO_3$ 와 $MgTiO_3$ 피크의 분리가 확연히 나타났다.[13-14]

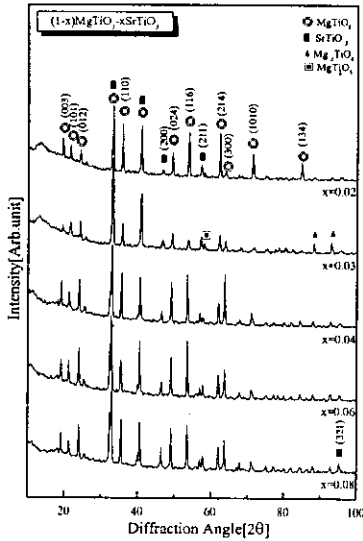


그림 2 1300°C에서 소결한 (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ (x=0.02~0.08) 세라믹스의 X-선 회절모양
 Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the (1-x) MgTiO₃-xSrTiO₃ ceramics sintered at 1300°C

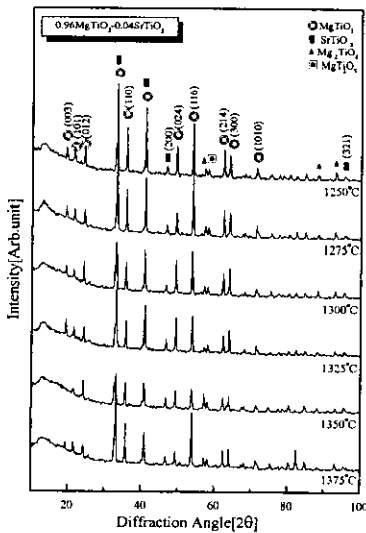


그림 3 소결온도에 따른 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃ 세라믹스의 X-선 회절모양
 Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃ ceramics at different sintering temperatures

그림 3은 소결온도에 따른 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃ 세라믹스의 X-선 회절모양을 나타내었다. 소결온도의 증가에 따라 SrTiO₃ 피크의 회절 강도가 증가함을 알 수 있다. 이는 MgTiO₃ 보다 높은 소결온도를 갖는 SrTiO₃의 상이 소결온도의 증가에 따라 잘 형성된 것으로 생각된다. 또한 소결온도의 증가에 따라 FWHM의 값의 감소에 의하여 소결성이 향상된 것으로 생각된다.

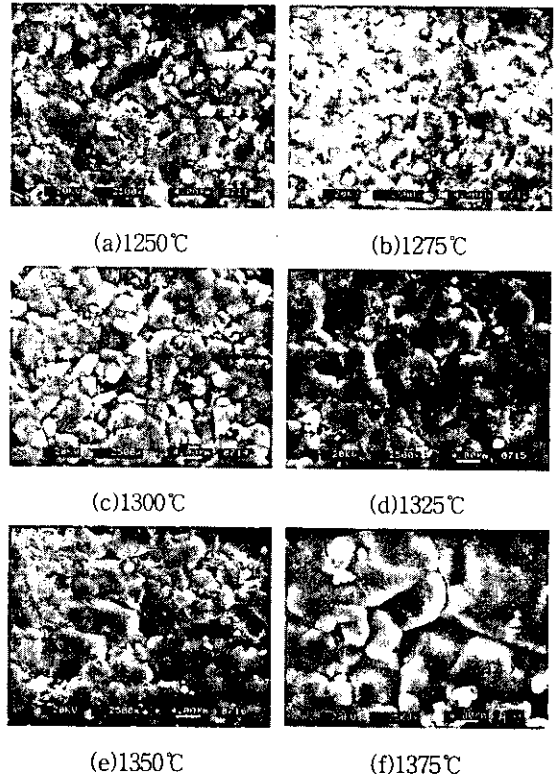


그림 4 소결온도에 따른 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃ 세라믹스의 미세구조모양
 Fig. 4 Microstructure of the 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃ ceramics at different sintering temperatures

그림 4는 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃ 세라믹스의 소결온도에 따른 시편의 결정립의 형태로서 소결체의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 소결온도의 증가에 따라 결정립 크기는 증가하였다. 유전체 세라믹스의 경우 과잉성장이나 입자크기의 분포가 불균일할수록 Q값이 작아진다고 알려져 있다.[15] 1250°C와 1275°C의 경우 결정립의 미성장된

것으로 나타났다. 1300°C 경우 입자크기의 분포가 균일하게 나타났다. 1325°C 이상의 소결에서는 결정립의 과잉성장과 불균형이 나타났다. 이와 같은 결정립의 마성장 및 과잉성장과 불균형으로 인하여 낮은 Q값을 나타낼 것으로 생각된다.

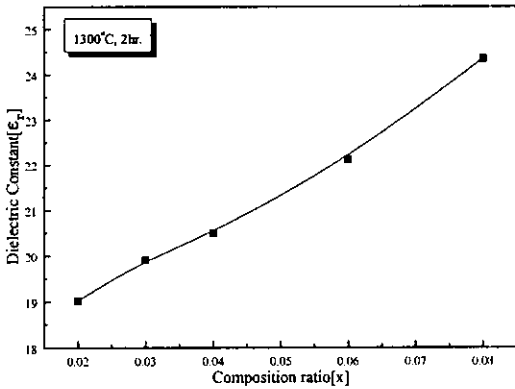


그림 5 (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃(x=0.02~0.08) 세라믹스의 유전율

Fig. 5 Dielectric constant of (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ (x=0.02~0.08) ceramics sintered at 1300°C

그림 5는 (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃의 조성에서 x값을 0.02에서 0.08까지 변화시켜 1300°C에서 2시간동안 소결한 시편의 유전율을 나타낸 것이다. 그림 5에 나타낸 바와 같이 MgTiO₃($\epsilon_r=16$)에 첨가되는 SrTiO₃($\epsilon_r=255$)의 양이 증가할수록 유전상수는 일반적인 유전체 세라믹스에서 나타나는 혼합법칙을 따라 유전율이 19.02~24.35 사이에서 직선적으로 증가하였다. X-선 회절 분석결과에서와 같이 MgTiO₃와 SrTiO₃는 고용을 하지 않고 각각 다른 상으로 공존하기 때문에 혼합법칙이 잘 적용되는 것으로 생각된다.[16]

그림 6은 소결온도에 따른 (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃(x=0.02~0.08) 세라믹스의 품질계수를 나타내었다. 소결온도와 SrTiO₃ 첨가량의 감소에 따라 품질계수가 향상되었다. 1300°C에서 가장 높은 품질계수를 나타내었다. 이는 미세구조모양에서 관찰된 바와 같이 결정립 분포가 균일하게 나타난 것에 의한 것으로 생각된다. 또한 SrTiO₃ 몰비의 감소함에 따라 품질계수가 증가하였으며, MgTiO₃ 세라믹스의

높은 품질계수(55,000 at 2GHz)에 비하여 낮은 품질계수를 갖고 있는 SrTiO₃(700 at 2GHz)에 의한 것이다.

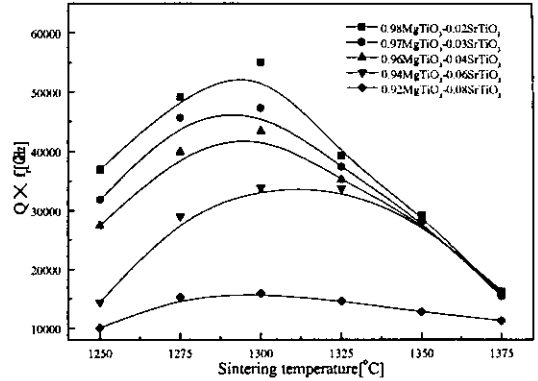


그림 6 소결온도에 따른 (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃(x=0.02~0.08) 세라믹스의 품질계수

Fig. 6 Quality factor of the (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ (x=0.02~0.08) ceramics with sintering temperature

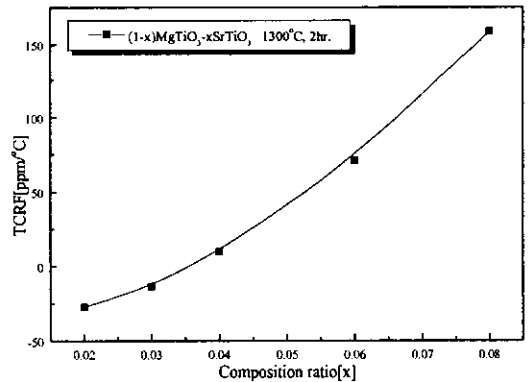


그림 7 (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ 세라믹스의 공진주파수의 온도계수

Fig. 7 Temperature coefficient of resonant frequency (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃(x=0.02~0.08) ceramics sintered at 1300°C

그림 7은 (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃의 조성에서 x값을 0.02에서 0.08까지 변화시켜 1300°C에서 2시간동안 소결한 시편의 공진주파수의 온도계수(τ_f)를 나타낸

것이다. 공진주파수의 온도계수는 SrTiO_3 몰비의 증가에 따라 음의 방향에서 양의 방향으로 직선적으로 증가하였다. 이는 SrTiO_3 가 갖는 큰 양의 공진주파수의 온도계수(+1700ppm/°C)에 의한 것이다. $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ 의 조성에서 x 값을 0.03에서 0.04의 범위에서 미세한 조성변화를 통하여 공진주파수의 온도계수를 '0ppm/°C'로 안정화시킬 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

소결온도에 따른 $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{SrTiO}_3(x=0.02\sim 0.08)$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MgTiO_3 ($\epsilon_r=16$)에 첨가되는 SrTiO_3 ($\epsilon_r=255$)의 양이 증가할수록 유전율이 19.02~24.35 사이에서 직선적으로 증가하였다.
2. 소결온도의 증가에 따라 결정립 크기는 증가하였으나 1325°C 이상에서는 결정립의 과잉성장 및 불균형으로 인한 낮은 Q값을 나타내었다.
3. 낮은 품질계수를 갖는 SrTiO_3 (700 at 2GHz) 조성의 증가에 따라 품질계수는 감소하였다.
4. SrTiO_3 ($\tau_f=+1700\text{ppm}/^\circ\text{C}$)의 조성이 증가함에 따라 τ_f 는 음의 방향에서 양의 방향으로 직선적으로 증가하였다.
5. 1300°C에서 소결한 $0.97\text{MgTiO}_3-0.03\text{SrTiO}_3$ 시편의 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 19.91, 6293(at 7.51GHz), -13.35의 특성을 나타내었으며, $0.96\text{MgTiO}_3-0.04\text{SrTiO}_3$ 시편의 경우 각각 20.5, 5918(at 7.33GHz), +10의 특성을 나타내었다.

이상의 결론으로 부터 SrTiO_3 의 첨가비를 조절함으로써 MgTiO_3 세라믹스의 온도계수를 양으로 변화시킬 수 있었다. 그리고 x 값을 0.03에서 0.04의 범위에서 미세한 조성변화를 통하여 공진주파수의 온도계수를 '0ppm/°C'로 만들 수 있으며, 이를 이용하여 위성통신용 마이크로파 유전체로 충분히 응용할 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

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

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] 이영희 등, "BSST계 세라믹스의 마이크로파 유전특성에 미치는 Nd_2O_3 첨가효과", 한국전기전자재료학회지, Vol.9(5), pp.439~444, 1996.
- [3] N. Ida, "Microwave NDT", Kluwer Academic Publisher, 1990.
- [4] 이영희, "이동통신용 Microwave 유전체", 대한전기학회지, Vol.42(3), pp.12~18, 1993.
- [5] 이영희 등, "0.15($\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}$)O-0.15 Sm_2O_3 -0.7 TiO_2 세라믹스의 마이크로파 유전특성", 한국전기전자재료학회지, Vol.8(2), pp.224~228, 1995.
- [6] O. Renoult et al., "Sol-Gel Processing and Microwave Characteristics of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ Dielectrics", J. Am. Ceram. Soc., Vol.75, No.12, pp.3337~3340, 1992.
- [7] V. M. Ferreira et al., "The Effect of Cr and La on MgTiO_3 and $\text{MgTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ Microwave Dielectric Ceramics", J. Mater. Res., Vol.12, No.12, pp.3293~3299, 1997.
- [8] T. Hirata, K. Ishioka, and M. Kitajima, "Vibrational Spectroscopy and X-Ray Diffraction of Perovskite Compounds $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$ (M=Ca, Mg; $0\leq x\leq 1$)", Journal of Solid State Chemistry, Vol.124, pp.353~359, 1996.
- [9] M. Furuya et al., "Microwave Dielectric Properties for $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ -A($\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2}$) O_3 (A=Ba, Sr and Ca) Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.33, No.9B, 1994.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 김왕섭, 김경용, "MgTiO₃계 세라믹스의 고주파 유전특성", 한국재료학회지, Vol. 5, No. 2, 1995.

- [13] S.L. Cuffini, V. A. Macagno, R.E. Carbonio, A.Melo, E. Trollund, and J.L. Gautier, "Crystallographic, Magnetic, and Electrical Properties of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ Perovskite Solid Solution" J. Solid State Chem. Vol.105, pp161~170, 1993.
- [14] M. Ceh, V. Krasevec, and D. Kolar, "A Transmission Electron Microscope Study of SrO-Doped CaTiO_3 " J. Solid State Chem. Vol.103, pp.263~268, 1993.
- [15] K. Wakino, "Relations between Microwave Dielectric Losses and Microstructure on $(\text{Zn},\text{Sn})\text{TiO}_3$ Dielectric Ceramics", J. Jpn. Ceram., 88(8), pp.475~482, 1980.
- [16] K. Tatsuki, "Dielectric Properties of $\text{PbO-ZrO}_2\text{-REOX}$ Ceramics at Microwave Frequency", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.26(Suppl. 26-2), pp.80~82, 1987.