

Li을 첨가한 MgTiO₃-CaTiO₃계 세라믹 유전체의 마이크로파 유전특성

Effect of Li Addition on the Microwave Dielectric Properties of MgTiO₃-CaTiO₃ Ceramic Dielectrics

한진우, 김동영, 전동석, 이상석

(Jin-Woo Hahn, Dong-Young Kim, Dong-Suk Jun, Sang-Seok Lee)

Abstract

The microwave dielectric properties and sintering behavior of MgTiO₃-CaTiO₃ ceramics doped with Li were investigated. The main composition was fixed as 0.94MgTiO₃-0.06CaTiO₃ and Li₂CO₃ was added excessively in the range of 0 ~ 10 mol% (with reference to Li atoms) and the specimens were sintered at 1200~1400°C for 4 hours. When the amount of Li was small the quality factor and dielectric constant were reduced, while those two properties increased if the Li amount was above 1 mol%. But if Li was overly added those dielectric properties decreased again. Li, if added in the composition range of 1.0 ~ 3.0 mol%, can increase the quality factor of MgTiO₃-CaTiO₃ ceramics. The optimum amount of Li was 1.5 mol% and sintering condition was 1275°C/4hr, at which we could obtain following results ; dielectric constant(ϵ_r) of 20.0, quality factor(Q \times f₀) of 78,000 GHz and temperature coefficient of resonant frequency(τ_f) of -1.6 ppm/°C.

Key Words : MgTiO₃-CaTiO₃, Dielectric ceramics, Dielectric constant, Quality factor, Microstructure

1. 서 론

마이크로파를 이용한 개인이동통신의 급속한 발전에 따라 고주파수 영역에서 사용할 수 있는 세라믹 유전체에 대한 많은 관심과 연구가 이루어져 왔다.[1-6] MgTiO₃-CaTiO₃계 유전체도 이런 배경에서 개발된 세라믹 유전체인데[7-9], MgTiO₃와 CaTiO₃ 각각의 독특한 유전성질에 의해 이들의 조성비를 조절하면 다양한 유전특성을 얻을 수 있다. 특히 MgTiO₃는 음의 공진주파수 온도계수($\tau_f \approx -45$ ppm/°C)를 가지지만[9] CaTiO₃는 양의 온도계수($\tau_f \approx +800$ ppm/°C)를 가지기[10] 때문에 이 두가지를 적절한 비율로 혼합하면 온도계수가 0(zero)인 유전체

를 만들 수 있고, 이것은 마이크로파 공진기로 응용을 할 때 필수적으로 요구되는 사항이다.

일반적으로 세라믹 유전체의 유전특성은 소결과정에서 얻어지는 미세구조와 밀접한 관계가 있으며 미세구조는 다시 소결조건 및 첨가되는 부조성 물질에 의해 조절이 가능하다. 따라서 적절한 부조성 물질을 선택하여 첨가하면 유전체의 소결특성과 유전특성을 함께 향상시키는 효과를 얻을 수 있으며, 기존의 마이크로파 세라믹 유전체에 대한 많은 연구가 이런 방향에서 이루어져 왔다.

본 연구에서는 공진주파수 온도계수를 0(zero)으로 맞추기 위해 94:6의 조성비(mole%)로 혼합하여 만든 MgTiO₃-CaTiO₃계 유전체에 Li₂CO₃를 과잉으로 첨가하여 유전특성과 소결특성의 변화를 고찰하였다. Li₂CO₃는 용점이 낮기 때문에[11] 비교적 저온에서 액상을 형성하여 소결을 촉진시킬 수 있고, 또한 반응성도 크므로 MgTiO₃-CaTiO₃계 유전체의 소결 및 유전특성에 큰 영향을 줄 것으로 기대된다.

한국전자통신연구원 세라믹RF부품팀
(대전광역시 유성구 가정동 161번지)

FAX : 042-860-5804, E-mail : jwhahn@etri.re.kr
2000년 12월 19일 접수, 2001년 1월 15일 1차심사완료
2001년 2월 1일 2차심사완료

실험변수로는 첨가한 Li_2CO_3 의 양과 소결온도 두가지를 선택하였으며, 이들 두가지 실험변수에 대해 유전특성과 소결체의 미세구조 변화에 대해 알아보고, 그사이의 상관관계에 대해서 고찰하였다.

2. 실험 방법

MgTiO_3 - CaTiO_3 계 세라믹 유전체를 제조하기 위해 출발원료로 99.9% 순도를 가지는 MgO , CaCO_3 , TiO_2 (rutile) 분말을 선택하고, 이들을 0.94 MgTiO_3 - 0.06 CaTiO_3 의 조성이 되도록 평량하여 탈이온수(DI water)와 지르코니아 불을 이용하여 습식 밀링을 하였다. 밀링이 끝난 슬러리를 건조하고 1000°C에서 4시간 동안 하소하여 MgTiO_3 와 CaTiO_3 상을 합성한 후에, 여기에 0~10 mol% (Li 원자 기준)의 Li_2CO_3 와 1 wt.%의 PVA를 첨가하고 이를 다시 습식 밀링하였다. 건조과정을 거친 후에 100번 체(sieve)로 체거름하여 Li-MTCT의 조성분말을 준비하였다.

φ 15 mm의 원형 mold를 이용하여 각 조성분말을 140 MPa의 압력으로 밀축압성형하고, 이들 시편을 1200~1400°C의 온도에서 4시간씩 소결하였다.

소결된 각 조성의 시편에 대해 벡터 네트웍 분석기(HP8720C)를 이용하여 평행평판법(Parallel plate method)으로 유전상수를 측정하고[12, 13], 개방공진 기법(Open cavity method)[14]으로 품질계수와 공진 주파수 온도계수를 측정하였다.

하소분말과 각 조성의 소결시편에 대해 XRD (Rigaku, D/Max-RC) 분석을 하여 주조성의 상합성 여부와 부조성 첨가에 따른 이차상의 생성 여부를 알아보았고, 전자현미경(Hitachi, S-800)으로 연마시편의 미세구조 관찰과 WDS(Microspec 3pc) 조성분석을 하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 XRD 분석

1000°C/4hr에서 하소한 분말과 하소후 Li_2CO_3 를 첨가하여 1275°C/4hr에서 소결한 시편에 대해 XRD를 이용하여 상분석을 하였다. 그림 1의 (a)에는 하소분말의 결과가 나타나 있는데 MgTiO_3 와 CaTiO_3 에 의한 회절피크가 관찰된다. MgTiO_3 와 CaTiO_3 는 서로 결정구조가 틀리고(Ilmenite vs. Perovskite) Mg와 Ca의 이온반경의 차이가 크기 때문에 고용체를 형성하지 않고 2개의 상이 혼합되어 있는 복합체를 만든다. 한편 하소분말의 결과에서 약 25° 및 46° 근처에서 보이는 회절피크는 MgTi_2O_5 에 의한 피크라고 생각되며, 이것은 그림 1의 (b)에 나타난 바와

같이 소결과정 중에 모두 사라지고 MgTiO_3 와 CaTiO_3 만 남게된다.

그림 1의 (b)~(e)에는 소결시편에서 얻은 결과가 나타나 있다. 주로 MgTiO_3 와 CaTiO_3 에 의한 회절피크가 관찰되지만, 부조성으로 첨가한 Li의 양이 많아지면(5 mol% 이상) 30°와 43° 근처에서 새로운 회절피크가 나타나고 높은 각도 영역에서도 비교적 작은 강도의 회절피크가 관찰된다.

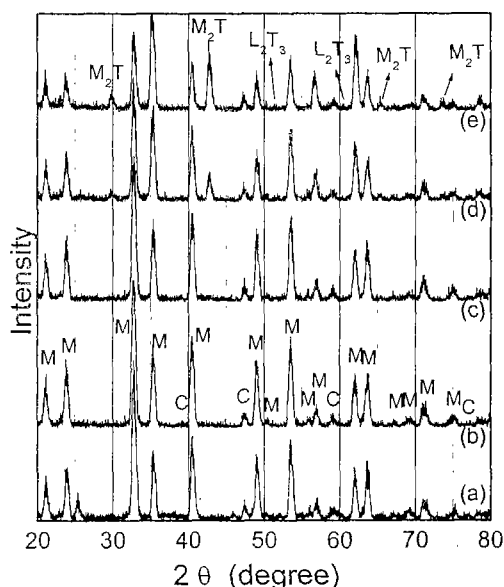
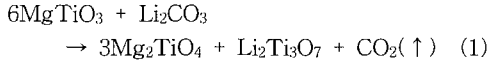


그림 1. MTCT 하소분말(1000°C/4hr) 및 Li-MTCT 소결시편(1275°C/4hr)의 XRD 분석결과 ; (a) MTCT 하소분말, (b) zero Li-MTCT 소결체, (c) 0.5Li-MTCT 소결체, (d) 5.0Li-MTCT 소결체, (e) 10Li-MTCT 소결체 (M: MgTiO_3 , C: CaTiO_3 , M_2T : Mg_2TiO_4 , L_2T_3 : $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$).

Fig. 1. XRD analysis results of calcined MTCT powder(1000°C/4hr) and sintered bodies of Li-MTCT(1275°C/4hr) ; (a) calcined MTCT powder, (b) sintered body of zero Li-MTCT, (c) sintered body of 0.5Li-MTCT, (d) sintered body of 5.0Li-MTCT, (e) sintered body of 10Li-MTCT.

이것은 첨가된 Li_2CO_3 가 주조성과 반응하여 생성된 이차상에 의한 피크로서 Mg_2TiO_4 상과 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

상에 의한 것으로 확인이 되었다. 즉, 첨가한 Li_2CO_3 가 하소과정에서 형성된 MgTiO_3 상과 반응하여 Mg_2TiO_4 와 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 을 형성하는 것으로 생각된다.



따라서 반응식 (1)에 의해 새로 형성된 Mg_2TiO_4 와 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 은 MTCT 유전체의 유전특성에도 영향을 주게 되며 그 결과는 다음 절에 나타나 있다.

3.2 마이크로파 유전특성 측정

여러 조성의 Li-MTCT 유전체 성형시편을 1200~1400°C의 온도범위에서 4시간 동안 소결하고 이때 얻은 품질계수와 유전상수의 변화를 그림 2에 소결온도의 함수로 나타내었다.

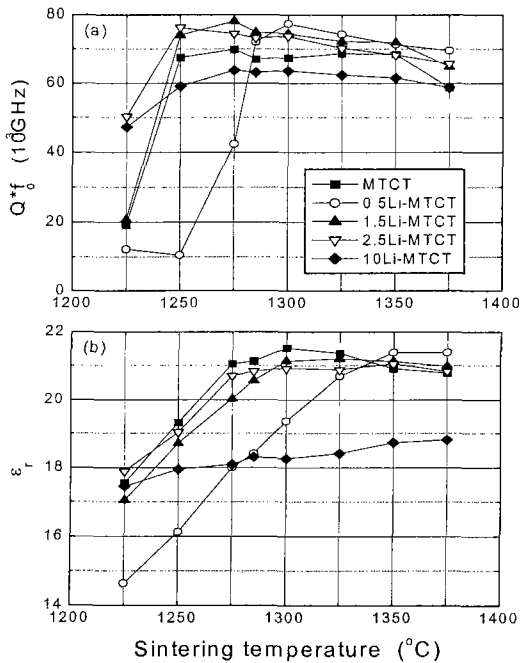


그림 2. 소결온도에 따른 Li-MTCT의 유전특성 변화 ; (a)품질계수($Q \times f_0$), (b)유전상수(ϵ_r).
 Fig. 2. Variation of dielectric properties of Li-MTCT with sintering temperature ; (a) quality factor($Q \times f_0$), (b) dielectric constant(ϵ_r).

소결온도가 너무 낮아서 치밀화가 이루어지지 않은 경우에는 품질계수($Q \times f_0$)가 매우 작지만, 적정

소결온도 이상에서 치밀화와 입성장이 이루어지면 품질계수는 증가하여 약 78,000 GHz의 최대값을 가지고 그 이후에는 다시 서서히 감소하는 경향을 나타낸다. 품질계수는 유전체 내의 기공, 입계, 이차상 등의 미세구조적 요인에 의해서 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있으며 적정 온도에서 소결하여 치밀하고 균일한 미세구조가 얻어진 경우에 최대의 품질계수를 가지게 된다.

Li_2CO_3 를 첨가한 Li-MTCT는 순수 MTCT 유전체에 비해 다소 증가된 품질계수를 가지는데, 첨가량이 너무 과도하게 많아지면(10 mol%) 다시 감소한다. 따라서 품질계수를 증가시키기 위해서는 적정량의 Li_2CO_3 를 첨가해야 한다는 것을 알 수 있다.

유전상수는 소결온도가 증가하여 치밀화가 진행됨에 따라 함께 증가하며 어느 온도 이상에서는 포화되는 경향을 나타낸다. 기공이 포함된 소결체를 기공(유전상수 = 1)과 유전체의 복합체로 간주한다면 이것의 유전상수는 혼합법칙(mixing rule)에 따라 기공의 비율이 줄어들면서 증가하며, 따라서 유전상수의 변화는 소결밀도의 변화에 직접적으로 영향을 받는다.

1325°C 이하의 소결온도에서는 대체적으로 Li_2CO_3 를 첨가하지 않은 MTCT의 유전상수가 Li-MTCT의 그것보다 다소 크게 나타났으며, Li의 첨가량이 과도하게 많아지면(10 mol%) 19 미만으로 떨어진다.

그림 2에 나타난 두가지 유전특성이 최대값을 가지는 온도가 서로 일치하지는 않으며, 모든 경우에서 품질계수가 최대값을 가지는 온도가 유전상수를 최대화시키는 온도보다 낮은 것으로 나타났다. 즉, 품질계수는 치밀화가 완성되기 이전에 최대값을 가지며, 소결온도가 증가하면 치밀화에 의한 상승효과보다는 다른 이차상의 생성에 의한 영향을 더 많이 받아서 오히려 감소하는 것으로 생각된다.

한편 Li_2CO_3 의 첨가량 변화에 따른 유전특성 변화를 그림 3에 나타내었는데, 여기서는 소결온도와 Li의 첨가량에 따라 한가지 특이한 양상의 유전특성 변화를 볼 수 있다.

그림 3 (a)에 나타난 품질계수는 비교적 저온(1275°C 이하)에서 소결한 시편에서는 Li이 첨가됨에 따라 순수 MTCT에 비해 감소하여 0.5 mol% 첨가한 시편에서 최소값을 나타내고, 그후 증가하다가 첨가량이 과도해지면 다시 서서히 감소하는 경향을 보여준다. 하지만 소결온도가 높은 경우에는(1300°C 이상) 이와 정반대의 경향을 보여주는데, 즉 Li 첨가량이 적을 경우 품질계수가 증가하여 0.5 mol% 첨가한 시편에서 최대값을 나타내고 이후에는 서서히

감소하는 결과를 보여준다. 그림 3 (b)의 유전상수도 0.5 mol% 첨가 시편에서 최소값을 나타내며, 최소가 되는 유전상수값은 소결온도가 증가함에 따라 증가한다.

이런 결과는 첨가된 Li_2CO_3 가 첨가량과 소결온도에 따라 Li-MTCT 유전체에 기여하는 양상이 다르다는 것을 의미하며, 이것은 다음절에서 미세구조의 변화와 관련지어 해석해 보기로 한다.

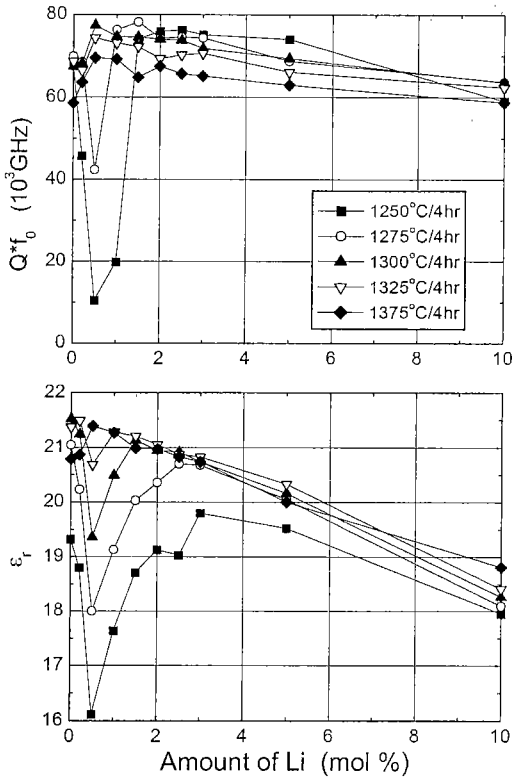


그림 3. Li 첨가량에 따른 Li-MTCT의 유전특성 변화 ; (a) 품질계수($Q \times f_0$), (b)유전상수(ϵ_r).
 Fig. 3. Variation of dielectric properties of Li-MTCT with the amount of Li ; (a) quality factor($Q \times f_0$), (b) dielectric constant(ϵ_r).

그림 4에는 일부 Li-MTCT 시편에서 얻은 공진 주파수 온도계수 결과가 소결온도에 대해서 나타나 있다. 94:6의 조성비로 맞추어진 MTCT 유전체의 온도계수는 비교적 0에 가까운 작은 값을 가지며 1250°C 이상의 온도에서 소결한 경우 대략 $\pm 2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 범위 안의 값을 나타낸다. 부조성으로 Li_2CO_3 를 첨

가한 시편에서는 순수 MTCT에 비해 음(-)의 방향으로 약간 내려가는 경향을 보이며, 특히 소결온도가 증가하여 치밀한 미세구조를 가지게 되면 온도계수는 0(zero) 근처로 수렴하는 양상을 보인다.

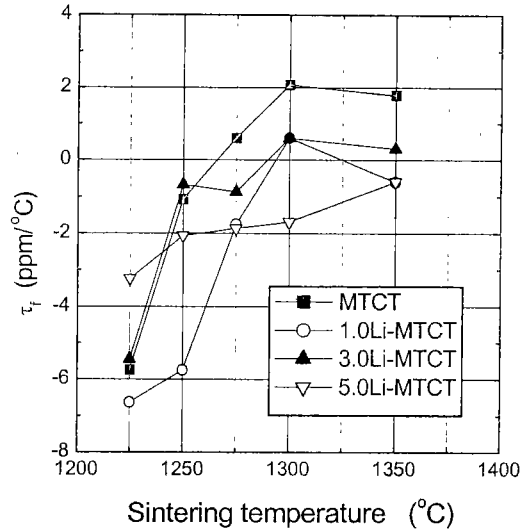


그림 4. Li 첨가량에 따른 Li-MTCT의 공진주파수 온도계수 특성의 변화.
 Fig. 4. Variation of the temperature coefficient of resonant frequency(τ_f) with the amount of Li.

3.3 미세구조 관찰

1275°C에서 소결한 MTCT 유전체의 미세구조를 다음의 그림 5에 나타내었다.

그림 5의 사진에서 검게 보이는 주된 상과 비교적 하얗게 보이는 작은 입자들이 혼재되어 있는 것이 보이는데, 이들은 각각 MgTiO_3 와 CaTiO_3 으로서 두 상이 서로 고용되지 않고 분리되어 혼합체를 형성하는 것을 보여준다.

일정한 소결온도 조건에서 Li_2CO_3 를 첨가하면 초기에는 입성장과 치밀화가 매우 억제된 모습을 보여주며, 특히 0.5 mol%의 첨가량 조건에서는 기공이 거의 제거되지 못한 상태를 나타낸다. 이후 Li_2CO_3 의 첨가량을 늘리면 다시 입성장이 증진되고 치밀화가 진행되어 기공이 거의 소멸된 미세구조를 가지게 된다. 따라서 Li_2CO_3 는 첨가량이 많을 경우에 소결을 촉진하는 소결조제의 역할을 할 수 있지만 일정량 이하로 첨가되면 오히려 치밀화를 억제하는 효과를 나타낸다.

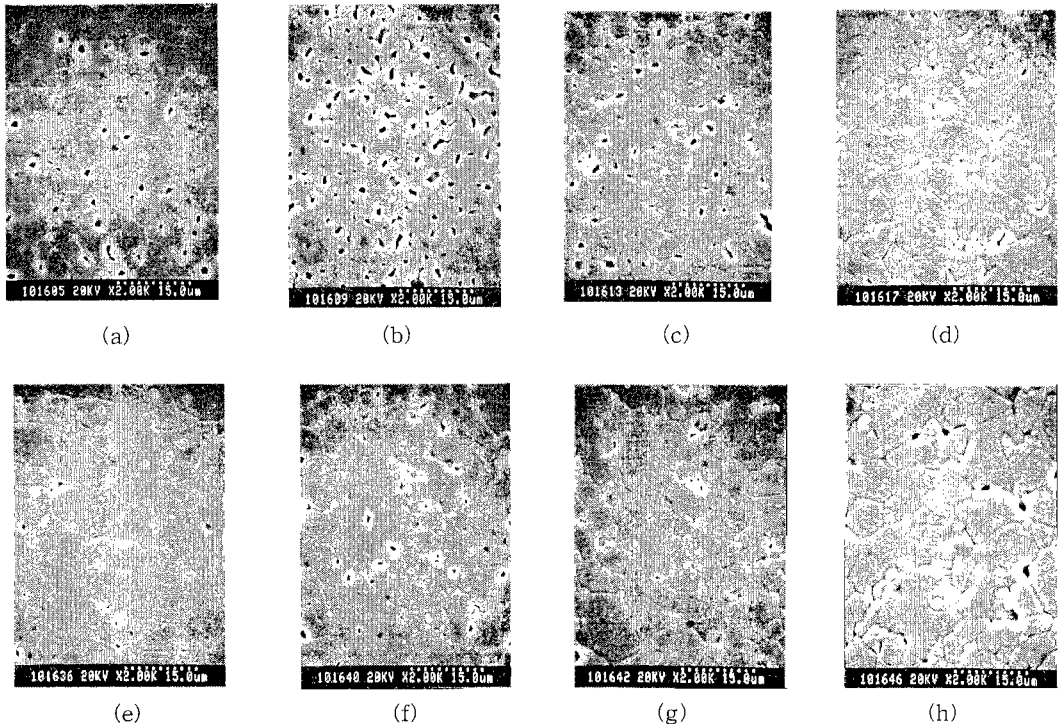


그림 5. Li-MTCT의 미세구조 변화.

1275°C/4hr 소결 : (a) MTCT (b) 0.5Li-MTCT (c) 1.5Li-MTCT (d) 5.0Li-MTCT
 1325°C/4hr 소결 : (e) MTCT (f) 0.5Li-MTCT (g) 1.5Li-MTCT (h) 5.0Li-MTCT

Fig. 5. Variation of the microstructures of Li-MTCT.

Sintered at 1275°C/4hr : (a) MTCT (b) 0.5Li-MTCT (c) 1.5Li-MTCT (d) 5.0Li-MTCT
 Sintered at 1325°C/4hr : (e) MTCT (f) 0.5Li-MTCT (g) 1.5Li-MTCT (h) 5.0Li-MTCT

Li_2CO_3 는 약 733°C 근처에서 용융되어[11] 액상을 형성하는데, Li 화합물의 특성상 매우 활성적인 액상을 만들게 된다. 이것은 주위의 MgTiO_3 및 CaTiO_3 의 입자와 반응하여 이들 입자의 계면에너지를 낮추어주는 것으로 생각되며, 이에 따라 소결의 구동력이 감소하여 입성장과 치밀화가 억제된다. 그러나 점차로 첨가량이 많아지면 반응하고 남은 여분의 액상이 생기게 되고 이것을 통한 물질이동에 의해 소결이 촉진되어 입성장과 치밀화가 진행된다. 하지만 과도하게 첨가량이 많아지면 그림 1 (e)의 XRD 결과에서 볼 수 있는 것처럼 다른 이차상을 만들어낸다. 치밀화가 이루어지지 않은 경우와 다른 이차상이 생성된 경우에는 Li-MTCT 유전체의 유전특성이 저하되며 이것은 앞 절의 결과에서 확인할 수 있었다.

그림 5 (f)는 0.5 mol%의 Li를 첨가하고 1325°C에

서 소결한 시편의 미세구조인데 소량의 Li_2CO_3 를 첨가한 경우에도 소결온도가 높아지면 Li-MTCT 유전체의 소결이 열적으로 활성화되어 입성장과 치밀화가 진행되는 것으로 나타났다. 즉, Li_2CO_3 의 첨가량이 일정한 조건에서는 소결온도가 올라감에 따라 입성장과 기공 소멸이 촉진되는 것으로 나타났다.

그림 6에는 10 mol%의 Li를 첨가하고 1275°C에서 4시간 소결한 시편의 미세구조가 있고, 여기에 나타난 세가지 입자(그림에 A, B, C로 표시)에 대해 WDS를 이용한 조성분석을 한 결과가 표 1에 나타나 있다. Li_2CO_3 의 첨가량이 증가하면 그림 6에 보이는 바와 같이 길쭉한 막대모양의 입자들이 관찰되는데, 이것은 XRD 분석에서 나타난 이차상 입자이며 표 1의 조성분석 결과 Mg_2TiO_4 입자임을 알 수 있었다. 한편 함께 생성되었을 것으로 여겨지는 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 는 입계(grain boundary)에 존재할 것으로

생각되는데, Li 원소는 WDS의 분석범위 밖에 있기 때문에 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 상은 확인할 수 없었다.



그림 6. 1275°C/4hr 소결한 10Li-MTCT 시편의 미세구조.

Fig. 6. The microstructure of 10Li-MTCT specimen sintered at 1275°C/4hr.

표 1. WDS에 의한 조성분석 결과 및 상 확인.

Table 1. Quantitative analysis by WDS and phase identification.

	Mg	Ca	Ti	O	Phase
A	23.9	0.14	22.8	53.1	MgTiO_3
B	0.58	21.3	20.8	57.3	CaTiO_3
C	27.3	0.08	12.9	59.7	Mg_2TiO_4

(atomic %)

4. 결론

MgTiO_3 - CaTiO_3 세라믹 유전체의 유전특성과 소결특성을 향상시키기 위해 Li_2CO_3 를 첨가하여 그 영향을 살펴보았다.

Li의 첨가량이 매우 작을 때에는 이것이 오히려 Li-MTCT 유전체의 치밀화를 방해하면서 유전특성도 저하시키지만, 1.5 mol% 이상을 첨가하면 치밀화를 촉진시킨다. 그러나 과도하게 첨가하면 이차상을 만들어낸다. 치밀화와 유전특성의 두가지 측면에서

볼 때 약 1.5~3.0 mol% 범위 안에서 Li를 첨가하는 것이 가장 적절한 것으로 나타났다.

소결온도의 증가는 치밀화와 기공소멸을 촉진하였고 이에 따라 유전특성도 함께 개선되었다. 그러나 적정 온도 이상에서는 유전특성이 더 이상 개선되지 않고 일정한 값을 유지하거나 오히려 감소하는 결과를 얻을 수 있었다.

Li-MTCT 유전체의 유전특성은 소결체의 치밀화와 이차상의 생성유무에 의해 많은 영향을 받으며, 따라서 소결조건과 부조성의 첨가량에 대한 조절이 중요하다.

세가지 마이크로파 유전특성의 결과를 종합적으로 평가할 때, 1.5 mol%의 Li를 첨가하고 1275°C에서 4시간 소결한 Li-MTCT 유전체에서 최적의 유전특성을 얻을 수 있었으며, 이때 유전상수(ϵ)는 20.0, 품질계수($Q \times f_0$)는 78,000 GHz 그리고 온도계수(τ)는 -1.6 ppm/°C의 결과를 얻을 수 있었다.

참고 문헌

- [1] J. K. Ploude and C.-L. Ren, "Application of dielectric resonators in microwave components", IEEE Trans. Microwave Theory Tech., Vol. MTT-29, No. 8, pp.754-770, 1981.
- [2] H. Ouchi and S. Kawashima, "Dielectric ceramics for microwave application", Jap. J. Appl. Phys., Vol. 24 (Supplement 24-2), pp.60-64, 1985.
- [3] K. Wakino, "Recent development of dielectric resonator materials and filters in Japan", Ferroelectrics, Vol. 91, pp.69-86, 1989.
- [4] T. H. Kim, J. R. Park, S. J. Lee, H. K. Sung, S. S. Lee and T. G. Choy, "Effect of Nd_2O_3 and TiO_2 addition on the microstructures and microwave dielectric properties of BaO- Nd_2O_3 - TiO_2 system", ETRI Journal, Vol. 18, No. 1, pp.15-27, 1996.
- [5] 여동훈, 김현재, 송준태, "CaTiO₃-LaAlO₃계 세라믹스의 마이크로파 유전 특성", 전기전자재료학회논문지, Vol. 9, No. 4, pp.379-384, 1996
- [6] 윤중락, 이현용, 김경용, 이석원, "이동 통신 부품에 이용되는 BaO-(Nd,Bi)₂O₃-TiO₂계 마이크로파 유전체의 유전 특성", 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, No. 11, pp.947-953, 1998.
- [7] V. M. Ferreira, F. Azough, J. L. Baptista and R. Freer, "Magnesium titanate microwave

- dielectric ceramics", *Ferroelectrics*, Vol. 133, pp.127-132, 1992.
- [8] V. M. Ferreira and J. L. Baptista, "Role of niobium in magnesium titanate microwave dielectric ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 79, No. 6, pp.1697-1698, 1996.
- [9] V. M. Ferreira, F. Azough, R. Freer and J. L. Baptista, "The effect of Cr and La on MTiO_3 and $\text{MgTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ microwave dielectric ceramics", *J. Mater. Res.* Vol. 12, No. 12, pp.3293-3299, 1997.
- [10] R. C. Kell, A. C. Greenham and G. C. E. Olds, "High permittivity temperature stable ceramic dielectrics with low microwave loss", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 56, No. 7, pp.352-355, 1973.
- [11] Fig. 5572 or Fig. 6970, in "Phase Diagrams for Ceramists", The American Ceramic Society, Inc., 1981, 1989.
- [12] J. W. Hakki and P. D. Coleman, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range", *IRE Microwave Theory Tech.*, Vol. MTT-8, pp.402-410, 1960.
- [13] W. E. Courtney, "Analysis and evaluation of a method of measuring the complex permittivity and permeability of microwave insulators", *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, Vol. MTT-18, No. 8, pp.476-485, 1970.
- [14] Y. Jing and Y. Kobayashi, "Calculation of resonant frequency and unloaded Q for dielectric loaded cavity resonator used in permittivity measurement in UHF band", *IEICE Japan*, Vol. MW 93-57, pp.161-166, 1993.