

(1-x)MgxSrTiO₃(x=0.03~0.04) 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

Microwave Dielectric Properties of the (1-x)MgxSrTiO₃(x=0.03~0.04) ceramics

최의선*, 이문기*, 류기원**, 배선기***, 이영희*

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

Abstract

The (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ (x=0.03~0.04) ceramics were fabricated by the conventional mixed oxide method. The sintering temperature and time were 1250°C~1350°C, 2hr., respectively. From the X-ray diffraction patterns, it was found that the perovskite SrTiO₃ and ilmenite MgTiO₃ structures coexisted in the (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃(x=0.03~0.04) ceramics. The dielectric constant(ϵ_r) was increased with addition of SrTiO₃. The temperature coefficient of resonant frequency(τ_f) was gradually varied from negative value to the positive value with increasing the SrTiO₃. The negative temperature coefficient of resonant frequency of the magnesium titanate was adjusted to near zero at x=0.036, where the dielectric constant, quality factor, and τ_f were 20.65, 95120, and +1.3ppm/°C, respectively. The temperature stability of quality factor in (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃(x=0.03~0.04) ceramics increased as the amount of MgTiO₃.

Key Words : (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃, Quality factor(Q_z), Dielectric constant(ϵ_r), Temperature coefficient of resonant frequency(τ_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.^{1,2)} 이러한 재료에는 BaO-TiO₂, (Mg,Ca)TiO₃, Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃등이 있다.³⁾

이 가운데서 (Mg,Ca)TiO₃(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 왔으며⁴⁾, 공진기용 유전체재료로의 응용은 1970년대에 들어서부터 본격적으로 연구되기 시작하였다.⁵⁾ 또한 MCT 마이크로웨이브 세라믹스는 Ba나 Pb계열의 마이크로파 유전체에 비하여 원료의 가격이 저렴하고 소결이 비교적 용이하므로 재현성 있는 마이크로파 유전특성을 얻을 수 있다는 장점이 있다.^{6,7)}

MgTiO₃의 경우 ilmenite구조를 가지고 있으며, 높은 값의 품질계수(22,000 at 5GHz)를 갖고는 있으나, 낮은 유전율($\epsilon_r=16$)과 공진주파수의 온도계수가 -45ppm/°C로 음의 방향으로 온도에 매우 민감하다

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

는 단점 때문에 유전체 공진기로 사용하기에 부적합한 것으로 알려져 있다. 반면 페로브스카이트(perovskite)구조의 CaTiO_3 는 품질계수가 낮지만(1,800 at 2GHz), 높은 유전율($\epsilon_r=170$)과 공진주파수의 온도계수가 +800ppm/°C로 양의 방향으로 온도에 매우 민감한 상반된 특성을 나타낸다. MCT계 경우 Mg:Ca의 몰비가 93:7인경우에 유전을 21, 품질계수 55000, 공진주파수의 온도계수 0ppm/°C를 나타내었다.⁸⁾

본 실험에서는 MCT계의 Ca를 대신하여 Sr을 첨가하였다. SrTiO_3 의 경우 페로브스카이트(perovskite)구조를 가지고 있으며, 품질계수가 낮지만(700 at 2GHz), 높은 유전율($\epsilon_r=255$)과 공진주파수의 온도계수가 +1700ppm/°C로 양의 방향으로 온도에 매우 민감한 특성을 나타낸다.⁹⁾

따라서, 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 $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ ($x=0.03\sim 0.04$) 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 위성통신용 마이크로파 유전체로의 응용가능성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 MgTiO_3 의 공진주파수의 온도계수(-45ppm/°C)를 개선하기 위하여 양의 공진주파수의 온도계수를 갖는 SrTiO_3 (+1700ppm/°C)를 혼합하여 MgTiO_3 - SrTiO_3 세라믹스를 일반 소성법으로 제작하였다. 출발원료는 MgO, TiO_2 , SrCO_3 를 사용하였다. MgO, SrCO_3 와 TiO_2 를 조성식에 따라 평량한 후, 아세톤을 분산매로 지르코니아볼로 24시간 동안 혼합분쇄 하였다. 혼합분쇄한 MgTiO_3 - SrTiO_3 를 100°C 전기오븐에서 24시간 동안 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 1000°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 원통형 금형($\phi=12.8\text{mm}$)에 넣고 1000kg/cm²의 압력을 가해 성형을 하였으며, 성형한 시료를 1250°C~1400°C에서 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 $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1.542\text{\AA}$)을 사용하였으며, 스텝 폭과 주사 속도는 0.05deg., 10deg./min로 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 Hakki와 Coleman에¹⁰⁾ 의해 제시되고 Kobayashi등이¹¹⁾ 보정한 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. 그리고 τ_f 값은 25°C와 85°C에서 측정된 값들의 평균값을 계산하였다. 한편 위의 값들은 $\text{TE}_{01\delta}$ 공진모드에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

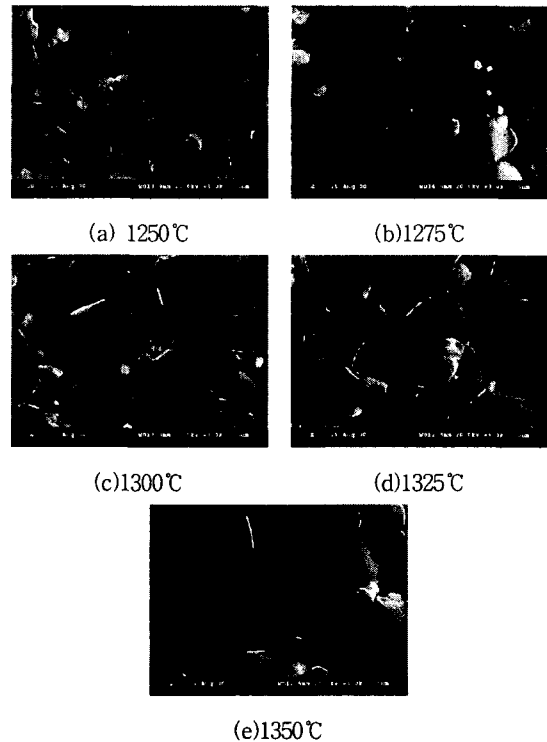


그림 1. 소결온도에 따른 $0.964\text{Mg}0.036\text{SrTiO}_3$ 세라믹스의 미세구조 특성

그림 1은 0.964MgTiO₃-0.036SrTiO₃ 세라믹의 소결온도에 따른 시편의 결정립의 형태로서 소결체의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 소결온도의 증가에 따라 결정립 크기는 증가하였다.

소결온도의 증가에 따라 결정의 과대성장과 결정립 크기의 분포가 불균일하게 나타났다. 유전체 세라믹스의 경우 과대 입성장이거나 결정립 크기의 분포가 불균일 할수록 품질계수값이 작아진다고 보고되어 있다.¹²⁾

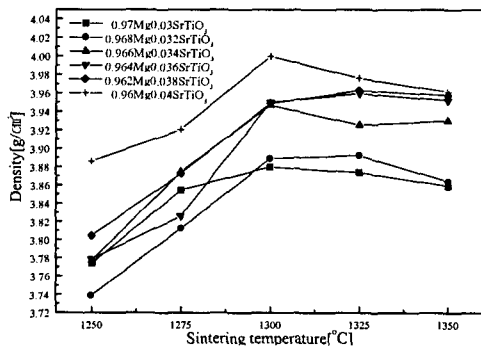


그림 2. 소결온도에 따른 (1-x)MgxSrTiO₃(x=0.03~0.04) 세라믹스의 밀도 변화

그림 2는 소결온도의 증가와 Sr증가에 따른 밀도의 변화를 나타내었다. 소결온도의 증가에 따라 밀도는 증가하였다. 그러나 1325°C부터 밀도는 약간 감소하였다. 이는 결정립의 과잉성장에 의한 것으로 생각된다. Sr의 첨가량의 증가에 따라 밀도는 증가한 것을 볼수 있다. 이는 Sr의 원자량이 Mg나 Ti의 원자량보다 큰것에 기인하는 것으로 믿어진다. 즉, 원자량이 큰 첨가물을 넣어준 경우 더 높은 밀도가 얻어졌는데, 이는 바로 밀도계산에 원자량이 반영되기 때문이다. 1300°C에서 소결한 시편의 경우 가장 좋은 밀도가 나타났다. 또한 소결온도에 따른 밀도의 변화는 유전율과 품질계수에 영향을 미칠것으로 생각된다.

그림 3은 소결온도에 따른 (1-x)MgxSrTiO₃(x=0.03~0.04) 세라믹스의 유전율을 나타내었다. 소결온도의 증가에 따라 유전율을 증가하였다. 그러나 1325°C 이상의 온도에서는 약간의 유전율 감소가 나타났다. 이는 미세구조와 밀도의 변화에 나타나듯이 결정립의 과잉성장에 의한 것과 밀도의 감소에 의한 것으로 생각된다. 또한 Sr의 몰비의 증가에 따라 유전율은 증가하였다. 이는 SrTiO₃의 높은 유전율($\epsilon_r=255$)에 의한 것으로 생각된다. 전 조성에서

1300°C의 소결온도에서 가장 좋은 유전율을 나타냈다.

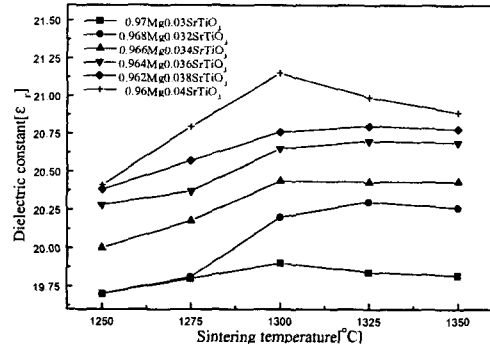


그림 3. 소결온도에 따른 (1-x)MgxSrTiO₃(x=0.03~0.04) 세라믹스의 유전율

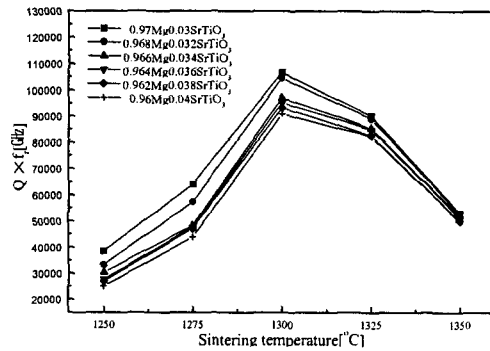


그림 4. 소결온도에 따른 (1-x)MgxSrTiO₃(x=0.03~0.04) 세라믹스의 품질계수

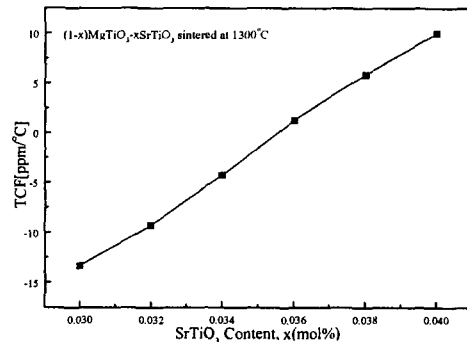


그림 5. 조성에 따른 (1-x)MgxSrTiO₃(x=0.03~0.04) 세라믹스의 공진주파수의 온도계수

그림 4는 소결온도에 따른 $(1-x)\text{Mg}_x\text{SrTiO}_3$ ($x=0.03\sim 0.04$) 세라믹스의 품질계수를 나타내었다. 소결온도의 증가에 따라 직선적으로 품질계수가 증가하였다. 그러나 1325°C 이후에서는 품질계수의 값이 감소하는 경향이 나타났다. 이는 미세구조 특성과 밀도에 나타나듯이 소결온도의 증가에 따라 결정립의 분포가 불균일과 밀도의 감소에 의한 것으로 생각된다. 또한 Sr의 몰비의 증가에 따라 품질계수는 하락하였다. 이는 SrTiO_3 의 낮은 품질계수(700 at 2GHz)에 의한 것으로 생각된다.

그림 5는 Sr몰비에 따른 $(1-x)\text{Mg}_x\text{SrTiO}_3$ ($x=0.03\sim 0.04$) 세라믹스의 공진주파수의 온도계수를 나타내었다. Sr몰비의 증가에 따라 음의 방향의 공진주파수가 양의 방향으로 이동하였다. 이는 SrTiO_3 의 큰 양의 온도계수(+1700ppm/°C)에 의한 것으로 생각된다.

4. 결 론

$(1-x)\text{Mg}_x\text{SrTiO}_3$ ($x=0.03\sim 0.04$) 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. $x=0.03\sim 0.04$ 의 조성에서 소결온도가 1300°C일 때 양호한 마이크로파 유전특성을 나타내었다.
2. Sr의 몰비의 증가에 따라 유전율과 밀도는 증가하였고, 품질계수는 감소하였다.
3. Sr의 몰비의 증가에 따라 공진주파수의 온도계수는 음의 방향에서 양의 방향으로 이동하였다.
4. 1300°C에서 소결한 시편중, Sr의 몰비가 0.034~0.036일 때 유전율, 품질계수, 공진주파수의 온도계수는 각각 $\epsilon_r=20.44\sim 20.65$, 97035~95120, $\tau_f=-4.25\sim 1.3$ 이었다.

이상의 결과로부터 Sr의 몰비가 0.034~0.036 이고 소결온도가 1300°C인 시편은 높은 품질계수와 안정화된 온도계수를 가지므로 위성통신용 마이크로파 유전체 공진기로서의 응용이 가능할 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] E. Nagata, J. Tanaka, M. Tsutumi and E. Bannai, "Distribution of Calcium Ion in the Crystal of $\text{MgTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ 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_3 Dielectrics", J. Mater. Sci., 117, pp.1398~1408, 1982.

[7] K. Wakino et al., "Microwave Characteristics of $(\text{Zn},\text{Sn})\text{TiO}_4$ and $\text{BaO-PbO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Dielectric Resonator", J. Am. Ceram. Soc., 64(7), 278, 1984.

[8] 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.

[9] M. Furuya et al., "Microwave Dielectric Properties for $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3\text{-A}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ (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] 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.