

SrTiO₃ 첨가에 따른 MgTiO₃ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

배경인*, 박인길**, 배선기***, 이영희*

*광운대학교 전자재료공학과, **신성대학 전자과, ***인천대학교 전기공학과

Microwave Dielectric Properties of the MgTiO₃ Ceramics with SrTiO₃

Kyoung In Bae*, In-Gil Park**, Seon Gi Bae***, Young Hie Lee*

*Kwangwoon University, **Shinsung College, ***Inchon University

Abstract - The (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃(x=0.03~0.04) ceramics were fabricated by conventional mixed oxide method. The structural properties and microwave dielectric properties were investigated by XRD, SEM and HP8757D network analyzer.

In the 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃ ceramics, the perovskite structure SrTiO₃ and ilmenite structure MgTiO₃ phases were coexisted.

The dielectric constant(ϵ_r) and temperature coefficient of resonant frequency(τ_f) was increased with addition of SrTiO₃.

In the case of 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃ ceramics sintered at 1325°C, the dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency were 20.13, 7956(at 7.27GHz), +1.7568ppm/°C, respectively.

1. 서 론

정보화 시대의 발전에 따라 마이크로파를 이용한 무선 및 위성통신의 수요가 급증하고 있다. 그중에서도 마이크로파 수동부품인 유전체필터는 무선통신기에서 큰 비중을 차지하고 있어서 소형경량화, 고품질 및 고성능화가 요구되고 있으며, 특히 위성통신 및 위성방송용 안테나 재료의 경우, 높은 품질계수와 안정된 온도특성을 갖는 재료의 개발을 절실히 요구되고 있다.[1],[2]

마이크로파 유전체에 대한 연구는 BMT계를 중심으로 하는 복합 페로브스카이트 구조에 대한 많은 연구가 행하여졌다.[3] 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 Al₂O₃계와 MgTiO₃계로 나눌 수 있으며, 일메나이트(ilmenite)구조의 순수한 MgTiO₃는 높은 값의 품질계수(22,000 at 5GHz)를 갖고는 있으나, 낮은 유전율($\epsilon_r=16$)과 공진주파수의 온도계수가 -45ppm/°C로 음의 방향으로 온도에 매우 민감하다는 단점 때문에 유전체 공진기로 사용하기에 부적합한 것으로 알려져 있다.[4] 반면 페로브스카이트(perovskite)구조의 SrTiO₃는 품질계수(700 at 2GHz)는 낮지만, 높은 유전율($\epsilon_r=255$)과 공진주파수의 온도계수가 +1700ppm/°C로 양의 방향으로 온도에 매우 민감한 상반된 특성을 나타낸다.[5],[6]

따라서 본 연구에서는 MgTiO₃ 세라믹스의 낮은 유전율($\epsilon_r=16$)과 음의 온도계수($\tau_f=-45ppm/°C$)를 개선하기 위하여 높은 유전율($\epsilon_r=255$)과 양의 온도계수($\tau_f=+1700ppm/°C$)를 갖는 SrTiO₃ 세라믹스를 첨가하여 소결온도에 따른 (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ (x=0.03~0.04) 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 위성통신용 마이크로파 유전체로의 응용가능성을 고찰하였다.

2. 본 론

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 MgTiO₃와 SrTiO₃를 혼합하여 (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃(x=0.03~0.04)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 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄한 MgTiO₃와 SrTiO₃ 분말을 각각 100°C 전기오븐에서 24시간 동안 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 1000°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소시 전기로의 온도상승율은 5°C/min.로 하였다. 1차 하소한 MgTiO₃와 SrTiO₃ 분말을 몰비에 따라 아세톤을 분산매로 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 동안 혼합분쇄한후 1000°C에서 2시간 동안 2차 하소하였다. 알루미늄 분말을 이용하여 분쇄하고 100mesh로 체가름하였다. 체가름한 분말을 원통형 금형($\phi=12.8mm$)에 넣고 1000 kg/cm²의 압력으로 일축가압 성형하였다. 성형한 시료를 1275°C~1350°C에서 2시간 동안 소결하였다. 이상의 제조공정은 그림1에 나타내었다.

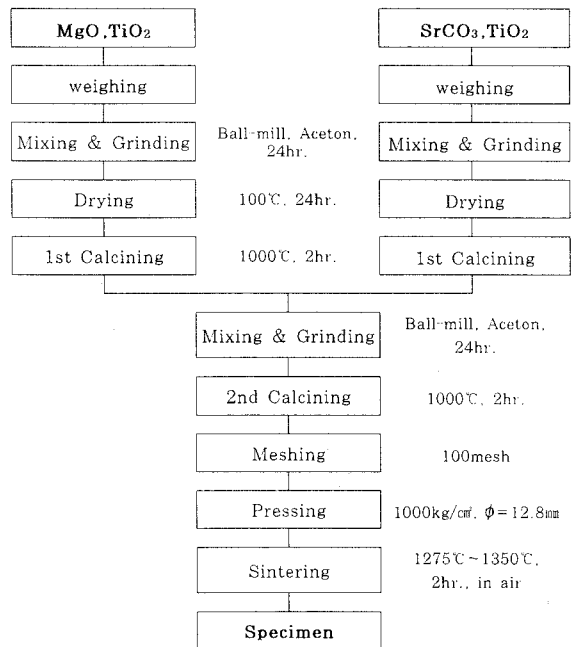


그림 1. MgTiO₃-SrTiO₃ 세라믹스의 제조공정

2.2 측정

혼합 분쇄된 시료의 가열 과정 중에서 발생하는 물리, 화학적 변화를 관찰하기 위하여 시차열분석(Differential Thermal Analysis) 및 열중량분석(Thermal Gravimetric Analysis)을 통해 관찰하였다. 또한 소결온도 및 조성변화에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성 과정을 관찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.542\text{\AA}$)을 사용하였으며, 스텝 폭과 주사 속도는 0.05deg. , 10deg./min 로 하였다. 주사전자현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공등의 미세구조를 관찰하였다. 마이크로파 유전 특성은 Hakki와 Coleman에 의해 제시되고 Kobayashi 등이 보정한 유전체 공진기법을 이용하여 HP8757D Network Analyzer를 사용하여 측정하였다.[7],[8]

3. 결과 및 고찰

그림 2는 $(1-x)\text{MgTiO}_3$ - $x\text{SrTiO}_3$ 를 1325°C 에서 소결한 X-선 회절모양을 나타내었다. 모든 조성에서 중간상 및 이차상이 없었으며, 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 일메나이트구조(ilmenite structure)의 MgTiO_3 와 a축이 3.905\AA 인 페로브스카이트구조(perovskite structure)의 SrTiO_3 와의 고용에 의한 결과는 아니며, 두상의 공존에 의한 것으로 사료된다.[9]

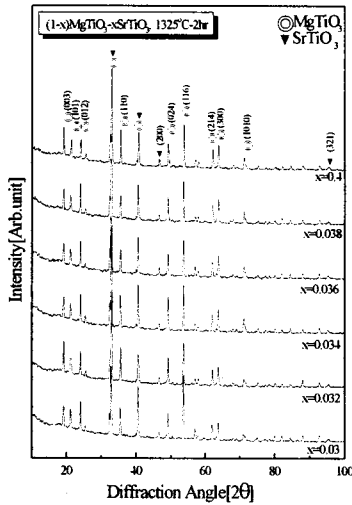


그림 2. 1325°C 에서 소결한 $(1-x)\text{MgTiO}_3$ - $x\text{SrTiO}_3$ 세라믹스의 X-선 회절모양

그림 3은 $(1-x)\text{MgTiO}_3$ - $x\text{SrTiO}_3$ 를 1325°C 에서 소결한 시편의 결정립의 형태로서 소결체의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 미세구조에서 커다란 MgTiO_3 상의 내부에 SrTiO_3 상이 박혀있는 것을 볼 수 있다. 이는 앞에서 언급한바와 같이 일메나이트구조의 MgTiO_3 상에 페로브스카이트구조의 SrTiO_3 상이 고용이 되지않기 때문에 나타나는 현상이며, X-선 회절 분석으로 부터도 확인할 수 있었다. 또한 조성의 변화에 따라 미세구조의 큰 변화는 나타나지 않았다. 이는 SrTiO_3 첨가량의 차이가 크게 나지 않으므로 비슷한 미세구조를 나타내었다.

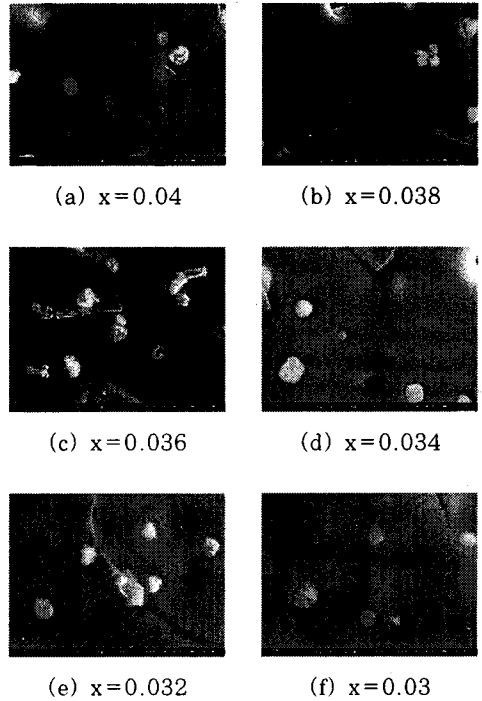


그림 3. 1325°C 에서 소결한 $(1-x)\text{MgTiO}_3$ - $x\text{SrTiO}_3$ 세라믹스의 미세구조.

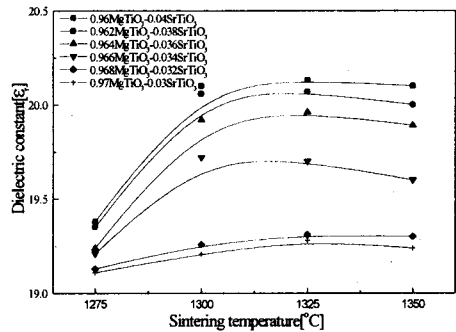


그림 4. 소결온도에 따른 $(1-x)\text{MgTiO}_3$ - $x\text{SrTiO}_3$ 세라믹스의 유전상수

그림 4는 소결온도에 따른 $(1-x)\text{MgTiO}_3$ - $x\text{SrTiO}_3$ 세라믹스의 유전상수를 나타낸 것이다. MgTiO_3 ($\epsilon_r = 16$)에 첨가되는 SrTiO_3 ($\epsilon_r = 255$)의 첨가량이 증가할수록 유전상수는 일반적인 유전체 세라믹스에서 나타나는 대수혼합법칙(logarithmic mixing rule)과 잘부합하여 유전상수의 증가를 나타내었다.[10],[11] X-선 회절분석결과에서와 같이 MgTiO_3 와 SrTiO_3 는 고용을 하지않고 각각 다른상으로 공존하기 때문에 혼합법칙이 잘 적용되는 것으로 생각된다. 특히 1325°C 의 전조성에서 가장높은 유전상수값을 나타내었다.

그림 5는 소결온도에 따른 $(1-x)\text{MgTiO}_3$ - $x\text{SrTiO}_3$ 세라믹스의 품질계수를 나타내었다. 1325°C 의 전 조성에서 가장 높은 품질계수값을 나타냈다. 또한 SrTiO_3 첨가량의 증가에 따라 품질계수가 감소하였다. 이는 MgTiO_3 세라믹스의 높은 품질계수($55,000$ at 2GHz)에

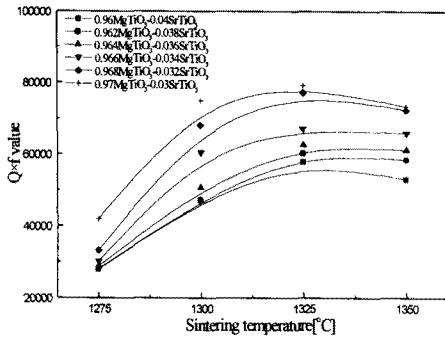


그림 5. 소결온도에 따른 $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ 세라믹스의 품질계수

비하여 낮은 품질계수를 갖고 있는 SrTiO_3 (700 at 2 GHz)에 의한 것으로 생각된다.

그림 6은 조성비에 따른 $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ 세라믹스의 공진주파수의 온도계수 (τ_f)를 나타내었다. 공진주파수의 온도계수 (τ_f)는 SrTiO_3 의 첨가량이 증가함에 따라 음의 방향에서 양의 방향으로 변화하였다. 이는 SrTiO_3 가 갖는 큰 양의 공진주파수의 온도계수 ($\tau_f = +1700\text{ppm}/^\circ\text{C}$)에 의한 것이다. SrTiO_3 몰비가 0.038~0.04의 범위에서 미세한 조성변화를 통하여 공진주파수의 온도계수를 '0ppm/ $^\circ\text{C}$ '로 안정화시킬수 있을 것으로 사료된다.

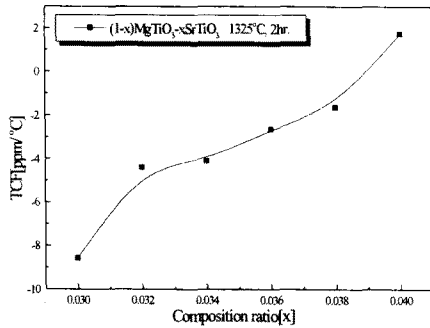


그림 6. 조성비에 따른 $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ 세라믹스의 공진주파수의 온도계수

4. 결 론

본 연구에서는 일반소성법을 이용하여 SrTiO_3 첨가에 따른 MgTiO_3 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. X-선 회절분석으로부터 일메나이트구조의 MgTiO_3 와 페로브스카이트구조의 SrTiO_3 와의 고용에 의한 결과는 아니며, 두상의 공존에 의한 것이다.
2. SrTiO_3 몰비의 증가에 따라서, 유전상수는 증가되었지만, 품질계수는 감소하였다.
3. SrTiO_3 몰비의 증가에 따라서, 공진주파수의 온도계수는 음의 방향에서 양의 방향으로 점차적으로 변했다.
4. 1325 $^\circ\text{C}$ 에서 소결한 0.96 MgTiO_3 -0.04 SrTiO_3 세라믹스의 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 20.13, 7956(at 7.27GHz), +1.7568

ppm/ $^\circ\text{C}$ 의 특성을 나타내었다.

이상의 결론으로부터 SrTiO_3 의 첨가비를 조절함으로써 MgTiO_3 세라믹스의 온도계수를 양으로 변화시킬수 있었으며, 위성통신용 마이크로파 유전체로 응용할수 있을 것으로 생각된다.

(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] 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.
- [4] V. M. Ferreira et al., "The effect of Cr and La on MgTiO_3 and MgTiO_3 - CaTiO_3 microwave dielectric ceramics", J. Mater. Res., Vol.12, No.12, pp.3293~3299, 1997.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 이영희 등, "소결온도에 따른 0.9 MgTiO_3 -0.1 SrTiO_3 세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전특성", 대한전기학회논문지, Vol.49, No.5, pp.294~298, 2000.5
- [10] J. M. Wu, "Reaction Sequence and Effect of Calcination and Sintering on Microwave Properties of $(\text{Ba,Sr})\text{O-Sm}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol.73, No.6, pp1599-1605, 1990.
- [11] M. Onoda, "Ba $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -Sr $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Solid Solution Ceramics with Temperature-Stable, High Dielectric Constant and Low Microwave Loss", Jpn. J. Appl., Vol.21, No.12, 1982.

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