

Ce첨가에 따른 MST 세라믹스의 마이크로파 유전특성

Microwave Dielectric Properties of the MST Ceramics with Addition of Ce

최의선*, 박인길**, 배선기***, 이영희*
(Eui Sun Choi*, In Gil Park**, Seon Gi Bae***, Young Hie Lee*)

Abstract

The $0.96\text{MgTiO}_3\text{-}0.04\text{SrTiO}_3\text{+}x\text{Ce}$ ($x=0\sim 1.6\text{wt}\%$) ceramics were fabricated by the conventional mixed oxide method. The sintering temperature and time were 1300°C , 2hr., respectively. From the X-ray diffraction patterns, it was found that the perovskite SrTiO_3 and ilmenite MgTiO_3 structures were coexisted in the $0.96\text{MgTiO}_3\text{-}0.04\text{SrTiO}_3\text{+}x\text{Ce}$ ($x=0\sim 1.6\text{wt}\%$) ceramics. The dielectric constant (ϵ_r) was increased with addition of Ce. The temperature coefficient of resonant frequency (τ_f) was gradually varied from positive value to the negative value with increasing the Ce. The temperature coefficient of resonant frequency of the $0.96\text{MgTiO}_3\text{-}0.04\text{SrTiO}_3\text{+}0.2\text{Ce}$ ceramics was near zero, where the dielectric constant, quality factor, and τ_f were 20.68, 50,272 and $-0.5\text{ppm}/^\circ\text{C}$, respectively.

Key Words : $0.96\text{MgTiO}_3\text{-}0.04\text{SrTiO}_3\text{+}x\text{Ce}$, Quality factor, Dielectric constant (ϵ_r), Temperature coefficient of resonant frequency (τ_f)

1. 서 론

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

따라서 고품위 무선이동통신을 위해서는 이 필

터소자 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. 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 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.[2] 반면 페로브스카이트(perovskite)구조의 SrTiO_3 는 품질계수가 낮지만(700 at 2GHz), 높은 유전율($\epsilon_r=255$)과 공진주파수

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

의 온도계수가 +1700ppm/°C로 양의 방향으로 온도에 매우 민감한 상반된 특성을 나타낸다. 이 두물질은 혼합한 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃ 세라믹스의 경우 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 20.13, 57840, +1.8ppm/°C의 특성을 나타내었다.[3]

따라서 본 연구에서는 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃ 세라믹스의 양의 온도계수($\tau_f = -1.8\text{ppm}/^\circ\text{C}$)를 개선하기 위하여 란타넘계원소인 Ce 첨가에 따른 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃+xCe(x=0~1.6wt%) 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 출발원료로 MgO(99%), TiO₂(99%), SrCO₃(99%), CeO₂(99.9%)를 사용하여 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃+xCe(x=0~1.6wt%) 세라믹스를 일반 소성법으로 제작하였다. 먼저 MgO, SrCO₃, TiO₂와 CeO₂를 조성식에 따라 평량한 후, 아세톤을 분산매로하여 지르코니아볼로 24시간 동안 각각 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄한 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃+xCe(x=0~1.6wt%) 분말을 각각 100°C 전기오븐에서 24시간 동안 건조한 후, 알루미늄나 도가니에 넣어 1000°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소시 전기로의 온도상승율은 5°C/min로 하였다. 하소한 분말은 알루미늄나 유발을 이용하여 분쇄하고 100mesh로 체가름 한 분말을 원통형 금형($\phi = 12.8\text{mm}$)에 넣고, 1000kg/cm²의 압력으로 일축가압 성형하였다. 성형한 시료를 1300°C에서 2시간 동안 소결하였다.

2.2 측정

조성변화에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 관찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuK α_1 ($\lambda = 1.542\text{\AA}$)을 사용하였으며, 스텝 폭과 주사 속도는 0.05deg., 10deg./min로 하였다. 전자현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 관찰하였다. 마이크로파 유전 특성은 양면을 거울면 연마한 실린더형 시편들에 대하여 Hakki와 Coleman에 의해 제시되고 Kobayashi등이[4] 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 주파수를 식(1)에 넣어서 계산하였다.

$$TCRF = \left(\frac{1}{f_{25}} \right) \cdot \left(\frac{f_{85} - f_{25}}{60} \right) \cdot 10^6 (\text{ppm}/^\circ\text{C}) \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

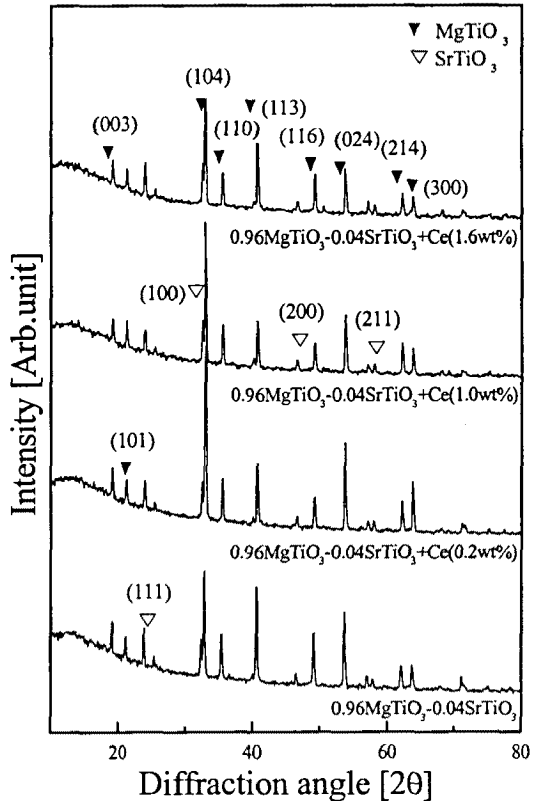


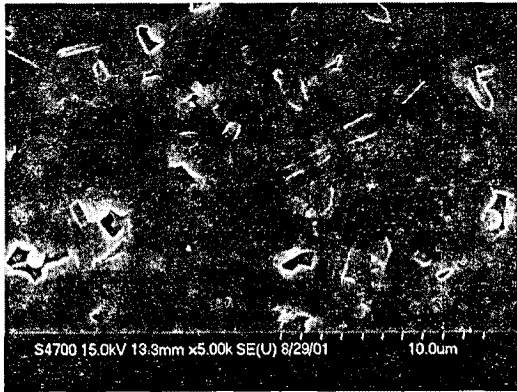
그림 1. 1300°C에서 소결한 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃+xCe(x=0~1.6wt%) 세라믹스의 X-선 회절모양.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃+xCe(x=0~1.6wt%) ceramics sintered at 1300°C.

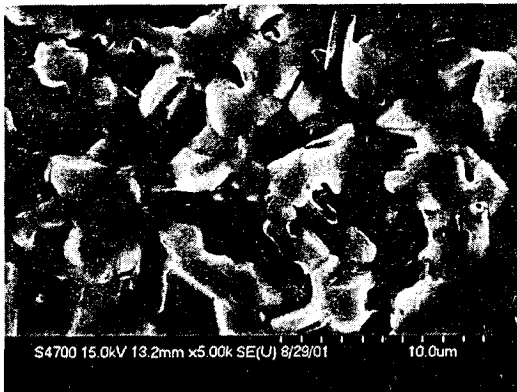
그림 1은 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃+xCe(x=0.2~1.6wt%)를 1300°C에서 소결한 X-선 회절모양이다. 모든 조성에서 중간상 및 이차상이 없었으며, 32.8° 부근의 MgTiO₃ (104)면, 32.4° 부근의 SrTiO₃ (110)면과 40.65° 부근의 MgTiO₃ (113)면, 39.95° 부근의 SrTiO₃ (111)면은 하나의 피크로 합쳐져 구분이 불가능하였다. 이런 결과는 a축 5.054Å(c축 13.898Å)인 일메나이트구조(ilmenite structure)의 MgTiO₃와 a축이 3.905Å인 페로브스카이트구조

(perovskite structure)의 SrTiO_3 와의 고용에 의한 결과는 아니며, 두 상의 공존에 의한 것으로 사료된다.[5] 전 조성에서 Ce의 상이 나타나지 않았으며, 이는 소량의 첨가에 따른 것으로 사료된다.

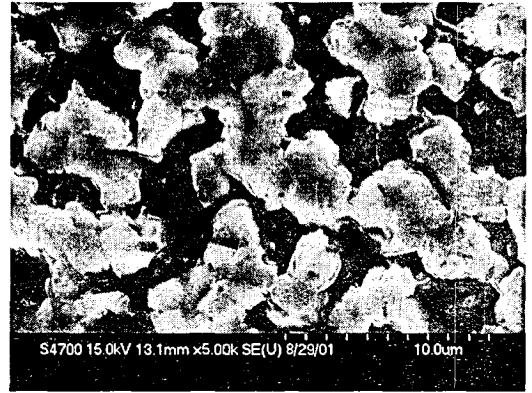
그림 2는 1300°C 에서 소결한 $0.96\text{MgTiO}_3-0.04\text{SrTiO}_3+x\text{Ce}$ 의 미세구조 모양이다. 그림 2(a)의 경우 큰 결정립과 작은 결정립이 공존하고 있는 모양이다. 그림 1의 XRD에서 나타나듯이 MgTiO_3 와 SrTiO_3 는 고용하지 않고 공존한다. 큰 결정립의 경우 MgTiO_3 이며 작은 결정립은 SrTiO_3 이다. 그림 2(b),(c)의 경우 낮은 소결온도를 가지고 있는 Ce에 의하여 그림 2(a)에 비하여 결정립 크기는 향상되었으며, 기공이 감소하였다. 결정립성장과 기공의 감소는 유전율에 향상에 영향을 미치는 것으로 보고되어 있다.[6]



(a) $0.96\text{MgTiO}_3-0.04\text{SrTiO}_3$



(b) $0.96\text{MgTiO}_3-0.04\text{SrTiO}_3+0.2\text{Ce}$ [wt%]



(c) $0.96\text{MgTiO}_3-0.04\text{SrTiO}_3+1.0\text{Ce}$ [wt%]

그림 2. 1300°C 에서 소결한 $0.96\text{MgTiO}_3-0.04\text{SrTiO}_3+x\text{Ce}$ 세라믹스의 미세구조모양.

Fig. 2. SEM of the $0.96\text{MgTiO}_3-0.04\text{SrTiO}_3+x\text{Ce}$ ceramics sintered at 1300°C .

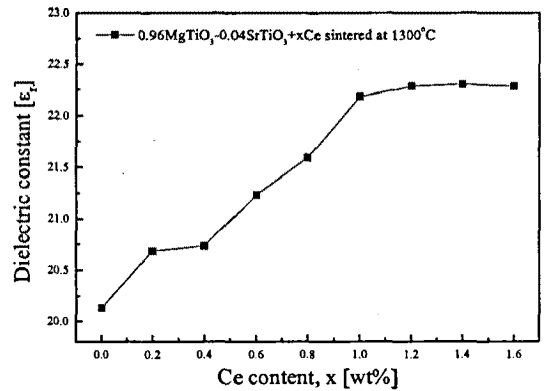


그림 3. 1300°C 에서 소결한 $0.96\text{MgTiO}_3-0.04\text{SrTiO}_3+x\text{Ce}$ 세라믹스의 유전율.

Fig. 3. Dielectric constant of the $0.96\text{MgTiO}_3-0.04\text{SrTiO}_3+x\text{Ce}$ ceramics sintered at 1300°C .

그림 3에서는 Ce첨가에 따른 $0.96\text{MgTiO}_3-0.04\text{SrTiO}_3+x\text{Ce}$ ($x=0.2\sim 1.6\text{wt}\%$) 세라믹스의 유전율을 나타내었다. Ce첨가량의 증가에 따라 유전율은 증가하였으며, 이는 SEM에서 나타나듯이 기공율감소와 결정립 향상에 따른 것으로 사료된다. Ce의 첨가량이 $1.2\text{wt}\%$ 이상에서는 유전율 증가가 나타나지 않았다. 이는 Ce 첨가의 포화상태가 나타나서 생긴 것으로 사료된다. $0.96\text{MgTiO}_3-0.04\text{SrTiO}_3$

+1.2Ce 세라믹스의 경우 22.28의 유전율을 나타내었다.

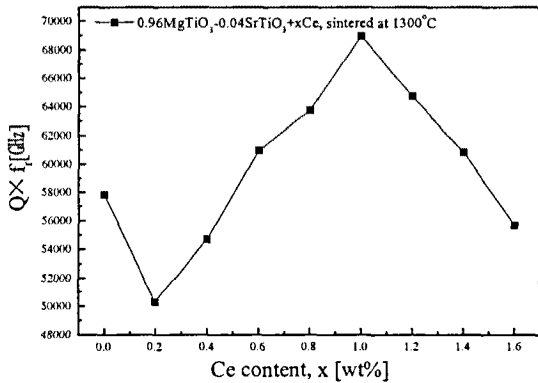


그림 4. 1300 °C에서 소결한 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃+xCe 세라믹스의 품질계수.

Fig. 4. Quality factors of the 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃+xCe ceramics sintered at 1300 °C.

그림 4에서는 1300 °C에서 소결한 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃+xCe(x=0.2~1.6wt%) 세라믹스의 품질계수를 나타내었다. Ce첨가량의 증가에 따라 품질계수는 증가하였으며, 이는 SEM과 XRD에서 나타나는 기공율감소와 회절면 반복치(FWHM)의 감소에 따른 것으로 사료된다. Ce의 첨가량이 1.0wt%이상에서는 품질계수는 감소하였다. 이는 Ce의 첨가량이 포화상태인 것으로 사료된다.

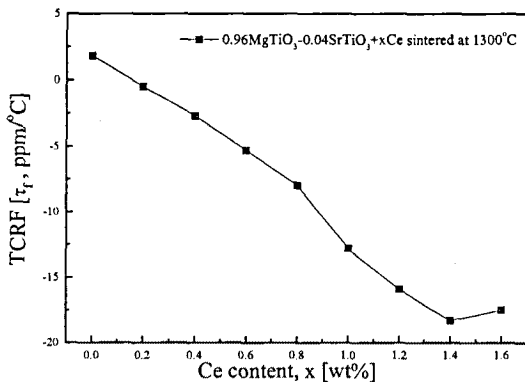


그림 5. 1300 °C에서 소결한 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃+xCe 세라믹스의 공진주파수의 온도계수.

Fig. 5. TCRF of the 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃+xCe ceramics sintered at 1300 °C.

그림 5에서는 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃+xCe(x=0.2~1.6wt%) 세라믹스의 공진주파수의 온도계수를 나타낸 것으로, Ce첨가량의 증가에 따라 양(+)의 방향의 공진주파수가 음(-)의 방향으로 이동하였다.

4. 결론

0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃+xCe(x=0.2~1.6wt%) 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Ce의 첨가량 증가에 따라 유전율과 품질계수는 증가하였으며, 공진주파수의 온도계수는 양(+)의 방향에서 음(-)의 방향으로 이동하였다.
2. 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃+1.2Ce 세라믹스의 유전율, 품질계수, 공진주파수의 온도계수는 각각 20.68, 50272, -0.5 이었다.

감사의 글

본 연구는 2001년 산·학·연 공동기술개발 콘소시엄의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.(B5)

참고 문헌

- [1] E. Nagata, J. Tanaka, M. Tsutumi and E. Bannai, "Distribution of Calcium Ion in the Crystal of MgTiO₃-CaTiO₃ System", Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, pp.3173~3174, 1983.
- [2] D. Kolar and D. Suvorov, "High Permittivity Microwave Ceramics", Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 32, pp.751~760. 1995.
- [3] 이영희등, "MgTiO₃-SrTiO₃ 세라믹스의 마이크로파 유전특성", 대한전기학회지, Vol.50C pp.376~381, 2001.
- [4] B. W. Hakki et al., "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", Vol.MTT-24, No.10, 1960.
- [5] K. Wakino et al., "Microwave Characteristics of (Zn,Sn)TiO₄ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ Dielectric Resonator", J. Am. Ceram. Soc., 64(7), 278, 1984.
- [6] J. Burn, "Flux Sintered BaTiO₃ Dielectrics", J. Mater. Sci., 117, pp.1398~1408, 1982.