

## V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가에 따른 0.95MgTiO<sub>3</sub>-0.05SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성

Microwave Dielectric Properties of 0.95MgTiO<sub>3</sub>-0.05SrTiO<sub>3</sub> Ceramics with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

남규빈<sup>\*</sup>, 김 강<sup>\*\*</sup>, 박인길<sup>\*\*\*</sup>, 류기원<sup>\*\*\*</sup>, 이영희<sup>\*</sup>  
(Nam Gyu-Bin, Kim Kang, Park In-Gil, Ryu Ki-Won, Lee Young-Hie)

### Abstract

The 0.95MgTiO<sub>3</sub>-0.05SrTiO<sub>3</sub> ceramics with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(10wt%) were prepared by the conventional mixed oxide method. The structural properties were investigated with sintering temperature by XRD. According to the X-ray diffraction pattern of the 0.95MgTiO<sub>3</sub>-0.05SrTiO<sub>3</sub> ceramics with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(10wt%), the ilmenite MgTiO<sub>3</sub> and perovskite SrTiO<sub>3</sub> structures were coexisted and secondary phase MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were appeared. In the case of 0.95MgTiO<sub>3</sub>-0.05SrTiO<sub>3</sub> ceramics with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(10wt%), dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency were 15.84~18.28, 12627~23138GHz, -21.414~1.568ppm/°C, respectively.

**Key Words :** 0.95MgTiO<sub>3</sub>-0.05SrTiO<sub>3</sub>, Dielectric constant( $\epsilon_r$ ), Quality factor( $Q \times f_r$ ), Temperature coefficient of resonant frequency( $\tau_f$ )

### 1. 서 론<sup>1)</sup>

최근 이동통신기기의 보급에 따라 이에 사용되는 부품과 소자들의 소형화, 고성능화가 요구되고 있다. 특히 마이크로파대의 통신기기에 핵심 부품으로 사용되는 마이크로파용 수동소자인 필터(filter), 듀플렉서(duplexer), 공진기(resonator), 안테나(antenna)는 회로기판 상으로 많은 부피를 차지하고 있었지만, 그동안은 소형화하기 어려웠다. 최근에는 칩 부품의 구현방법에 사용되는 공정인 tape casting 법을 이용하여 유전체 sheet를 제조하여 여기에 도체 패턴을 인쇄하고 적층하여 소결체를 얻는 방법으로 회로기능을 가진 적층형 소자를 얻을 수 있게 되었다. 이렇게 응용되는 유전체

는 전도성이 높은 Ag, Cu와 같이 세라믹 유전체에 비해 비교적 낮은 융점(1100°C이하)을 갖는 도체를 전극 물질로 사용한다. 때문에 동시 소결의 어려움이 있고 소자 실현의 어려움으로 작용했다[1]. 따라서 낮은 온도에서 소결 가능하면서 마이크로파 유전특성이 우수한 유전체 재료에 대한 연구에 관심을 가지게 되었다.[1]

본 실험에서는 우수한 마이크로파 유전특성( $\epsilon_r=23$ ,  $Q \times f=45,000$ ,  $\tau_f=+13\text{ppm}/^\circ\text{C}$ )을 가지고 있지만, 소결온도가 비교적 높은(1350°C) 물질인 0.95MgTiO<sub>3</sub>-0.05SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스[2]에, 융점이 낮은 물질로 알려진 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(m.p.=690°C)를 첨가하여 소결온도를 낮추었으며, 그에 따른 구조적 특성과 마이크로파 유전특성을 조사하여 적층형 소자의 저온 소결 제작 가능성을 알아보였다.

### 2. 실험

#### 2.1 시편의 제조

본 실험에서는 출발원료로 MgO, TiO<sub>2</sub>, SrCO<sub>3</sub>를

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

\*\* : 춘천기능대학

\*\*\* : 신성대학

\*\*\*\* : 여주대학

사용하여  $0.95\text{MgTiO}_3-0.05\text{SrTiO}_3$  세라믹스를 일반 소성법으로 제작하였다. 먼저  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrCO}_3$ 를 조성식에 따라 평량한 후, 중류수를 분산매로 하여 지르코니아볼로 36시간동안 혼합 분쇄하였다. 혼합분쇄한  $0.95\text{MgTiO}_3-0.05\text{SrTiO}_3$  분말은  $100^\circ\text{C}$  전기오븐에서 24시간동안 건조한 후, 알루미나 도가니에 넣어  $1100^\circ\text{C}$ 에서 3시간동안 하소하였다. 하소한 분말은 알루미나 유발을 사용하여 분쇄하고, 이 중 일부에  $\text{V}_2\text{O}_5$ 를 10wt%씩 평량하여 첨가한 후, DI-water과 지르코니아 볼을 이용하여 12시간 동안 혼합 분쇄하였다.  $\text{V}_2\text{O}_5$ 를 첨가하여 혼합 분쇄한 각각의 분말은 다시  $100^\circ\text{C}$  전기오븐에 24시간 동안 건조하였다. 건조된 각각의 분말은 다시 알루미나 유발을 이용하여 분쇄하고 소결성을 높이기 위해 binder를 첨가해서 체가를 한 후, 원통형 금형( $\phi=12.8\text{mm}$ )에 넣고,  $1000\text{kg/cm}^2$ 의 압력으로 일축 가압 성형하였다. 성형한 시료는  $850^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 소결하였다.

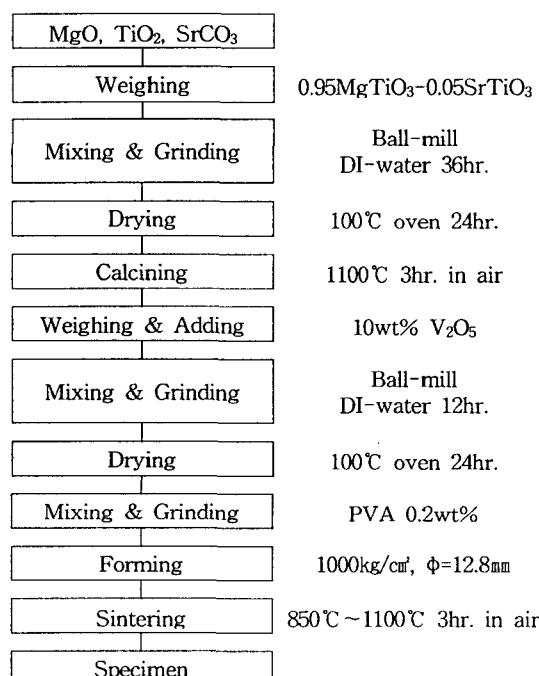


그림 1. 10wt% $\text{V}_2\text{O}_5$ 를 첨가한  $0.95\text{MgTiO}_3-0.05\text{SrTiO}_3$  세라믹스의 제조 공정  
**Fig. 1.** Manufacturing process for the  $0.95\text{MgTiO}_3-0.05\text{SrTiO}_3$  ceramics with 10wt% $\text{V}_2\text{O}_5$ .

## 2.2 측정

조성변화에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 관찰하기 위해 X-선 회절분석을 하였다. X-선은  $\text{CuK}\alpha(\lambda=1.542\text{\AA})$ 을 사용하였으며, 스템폭과 주사속도는 0.05deg., 3.0deg./min으로 하였다. 전자 현미경을 사용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 관찰하였다. 마이크로파 유전특성은 양면을 거울면 연마한 실린더형 시편들에 대하여 Hakki[3]와 Coleman[4]에 의해 제시되고 Kobayashi 등이 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 유전율( $\epsilon_r$ )을 측정하였고, 투파모드의 캐비티 공진기법(cavity resonator method)으로 무부하 Q와 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )을 측정하였다. 그리고  $\tau_f$ 값은  $25^\circ\text{C}$ 와  $85^\circ\text{C}$ 에서 측정된 주파수를 식(1)에 넣어서 계산하였다.

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

## 3. 결과 및 고찰

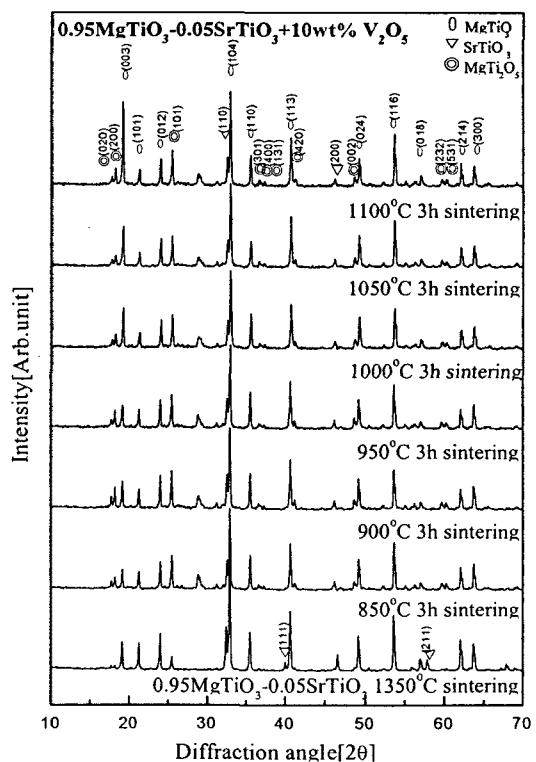


그림 2. 10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 0.95MgTiO<sub>3</sub>-0.05SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 소결온도에 따른 X-선 회절모양

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of 0.95MgTiO<sub>3</sub>-0.05 SrTiO<sub>3</sub>+10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics with sintering temperature

그림 2는 10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 0.95MgTiO<sub>3</sub>-0.05SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 소결온도에 따른 X-선 회절 모양을 나타낸 것이다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하지 않은 0.95MgTiO<sub>3</sub>-0.05SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 경우 이차상이 없는 MgTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>상으로 나타났으며, MgTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>의 구조는 일베나이트(ilmenite) 구조와 페로브스카이트(perovskite) 구조로 서로 고용하지 않고 혼합상으로 존재한다[5-6]. 10wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 경우 MgTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>의 X-선 회절강도는 감소하였으며, 이차상인 MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>상이 나타났다. 이는 주 물질인 Sr<sup>2+</sup>(1.12 Å) 이온반경과 Mg<sup>2+</sup>(0.46 Å)의 이온반경의 차이에 의한 것으로 생각되며, 또한 SrTiO<sub>3</sub>(소결온도:1400°C)에 비해 낮은 소결온도를 가지고 있는 MgTiO<sub>3</sub>(소결온도: 1300°C)에 의한 것으로, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 낮은 용점에 의하여 MgTiO<sub>3</sub>상이 생성되기 전에 MgO와 TiO<sub>2</sub> 이 두 물질이 고용하여 이차상인 MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>이 생성된 것으로 생각된다.

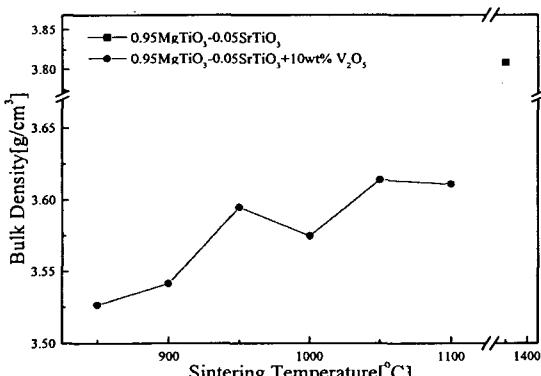


그림 3. 소결온도에 따른 0.95MgTiO<sub>3</sub>-0.05SrTiO<sub>3</sub> +10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 밀도

Fig. 3. Density of 0.95MgTiO<sub>3</sub>-0.05SrTiO<sub>3</sub>+10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics with sintering temperature

그림 3은 소결온도에 따른 0.95MgTiO<sub>3</sub>-0.05SrTiO<sub>3</sub> +10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 밀도를 나타낸 것이다. 0.95MgTiO<sub>3</sub>-0.05SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스에 비하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가에 따라 비교적 낮은

밀도값이 나타났다. 이는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 휘발로 생긴 기공과 과잉성장에 의한 것으로 사료된다. 0.95MgTiO<sub>3</sub>-0.05SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 밀도는 3.81g/cm<sup>3</sup>이며, 10wt%를 첨가한 경우 1050°C에서 경우 가장 높은 밀도를 나타내었으며, 이때의 밀도는 3.614g/cm<sup>3</sup>이다.

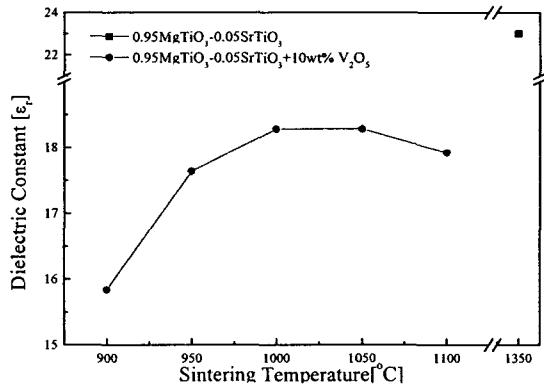


그림 4. 소결온도에 따른 0.95MgTiO<sub>3</sub>-0.05SrTiO<sub>3</sub> +10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 유전율

Fig. 4. Dielectric constant of 0.95MgTiO<sub>3</sub>-0.05 SrTiO<sub>3</sub>+10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics with sintering temperature

그림 4는 소결온도에 따른 0.95MgTiO<sub>3</sub>-0.05SrTiO<sub>3</sub>+10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 유전율을 나타낸 것이다. 1350°C에서 소결한 0.95MgTiO<sub>3</sub>-0.05SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 유전율은 23이다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가에 따라 전체적으로 유전율은 감소하였다. 이는 낮은 용점을 가지고 있는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 휘발 및 결정립의 과잉성장에 의한 기공을 증가에 따른 것으로 생각된다.

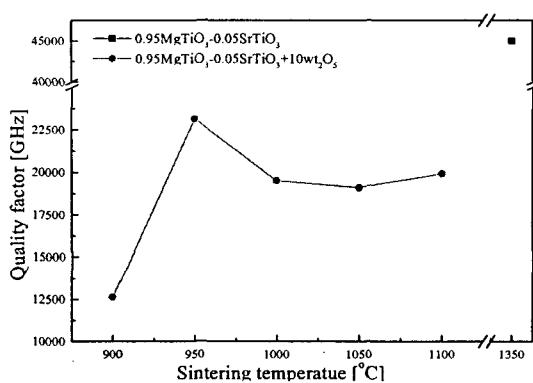


그림 5. 소결온도에 따른  $0.95\text{MgTiO}_3-0.05\text{SrTiO}_3+10\text{wt\% V}_2\text{O}_5$  세라믹스의 품질계수

**Fig. 5.** Quality factor values of  $0.95\text{MgTiO}_3-0.05\text{SrTiO}_3+10\text{wt\% V}_2\text{O}_5$  ceramics with sintering temperature

그림 5는 소결온도에 따른  $0.95\text{MgTiO}_3-0.05\text{SrTiO}_3+10\text{wt\% V}_2\text{O}_5$  세라믹스의 품질계수를 나타낸 것이다.  $1350^{\circ}\text{C}$ 에서 소결한  $0.95\text{MgTiO}_3-0.05\text{SrTiO}_3$  세라믹스의 품질계수는  $45,000\text{GHz}$ 이다.  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 첨가에 따라 전체적으로 품질계수는 감소하였다. 이는  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 휘발에 의한 밀도감소와 X-선 분석결과 이차상인  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ 상에 의한 것으로 생각된다.  $\text{V}_2\text{O}_5$ 첨가한 경우  $950^{\circ}\text{C}$ 에서 가장 높은 품질계수를 나타내었으며, 그 값은  $23,138\text{GHz}$ 이다.

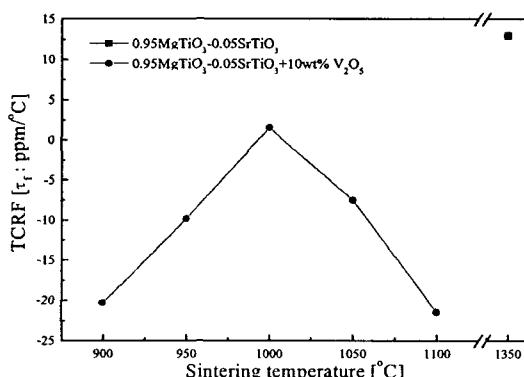


그림 6. 소결온도에 따른  $0.95\text{MgTiO}_3-0.05\text{SrTiO}_3+10\text{wt\% V}_2\text{O}_5$  세라믹스의 공진주파수의 온도계수

**Fig. 6.** Temperature coefficient of resonant frequency of  $0.95\text{MgTiO}_3-0.05\text{SrTiO}_3+10\text{wt\% V}_2\text{O}_5$  ceramics with sintering temperature

그림 6은 소결온도에 따른  $0.95\text{MgTiO}_3-0.05\text{SrTiO}_3+10\text{wt\% V}_2\text{O}_5$  세라믹스의 공진주파수의 온도계수를 나타낸 것이다.  $1350^{\circ}\text{C}$ 에서 소결한  $0.95\text{MgTiO}_3-0.05\text{SrTiO}_3$  세라믹스의 공진주파수의 온도계수는  $13\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 이다.  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 첨가에 따라 온도계수는 음의 방향으로 이동하였다.  $1100^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 의 소결온도에서는 공진주파수의 온도계수가  $-21.414$ 에서  $+1.568$ 로 이동하였다. 이는 기공의 감소에 의한 것으로 사료된다. 또한 다시 공진주파수의 온도계수는 음의 방향으로 이동하였다.  $1000^{\circ}\text{C}$ 에서 소결한  $0.95\text{MgTiO}_3-0.05\text{SrTiO}_3+10\text{wt\% V}_2\text{O}_5$  세라믹스의 공진주파수의 온도계수는  $+1.568\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 이다.

#### 4. 결 론

$10\text{wt\% V}_2\text{O}_5$ 를 첨가한  $0.95\text{MgTiO}_3-0.05\text{SrTiO}_3$  세라믹스의 마이크로파 유전특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. X선 회절 분석 결과  $10\text{wt\% V}_2\text{O}_5$ 를 첨가한  $0.95\text{MgTiO}_3-0.05\text{SrTiO}_3$  세라믹스는  $\text{MgTiO}_3$ 와  $\text{SrTiO}_3$ 상의 혼합상과 이차상인  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ 상이 나타났다.
2.  $10\text{wt\% V}_2\text{O}_5$ 를 첨가한  $0.95\text{MgTiO}_3-0.05\text{SrTiO}_3$  세라믹스의 경우  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 휘발과 이차상인  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ 상의 영향으로 유전상수와 품질계수는 감소하였으며, 공진주파수의 온도계수는 음의 방향으로 이동하였다.
3.  $10\text{wt\% V}_2\text{O}_5$ 를 첨가한  $0.95\text{MgTiO}_3-0.05\text{SrTiO}_3$  세라믹스의 마이크로파 유전특성에서, 유전율( $\epsilon_r$ )은  $15.84 \sim 18.28$ , 품질계수( $Q \times f_r$ )는  $12,627 \sim 23,138\text{GHz}$ , 온도계수( $\tau_f$ )는  $-21.414 \sim 1.568\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$  이었다.

#### [참고문헌]

- [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  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  첨가효과", 한국전기전자재료학회논문지, Vol.9(5), pp.439 ~ 444, 1996.
- [3] 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.

[4] 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.

[5] Cheng-Liang Huang, Ming-Hung Weng, "Improved high Q value of  $MgTiO_3$ - $CaTiO_3$  microwave dielectric ceramics at low sintering temperature", Materials Research Bulletin, 36, 2741~2750, 2001

[6] Cheng-Fu Yang, Shi-Hong Lo, "Effect of glass addition on  $BaTi_4O_9$  microwave ceramics", Journal of Materials Science Letters, 17, 1029~1032, 1998