Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 43, No. 5, pp. 284~292 2006.

Effect of Ca Contents and Sr Substitutions on Microwave Characteristics of Mg-Ca-Sr-Ti-O System Ceramics

Heon-Wi Ryu,† Whan-Sik You, Ha-Chang Jung, and Bae-Yeon Kim
Department of Materials Science and Engineering, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea
(Received March 14, 2006; Accepted May 3, 2006)

Ca 함량 및 Sr 치환량의 변화에 따른 Mg-Ca-Sr-Ti-O계 세라믹스의 마이크로파 특성

류헌위† · 유완식 · 정하창 · 김배연
인천대학교 신소재공학과
(2006년 3월 14일 접수; 2006년 5월 3일 승인)

ABSTRACT

$MgTiO_3$·$CaTiO_3$·$SrTiO_3$ system ceramics (MCST) were synthesized to study the effect of Ca addition amount and Sr substitution on temperature coefficient of resonance frequency. Temperature coefficient of resonance frequency was slightly increased by small amount (i.e. ~5%) of Sr substitution. In case of 50% to 75% addition amount of $MgTiO_3$, decrease of quality factor was not observed with increasing dielectric constant.

Key words : Microwave, Ceramics, Substitution, Quality factor, Temperature coefficient

1. 서 론

일메나이트(Ilmenite)구조를 갖는 $MgTiO_3$는 품질계수가 높지만(22,000 at 5 GHz), 유전율(ε_r=17)이 낮고, 공진주파수의 온도계수가 −45 ppm/°C로 음의 방향으로 커서, 온도에 매우 민감하다는 단점 때문에 유전체공진기로 사용하기에 부적합한 것으로 알려져 있다. 페로브스카이트(Perovskite)구조를 갖는 $CaTiO_3$는 품질계수가 낮은 반면(1,800 at 5 GHz), 유전율(ε_r=170)이 높고 공진주파수의 온도계수가 800 ppm/°C로 커서, 온도에 매우 민감하여 $MgTiO_3$와는 상반된 특성을 보인다.[1,2] 역시 페로브스카이트(Perovskite)구조를 갖는 $SrTiO_3$는 ABO_3의 구조에서 A에 해당하는 Sr이 $CaTiO_3$에서의 Ca와 유사한 크기를 가지며, 유전율이 260이고 유전율의 온도계수가 −3,000 ppm/°C이다.[3]

이러한 $CaTiO_3$와 $MgTiO_3$는 서로 거의 고용되지 않기 때문에 이들을 적절한 비율로 섞어 공진기 소재를 제조하면 그 재료의 유전특성이 혼합법칙에 따라 나타나게 된다. 따라서 (1-x)$MgTiO_3$-x · $CaTiO_3$계(이하 MCT계) 재료는 $MgTiO_3$에 $CaTiO_3$ 첨가량을 조절하여 온도계수가 0에 가까우면서도 품질계수와 유전상수값이 높은 유전체 세라믹을 만들 수 있다는 장점을 갖고 있다.[4,5] 이러한 MCT계 마이크로파 유전체 세라믹스는 Ba이나 Pb계열의 마이크로파 유전체에 비하여 원료의 가격이 저렴하고 소결이 비교적 용이하므로 재현성 있는 마이크로파 유전특성을 얻을 수 있다는 장점이 있다.[6]

일반적인 유전체의 특성상 높은 유전율을 지닌 조성은 온도계수가 불안정한 반면 온도계수가 안정적인 조성은 유전율이 낮은 경향을 지닌다. 따라서, 마이크로파 유전체에 요구되는 높은 유전율과 안정적인 온도계수를 얻기 위해서는 유전율이 높은 재료와 온도계수가 안정적인 재료를 상호 복합화하는 유전 복합체에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 이러한 유전특성을 갖고 있는 MCT계 마이크로파 유전체에 조성의 변화를 통해 유전율의 광범위한 변화를 유도, 탐구하였다. 이를 위하여 MCT계 마이크로파 유전체의 조성에 $SrTiO_3$를 첨가하여 $MgTiO_3$ · $CaTiO_3$ · $SrTiO_3$계 세라믹스(이하 MCST계)를 합성 소결하여 MCT계 마이크로파 유전체에서 $CaTiO_3$ 함량이 늘어남에 따라 급격히 증가 할 수 있는 공진주파수의 온도계수에 미치는 유전특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

$MgTiO_3$ · $CaTiO_3$ · $SrTiO_3$계 세라믹스 마이크로파 유전특성을 연구하기 위하여 시편의 제조는 Fig. 1과 같은 일

†Corresponding author : Heon-Wi Ryu
E-mail : finelab@korea.com
Tel : +82-32-770-8273 Fax : +82-32-763-4876

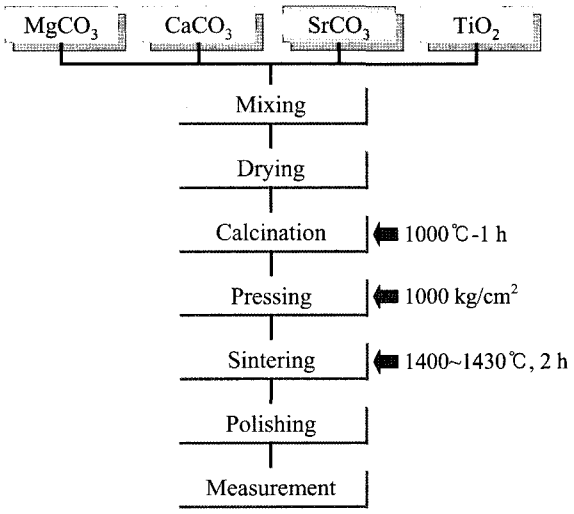


Fig. 1. Schematic diagram of experimental processing.

반적인 세라믹스 제조공정에 따랐다. 사용된 출발원료로는 $MgCO_3$(Oriental Chemical Industries, Incheon, Korea), $CaCO_3$(99+%, Aldrich Chemical Co., Inc., Milawukee, USA), $SrCO_3$(99%, Merck, Darmstadt, Germany), TiO_2 (98.0 – 100.5%, Acros Organics, New Jersey, USA)등이며, Mg, Ca, Sr의 비를 변화시키며 혼합하였다. 첫 번째로 $SrTiO_3$의 첨가가 없는 상태에서 $MgTiO_3$·$CaTiO_3$계 $MgTiO_3$의 비를 100~0 mol%까지 25 mol% 간격으로 변화시켰으며, 두 번째로는 $MgTiO_3$ · $CaTiO_3$계 세라믹스 마이크로파 유전체에 $SrTiO_3$의 첨가가 미치는 영향을 알아보기 위하여 $MgTiO_3$ 양은 고정시킨 상태에서 $CaTiO_3$에 $SrTiO_3$를 0, 5, 10, 20 mol%씩 치환 첨가하여 비교하였다. 결과적으로 준비된 $MgTiO_3$ · $CaTiO_3$ · $SrTiO_3$계 세라믹스 마이크로파 유전체는 Table 1과 같으며 혼합된 분말을 1000°C에서 1시간 동안 하소하였다. 하소한 분말은 X선 회절분석을 이용하여 결정성을 조사하였다.

하소를 마친 원료는 고순도 알루미나 유발에서 분쇄한 다음 세라믹스 성형용 바인더인 HS-BD20A(San Nopco Korea Ltd., Korea)를 첨가하였다. 이 원료분말을 직경 15 mm의 원통형 초경몰드에 넣고 1000 kg/cm^{2}의 성형압력으로 일축 가압성형 하여 디스크형의 시험편을 제작하였다. 디스크형의 시험편은 마이크로파 유전특성의 최적값을 얻기 위해 직경에 대한 높이의 비가 0.4 – 0.5의 값이 되도록 제작하였다.

성형이 끝난 시험편은 5°C/min의 승온 속도로 1400 – 1430°C에서 2시간동안 대기 중에서 소결하였고, 소결 후 로냉 하였다. 이때 $CaTiO_3$의 경우 melting point가 1975°C인 점을 감안 하여 1500°C에서의 소결과정을 추가하였다.

소결이 끝난 시험편은 다시 분쇄하여 X-ray diffractometer(DMax-2000, Rigaku Corporation, Tokyo, Japan) Cu Kα를 이용하여 40 kV, 30 mA, 3°/min의 조건으로 20 – 80°

Table 1. Composition Ratio of $MgTiO_3$ · $CaTiO_3$ · $SrTiO_3$ Mixed Ceramics in This Work

$MgTiO_3$ ratio	$CaTiO_3$	$SrTiO_3$
1	0	0
0.75	0.25	0
	0.2375	0.0125
	0.225	0.025
	0.2	0.05
0.5	0.5	0
	0.475	0.025
	0.45	0.05
	0.4	0.1
0.25	0.75	0
	0.7125	0.0375
	0.675	0.075
	0.6	0.15
0	1	0

범위에서 분석을 실시하여 $MgTiO_3$ · $CaTiO_3$ · $SrTiO_3$계 세라믹스 마이크로파 유전체의 합성여부를 확인하였다. 또한 연마 및 경면처리 후 1300°C에서 5분간 Thermaletching한 후, 주사전자현미경(XL30 ESEM TMP, Philips, Netherlands)을 이용하여 미세구조를 관찰하였으며, 소결체를 포수법에 의하여 소결 밀도 측정 및 성형용 몰드의 외경과 소결체의 직경을 측정하여 소결 수축율을 계산하였다.

마이크로파 유전특성을 측정하기 위하여 소결된 MCST계 유전체 시험편들의 높이/직경의 비가 0.4~0.5가 되도록 표면을 연마 및 경면처리 하였다. 준비된 시험편을 두 평행 도체판 사이에 넣고 Network Analyzer(HP 8720ES)를 사용하여 Hakki-Coleman Method로 공진주파수와 삽입손실 그리고 2 dB에서의 대역폭(bandwidth)을 측정하여 유전체 유전율, 품질계수(Q*f) 및 공진주파수의 온도계수를 측정하였다. 공진주파수의 온도계수는 상온(25°C)과 85°C에서의 공진주파수를 측정하여 식에 의하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정상 분석

Fig. 2는 $SrTiO_3$을 첨가하지 않은 상태로 만든 시험편을 XRD분석한 결과이다. (a)는 순수한 $MgTiO_3$를 제조한 것이고, (e)는 순수한 $CaTiO_3$를 제조한 것이다. (b)~(d)는 $MgTiO_3$의 비율을 25%씩 감소시킨 것이다. Fig. 2에서 확인 할 수 있는 것은 $MgTiO_3$의 함량이 줄어들면서 $MgTiO_3$의 주 peak들이 점점 감소해가면서 $CaTiO_3$의 주 peak들이 증가하는 것을 한눈에 확인 할 수 있다.

Fig. 3은 MCST계 마이크로파 유전체를 $MgTiO_3$의 함량

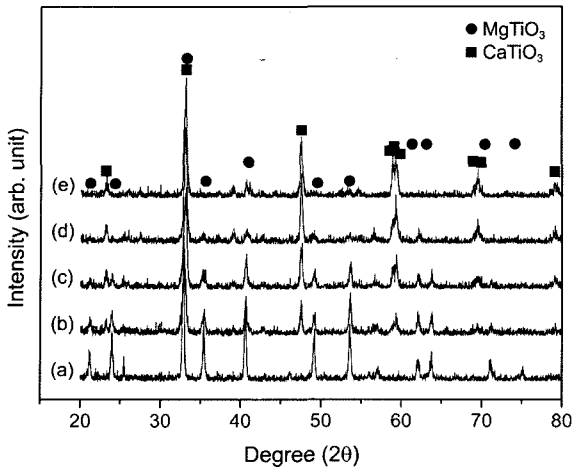


Fig. 2. XRD pattern of (1-x)$MgTiO_3$-x$CaTiO_3$;
(a) x=0, (b) x=0.25, (c) x=0.5, (d) x=0.75, and (e) x=1.

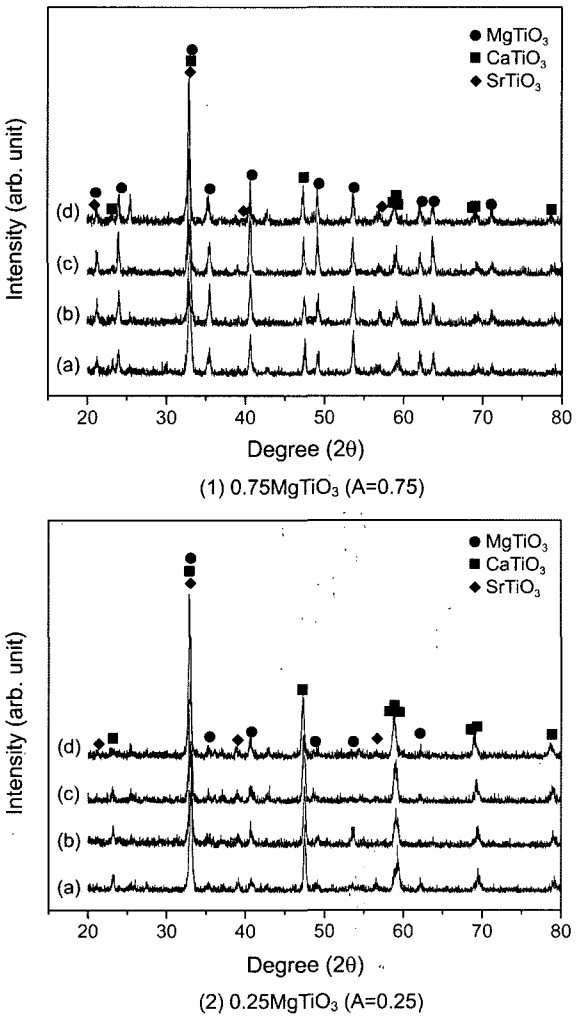


Fig. 3. XRD pattern of A$MgTiO_3$-(1-A)$Ca_{(1-x)}Sr_xTiO_3$;
(a) x=0, (b) x=0.05, (c) x=0.1, and (d) x=0.2.

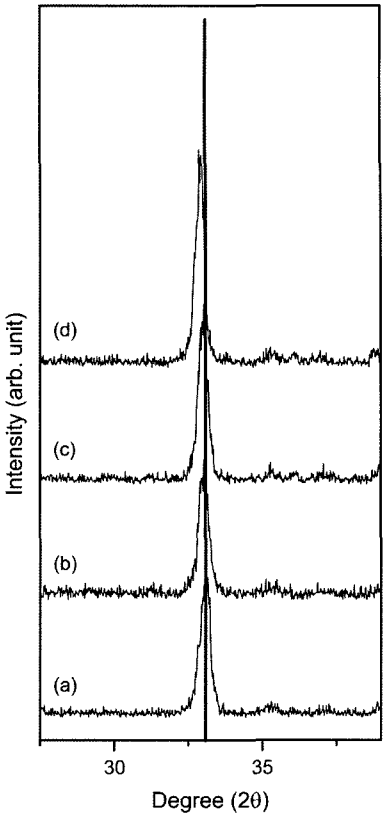


Fig. 4. Variation of XRD pattern with compositions.
0.25$MgTiO_3$-0.75$Ca_{(1-x)}Sr_xTiO_3$; (a) x=0, (b) x=0.05, (c) x=0.1, and (d) x=0.2.

을 고정 시킨 후 $CaTiO_3$와 $SrTiO_3$의 비를 변화시켜가며 제조한 시험편에 대한 XRD분석 결과이다. (1)은 $MgTiO_3$를 75%, (2)는 $MgTiO_3$를 25% 함유시킨 상태에서 제조한 시험편이다. (1)에서 (2)로 진행 될수록 $MgTiO_3$의 주 peak들이 점점 사라지는 것을 확인 할 수 있다. 또한 같은 $MgTiO_3$의 함량에서 $SrTiO_3$의 비율이 높아지는 (a)에서 (d)의 순으로 XRD pattern을 살펴보면 약간의 $SrTiO_3$ 주 peak가 증가되는 것을 확인 할 수 있으나, $SrTiO_3$의 첨가량이 너무 적기 때문에 다른 peak들에 비하여 intensity가 낮게 나오고 있다.

Fig. 4는 Fig. 3(2)의 XRD pattern에서 2θ 값이 27.5~40°인 범위에서 나타나는 주 peak 만을 나타낸 것이다. 가운데 선과 비교해 볼 때 주 peak가 저각쪽으로 약간씩 이동해 가는 것을 확인 할 수 있다. 이 결과로부터 얻어진 각 합성물의 격자상수의 변화는 $SrTiO_3$의 함량이 가장 낮은 (a)의 경우 a = 5.4112 Å, b = 7.6682 Å, c = 5.4405 Å의 값을, $SrTiO_3$의 함량이 가장 많은 (d)의 경우 a = 5.4561 Å, b = 7.6439 Å, c = 5.3672 Å를 얻을 수 있었다. 이때, Sr의 치환은 $MgTiO_3$가 일메나이트형 구조, $CaTiO_3$와 $SrTiO_3$는 페로브스카이트형 결정구조로 서로 고용되지 않으며, $CaTiO_3$는 페로브스카이트형 결정구조로 a = 5.381 Å, b = 7.645 Å,

c = 5.443 Å의 값을 갖는 사방정계이며, $SrTiO_3$는 a = 3.904 Å인 입방정계에 속하기 때문에 격자상수에 미치는 영향을 직접적으로 비교하기는 어렵지만, 일메나이트 결정구조에 대한 항을 생각지 않고 $SrTiO_3$의 함량이 $CaTiO_3$의 함량에 비하여 대단히 적기 때문에 MCST계 마이크로파 유전체 결정의 격자상수를 $CaTiO_3$의 사방정계에 대한 격자상수 계산법에 의하여 계산하였다.

결과적으로 Sr의 치환량이 증가할수록 a값은 증가하고 b, c값의 경우 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 Sr^{2+} 이온이 그 크기가 1.16 Å으로 Ca^{2+}의 크기 1 Å와 16% 정도의 차이가 나기 때문에 이로 인하여 격자 상수의 변화가 일어난 것으로 보인다.

3.2. 미세구조 관찰

제조된 혼합 세라믹스의 미세구조를 살펴보기 위해 단일 조성을 갖도록 출발원료를 사용하여 제조한 $MgTiO_3$와 $CaTiO_3$를 비교해 보면, 같은 1430°C에서 소결하였을 경우 Fig. 5(a) $MgTiO_3$는 소결이 거의 이루어져 있기 때문에 기공(pore)이 상대적으로 적은량이 존재하며 결정립들도 상당한 성장이 있었던 것으로 보인다. 반면 Fig. 5(b) $CaTiO_3$의 경우를 보면 기공들이 상당량 존재하며 소결이 완전하게 이루어지지 않은 것으로 보인다. Fig. 2의 XRD pattern 분석에서는 1400°C의 온도에서도 충분한 $CaTiO_3$의 상이 형성된 것으로 보였으나, 상의 형성과 함께 소결체의 소결이 완전하게 이루어지지 않은 것으로 보인다. 이것은 $CaTiO_3$의 melting point가 1975°C로 높은 것을 감

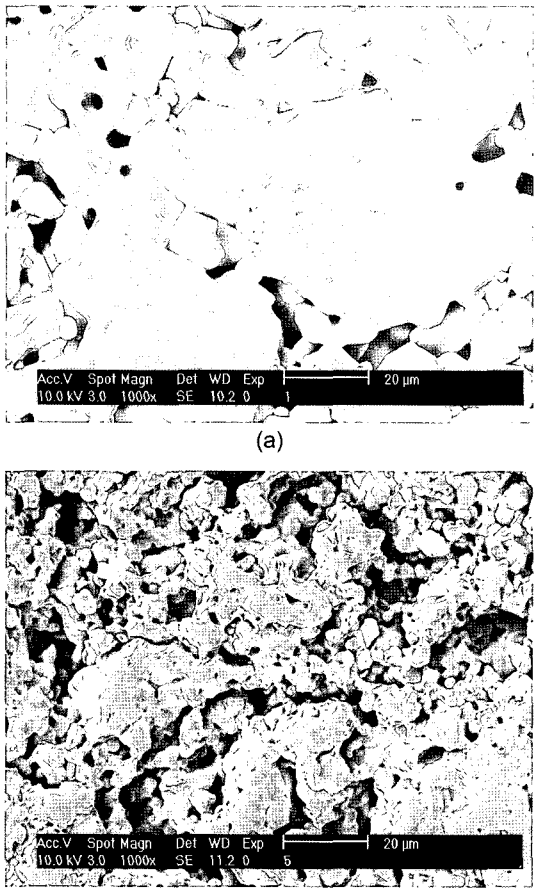


Fig. 5. SEM photographs of the (a) $MgTiO_3$ and (b) $CaTiO_3$ (sintered at 1430°C).

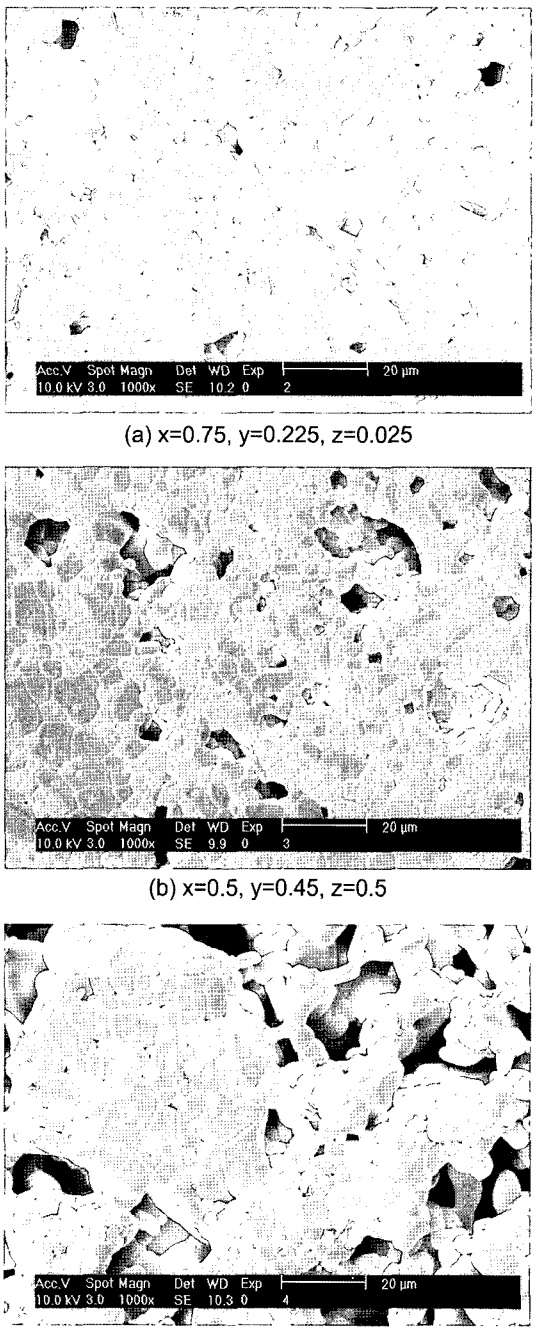


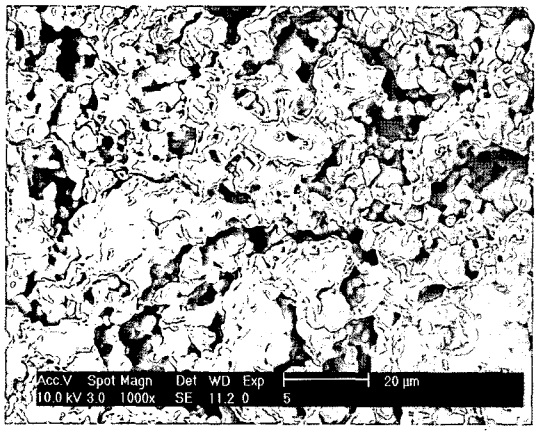
Fig. 6. SEM photographs of the $xMgTiO_3 \cdot yCaTiO_3 \cdot zSrTiO_3$ series (sintered at 1430°C).

안 할 때 예상되어지는 결과라 할 수 있다.

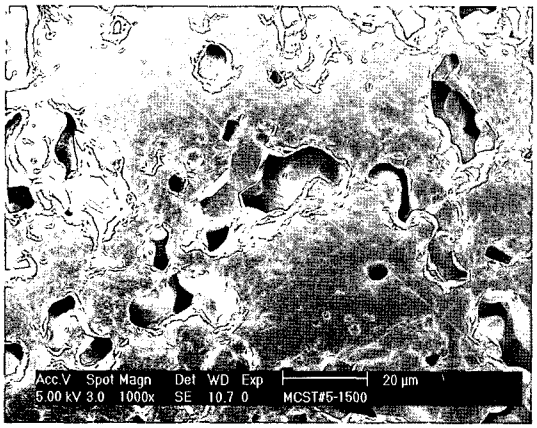
이렇게 소결이 완전치 못하여 기공(pore)이 많이 있을 경우 소결밀도는 낮아지게 될 것이며 이러한 현상은 마이크로파 유전특성에 좋지 못한 결과를 가져오게 된다는 보고가 있다.[7] 이러한 점을 보완하기 위해서는 더 높은 소결 온도에서 소결이 이루어져야 할 것으로 보인다.

다음으로 Fig. 6을 분석해 보면 순수한 $MgTiO_3$와 $CaTiO_3$의 혼합과 동시에 $SrTiO_3$의 첨가된 형태로 볼 수 있는데, 앞서 관찰한 것과 비슷한 결과가 나온 것으로 보인다. Melting point가 높은 $CaTiO_3$의 함량이 높아질수록 기공의 비율이 높아지는 것을 확인 할 수 있다.

Fig. 7에서는 $CaTiO_3$를 1430°C에서 소결한 시험편과 1500°C에서 소결한 시험편의 SEM 사진을 비교한 것이다. 1430°C에서 소결된 소결체의 경우 앞서 확인한 것처럼 기공이 많이 있는 것에 비하여 1500°C에서 소결된 소결체의 경우 기공의 비율도 줄어들었으며 결정립들의 성장도 확인 할 수 있다. 결국 $CaTiO_3$의 경우 최소한 1500°C이상의 온도에서 소결하는 것이 소결특성에 유리하며 이것은 유전특성의 향상에 영향을 미칠 것이라 본다.



(a) Sintered at 1430℃



(b) Sintered at 1500℃

Fig. 7. SEM photograph of the $CaTiO_3$ with sintering temperature.

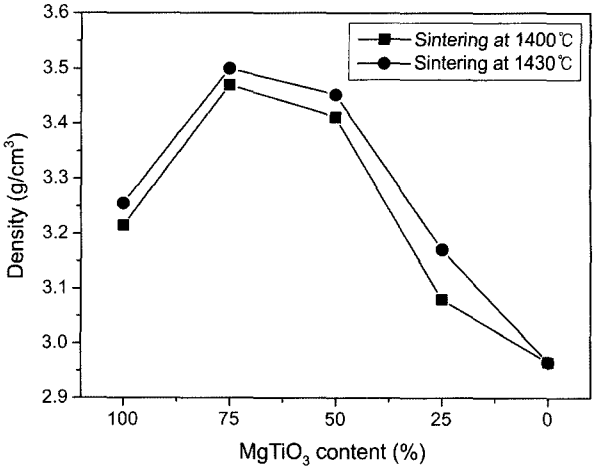


Fig. 8. Density of the MCST-ceramic microwave dielectric materials (non $SrTiO_3$).

3.3. 소결밀도 및 수축율

소결체의 밀도는 마이크로파 유전체에서 마이크로파 공진주파수 등에 많은 영향을 미친다. 본 연구에서 밀도는 포수법을 이용하기로 하였고, 소결하기 전의 소결체의 크기에 대한 소결 후의 수축율도 함께 측정하였다. 전체적인 MCST계 마이크로파 유전체의 소결밀도를 보면 Fig. 8과 같다.

처음 $MgTiO_3$의 함량이 100%에서 25% 단위로 적어지고, 대신 $CaTiO_3$의 비가 높아지면서 밀도의 증가가 나타났으나, $CaTiO_3$의 비가 25%를 초과하여 높아지면서 밀도가 낮아지는 것을 관찰 할 수 있다. 처음의 증가에 대하여는 밀도가 큰 Ca이 첨가됨으로 인한 증가분으로 생각할 수 있다. 이럴 경우 얻어지는 이득은 마이크로파 유전특성의 향상이라 할 수 있다. 하지만, $CaTiO_3$의 성분이 높아질수록 밀도가 낮아지는 것에 대하여 고찰 해 볼 수 있는 것은 melting point가 높은 $CaTiO_3$가 완전한 소결이 이루어지지 못해서 일어난 현상으로 생각해 볼 수 있다.

앞서 SEM 미세구조 관찰에서도 알 수 있었듯이 $CaTiO_3$의 성분이 높아질수록 같은 소결온도 조건에서도 완전한 소결이 이루어지지 못하여 기공(pore)의 량이 증가하였던 것과 같은 이치로 생각할 수 있을 것이다.

Fig. 9는 $MgTiO_3$의 함량이 50%일 때 $CaTiO_3$에 대한 $SrTiO_3$의 함량이 증가함에 따라 나타난 소결밀도를 나타낸 결과이다. Fig. 8과 다른 것은 $SrTiO_3$의 함량이 증가하면서 초기의 소결밀도 증가부분이 없이 소결밀도 값이 낮아진다는 것이다. $SrTiO_3$의 함량이 적기 때문에 밀도의 증가에 미치는 영향은 상대적으로 적었으나 melting point가 2080°C로 높은 것이 소결특성에는 많은 영향을 미친 것으로 생각된다.

MCST계 마이크로파 유전체의 유전율을 향상시키기 위하여 $CaTiO_3$의 양을 증가시킬 경우 소결 밀도의 증가와

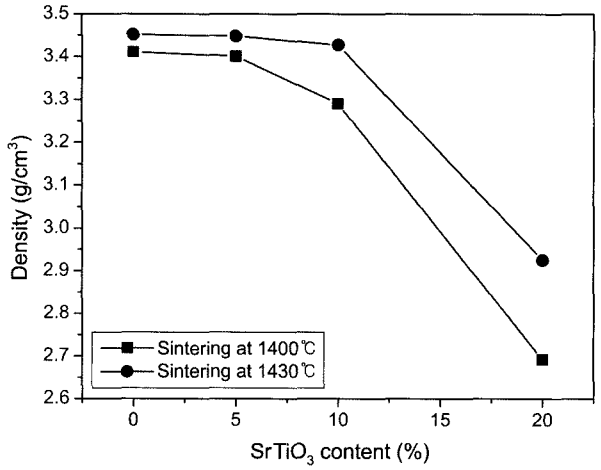


Fig. 9. Density of the MCST-ceramic microwave dielectric materials ($0.5MgTiO_3$).

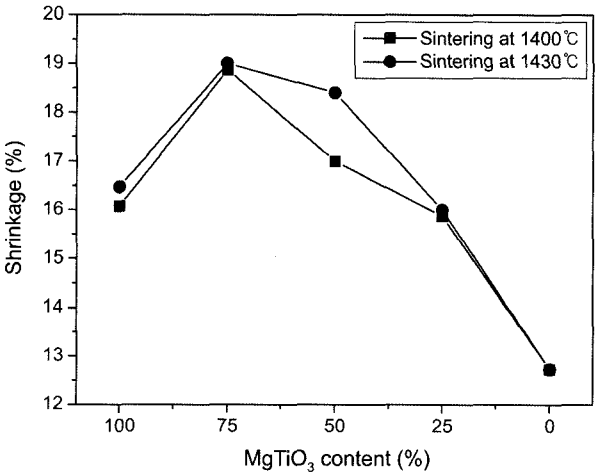


Fig. 10. Shrinkage of the MCT-ceramic microwave dielectric materials (non $SrTiO_3$).

함께 유전특성의 향상을 위해서는 더 높은 소결온도를 사용하여야 할 것으로 생각된다.

수축율의 경우 높이에 대한 수축율은 평균 13.44%정도의 값을 가졌으며 지름에 대하여는 평균 16.35%의 수축을 하였다. 대략적인 소결수축율을 보기 위해 $SrTiO_3$를 첨가하지 않은 조성의 MCT계 마이크로파 유전체의 소결수축율을 Fig. 10에 나타내었다.

$MgTiO_3$의 함량에 대하여 나타낸 그래프를 보면 소결밀도를 나타낸 Fig. 8과 유사성을 얻을 수 있다. 이러한 현상은 앞서 고찰한 소결밀도와 같은 맥락으로 볼 수 있다.

3.4. MCST계 마이크로파 유전체의 유전특성 분석

3.4.1. 유전율(ε_r)

유전율의 측정결과 소결온도에 대한 사항과 $MgTiO_3$의 성분 함량, $CaTiO_3$와 $SrTiO_3$의 비에 대한 함수로 생각해

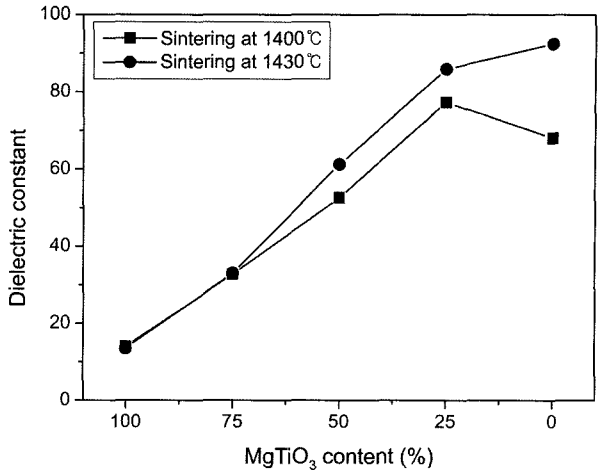


Fig. 11. Dielectric constant of MCT-ceramic microwave dielectric materials. $xMgTiO_3 \cdot (1-x)CaTiO_3$.

볼 수 있겠다.

유전율에 대한 측정결과를 Figs. 11에서 13까지 나타내었다.

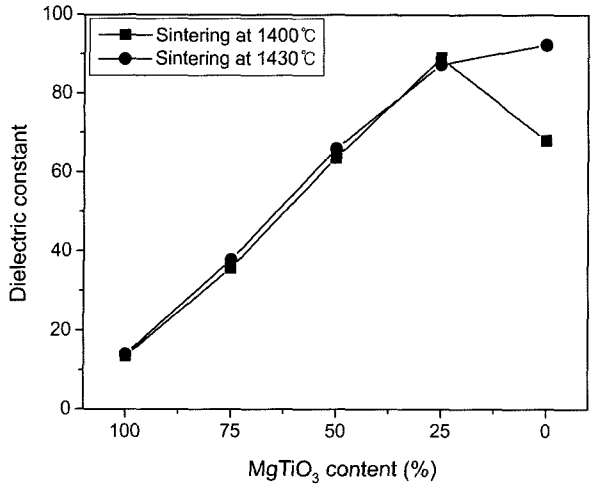
우선 소결온도에 대한 함수를 고려해 볼 때 전반적으로 소결온도에 의한 영향이 적은 것으로 알 수 있다. 다만 1430°C에서 소결특성이 나쁜 $CaTiO_3$의 경우 1500°C에서 소결한 시편에 대한 유전율을 측정한 값을 사용하였기 때문에 유전율값이 높게 나왔다. 하지만 이 값도 일반적으로 알려져 있는 값인 170에 이르지 못한 것을 볼 때 소결온도가 더 높아야 할 것으로 보인다.

또한 $MgTiO_3$의 함량에 대한 함수로 생각해 볼 때 $MgTiO_3$의 함량이 줄어들어 $CaTiO_3$의 함량이 증가할수록 유전율의 증가를 확인 할 수 있다. 이것은 이들 성분의 고유 유전율의 차이와 유전체 혼합법칙을 확인 할 수 있는 것이라 하겠다.

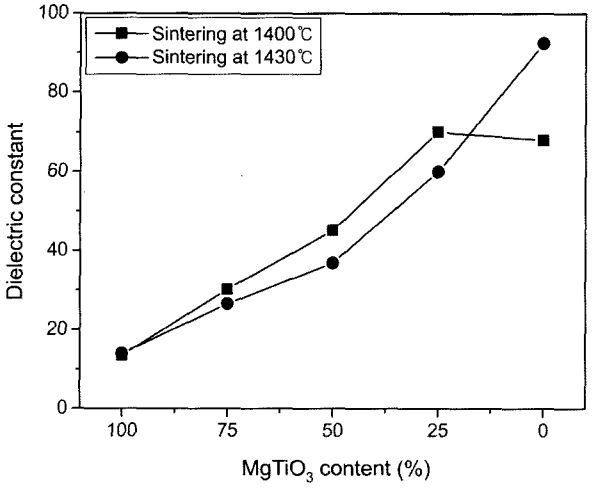
다음으로 Fig. 13에서 나타낸 $CaTiO_3$와 $SrTiO_3$와의 비에 따른 특성을 확인해 보면 $CaTiO_3$에 $SrTiO_3$가 많이 첨가될수록 유전율이 높아지다 $CaTiO_3$에 대하여 5%를 초과하면 오히려 감소하는 경향을 확인 할 수 있었다. 이러한 특성은 소결밀도에 대한 값과 유사한 특성을 보이는 것으로 유전특성에 밀도가 미치는 영향으로 해석 할 수 있을 것이다.

3.4.2. 품질계수(Q*f)

품질계수의 측정에서도 앞서 유전율의 측정과 마찬가지로 소결온도, $MgTiO_3$의 함량 및 $CaTiO_3$와 $SrTiO_3$의 비에 따라 관찰하였다. 일반적으로 유전율과 품질계수와는 역수의 관계를 나타내고 있어, 유전율이 높아질수록 품질계수가 낮아지게 된다. 이때 1430°C에 대한 $CaTiO_3$의 값은 유전율과 마찬가지로 1500°C에서 소결된 마이크로파 유전체를 사용하였다. 이러한 현상은 Figs. 14와 15에서 측정한 MCST계 마이크로파 유전체의 품질계수와 Figs. 11



(a) $xMgTiO_3 \cdot (1-x)(0.95CaTiO_3 \cdot 0.05SrTiO_3)$ (y=0.95)



(b) $xMgTiO_3 \cdot (1-x)(0.8CaTiO_3 \cdot 0.2SrTiO_3)$ (y=0.8)

Fig. 12. Dielectric constant of MCST-ceramic microwave dielectric materials. $xMgTiO_3 \cdot (1-x)(yCaTiO_3 \cdot (1-y)SrTiO_3)$.

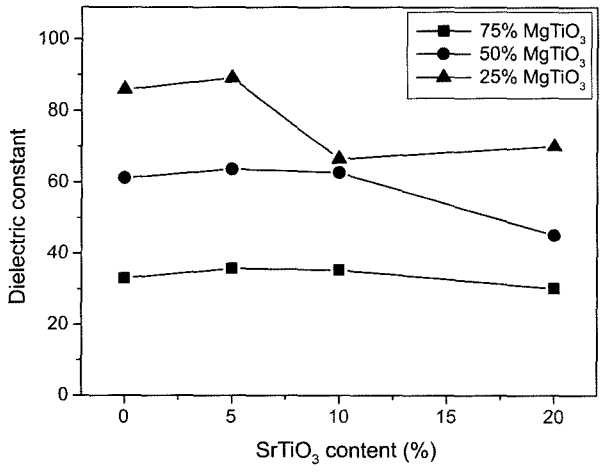


Fig. 13. Dielectric constant of MCST-ceramic microwave dielectric materials (variation with $SrTiO_3$ content).

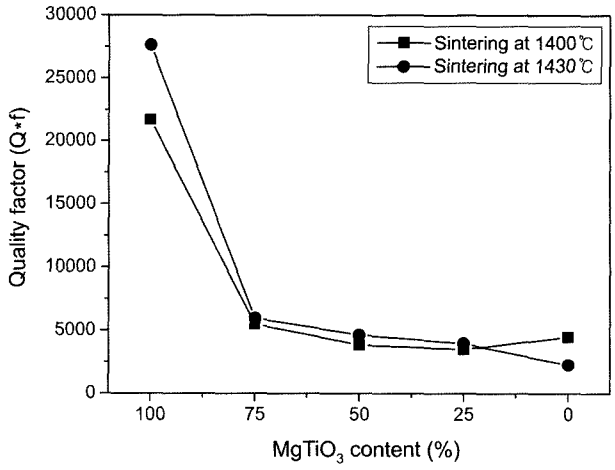
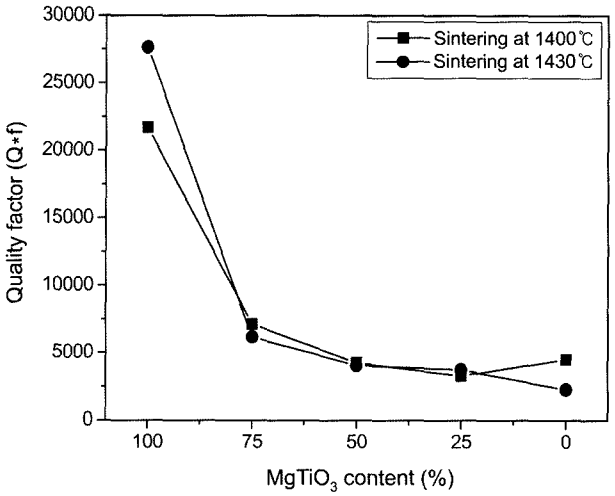
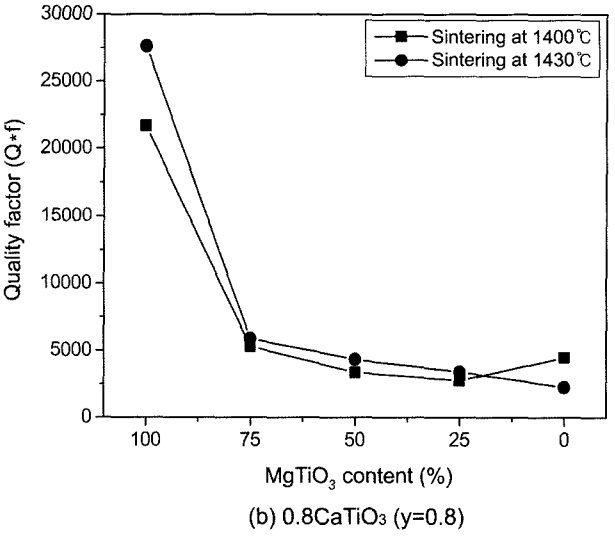


Fig. 14. Quality factor of MCT-ceramic microwave dielectric materials. $xMgTiO_3 \cdot (1-x)CaTiO_3$.



(a) 0.95CaTiO3 (y=0.95)



(b) 0.8CaTiO3 (y=0.8)

Fig. 15. Quality factor of MCST-ceramic microwave dielectric materials. $xMgTiO_3 \cdot (1-x)(yCaTiO_3 \cdot (1-y)SrTiO_3)$.

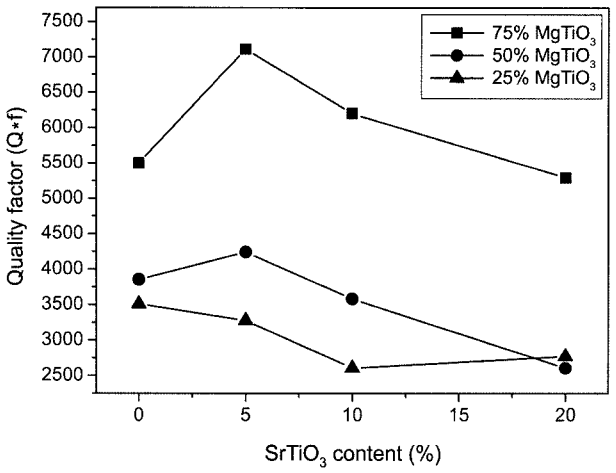


Fig. 16. Quality factor of MCST-ceramic microwave dielectric materials (variation with $SrTiO_3$ content).

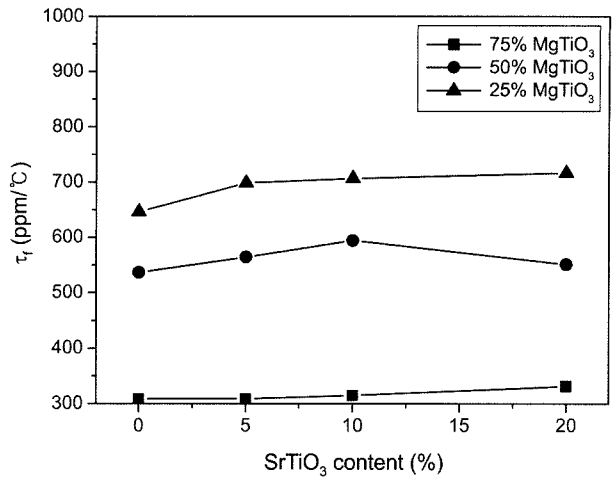


Fig. 17. Temperature Coefficient of resonant Frequency (TCF) of $yMgTiO_3 \cdot (1\text{-}y)Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ sintered at 1400°C for 2 h as a function of $SrTiO_3$ content (%).

및 12의 유전율의 비교에서도 잘 나타난 것을 확인 할 수 있다.

$MgTiO_3$의 함량에 대하여는 $MgTiO_3$의 함량이 낮아질 경우 품질계수가 떨어지는 것이 확인되었으며, 소결온도의 측면에서 보면 미소한 차이지만 소결온도가 1400°C에서 1430°C로 높아지면서 품질 계수도 높아진 것을 확인할 수 있다.

다음으로 $SrTiO_3$의 영향을 알아보기 위하여 Fig. 16과 같이 나타내었다. 이 경우 Fig. 13과 반대의 경향이 나오는 것이 일반적인 마이크로파 유전특성인데, 75%와 50%의 $MgTiO_3$ 함량에서 유전율의 경우 $SrTiO_3$의 함량이 5%일 때까지 증가한 후, 감소하는 경향을 보였던 것과 비교해 볼 때 품질계수도 5%일 때까지 같이 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 점으로 볼 때 $SrTiO_3$의 함량이 $CaTiO_3$에 대하여 5%정도 치환될 때 유전특성 향상에 기여하는 것으로 판단되며, 가장 좋은 유전특성이 발현되는 조성, 온도 및 향상되는 유전특성은 향후 계속될 연구에서 중점적으로 연구 할 대상으로 생각된다.

3.4.3. 공진주파수의 온도계수(τ_f)

본 연구에서 제조한 MCST계 마이크로파 유전체의 공진주파수의 온도계수를 측정한 결과 $MgTiO_3$의 경우 −50 ppm/°C, $CaTiO_3$의 경우 720 ppm/°C의 값을 얻었다. 이러한 값은 이론값인 −45 ppm/°C와 800 ppm/°C와 유사한 값을 얻었다.

Fig. 17은 $MgTiO_3$와 $CaTiO_3$의 비에 따라서 Sr의 치환량의 영향을 관찰한 것이다. 이 경우에는 $CaTiO_3$에 대하여 $MgTiO_3$의 함량이 75%일 경우는 300 ppm/°C 부근, $MgTiO_3$의 함량이 50%인 경우는 500 ppm/°C대, 마지막으로 $MgTiO_3$의 함량이 25%일 경우엔 600 ppm/°C대의 값으로 $MgTiO_3$의 양이 많아 질수록 공진주파수의 온도계수가 작아지고 있음을 알 수 있다. 또, $SrTiO_3$의 치환량이 증가함에 따라 공진주파수의 온도계수가 약간씩 증가하는 경향이 있었다. 이는 $SrTiO_3$의 함량이 증가하면서 밀도 및 소결 수축이 작아지는 Figs. 9 및 10의 결과로부터 소결특성이 나빠졌고, 상대적으로 큰 이온 크기를 갖는 Sr의 치환으로 인하여 결정격자가 커진 것 때문에 일어나는 현상으로 생각해 볼 수 있을 것이다.

결정격자의 크기가 a값은 커지고 b, c값이 작아지면서 중심의 산소팔면체(oxygen octahedral)의 tilting이 이루어지는 결과를 초래할 것이며, 이것은 공진주파수의 온도계수값 τ_f에 영향을 미친 것으로 보인다. 이것은 Reaney[8] 등이 복합페로브스카이트형 결정구조에서 tolerance factor(t)가 결정구조 내에서 산소팔면체(oxygen octahedral)의 tilting에 영향을 주어 온도계수가 변화한다고 보고한 것과 비교할 때 온도계수가 커지는데 영향을 준 것으로 보인다.

일반적으로 유전상수와 공진주파수의 온도계수는 재료의 조성에 의해 결정되지만 동일 조성에서도 밀도가 높을수록, 결정입자의 크기가 클수록, 2차상 등이 입계에 존재하지 않을수록 높은 유전율을 나타내는 것으로 알려져 있다.[6,7] 소결밀도가 낮은 유전체의 경우는 존재하는 기공으로 인해 유전상수가 감소되며 이는 조성 다음으로 유전율에 큰 영향을 미친다.[7] 결정입자가 작을 경우 입계 면적 증가로 인해 유전상수가 감소됨으로 입자 크기가 큰 경우 높은 유전상수값을 얻을 수 있다. 입계에 형성된 2차상은 대부분 고용량 이상의 소결 첨가제로 인하여 발생되며, 생성되는 2차상의 대부분은 낮은 유전율을 지니므로 입계에 생성된 2차상은 유전상수를 감소시키는 것으로 보고되어 있다.[9] 유전율과 공진주파수의 온도계수에 대하여는 주로 조성이 영향을 미치지만 특히, 유전율 품질계수(Q)는 소결밀도, 입자크기, 2차상 등에 의존함으로 우수한 유전체 특성을 얻기 위해서는 제조공정 제어 또한 중요하다.[10]

4. 결 론

MCST계 마이크로파 유전체의 제조에 있어 1400°C와 1430°C의 온도변화에 따른 유전율 및 품질계수에 큰 영향이 없었으며, 성형체의 소결온도는 $MgTiO_3$의 75%이상의 경우 1400~1430°C에서도 양호한 유전특성을 얻을 수 있는 소결 세라믹스의 제조가 가능하다. $MgTiO_3$의 함량이 떨어지고 상대적으로 높은 melting point를 갖는 $CaTiO_3$와 $SrTiO_3$의 함량이 증가 할 경우 1430°C 이상의 고온이 바람직하다.

$CaTiO_3$에 대한 $SrTiO_3$의 치환량이 5%까지 증가하면 유전율이 약간 증가할 수 있으나, 5% 이상으로 증가할 경우 공진주파수의 온도계수가 증가하였다. 다만, $MgTiO_3$의 함량이 50~75%일 경우 유전율의 증가에 따른 품질계수의 저하는 관찰되지 않아 $SrTiO_3$는 MCST계 마이크로파 유전체의 유전특성 향상에 기여한다고 할 수 있을 것이다.

Acknowledgment

이 연구는 인천대학교의 교내 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

REFERENCES

1. K. Wakino, "Recent Development of Dielectric Resonator Materials and Filters in Japan," *Ferroelectrics*, **91** 69-86 (1989).
2. W. S. Kim and K. Y. Kim, "Microwave Dielectric Properties of $MgTiO_3$ Ceramics," *Kor. J. Mater. Res.*, **5** [2] 246-50 (1995).
3. J. K. Lee *et al.*, "Ceramic Raw Materials," Bando, Seoul, pp. 331-35 (1996).
4. S. J. Schneider, Jr. (Ed.), Engineered Materials Handbook, Vol. 4, pp.1114, ASM, 1991.
5. K. Tatsuki, "Dielectric Properties of $PbO-ZrO_2-ReO_X$ Ceraics at Microwave frequency," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16** [Suppl, 26-2] 80-2 (1987).
6. A. B. Catalan, J. V. Mantese, A. L. Micheli, N. W. Schubring, and C. A. Wong, "Effects of Sintering Temperature and Time on Grain-Size and Dielectric-Constant of Potassium Tantalum Niobate Films," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [11] 3007-10 (1992).
7. R. Kudesia, A. E. Michale, and R. L. Snyder, "Effects of La_2O_3 ZnO Additives on Microstructure and Microwave Dielectric-Properties of $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [12] 3215-20 (1994).
8. I. M. Reaney, E. L. Colla, and N. Setter, "Dielectric and Structural Characteristics of Ba- and Sr-Based Complex Perovskites as a Function of Tolerance Factor," *Jpn. J. Appl. Phys., Part I*, **33** [7A] 3984-90 (1994).
9. W. M. Kim, J. D. Byun, H. T. Kim, and Y. H. Kim, "Dielectric Properties of ZnO-Doped $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ Ceramics(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [10] 1117-23 (1996).
10. S. Hirano, T. Hayashi, and A. Hattori, "Chemical-Processing and Microwave Characteristics of $(Zr,Sn)TiO_4$ Microwave Dielectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [6] 1320-24 (1991).