

0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+xLa(0~1.0wt%) 세라믹스의 마이크로파 유전 특성박 보 근\*, 임 성 수\*\*, 김 강\*\*\*, 이 영 회\*  
광운대학교 전자재료공학과\*, (주)KEC\*\*, 춘천기능대학 전자과\*\*\*The Microwave Dielectric Properties of 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+xLa(0~1.0wt%) CeramicsBo Geun Park\*, Sung Soo Lim\*\*, Kang Kim\*\*\*, Young Hie Lee\*  
Kwangwoon Univ. Dept. of Electronic Materials Engineering\*, KEC Ltd\*\*, Chuncheon Polytechnic College Dept. of Electronic\*\*\*

**Abstract** - The 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+xLa (0~1.0wt%) ceramics were prepared by conventional mixed oxide method. The structural properties of 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+xLa(0~1.0wt%) ceramics with sintering temperature were investigated by the XRD and SEM. From the X-ray diffraction patterns, it was found that the perovskite SrTiO<sub>3</sub> and ilmenite MgTiO<sub>3</sub> structures were coexisted in the 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> ceramics. The second phase of Sr<sub>0.5</sub>LaTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> was shown with addition of the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The dielectric constant( $\epsilon_r$ ), Q×f value and the temperature coefficient of the 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+0.2La ceramics were 21, 41, 39991, -3.3ppm/°C, respectively.

## 1. 서 론

최근 정보화 사회로의 발전에 따라 무선이동 통신이 급속한 발전을 보이고 있으며 이러한 무선이동통신의 가장 큰 단점중의 하나인 이용주파수의 제한을 극복하고 급격히 증가하는 수요를 감당하기 위해서는 밀리미터파 또는 서브밀리미터파대의 마이크로파를 사용하는 것이 필연적이다. 마이크로파를 사용하기 위해서는 이를 구성하는 소자 부품 및 안정적인 회로의 구성이 중요시되고 있으며, 특히 소자의 경우 이를 국산화하는 것이 매우 중요한 시점이다. 마이크로파 소자중 유전체 재료는 가장 널리 이용되고 있는 대표적인 소자이다. 이러한 유전체 재료를 이용하는 소자는 유전체 공진기와 이를 이용한 듀플렉서, 발진기, 안테나 등 많은 마이크로파소자로 이용되고 있다.

현재 가장 많이 사용되는 유전체 공진기 재료로는 BaO-TiO<sub>2</sub>, (Mg,Ca)TiO<sub>3</sub>, Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>, Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 등이 있으며 [1], 이 가운데에서 (Mg,Ca)TiO<sub>3</sub>(MCT)는 마이크로파용 유전체 세라믹 필러로 널리 사용되고 있다. 1970년대에 들어와서 본격적으로 연구되기 시작한 MCT계 마이크로파 세라믹스는 Ba나 Pb 계열의 마이크로파 유전체에 비하여 가격이 저렴하고 소결이 비교적 용이하여 재현성이 있는 마이크로파 유전 특성을 얻을 수 있다는 장점이 있다. [2][3]

MgTiO<sub>3</sub>의 경우 일메나이트구조를 하고 있으며 높은 품질계수(22.00 at 5GHz)를 가지고 있지만 낮은 유전율( $\epsilon_r=16$ )과 공진주파수의 온도계수(-45ppm/°C)가 비교적 큰 음(-)의 값을 가진다는 단점이 있다. 이를 보완하기 위해 페로브스카이트구조이며 높은 유전율( $\epsilon_r=255$ )과 공진주파수의 온도계수(+1700ppm/°C)가 양(+)의 값을 가지는 SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스를 합성하여 좀더 안정화된 마이크로파 유전특성을 갖도록 연구하여 왔다. [4] 이러한 결과로 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>의 경우 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 20.5, 5918(at 7.33GHz), +1.8을 가지게 되었다. [5] 마이크로파 유전체 세라믹스는 제조시에 미세구

조의 조절이 매우 중요하며, 이러한 세라믹스의 미세구조는 하소 및 소결 조건, 조성에 따라 많은 영향을 받게 된다.

따라서 본 연구에서는 La(음의 온도계수를 갖는 물질)을 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>세라믹스에 첨가하여 하소 및 소결조건에 따른 구조적, 유전적 특성을 고찰하여 안정화된 마이크로파 유전특성을 얻고자 한다.

## 2. 실 험

## 2.1 시편 제조

본 연구에서는 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+xLa (0~1.0wt%) 세라믹스를 일반소성법으로 제작하였으며, 출발원료로 MgO, SrCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (GR급, 순도>99%)를 사용하였다. 본 세라믹스의 제조를 위해 MgO, SrCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 조성식에 따라 평량한 후 아세톤 분산매로 하여 지르코니아볼로 24시간동안 혼합분쇄 하였다. 혼합 분쇄한 시료는 100°C 전기오븐에서 24시간동안 건조하였으며, 건조한 시료를 핸드밀로 재분쇄를 하였다. 혼합분쇄한 시료는 알루미늄 도가니에 넣어 1000°C에서 2시간동안 하소를 하였다. 하소된 시료분말에 바인더(PVA 0.3wt%)를 첨가 하였다. 바인더를 혼합한 시료를 100mesh의 체로 체가름을 한 후, 원통형 금형( $\phi=12.8$ mm)에 넣고 1000kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가해 성형을 하였다. 성형한 시편은 1300°C에서 2시간 동안 소결하였다.

## 2.2 측정

소결온도에 및 조성에 따른 결정구조 및 결정상 변화, 고용체 형성과정을 조사하기 위하여 XRD 측정을 하였으며, 스텝폭과 주사속도는 각각 0.05deg., 10deg./min.으로 하였다. 주사전자현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 조사하였다.

마이크로파 유전특성은 양면을 거울면 연마한 실린더형 시편에 대하여 Hakki와 Coleman에 의해 제시되고 Kobayashi등이 보정한 평판형 공진기법으로 유전율( $\epsilon_r$ ) 투과모드의 캐비티 공진기법으로 무부하 Q와 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )값을 측정하였다.  $\tau_f$  값은 25°C와 85°C에서 측정된 값들은 아래의 식 (1)에 넣어 그 평균 값을 택하였다. 위의 값들은 TE<sub>018</sub> 공진모드에서 측정하였다. [6]

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

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 1300°C에서 소결된 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+xLa 세라믹스의 X-선 회절 결과이다.

0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>의 경우 MgTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>의 상을 관찰할 수 있었으며 특히 MgTiO<sub>3</sub>의 상을 주상으로 SrTiO<sub>3</sub>상이 일부 존재하는 것을 알 수 있다. La를 첨가함으로써 약 22° 에 존재하던 SrTiO<sub>3</sub> (111) 피크가 La와 반응하여 Sr<sub>0.5</sub>LaTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (111) 피크를 형성한다. 이는 이 각을 가지는 곳에서의 회절 빔 세기가 증가하는 것으로 보아 알 수 있으며 또한 상대적으로 다른 곳의 피크가 줄어드는 것을 알 수 있다. La은 Sr과 반응하여 이차상인 Sr<sub>0.5</sub>LaTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>상이 나타난 이유는 Mg에 비해 낮은 소결온도를 갖는 Sr이 La와 먼저 반응하여 상을 형성하는 것으로 생각된다. 또한 32.4° 부근의 SrTiO<sub>3</sub> (110)면과 32.8° 부근의 MgTiO<sub>3</sub> (104)면의 피크가 합쳐져 구분이 불가능한데 이는 일때 나이트구조의 MgTiO<sub>3</sub>와 페로브스카이트구조인 SrTiO<sub>3</sub>가 고용되지 못하고 공존하기 때문이라고 사료된다.

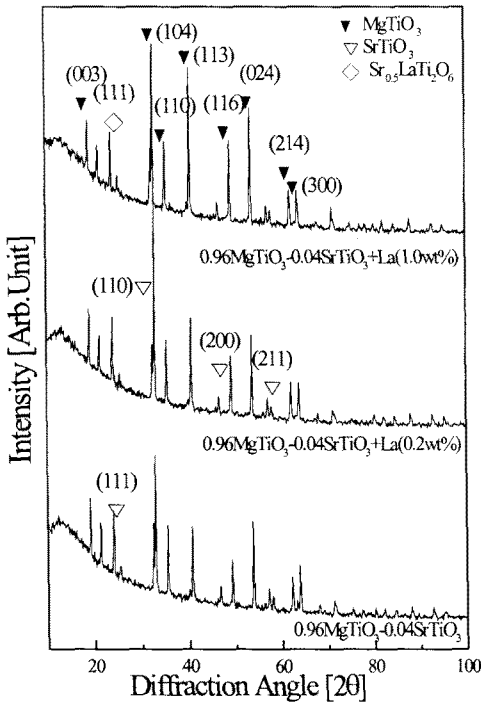
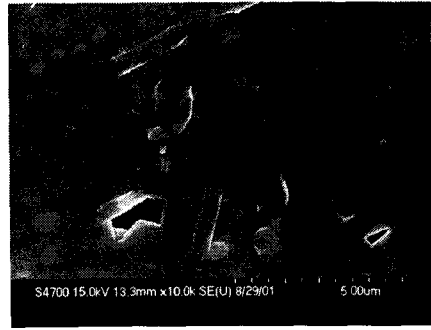
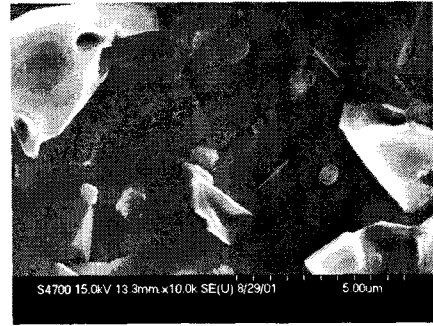


그림 1. 1300℃에서 소결한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> + xLa 세라믹스의 X-선 회절 모양

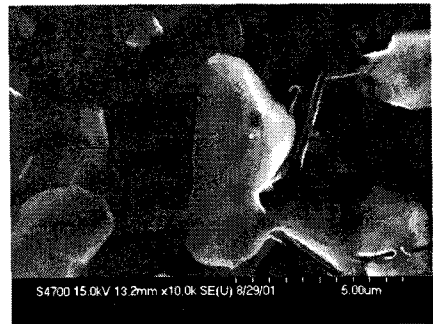
그림 2는 1300℃ 소결된 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+xLa 세라믹스의 결정립의 형태로서 소결체를 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 그림 3(a)에서 MgTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>의 상이 공존하는 것으로 나타났으며, 이는 그림 1의 X-선 회절에서 MgTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>의 피크가 명확히 구분되지 못함과 일치한다. La를 첨가함에 따라 결정립 크기는 증가하였으며 기공은 감소하였으며 La의 첨가량이 증가함에 따라 결정립의 크기는 증가하였다. 이는 그림 2의 X-선 회절분석에서 보듯이 Sr<sub>0.5</sub>LaTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (111) 피크의 성장을 보아 알 수 있다. 이러한 결정립의 성장 및 기공의 감소는 유전을 향상에 영향을 미치는 것으로 보고되어 있다.



(a) 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>



(b) 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> + 0.2La (wt%)



(c) 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> + 1.0La (wt%)

그림 2. 1300℃에서 소결한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> + xLa 세라믹스의 미세구조모양

그림 3은 1300℃에서 소결한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+xLa 세라믹스의 유전상수를 나타내었다. La를 첨가하지 않은 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스에 비해 La를 첨가한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스는 유전상수 값의 변화가 비교적 크게 변화하였다. 이는 그림 2(a)에서 보이는 바와 같이 기공의 감소에 의한 것으로 사료된다. 또한 La의 첨가량의 증가에 따라 유전상수는 증가하였으며, 이는 그림 2(b)와 그림 2(c)에서 보이는 바와 같이 결정립의 성장에 의한 것으로 사료된다.

가하면서 급격한 품질계수의 감소가 나타나는데 이는 유전율과 주파수의 관계가 아래의 식 (2)에서와 같이 유전율의 제곱근에 반비례하는 관계이므로 그림 3에서 보듯 유전의 증가에 따른 감소라고 생각된다. [7] La의 첨가량이 증가하면서 품질계수 값은 증가하였다. 이는 La의 첨가량이 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하여 Q값이 증가한 것으로 사료된다.

$$D \approx \frac{c}{f_0 \sqrt{\epsilon_r}} \quad (2)$$

그림 5는 1300°C에서 소결한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+xLa 세라믹스의 온도계수를 나타내었다. La의 첨가량이 증가함에 따라 양(+)의 방향의 공진주파수의 온도계수는 음(-)의 방향으로 이동하였다.

#### 4. 결 론

0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+xLa (x=0~1.0wt%) 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. La의 첨가함에 따라 기공은 감소하였으며 결정립의 크기는 증가하였다.
2. La의 첨가량이 증가함에 따라 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+xLa 세라믹스의 유전상수와 품질계수는 증가하였다.
3. La의 첨가량이 증가함에 따라 공진주파수의 온도계수는 양(+)의 방향에서 음(-)의 방향으로 이동하였다.
4. 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+0.2La 세라믹스의 유전상수, 품질계수, 공진주파수의 온도계수는 21.41, 39991, -3.3이었다.

#### 감사의 글

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

#### (참 고 문 헌)

- [1] D.kolar and D.Surorov, "High Permittivity Microwave Ceramics", Eur.j.Solid state Inorg. Chem 32, pp751~760, 1955.
- [2] J.Burn., "Flux Sintered BaTiO<sub>3</sub> Dielectrics", J. Mater.Sci., 117, pp.1398~1408, 1982.
- [3] K.Wakino et al., "Microwave Characteristics of Resonator", J. Am. Ceram. Soc., 64(7), 278, 1984
- [4] V. M. Frreira et al., "The Effect of Cr and La on MgTiO<sub>3</sub> and MgTiO<sub>3</sub> and MgTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> Microwave Dielectric Ceramics", J. Master. Res. Vol.12, No.12, pp.3293~3299, 1977
- [5] 이영희 등, "MgTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성" 대한전기학회지, Vol.50C, pp.376~381, 2001.
- [6] B. W. Hakki et al., "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", Vol.MTT-24, No.10, 1960.
- [7] H. Ouchi et al., "Dielectric Ceramics for Microwave Application", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.24 Suppl. 24-2, pp.60~64, 1985

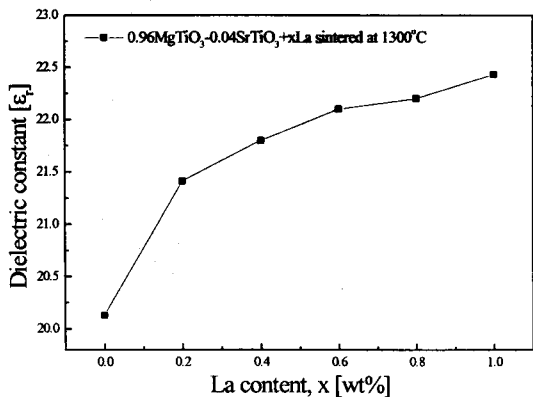


그림 3. 1300°C에서 소결한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+xLa 세라믹스의 유전상수

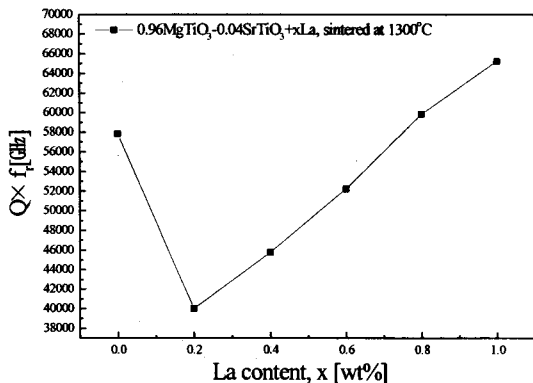


그림 4. 1300°C에서 소결한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+xLa 세라믹스의 품질계수

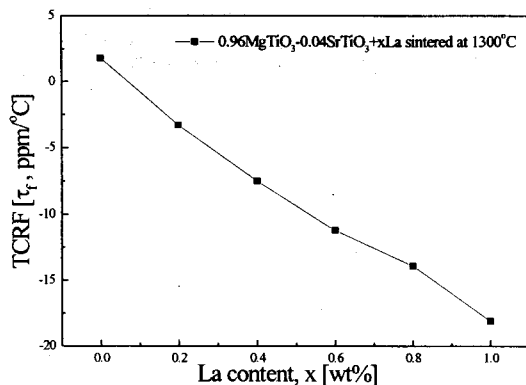


그림 5. 1300°C에서 소결한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+xLa 세라믹스의 공진주파수의 온도계수

그림 4는 1300°C에서 소결한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+xLa 세라믹스의 품질계수를 나타내었다. La를 첨