

**V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가에 따른 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성**

남규빈\*, 이문기\*, 김 강\*\*, 류기원\*\*\*, 이영희\*  
 \*광운대학교 전자재료공학과, \*\*춘천기능대학, \*\*\*여주대학

**Microwave dielectric properties of 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> ceramics with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

Gyu-Bin Nam\*, Moon-Kee Lee\*, Kang Kim\*\*, Ki-Won Ryu\*\*\*, Young-Hie Lee\*  
 \*Kwangwoon University, \*\*Chuncheon Polytechnic College, \*\*\*Yeouju Institute of Technology

**Abstract** - The 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> ceramics with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(5wt%) were prepared by the conventional mixed oxide method. The structural properties were investigated with sintering temperature by XRD and SEM. According to the X-ray diffraction patterns of the 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> ceramics with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(5wt%), 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. Increasing the sintering temperature, the grain size was increased, and three types of grains were exhibited: larger circular grain, small square grain and laph-shaped grain. In the case of 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<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 15.24~18.55, 22,890~42,100GHz, -24.5~+2.414ppm/°C, respectively.

**1. 서 론**

마이크로파대의 통신기기에 사용되는 수동 소자들은 소형화, 고성능화, 저가격화를 필요로 한다. 특히 소형화를 위해서는 유전체에 적절한 전극물질을 결합한 적층형 소자의 개발이 필요하다. 그러나 전극 물질로 사용하는 Ag나 Cu는 세라믹스에 비해 1100°C정도의 낮은 용점을 가져서 세라믹스 유전체와 동시에 소결하여 적층시키기 어렵다.[1]

본 실험에서는 우수한 마이크로파 유전특성( $\epsilon_r = 20$ ,  $Q \times f = 65,000\text{GHz}$ ,  $\tau_f = -10.4\text{ppm/}^\circ\text{C}$ )을 가지고 있지만, 소결온도가 비교적 높은(1350°C) 물질인 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스[2]에, 용점이 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 고찰하였다.

**2. 본 론**

**2.1 실험**

**2.1.1 시편의 제조**

본 실험에서는 출발원료로 MgO, TiO<sub>2</sub>, SrCO<sub>3</sub>를 사용하여 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스를 일반 소성법으로 제작하였다. 먼저 MgO, TiO<sub>2</sub>, SrCO<sub>3</sub>를 조성식에 따라 평량한 후, 증류수를 분산매로 하여 지르코니아분로 36시간동안 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 분말은 100°C 전기오븐에서 24시간동안 건조한 후, 알루미늄 도가니에 넣어 110°C에서 3시간동안 하소하였다. 하소한 분말은 알루미늄 유발을 사용하여 분쇄하고, 이중 일부에 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 10wt%로 평량하여 첨가한 후, 증류수와 지르코니아 분

을 이용하여 12시간동안 혼합분쇄하였다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하여 혼합 분쇄한 분말은 다시 100°C 전기오븐에서 24시간동안 건조하였다. 건조한 각각의 분말은 다시 알루미늄 유발을 이용하여 분쇄하고 소결성을 높이기 위해 바인더(binder)를 첨가해서 체가름한 후, 원통형 금형( $\phi = 12.8\text{mm}$ )에 넣고, 1000kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 가압 성형하였다. 성형한 시료는 850°C~1100°C에서 3시간동안 소결하였다.

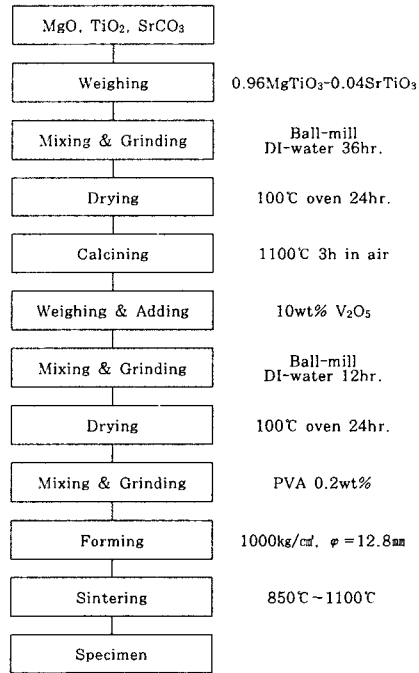


그림 1. 10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 제조 공정

**2.1.1 측정**

조성변화에 따른 결정구조의 변화 및 고용체의 형성과정을 관찰하기 위해 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuK $\alpha_1$ ( $\lambda = 1.542\text{\AA}$ )을 사용하였으며, 스텝폭과 주사 속도는 0.05deg., 3.0deg./min으로 하였다. 전자 현미경을 사용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 관찰하였다. 마이크로파 유전특성은 양면 거울면 연마한 실린더형 시편들에 대해서 Hakki와 Coleman[3]에 의해 제시되고 Kobayashi[4] 등이 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 유전율( $\epsilon_r$ )을 측정하였고, 투과모드의 캐비티 공진기법(cavity resonator method)으로 무부하 Q와 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )를 측정하였다. 그리고  $\tau_f$ 값은 25°C

와 85°C에서 측정된 주파수를 식(1)에 넣어서 계산하였다.

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

## 2.2 결과 및 고찰

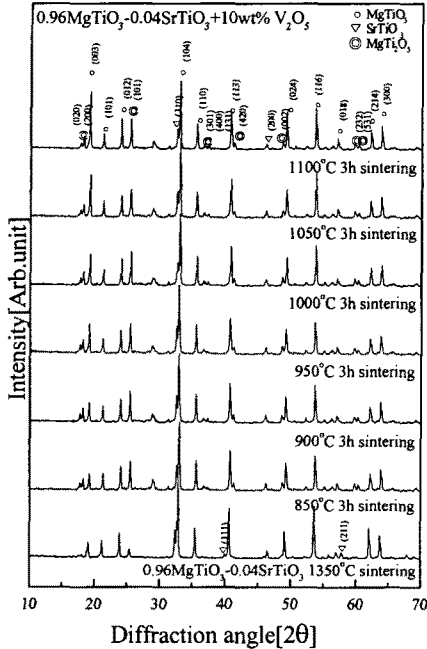


그림 2. 소결온도에 따른 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> + 10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 X-선 회절 모양

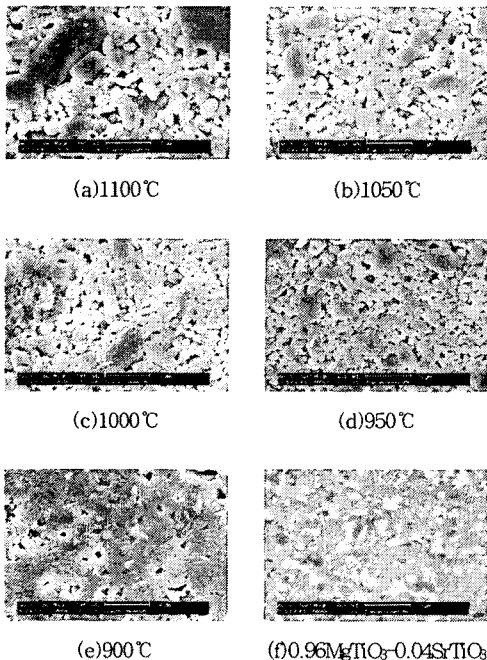


그림 3. 소결온도에 따른 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> + 10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 미세구조

그림 2는 10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 소결온도에 따른 X-선 회절 모양을 나타낸 것이다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하지 않은 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<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 일메나이트(ilmenite) 구조와 페로브스카이트(perovskite)구조로 서로 고용하지 않고 혼합상으로 존재한다. 10wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 경우 MgTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>의 X-선 회절 강도는 감소하였으며, 이차상인 MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>상이 나타났다. 이는 주 물질인 Sr<sup>2+</sup>(1.12Å) 이온반경과 Mg<sup>2+</sup>(0.46Å)의 이온반경의 차이에 의한 것으로 생각된다. 또, 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>가 고용하여 이차상인 MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 생성된 것으로 생각된다.

그림 3은 10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 미세구조 모양이다. 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스에 비해서 많은 기공(pore)들이 나타났다. 소결온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하였다. 결정립의 형태는 큰 원형, 작은 각진형, 침상형태의 세 가지로 구분된다. 소결온도 1000°C와 1100°C에서는 결정립들 사이의 성장 속도의 차이로 과잉성장을 확인할 수 있었다.

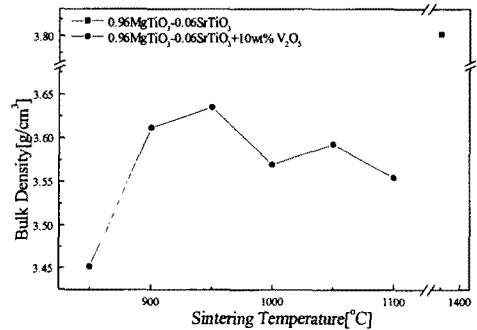


그림 4. 소결온도에 따른 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> + 10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 밀도

그림 4는 10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 소결온도의 따른 밀도를 나타낸 것이다. 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스에 비해서 10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가했을 때, 밀도값은 현저히 낮아졌다. 이는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 휘발로 생긴 기공과 결정립의 과잉성장에 의한 것으로 사료된다. 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 밀도는 3.80g/cm<sup>3</sup>이며, 10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 경우 950°C에서 가장 높은 밀도를 나타냈으며, 이때의 밀도는 3.64g/cm<sup>3</sup>이다.

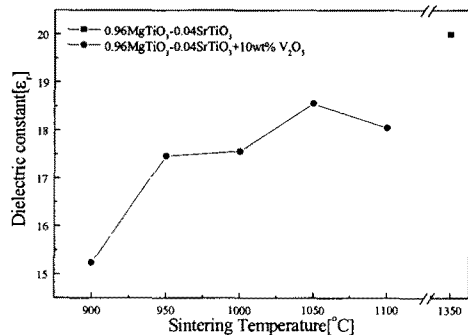


그림 5. 소결온도에 따른 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> + 10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 유전율

그림 5는 10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 소결온도에 따른 유전율을 나타낸 것이다. 1350℃에서 소결한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 유전율은 20이다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가로 유전율은 전체적으로 감소하였다. 이는 낮은 용점을 가지고 있는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 휘발과 결정립의 과잉 성장에 의한 기공의 증가에 따른 것으로 사료된다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 경우는 1050℃에서 가장 높은 유전율을 나타냈으며, 그 값은 18.55이다.

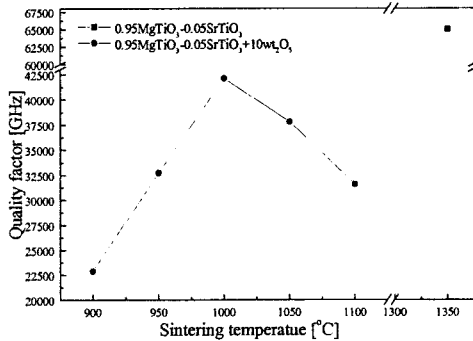


그림 6, 소결온도에 따른 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 품질계수

그림 6은 10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 소결온도에 따른 품질계수를 나타낸 것이다. 1350℃에서 소결한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 품질계수는 65,000GHz였다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가로 품질계수는 전체적으로 감소하였다. 이는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 휘발에 의한 밀도 감소와 이차상인 MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>상에 의한 것으로 사료된다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 경우는 1000℃에서 가장 높은 품질계수를 나타냈으며, 그 값은 42,100GHz이다.

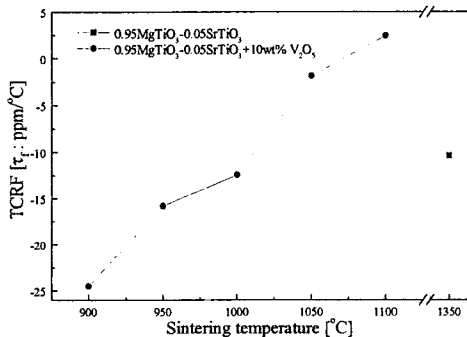


그림 7, 소결온도에 따른 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹스의 공진주파수의 온도계수

그림 7은 10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 소결온도에 따른 공진주파수의 온도계수를 나타낸 것이다. 1350℃에서 소결한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 온도계수는 -10.4ppm/℃였다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가한 경우 온도계수는 소결온도가 증가함에 따라 -24.5에서 +2.414ppm/℃로 양의 방향으로 이동하였다. 이는 양의 온도계수를 갖는 SrTiO<sub>3</sub>가 음의 온도계수를 갖는 MgTiO<sub>3</sub>보다 소결온도가 높게 때문이라고 사료된다. 1050℃에서 소결한 경우, 공진 주파수의 온도계수는 -1.846ppm/℃로 제로에 가장 가까웠다.

### 3. 결 론

10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. X-선 회절분석 결과 10wt%를 첨가한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스에는 MgTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>상의 혼합상과 이차상인 MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>상이 나타났다.
2. 소결온도가 증가함에 따라 결정립의 크기는 증가하였으며, 결정립은 큰 원형, 작은 각진형, 침상형태의 세 가지 형태로 나타났다.
3. 10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성에서, 유전율( $\epsilon_r$ )은 15.24~18.55, 품질계수( $Q \times f_r$ )는 22,890~42,100GHz, 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )는 -24.5~+2.414ppm/℃이었다.
4. 10wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 경우는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하지 않은 경우와 비교해서 품질계수의 저하는 있었지만, 저온 소결이 가능하였으며, 소결온도 1050℃에서 온도계수의 개선도 이루어졌다.

#### 감사의 글

본 연구는 2002년 산·학·연 공동기술개발 콘소시엄의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다. 2002-C18

#### [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] 이영희, "이동통신용 Microwave 유전체", 대한전기학회지, Vol.42(3), pp12~18, 1993.
- [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<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> 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<sub>4</sub>O<sub>9</sub> microwave ceramics", Journal of Materials Science Letters, 17, 1029~1032, 1998