

**B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가에 따른 0.97MgTiO<sub>3</sub>-0.03SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성**

남규빈\*, 김지현\*, 이문기\*\*, 배선기\*\*\*, 이영희\*

\*광운대학교 전자재료공학과, \*\*한원미이크로웨이브, \*\*\*인천대학교 전기공학과

**Microwave dielectric properties of the 0.97MgTiO<sub>3</sub>-0.03SrTiO<sub>3</sub> ceramics with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Gyu-Bin Nam\*, Ji-Heon Kim\*, Moon-Ki Lee\*\*, Seon-Gi Bae\*\*\*, Young-Hie Lee\*

\*Kwangwoon University, \*\*Korea First Microwave Co., \*\*\*Inchon University

**Abstract** - The 0.97MgTiO<sub>3</sub>-0.03SrTiO<sub>3</sub> ceramics with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10wt%) 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 0.97MgTiO<sub>3</sub>-0.03SrTiO<sub>3</sub> ceramics with B<sub>2</sub>O<sub>3</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. Increasing the sintering temperature, the grain size was increased. In the case of 0.97MgTiO<sub>3</sub>-0.03SrTiO<sub>3</sub> ceramics with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10wt%), dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency were 13.52~18.13, 32750~51736Hz, -15.78~25.64ppm/°C, respectively.

**1. 서 론**

이동 통신 시장이 확대됨에 따라 통신 기기의 수요가 증가하게 되었고, 그에 따른 소자나 부품의 개발이 중요한 과제가 되었다. 최근은 휴대전화 뿐 아니라 PDA와 같은 개인용 정보 처리단말기, 자동차 위치 추적 시스템에까지 확대된 이동 통신 시장은 고품질, 저가, 소형 소자의 개발을 요구하고 있다. 소자 개발을 위해서는 설계 기술 뿐 아니라 공정기술과 재료기술의 개발이 이루어져야 한다. 최근 주목 받고 있는 공정기술인 LTCC(Low temperature cofired ceramics)은 설계가 복잡한 소자를 저가로 제작할 수 있다는 점에서 주목할 만하다. 이런 공정 기술에 기존에 개발된 우수한 마이크로파 재료를 접목시키고자 하였다.

본 실험에서는 우수한 마이크로파 유전특성( $\epsilon_r=19.25$ ,  $Q \times f = 75892\text{GHz}$ ,  $\tau_f = 23\text{ppm}/^\circ\text{C}$ )을 가졌지만, 소결온도가 비교적 높은 0.97MgTiO<sub>3</sub>-0.03SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (m.p.=460°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 사하여 0.97MgTiO<sub>3</sub>-0.03SrTiO<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 지르코니아 볼로 36시간 동안 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄한 0.97MgTi-0.03SrTiO<sub>3</sub> 분말은 100°C 전기오븐에서 24시간 동안 조한 후, 알루미나 도가니에 넣어 1100°C에서 3시간 동안 하소하였다. 하소한 분말은 알루미나 유발을 사용하여

분쇄하고, 이중 일부에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 10wt%로 평량하여 첨가한 후, 증류수와 지르코니아 볼을 이용하여 12시간동안 혼합, 분쇄하였다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 혼합 분쇄한 분말은 다시 100°C 전기오븐에서 24시간동안 건조하였다. 건조한 각각의 분말은 다시 알루미나 유발을 이용하여 분쇄하고 소결성을 높이기 위해 바인더(binder)를 첨가해서 체가를 한 후, 원통형 금형( $\phi=12.8\text{mm}$ )에 넣고, 1000kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 가압 성형하였다. 성형한 시료는 1150°C~1250°C에서 3시간동안 소결하였다.

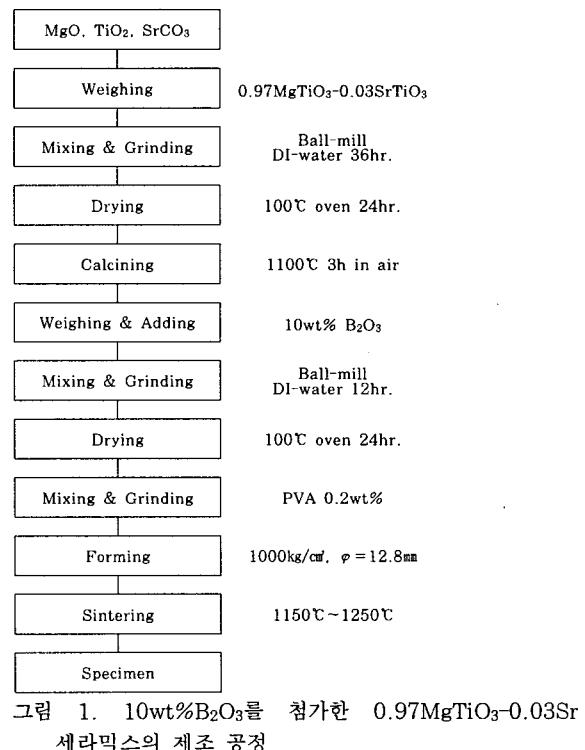


그림 1. 10wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 0.97MgTiO<sub>3</sub>-0.03SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 제조 공정

**2.1.2 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 양면을 겨울면 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, 투파모드의 캐비티 공진기법(cavity

resonator meth 무부하 Q와 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )를 측정하였다. 그리고  $\tau_f$ 값은 25°C와 85°C에서 측정된 주파수를 식(1)에 넣어서 계산하였다.

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

## 2.2 결과 및 고찰

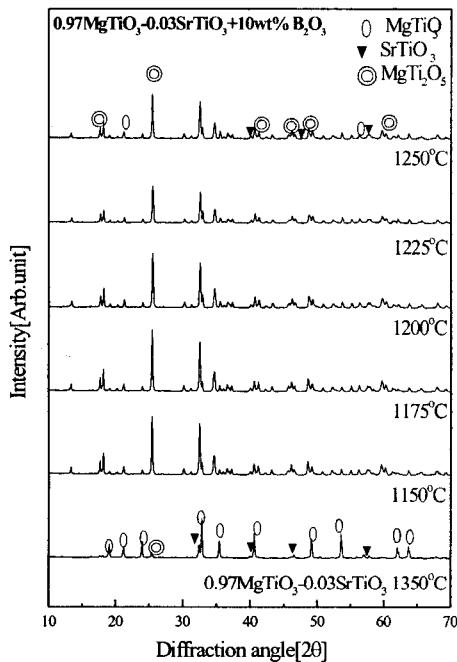


그림 2. 소결온도에 따른  $0.97\text{MgTiO}_3-0.03\text{SrTiO}_3+10\text{wt\% B}_2\text{O}_3$  세라믹스의 X-선 회절 모양

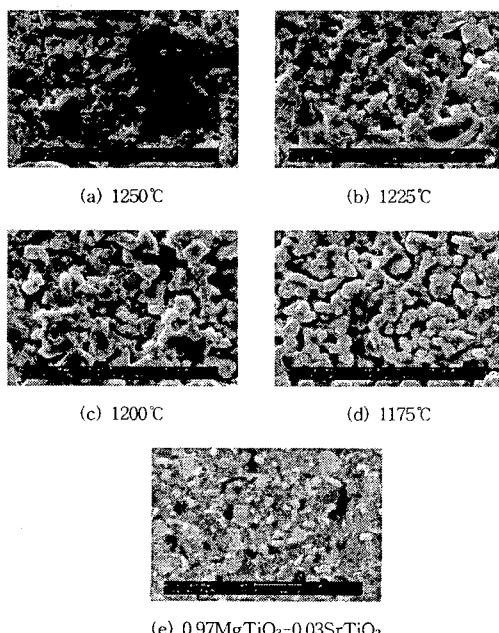


그림 3. 소결온도에 따른  $0.97\text{MgTiO}_3-0.03\text{SrTiO}_3+10\text{wt\% B}_2\text{O}_3$  세라믹스의 미세구조

그림 2는 10wt%  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 첨가한  $0.97\text{MgTiO}_3-0.03\text{SrTiO}_3$  세라믹스의 소결온도에 따른 X-선 회절 모양을 나타낸 것이다.  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 첨가하지 않은  $0.96\text{MgTiO}_3-0.04\text{SrTiO}_3$  세라믹스의 경우 이차상이 없는  $\text{MgTiO}_3$ 와  $\text{SrTiO}_3$ 상으로 나타났으며,  $\text{MgTiO}_3$ 와  $\text{SrTiO}_3$ 의 구조는 일메나이트(ilmenite) 구조와 페로브스카이트(perovskite)구조로 서로 고용하지 않고 혼합상으로 존재한다. 10wt%  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 경우  $\text{MgTiO}_3$ 와  $\text{SrTiO}_3$ 의 X-선 회절 강도는 감소하였으며, 이차상인  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ 상이 나타났다. 이는 주 물질인  $\text{Sr}^{2+}$ (1.12 Å) 이온반경과  $\text{Mg}^{2+}$ (0.46 Å)의 이온반경의 차이에 의한 것으로 생각된다. 또,  $\text{SrTiO}_3$ (소결온도: 1400°C)에 비해 낮은 소결온도를 가지고 있는  $\text{MgTiO}_3$ (소결온도: 1300°C)에 의한 것으로,  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 낮은 용점에 의하여  $\text{MgTiO}_3$ 상이 생성되기 전에  $\text{MgO}$ 와  $\text{TiO}_2$ 가 고용하여 이차상인  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ 가 생성된 것으로 생각된다.

그림 3은 10wt%  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 첨가한  $0.97\text{MgTiO}_3-0.03\text{SrTiO}_3$  세라믹스의 미세구조 모양이다.  $0.97\text{MgTiO}_3-0.03\text{SrTiO}_3$  세라믹스에 비해서 많은 기공(pore)들이 나타났다. 소결온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하였다. 결정립의 형태는 큰 원형, 작은 각진형, 침상형태의 세 가지로 구분된다. 소결온도 1250°C에서는 결정립들 사이의 성장 속도의 차이로 과잉성장을 확인할 수 있었다.

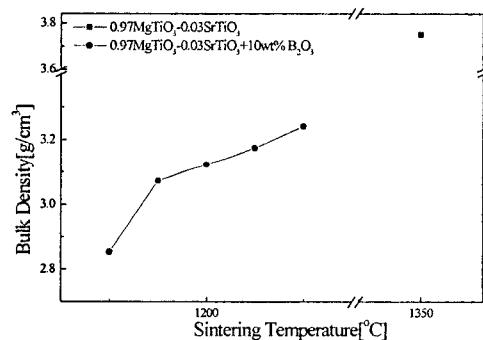


그림 4. 소결온도에 따른  $0.97\text{MgTiO}_3-0.03\text{SrTiO}_3+10\text{wt\% B}_2\text{O}_3$  세라믹스의 밀도

그림 4는 10wt%  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 첨가한  $0.97\text{MgTiO}_3-0.03\text{SrTiO}_3$  세라믹스의 소결온도의 따른 밀도를 나타낸 것이다.  $0.97\text{MgTiO}_3-0.03\text{SrTiO}_3$  세라믹스에 비해서 10wt%  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 첨가했을 때, 밀도값은 현저히 낮아졌다. 이는  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 휘발로 생긴 기공과 결정립의 과잉성장에 의한 것으로 사료된다.  $0.97\text{MgTiO}_3-0.03\text{SrTiO}_3$  세라믹스의 밀도는  $3.75\text{g}/\text{cm}^3$ 이며, 10wt%  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 경우 1250°C에서 가장 높은 밀도를 나타냈으며, 이때의 밀도는  $3.241\text{g}/\text{cm}^3$ 이다.

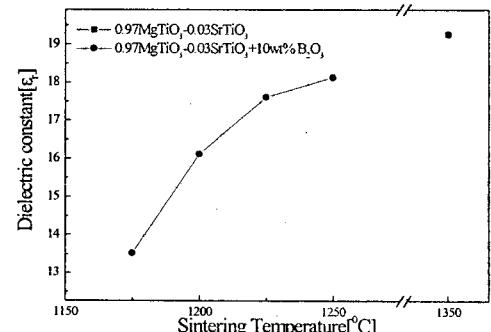


그림 5. 소결온도에 따른  $0.97\text{MgTiO}_3-0.03\text{SrTiO}_3+10\text{wt\% B}_2\text{O}_3$  세라믹스의 유전율

그림 5는 10wt% $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 0.97MgTiO<sub>3</sub>-0.03SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 소결온도에 따른 유전율을 나타낸 것이다. 1350°C에서 소결한 0.97MgTiO<sub>3</sub>-0.03SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 유전율은 19.25이다.  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 첨가로 유전율은 전체적으로 감소하였다. 이는 낮은 응집을 가지고 있는  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 휘발과 결정립의 과잉성장에 의한 기공의 증가에 따른 것으로 사료된다.  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 경우는 1250°C에서 가장 높은 유전율을 나타냈으며, 그 값은 18.13이다.

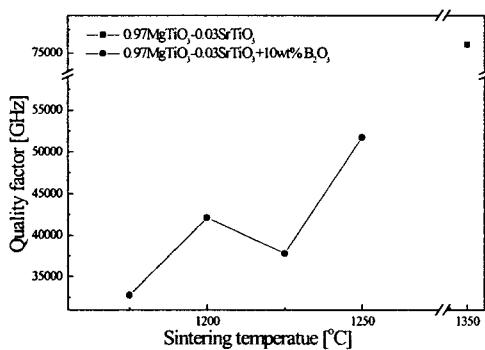


그림 6. 소결온도에 따른 0.97MgTiO<sub>3</sub>-0.03SrTiO<sub>3</sub> +10wt% $\text{B}_2\text{O}_3$  세라믹스의 품질계수

그림 6은 10wt% $\text{V}_2\text{O}_5$ 를 첨가한 0.97MgTiO<sub>3</sub>-0.03SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 소결온도에 따른 품질계수를 나타낸 것이다. 1350°C에서 소결한 0.97MgTiO<sub>3</sub>-0.03SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 품질계수는 75,892GHz였다.  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 첨가로 품질계수는 전체적으로 감소하였다. 이는  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 휘발에 의한 밀도 감소와 이차상인 MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>상에 의한 것으로 사료된다.  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 경우는 1250°C에서 가장 높은 품질계수를 나타냈으며, 그 값은 51,736GHz이다.

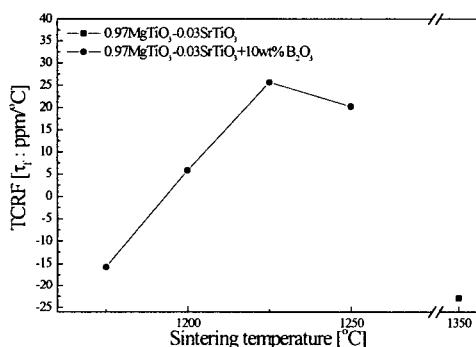


그림 7. 소결온도에 따른 0.97MgTiO<sub>3</sub>-0.03SrTiO<sub>3</sub> +10wt% $\text{B}_2\text{O}_3$  세라믹스의 공진주파수의 온도계수

그림 7은 10wt% $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 0.97MgTiO<sub>3</sub>-0.03SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 소결온도에 따른 공진주파수의 온도계수를 나타낸 것이다. 1350°C에서 소결한 0.97MgTiO<sub>3</sub>-0.03SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 온도계수는 -23ppm/°C였다.  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 첨가한 경우 온도계수는 소결온도가 증가함에 따라 -15.78에서 +25.64ppm/°C로 양의 방향으로 이동하였다. 이는 양의 온도계수를 갖는 SrTiO<sub>3</sub>가 음의 온도계수를 갖는 MgTiO<sub>3</sub>보다 소결온도가 높게 때문에이라고 사료된다. 1200°C에서 소결한 경우, 공진 주파수의 온도계수는 5.8ppm/°C로 제로에 가장 가까웠다.

### 3. 결 론

10wt% $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 참가한 0.97MgTiO<sub>3</sub>-0.03SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. X-선 회절분석 결과 10wt% $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 0.97MgTiO<sub>3</sub>-0.03SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스에는 MgTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>상의 합성과 이차상인 MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>상이 나타났다.
2. 소결온도가 증가함에 따라 결정립의 크기는 증가하였고, 소결온도가 1250°C에서는 과잉소결이 일어났다.
3. 10wt% $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 0.97MgTiO<sub>3</sub>-0.03SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성에서, 유전율( $\epsilon_r$ )은 13.52 18.13, 품질계수( $Q \times f_r$ )는 32750~51736GHz, 공진의 온도계수( $\tau_f$ )는 -15.78~25.64ppm/°C이었다.
4. 10wt% $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 0.97MgTiO<sub>3</sub>-0.03SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 경우는  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 첨가하지 않은 경우와 비교해서 전체적인 마이크로파 유전특성의 약간의 저하는 있었지만, 저온 소결에 성공하였다.

#### 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