

# B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>의 마이크로파 유전특성

## Microwave dielectric properties of 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> ceramics with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

김정훈\*, 최의선\*, 이문기\*, 정장호\*\*, 이영희\*

(Jung Hun kim\*, Eui Sun Choi\*, Mun Ki Lee\*, Jang Ho Jung\*\*, Young Hee Lee\*)

### Abstract

The 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<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. According to the X-ray diffraction pattern of the 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<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 of the MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were appeared. In the case of 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10wt%) ceramics sintered 1225°C, dielectric constant, quality factor and temperature coefficient of resonant frequency were 19.82, 62,735GHz, -2.983ppm/°C, respectively.

**Key Words :** 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dielectric constant( $\epsilon_r$ ), Quality factor(Q $\times$ f<sub>r</sub>), Temperature coefficient of resonant frequency( $\tau_f$ )

### 1. 서 론<sup>1)</sup>

이동 및 위성통신 시장이 전 세계적으로 급속히 성장함에 따라서 기지국 및 단말기용 마이크로파 부품의 수요가 급증하고 있다. 특히 마이크로파 수동부품인 유전체 필터는 무선통신기에서 큰 부피를 차지하고 있어 이의 소형화 및 경량화가 절실히 요구되고 있다.<sup>1)</sup> 마이크로파 유전체에 대한 연구는 BMT계를 중심으로 하는 복합 페로브스카이트 구조에 대한 많은 연구가 행하여졌다.<sup>2)</sup> 페로브스카이트계 화합물은 고용성이 뛰어나 다양한 유전율과 품질계수특성을 갖는 재료들이 개발되었지만, 저유전율(10~20)을 갖는 재료에 대한 연구는 매우 미약한 실정이다. 저유전율 재료로는 크게 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계와 MgTiO<sub>3</sub>계로 나눌 수 있으며, ilmenite

구조의 MgTiO<sub>3</sub> 세라믹은 높은 품질계수(22,000 at 5GHz)와 음의  $\tau_f$ (-45ppm/°C)를 나타낸다<sup>3)</sup>.

따라서 본 연구에서는 MgTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 공진 주파수의 온도특성을 개선하기 위하여 양의  $\tau_f$ (+1700ppm/°C)를 갖는 SrTiO<sub>3</sub><sup>4)</sup> 세라믹스를 합성하고 소결 온도를 낮추기 위해 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 위성통신용 마이크로파 유전체로의 응용가능성을 조사하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 시편의 제조

본 연구에서는 출발원료로 MgO, TiO<sub>2</sub>, SrCO<sub>3</sub>를 사용하였다. MgO, TiO<sub>2</sub>, SrCO<sub>3</sub>를 조성식에 따라 평량하고 증류수를 분산매로 사용해 지르코니아 볼로 36시간 동안 혼합 분쇄하였다. 혼합분쇄한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>를 100°C 전기오븐에서 24시간 동안 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 1100°C에서 3시간 하소하였다. 하소한 분말을 재분

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

쇄하고 이중 일부에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 10wt%씩 평량하여 첨가한 후, DI-water와 지르코니아볼을 이용하여 12시간동안 혼합 분쇄하였다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 혼합 분쇄한 각각의 분말은 다시 알루미늄 유발을 이용하여 분쇄하고 소결성을 높이기 위해 binder(0.2wt% PVA)를 첨가해 체가름을 한 후 원통형 금형( $\phi=12.8\text{mm}$ )에 넣고 1000kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가해 성형하였다. 성형한 시료는 1175°C~1275°C에서 3시간 동안 소결하였다.

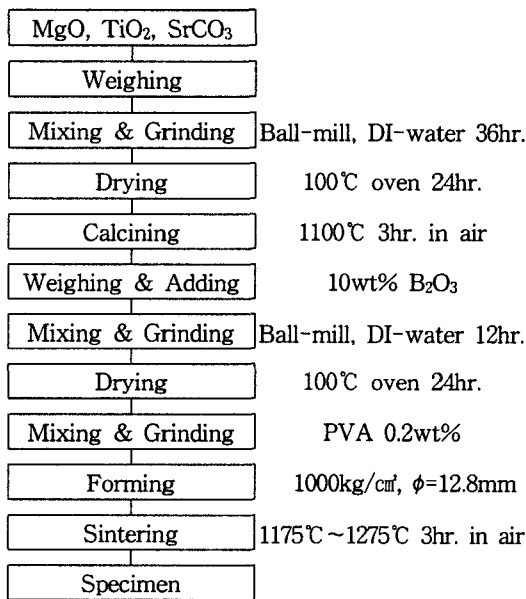


그림 1. 10wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 제조 공정

Fig. 1. Manufacturing process for the 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> ceramics with 10wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 2.2 측정

조성변화에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 관찰하기 위해 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuK $\alpha_1$ ( $\lambda=1.542\text{\AA}$ )을 사용하였으며, 스텝 폭과 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 Hakki와 Coleman<sup>5)</sup>에 의해 제시되고 Kobayashi<sup>6)</sup>등이 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 유전율( $\epsilon_r$ )을 측정하였고, 투과 모드의 공동 공진기법(cavity resonator method)으

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

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

## 3. 결과 및 고찰

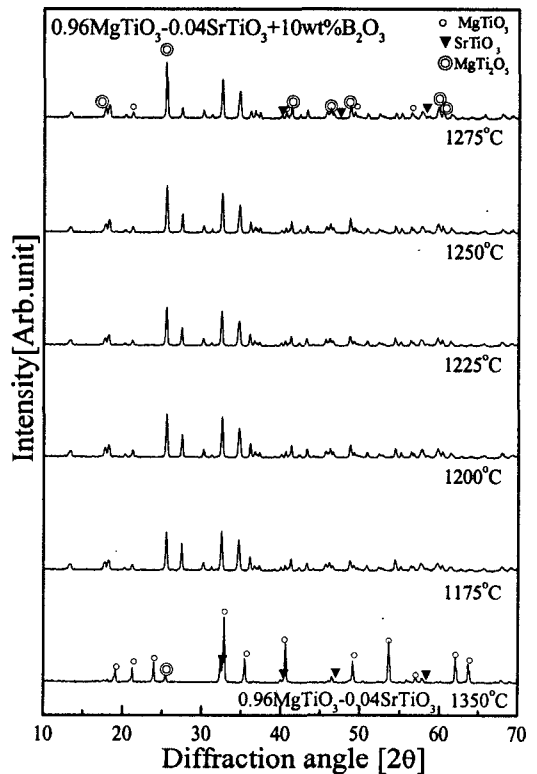


그림 2 소결온도에 따른 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+10wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 X-선 회절 모양

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+10wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics with sintering temperature

그림 2는 소결온도에 따른 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+10wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 X-선 회절 모양이다. 1350°C에서 소결한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>의 세라믹스의 경우 이차상없는 MgTiO<sub>3</sub>상과 SrTiO<sub>3</sub>상으로 나타났으며, 이 두상은 고용하지 않고 혼합상으로 나타났다. 이런 결과는 a축 5.054Å(c축 13.898Å)인 일메나이트구조(ilmenite structure)의 MgTiO<sub>3</sub>와 a축이 3.905Å인 페로브스카이트구조

(perovskite structure)의  $\text{SrTiO}_3$ 와의 고용에 의한 결과는 아니며, 두 상의 공존에 의한 것이다.  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 첨가에 따라 이차상인  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ 상이 나타났으며, 소결온도의 증가에 따라 X-선 회절강도는 강하게 나타났다. 이와 같은 이차상은 주 물질인  $\text{Sr}^{2+}$ (1.12Å) 이온반경과  $\text{Mg}^{2+}$ (0.46Å)의 차이가 큰 이온반경에 의한 것으로 생각된다. 대부분의 이차상은 마이크로파 유전특성을 저하시키는 작용을 하는 것으로 보고되어 있다<sup>7)</sup>.

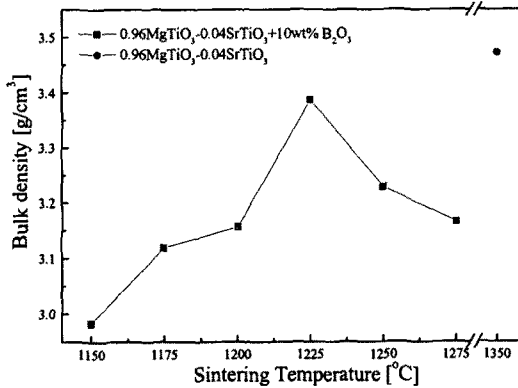


그림 3. 소결온도에 따른 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+10wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 밀도  
Fig. 3. Density of 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+10wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics with sintering temperature

그림 3은 소결온도에 따른 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+10wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 밀도이다. 1350°C에서 소결한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>의 세라믹스의 밀도는 3.4713g/cm<sup>3</sup>이다. 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>에 10wt%의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우, 소결온도의 증가에 따라 밀도는 증가하였으나, 1250°C 이상의 소결온도에서 밀도는 감소하였다. 이는 1250°C 이상의 소결온도에서는 파인소결에 의한 결정립 파괴 및 기공의 증가에 의한 것으로 사료된다. 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+10wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 경우 1225°C의 소결온도에서 가장 좋은 밀도를 나타내었으며, 이때의 밀도는 3.3865g/cm<sup>3</sup>이었다.

그림 4는 소결온도에 따른 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+10wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 유전율이다. 1350°C에서 소결한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>의 세라믹스의 유전율은 20이다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>의 세라믹스의 경우 1175°C에서 1225°C범위의 소결온도에서는 소결온도의 증가에 따라 유전율은 증가하였다. 1250°C이상의 소결온도에서는 유전율이 감소하였다. 1225°C의 소결온도에서

가장 좋은 유전율을 나타내었으며, 이때의 유전율은 19.82이다.

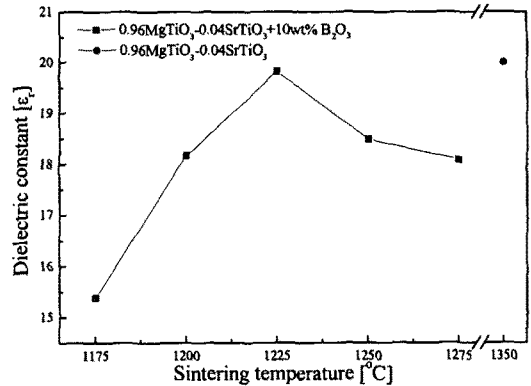


그림 4. 소결온도에 따른 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+10wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 유전율  
Fig. 4. Dielectric constant of 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+10wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics with sintering temperature

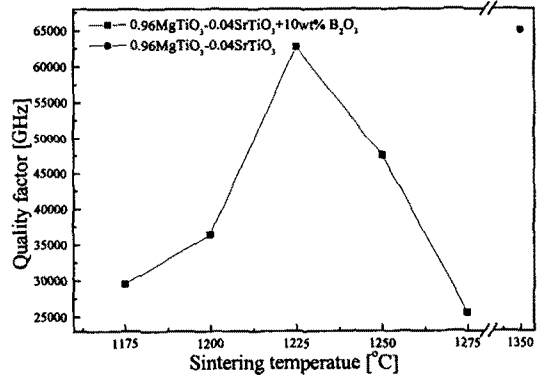


그림 5. 소결온도에 따른 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+10wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 품질계수  
Fig. 5. Quality factor of 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+10wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics with sintering temperature

그림 5는 소결온도에 따른 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+10wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 품질계수이다. 1350°C에서 소결한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>의 세라믹스의 품질계수는 65,000GHz이다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>의 세라믹스의 경우 1175°C에서 1225°C범위의 소결온도에서는 소결온도의 증가에 따라 품질계수는 증가하였다. 이는 밀도에서도 나타나듯이 소결온도의 증가에 따라 소결성이 좋아짐에 따른 것으로 생각된다. 1250°C이상의

소결온도에서는 품질계수는 감소하였다. 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+10wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 경우 1225℃의 소결온도에서 가장 좋은 품질계수를 나타내었으며, 이때의 품질계수는 62,735GHz이다.

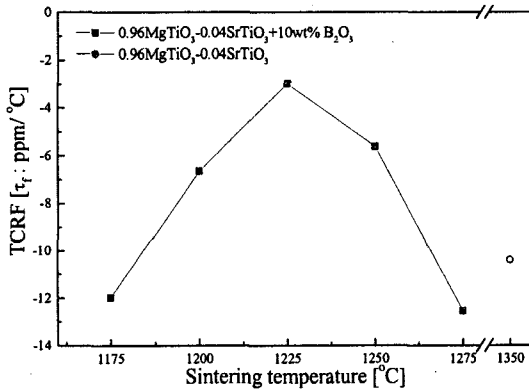


그림 6. 소결온도에 따른 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+10wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 공진주파수의 온도계수

Fig. 6. Temperature coefficient of resonant frequency of 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+10wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics with sintering temperature

그림 6은 소결온도에 따른 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+10wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 공진주파수의 온도계수이다. 1350℃에서 소결한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>의 세라믹스의 온도계수는 -10.4ppm/℃이다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따라 공진주파수는 '0'의 값에 접근하였으며, 1225℃에서 소결한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+10wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 온도계수는 -2.983 ppm/℃이다.

#### 4. 결 론

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 10wt%첨가한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. X-선 회절분석 결과 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따라 이차상인 MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>상이 형성되었다.
2. 이차상인 MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>상의 영향에 의하여 유전율과 품질계수는 약간 감소하였다.
3. 1225℃에서 소결한 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10wt%) 세라믹스의 경우 품질계수, 유전율 및 공진주파수의 온도계수는 각각 62,735GHz, 19.82,

-2.983ppm/℃ 이다.

본 실험을 통하여 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 10wt%첨가함에 따라 0.96MgTiO<sub>3</sub>-0.04SrTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 소결온도를 1350℃에서 1175℃~1275℃의 범위로 낮출 수 있었으며, 1225℃에서 소결한 경우 유전율과 품질계수는 약간 감소하였지만, 공진주파수의 온도계수는 크게 향상되었다.

#### 감사의 글

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

#### 참고 문헌

- [1] N.Ida, "Microwave NDT", Kluwer Academic Publisher, 1990.
- [2] 이영희, "이동통신용 Microwave 유전체", 대한전기학회지, Vol.42(3), pp12~18, 1993.
- [3] Sato. T., Miyamoto, R. and Fukasawa, a., Jpn. J. Apply. Phys., 1981, 20(suppl. 20-4), 151~154.
- [4] M. Furuya et al., "Microwave Dielectric Properties for Ba(Ma<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-A(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> (A=Ba, Sr and Ca) Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.33, No.9B, 1994.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Cheng-Shing Hsu et al., "Effect of CuO additive on sintering and microwave dielectric behavior of LaAlO<sub>3</sub> ceramics", Materials Research Bulletin, Vol.36, pp 1939~1947, 2001