

Microwave Dielectric Properties of the MgTiO₃-SrTiO₃ Ceramics

裴慶仁* · 李相喆** · 崔義善** · 裴善基*** · 李永熙§

(Kyoung-In Bae · Sang-Chul Lee · Eui-Sun Choi · Seon-Gi Bae · Young-Hie Lee)

Abstract - The (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ (x=0.03~0.04) ceramics were fabricated by the conventional mixed oxide method. The structural and microwave dielectric properties were investigated by XRD, SEM, EDS and network analyzer. The sintering temperature and time were 1275°C~1350°C and 2hours, respectively. In the XRD results of 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃ ceramics, the perovskite structure of SrTiO₃ and ilmenite structure of MgTiO₃ phases were coexisted. The dielectric constant(ϵ_r) and temperature coefficient of resonant frequency(τ_f) were increased with addition of SrTiO₃. In the case of 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃ ceramics sintered at 1325°C, the dielectric constant, quality factor(Q) and temperature coefficient of resonant frequency(τ_f) were 20.13, 7956(at 7.27GHz), and +1.76ppm/°C, respectively.

Key Words : Perovskite structure, Ilmenite structure, Dielectric constant(ϵ_r), Quality factor, Temperature coefficient of resonant frequency(τ_f)

1. 서 론

정보화 시대의 발전에 따라 마이크로파를 이용한 무선 및 위성통신기의 수요가 급증하고 있으며, 이러한 무선통신기에 사용되는 마이크로파 유전체 필터는 큰 비중을 차지하게 되었다. 특히 위성통신 및 위성방송용 안테나 재료의 경우, 높은 품질계수와 안정된 온도특성을 갖는 재료의 개발과 더불어, 소형경량화, 고품질, 고성능화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.[1],[2]

마이크로파 유전체에 대한 연구는 페로브스카이트 화합물의 우수한 고용성을 이용하여 다양한 유전율과 품질계수특성을 갖는 BMT계와 BZT계를 중심으로 많이 이루어져 왔으나 [3], 저유전율(10~20)을 갖는 재료에 대한 연구는 미약한 실정이다. 현재 사용되고 있는 주파수 할당범위가 통신산업의 발달에 따라서 더욱 높은 주파수 대역을 필요로 하고 있다. 높은 주파수에 사용되는 증계기는 고전력을 사용하게 되며, 고전력에서 견딜수 있는 큰 직경과 강도, 높은 주파수에서 안정된 필터 역할을 하기위한 높은 품질계수가 필요하다. 저유전율 재료는 높은 주파수대역의 증계기 필터로 활용가치가 높으며, 크게 Al₂O₃계와 MgTiO₃계가 있으며, 주로 많이 사용하는 일메나이트(ilmenite)구조의 순수한 MgTiO₃는 높은 값의 품질계수(22,000 at 5GHz)와 낮은 유전율($\epsilon_r=16$)을 갖고 있으나, 공진주파수의 온도계수가 음(-)의 방향인 -45ppm/°C로

온도에 매우 민감하다는 단점 때문에 유전체 공진기로 사용하기에 부적합한 것으로 알려져 왔다.[4]

따라서, 본 연구에서는 MgTiO₃ 세라믹스의 음의 온도계수($\tau_f=-45$ ppm/°C)를 개선하기 위하여 양의 온도계수($\tau_f=+1700$ ppm/°C)[5],[6]를 갖는 SrTiO₃ 세라믹스를 첨가하여 소결온도에 따른 (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ (x=0.03~0.04) 세라믹스의 온도계수 특성과 마이크로파 유전특성을 조사하여 위성통신용 마이크로파 유전체로의 응용가능성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 출발원료로 MgO(98%), TiO₂(99%), SrCO₃(98%)를 사용하여 (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ (x=0.03~0.04)세라믹스를 일반 소성법으로 제작하였다. 먼저 MgO, SrCO₃와 TiO₂를 조성식에 따라 평량한 후, 아세톤을 분산매로 지르코니아볼로 24시간 동안 각각 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄한 MgTiO₃와 SrTiO₃ 분말을 각각 100°C 전기오븐에서 24시간 동안 건조한 후, 알루미늄 도가니에 넣어 1000°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소시 전기로의 온도상승율은 5°C/min.로 하였다. 1차 하소한 MgTiO₃와 SrTiO₃ 분말을 물비에 따라 아세톤을 분산매로 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 동안 혼합분쇄하였으며, 충분히 건조한 후, 1000°C에서 2시간 동안 2차 하소하였다. 알루미늄 유발을 이용하여 분쇄하고 100mesh로 체가름 한 분말을 원통형 금형($\phi=12.8$ mm)에 넣고, 1000kg/cm²의 압력으로 일축가압 성형하였다. 성형한 시료를 1275°C~1350°C에서 2시간 동안 소결하였으며, 제조공정을 그림1과 같다.

2.2 측정

그림 2는 혼합 분쇄된 시료의 가열 과정 중에서 발생하는

* 準 會 員 : 丹 菴 電 子 通 信 株 式 會 社 研 究 員

** 正 會 員 : 光 云 大 電 子 材 料 工 學 科 博 士 課 程

*** 正 會 員 : 仁 川 大 電 氣 工 學 科 教 授 · 工 博

§ 正 會 員 : 光 云 大 電 子 材 料 工 學 科 教 授 · 工 博

接受日字 : 2001年 2月 20日

最終完了 : 2001年 6月 30日

물리, 화학적 변화를 고찰하기 위하여 시차열분석(Differential Thermal Analysis) 및 열중량분석(Thermal Gravimetric Analysis)을 하였다. 그림 2(a) MgTiO₃ 분말의 경우 322.85°C에서 흡열피크가 발생하였으며, 이는 휘발성 불순물 및 불밀 과정에서 혼합된 유기물의 연소에 의해 발생한 것이다. 또한, 744.81°C까지 3.473%의 중량감소가 발생하였다. 1249.30°C 이상에서 발열피크가 관찰되는데 이는 재결정화 및 결정립의 성장에 의한 것이다. 그림 2(b) SrTiO₃ 분말의 경우 800°C ~ 1000°C 사이에서 급격한 중량감소가 발생하였으며, 이는 SrTiO₃ 시료자체에 포함된 CO₂의 휘발에 의한 것이다. 1005.74°C까지 20.77%의 중량감소가 나타났다. 소결온도 및 조성변화에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성 과정을 관찰하고자 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 CuK α_1 ($\lambda=1.542$ Å)을 사용하였으며, 스텝 폭과 주사 속도는 0.05deg., 10deg./min.로 하였다. 주사전자현미경을 이용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공등의 미세구조를 고찰하였으며, 소결성의 향상 및 정량분석을 알아보기 위해 EDS를 이용하였다. 마이크로파 유전특성은 Hakki와 Coleman에 의해 제시되고 Kobayashi등이 보정한 유전체 공진기법을 이용하여 Network Analyzer(HP8757D)로 측정하였다.[8],[9]

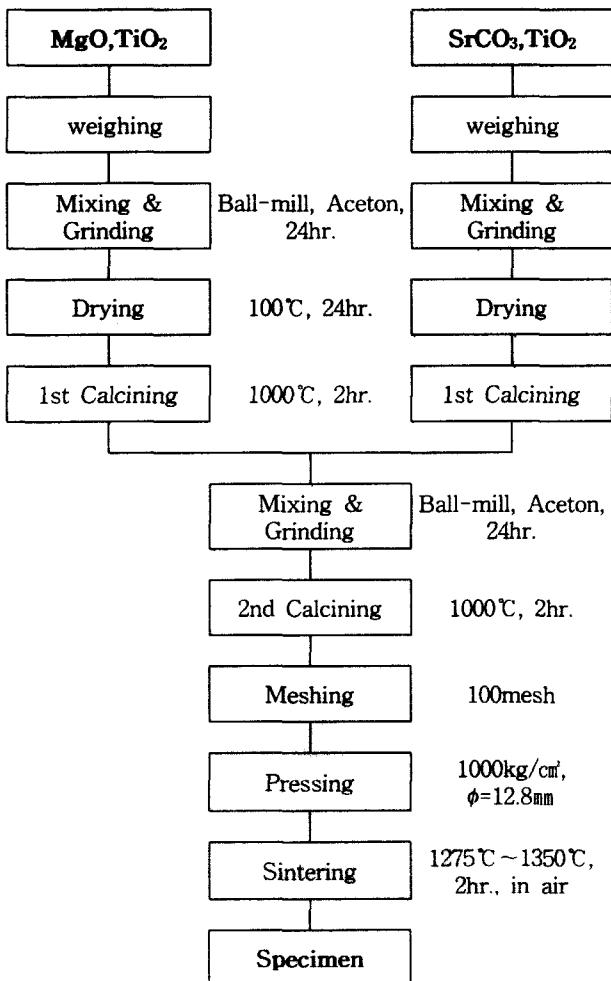
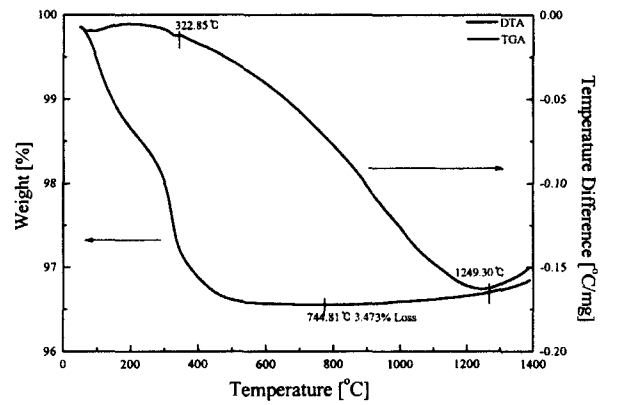
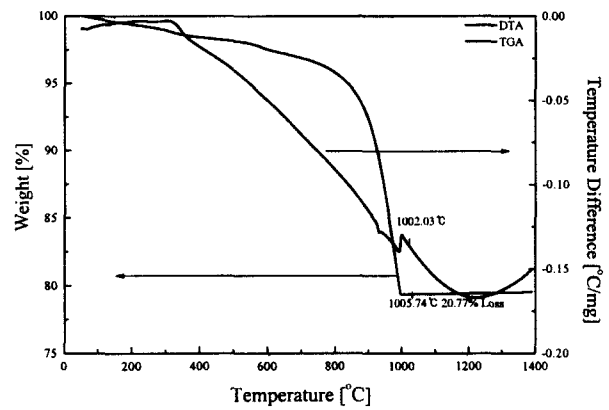


그림 1 MgTiO₃-SrTiO₃ 세라믹스의 제조공정
Fig. 1 Manufacturing process for the MgTiO₃-SrTiO₃



(a) MgTiO₃



(b) SrTiO₃

그림 2 MgTiO₃와 SrTiO₃ 분말의 시차열분석 및 열중량분석
Fig. 2 DTA and TGA patterns of the MgTiO₃ and SrTiO₃ powder

3. 결과 및 고찰

그림 3은 (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃를 1325°C에서 소결한 X-선 회절모양이다. 모든 조성에서 중간상 및 이차상이 거의 없었으며, 32.8° 부근의 MgTiO₃ (104)면, 32.4° 부근의 SrTiO₃ (110)면과 40.65° 부근의 MgTiO₃ (113)면, 39.95° 부근의 SrTiO₃ (111)면은 하나의 피크로 합쳐져 구분이 불가능하였다. 이런 결과는 a축 5.054Å (c축 13.898Å)인 일메나이트구조 (ilmenite structure)의 MgTiO₃와 a축이 3.905Å인 페로브스카이트구조(perovskite structure)의 SrTiO₃와의 고용에 의한 결과는 아니며, 두 상의 공존에 의한 것으로 사료된다.[10]

그림 4는 소결온도를 1275°C ~ 1350°C까지 25°C간격으로 변화시켜 2시간 동안 소결한 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃ 세라믹스의 X-선 회절분석 결과이다. 그림 3과 같이 일메나이트 구조의 MgTiO₃와 페로브스카이트구조(perovskite structure)의 SrTiO₃상이 공존하고 있으며, 소결온도의 증가에 따라 FWHM 값이 감소와 SrTiO₃ 피크의 회절강도 증가에 의하여 소결성이 향상된 것으로 생각된다. 소결성의 향상은 밀도 및 유전율에 영향을 미칠것으로 생각된다. 또한 이와 같은 현상은 MgTiO₃(>1275°C)보다 높은 소결온도를 갖는 SrTiO₃

(>1400℃)상에 의한 것으로 소결온도의 증가에 소결성이 향상된 것으로 사료된다. 특히 1325℃의 강한 회절피크로 보아 결정립이 가장 잘 성장된 것으로 사료된다.

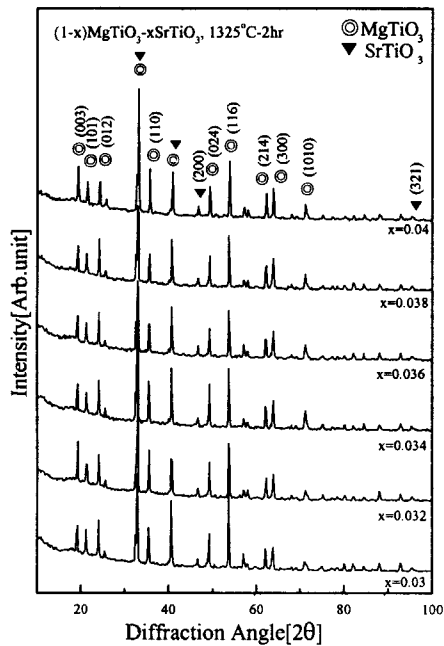


그림 3 1325℃에서 소결한 (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ 세라믹스의 X-선 회절모양

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ ceramics sintered at 1325℃

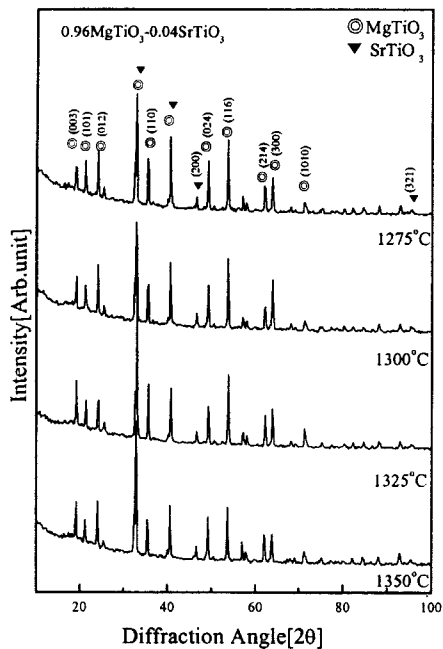
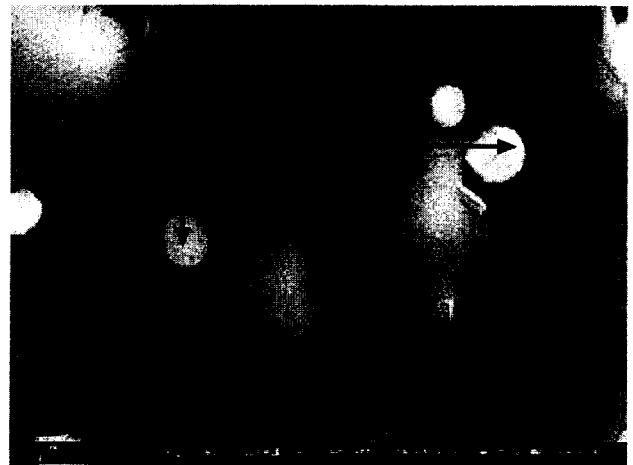


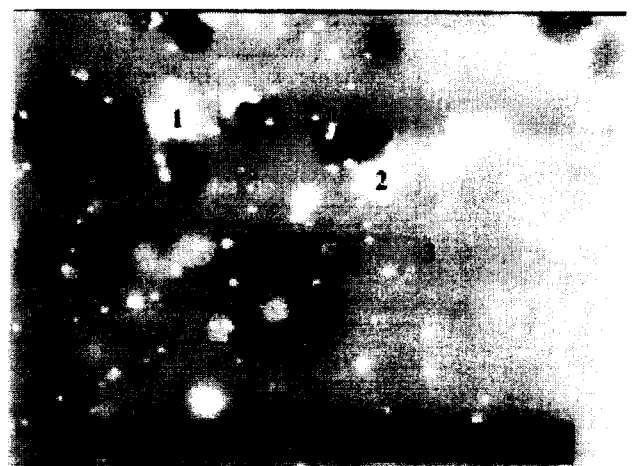
그림 4 소결온도에 따른 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃ 세라믹스의 X-선 회절모양

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃ ceramics with sintering temperature

그림 5(a)는 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃를 1325℃에서 소결한 시편의 결정립의 형태로서 소결체의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 결정립이 큰 MgTiO₃ 상의 내부에 SrTiO₃ 상이 형성되었으며, 이는 X-선 회절 분석에서 고찰한 바와 같이 일메나이트구조의 MgTiO₃상에 페로브스카이트구조의 SrTiO₃ 상이 고용이 되지 않았기 때문에 나타나는 현상으로 보여진다. 또한 조성의 변화에 따라 미세구조의 큰 변화는 나타나지 않았다. 이는 SrTiO₃ 첨가량의 차이가 크게 나지 않아 비슷한 미세구조를 나타낸 것으로 판단된다. 그림 5(b)와 표 1은 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃를 1325℃에서 소결한 시편의 EDS 분석결과이다. 시료는 정밀도를 높이기 위해 카본코팅이나 골드코팅을 거치지 않고 wet mode 상태에서 측정하였다. EDS 사진에서 1과 2는 SrTiO₃를 나타내었다. 1인 경우 표 1의 EDS분석결과 약간의 Mg가 나타났는데 이는 주 성분인 Mg에 의한 것이다. EDS 사진에서 3과 4는 MgTiO₃를 나타낸 것으로 약간의 Sr이 검출된 이유는 미세한 Sr이 Mg상에 약간씩 붙어 있어서 나타난 결과로 생각된다.



(a) SEM



(b) EDS

그림 5 1325℃에서 소결한 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃ 세라믹스의 SEM 및 EDS

Fig. 5 SEM and EDS of the 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃ ceramics sintered at 1325℃

표 1 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃ 세라믹스의 X-선 분광기 분석 (EDS)

Table. 1 Energy Dispersive X-ray Spectrometer(EDS) of the 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃ ceramics

Number	Element	wt%	at%	K-Ratio
1	Mg	0.48	0.54	0.0019
	Sr	9.12	2.84	0.0683
	Ti	50.67	28.86	0.4691
	O	39.74	67.76	0.0522
2	Mg	0	0	0
	Sr	7.85	2.64	0.0587
	Ti	58.9	36.19	0.5521
	O	33.25	61.17	0.0393
3	Mg	18.43	21.03	0.0799
	Sr	0.76	0.24	0.0049
	Ti	53.18	30.81	0.4919
	O	27.63	47.92	0.0353
4	Mg	15.01	17.87	0.0635
	Sr	1.89	0.63	0.0126
	Ti	57.15	34.54	0.0126
	O	25.95	46.96	0.0314

그림 6은 소결온도 변화에 따른 (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ (x=0.03~0.04) 세라믹스의 밀도변화를 나타내었다. 소결온도의 증가에 따라 밀도는 증가하였으나 1350℃의 소결온도에서는 밀도는 감소하였다. 이는 XRD에서 나타나듯이 1325℃에서 강한 회절피크와 FWHM의 폭의 감소에 의한 소결성 향상에 의한 것이다. SrTiO₃의 증가에 따라 밀도는 증가한 것을 볼수 있으며, 이는 Sr의 원자량이 Mg나 Ti의 원자량보다 큰것에 기인하는 것으로 사료된다. 1325℃에서의 높은 소결 밀도는 유전율과 품질계수에 영향을 미칠것으로 생각된다.

그림 7은 소결온도에 따른 (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ 세라믹스의 유전상수이다. 높은 유전율($\epsilon_r=255$)을 갖는 SrTiO₃의 첨가량이 증가할수록 유전상수는 일반적인 유전체 세라믹스에서 나타나는 대수혼합법칙(logarithmic mixing rule)과 잘 부합하여 유전상수의 증가를 나타내었다.[11],[12] X-선 회절 분석 결과에서와 같이 MgTiO₃와 SrTiO₃는 고용을 하지않고 각각 다른상으로 공존하기 때문에 혼합법칙이 잘 적용되는 것으로 사료된다. 특히 1325℃에서 소결한 시편의 전 조성에서 가장 높은 유전상수값을 나타냈으며, 이는 XRD 회절분석에서 FWHM의 폭의 감소에 의한 결정립 성장에 의한 것이며, 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃ 세라믹스의 경우 20.13의 높은 유전율을 나타내었다.

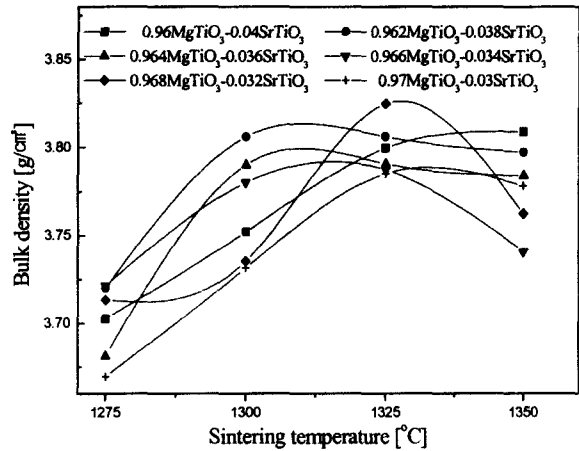


그림 6 소결온도에 따른 (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ 세라믹스의 밀도변화

Fig. 6 Density of the (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ ceramics with sintering temperature

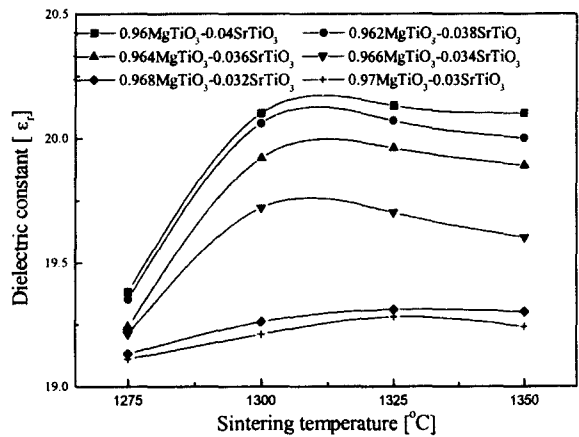


그림 7 소결온도에 따른 (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ 세라믹스의 유전상수

Fig. 7 Dielectric constant of the (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ ceramics with sintering temperature

그림 8은 소결온도에 따른 (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ 세라믹스의 품질계수이다. 소결온도가 증가함에 따라 품질계수는 증가하는 경향을 나타내었으며, 1325℃에서 소결한 대부분의 시편에서 높은 품질계수를 나타내었다. 반면 SrTiO₃ 첨가량이 증가함에 따라서 품질계수는 감소하였으며, 이는 MgTiO₃ 세라믹스의 높은 품질계수(Q×f=110,000)에 비하여 낮은 품질계수를 갖고 있는 SrTiO₃ (Q×f=1400)에 의한 것으로 사료된다. 1325℃에서 소결한 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃ 세라믹스의 경우, 57840으로 마이크로파 유전체 공진기로서는 비교적 우수한 품질계수값을 나타내었다.

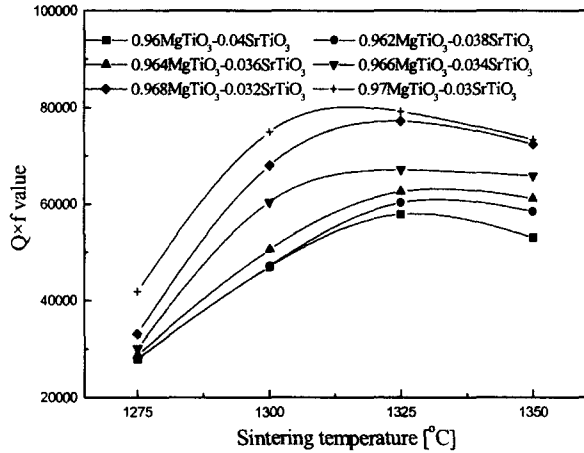


그림 8 소결온도에 따른 (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ 세라믹스의 품질계수
 Fig. 8 Quality factor of the (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ ceramics with sintering temperature

그림 9는 조성비에 따른 (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ 세라믹스의 공진주파수의 온도계수(τ_f)를 나타내었다. 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 SrTiO₃의 첨가량이 증가함에 따라 음의 방향에서 양의 방향으로 변화하였다. 이는 SrTiO₃가 갖는 큰 양(+)의 공진주파수의 온도계수($\tau_f=+1700\text{ppm}/^\circ\text{C}$)에 의한 것이다. SrTiO₃ 몰비가 0.038~0.04의 범위에서 미세한 조성변화를 통하여 공진주파수의 온도계수를 '0ppm/°C'로 안정화시킬 수 있을 것으로 사료된다.

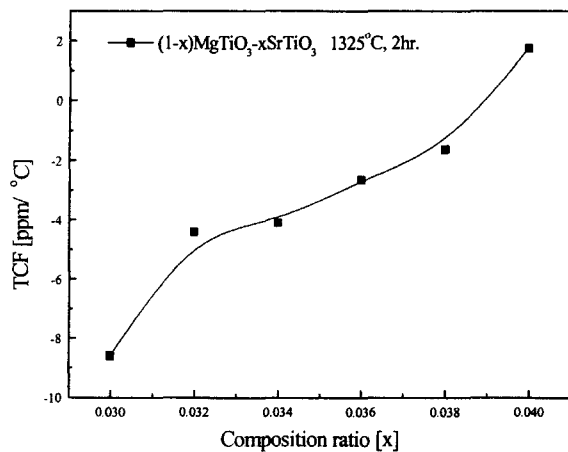


그림 9 조성비에 따른 (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ 세라믹스의 공진주파수의 온도계수
 Fig. 9 Temperature coefficient of resonant frequency of the (1-x)MgTiO₃-xSrTiO₃ ceramics with sintering temperature

4. 결 론

일반소성법을 이용하여 SrTiO₃를 MgTiO₃에 첨가한 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. X-선 회절분석으로부터 일메나이트구조의 MgTiO₃와 페로브스카이트구조의 SrTiO₃는 고용되지 않으며, 공존하는 것으로 나타났다.
2. SrTiO₃ 몰비의 증가에 따라 유전상수는 증가되었지만, 품질계수는 감소하였다.
3. SrTiO₃ 몰비의 증가에 따라 공진주파수의 온도계수는 음의 방향에서 양의 방향으로 점차적으로 변했다.
4. 1325°C에서 소결한 0.96MgTiO₃-0.04SrTiO₃ 세라믹스의 유전상수, 품질계수 및 공진주파수의 온도계수는 각각 20.13, 57840, +1.76ppm/°C의 특성을 나타내었다.

이상의 결론으로부터 SrTiO₃의 첨가비를 조절함으로써 MgTiO₃ 세라믹스의 온도계수를 양으로 변화시킬 수 있었으며, 유전상수, 품질계수, 온도계수특성을 고려해 볼때 위성통신용 마이크로파 유전체 공진기로 충분히 응용할 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 광운대학교 교내학술연구비 지원에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

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] N.Ida, "Microwave NDT", Kluwer Academic Publisher, 1990.
- [3] O. Renoult et al., "Sol-Gel Processing and Microwave Characteristics of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Dielectrics", J. Am. Ceram. Soc., Vol.75, No.12, pp.3337~3340, 1992.
- [4] V. M. Ferreira et al., "The effect of Cr and La on MgTiO₃ and MgTiO₃-CaTiO₃ microwave dielectric ceramics", J. Mater. Res., Vol.12, No.12, pp.3293~3299, 1997.
- [5] 이영희 등, "소결온도와 Sr몰비에 따른 Mg_{1-x}Sr_xTiO₃ 세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전특성", 대한전기학회논문지, Vol.50, No.5, pp.226~231, 2001.
- [6] T. Hirata, K. Ishioka, and M. Kitajima, "Vibrational Spectroscopy and X-Ray Diffraction of Perovskite Compounds Sr_{1-x}M_xTiO₃ (M=Ca, Mg; 0 ≤ x ≤ 1)", Journal of Solid State Chemistry, Vol.124, pp.353~359, 1996.
- [7] M. Furuya et al., "Microwave Dielectric Properties for Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-A(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃ (A=Ba, Sr and Ca) Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.33, No.9B, pp.5482~5487, 1994.
- [8] 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, pp.402~410, 1960.

- [9] 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, pp.586~592, 1985.
- [10] 이영희 등, "소결온도에 따른 0.9MgTiO₃-0.1SrTiO₃ 세라믹스의 구조 및 마이크로파 유전특성", 대한전기학회논문지, Vol.49, No.5, pp.294~298, 2000.

- [11] J. M. Wu, "Reaction Sequence and Effect of Calcination and Sintering on Microwave Properties of (Ba,Sr)O-Sm₂O₃-TiO₂ Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol.73, No.6, pp1599-1605, 1990.
- [12] M. Onoda, "Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Solid Solution Ceramics with Temperature-Stable, High Dielectric Constant and Low Microwave Loss", Jpn. J. Appl., Vol.21, No.12, pp.908~911, 1982.

저 자 소 개



배 경 인 (裴慶仁)

1999년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업.
2001년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 현재 (주)단암전자통신 연구원
Tel : 031-452-0191
E-mail : cera2002@hanmail.net



배 선 기 (裴善基)

1976년 숭실대 공대 전기공학과 졸업. 1979년 연세대 산업대학원 졸업(석사). 1989년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(공학박). 현재 시립인천대 공대 전기공학과 교수
Tel : 032-770-8432, Fax : 032-765-8118
E-mail : sgbae@lion.inchon.ac.kr



이 상 철 (李相喆)

1998년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업.
2000년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전자재료공학과 박사과정
Tel : 02-940-5164
E-mail : lsc3787@explore.kwangwoon.ac.kr



이 영 희 (李永熙)

1973년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1975년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1981년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1985~1986년 Penn. State MRL 객원 연구원. 현재 광운대 공대 전자재료공학과 교수

Tel. 02-940-5164, Fax : 02-915-8084
E-mail : yhlee@daisy.kwangwoon.ac.kr



최 의 선 (崔義善)

1998년 서남대 공대 전자공학과 졸업. 2000년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전자재료공학과 박사과정
Tel : 02-940-5164
E-mail : sunsee@explore.kwangwoon.ac.kr