

(1-x)CaTiO₃ - xLa(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 계의 마이크로파 유전 특성

여동훈, 김제범, 윤석진, 김현제, 윤상옥*, 송준태**

KIST 세라믹스부, * : 경북대학교, 재료공학과 ** : 성균관대학교 전기공학과

Microwave dielectric properties of (1-x)CaTiO₃- xLa(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ system

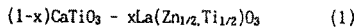
Abstract

Physical and dielectric properties of (1-x)CaTiO₃ - xLa(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ ceramics were investigated at the temperature range of 25°C to 80°C at the frequency of 6 GHz. As increasing addition of the amount of La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ to x = 5 mol, Q value was increased due to grain growth and increase of density. For more addition, Q value decreased due to electrical defect. Temperature coefficient of resonant frequency could be controlled by the amount of La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃, which could be explained by volume mixing rule.

실험

1. 시편제작

본 실험에서는 산화물 혼합법을 이용하여 유전체 시편을 제조하였으며, 제조 공정도는 그림 1과 같다. 고순도의 CaCO₃, TiO₂, La₂O₃, ZrO₂를 식(1)의 조성식에 따라 평량한 후 증류수를 분산매로 지르코니아 볼로 24[hr]동안 혼합분쇄 하였으며, 100[°C] 오븐에서 완전히 건조시켰다. 건조된 분말을 알루미늄 유발에 넣어 분쇄하고 1200[°C]에서 6[hr]동안 하소하였으며,



다시 24[hr]동안 습식 혼합을 한 후 100[°C] 오븐에서 24[hr]동안 건조시켰다. 하소된 분말을 원통형 금형(φ = 12[mm])을 사용하여 가성형하고 isostatic press을 이용하여 20,000psi로 성형하였으며, 1500[°C] ~ 1650[°C]에서 3[hr]동안 고온 소결하여 시편의 높이/직경의 비가 0.4-0.5가 되는 시편을 얻었다. 소결된 시편을 Microwave 유전 특성을 관찰하기 위해 lapping한 후 표면을 경면 연마하였다.

1.2 측정

(1) 밀도 측정

시편의 조성 변화에 따른 소결성을 관찰하기 위해 전자천칭(Satorius Analytic AC 210S)을 사용하여 시편의 공기중에서의 물속에서의 무게를 측정 한 후 다음식을 이용하여 소결밀도를 계산하였다.

$$\rho = \frac{W}{W - W'} \times \rho' \quad [g/cm^3]$$

여기서

ρ: 시편의 소결밀도 [g/cm³] W': 시편의 물속에서의 무게[g]

W: 시편의 공기중에서의 무게[g] ρ': 물의 밀도[g/cm³]

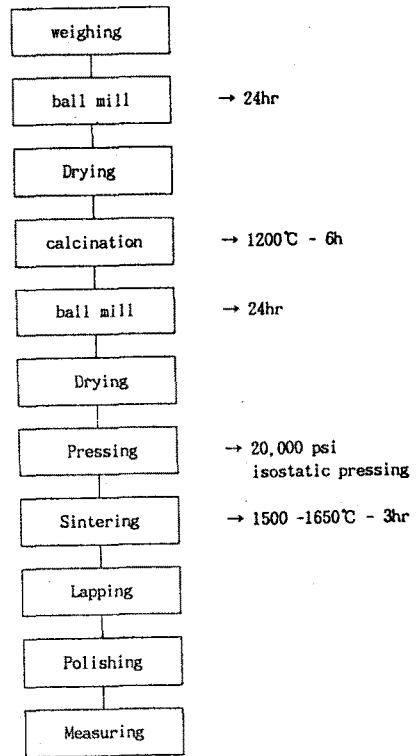


그림 1 시편 제조 공정도

(2) X - 선 회절분석

X-선은 CuKα, -line(λ = 1.542[Å])을 사용하였으며 스텝폭과 주사속도는 각각 0.02, 0.2(sec) 이었다. X-ray generator를 사용하여 회절각(2θ) 20° - 70°의 범위에서 X선 회절분석을 하였다.

(3) 미세조직 관찰

소결된 시편을 절단하여 파단면을 내어 주사전자 현미경을(SEM)을 사용하여 미세조직을 관찰하였다.

(4) 마이크로파 유전특성 측정

시편의 높이/직경의 비가 0.4-0.5이고 표면이 잘 연마된 시편을 두 평행도체판 사이에 넣고 Network Analyzer(Hewlett Packard 8510B)를 사용하여 Hakki-Coleman방법¹⁾으로 TE₀₁₁ 공진에서 공진주파수와 삽입손실 그리고 3dB에서의 대역폭(band width)을 측정하여 program한 algorithm을 이용하여 유전체의 품질계수(Q)와 유전율(ϵ_r)을 computer로 계산하여 구했다. 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 25[°C]에서 80[°C]의 공진주파수를 측정하여 다음 식(3)에 의해 구하였다.

$$\tau_f = \frac{(f_{80} - f_{25})}{f_{25}(80 - 25)} \times 10^6 \text{ (ppm/°C)} \quad (3)$$

연구 결과 및 고찰

고주파용 유전체가 통신 시스템에 사용되기 위해서는 유전율이 커야 하고 Q값이 높아야 한다.²⁾ 또한 우선적으로 유전체 공진기의 온도계수가 $\pm 10\text{ppm/°C}$ 정도로 안정하여야 한다. 종래에 개발된 유전체 공진기는 유전율이 40 이하이나 낮은 유전손실을 갖는 Ba(Mg_{1/2}Ta_{1/2})O₃계, Ba₂Ti₉O₂₀계, (Zr, Sn)TiO₄계와 유전손실은 비교적 크지만(Q·f 10,000) 유전율 80이상인 BaO-Sm₂O₃-TiO₂계³⁾ (Ba, Pb)O-Nd₂O₃-TiO₂계⁴⁾, (Pb, Ca)ZrO₃계⁵⁾가 있다. 일반적으로 유전율이 큰 재료는 유전체 내부의 쌍극자와 결합함으로써 인하여 유전손실과 공진주파수의 온도계수가 증가하는 경향이 있어 Q값, 유전율, 온도계수 이 3가지 특성이 모두 우수한 유전체 재료는 만들기가 어렵다. 고주파 유전체에서는 그 중에서도 온도계수 안정이 중요하므로 먼저 온도계수를 안정시키는 재료를 개발하는데 역점을 두었다. CaTiO₃의 경우 2GHz에서 유전율이 170정도이고 온도계수가 +800ppm/°C로 매우 불안정하며, La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃는 유전율이 28-31정도로 낮고 Q·f가 80,000 - 90,000정도로 매우 높고 공진주파수의 온도계수가 -55 - -70ppm/°C 정도이다.

따라서 본 연구에서는 유전율, Q값은 우수하나 + 및 - 온도계수가 너무 커서 응용할 수 없는 두 재료를 서로 상호보완하는 실험을 하여 유전율이 40이상이며 유전손실이 작고 공진주파수의 온도계수가 조정가능한 새로운 조성물을 만들고자 한다. 앞에서 말한 순서대로 분말을 합성하였으며 하소 조건은 1200[°C]에서 6[hr]동안 행해졌으며 La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃이 0.5mol에서 온도계수가 대략 +10ppm/°C 이내로 매우 안정했기 때문에 조성은 La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃이 0.3, 0.4, 0.5, 0.6mol일때도 한정하였다. 소결온도는 1500, 1550, 1600, 1650[°C]에서 각각 3[hr]동안 하였으며, 그 중에서 1650[°C] - 3[hr]에서 가장 우수한 Q·f특성을 얻을 수 있었으므로 1650[°C]에서 3[hr] 소결했을때 시편들을 중심으로 물성적인 특성을 분석하였다.

그림 2은 1650[°C]로 3[hr]동안 유지하여 CaTiO₃에 La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 함량을 0.3, 0.4, 0.5, 0.6mol로 첨가했을때 XRD분석을 한 것이다. 주상은 (Ca, La)(Zn, Ti)O₃인 페로브스카이트상으로 보이며 La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃의 함량이 증가할수록 저각으로 이동하고 있으며 La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃상이 증가하고 있는것을 알 수 있다. CaTiO₃와 La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃를 주성분으로 페로브스카이트형 고유체가 형성되고 있음을 알 수있다.

사진 1은 CaTiO₃와 La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃의 조성비에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 것으로 La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃의 함량이 증가함에 따라 그레인 크기가 증가하는 경향을 보였다. 입계나 안에 많은 기공들이 존재하고 있으며 이 기공들을 줄이므로 유전손실을 줄

일 수 있을 것으로 사료된다.

그림 3는 La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃의 함량을 0.3 - 0.6 mol 까지 변화시키며 소결온도를 1500 - 1650[°C]까지 증가시켰을때 밀도의 변화를 보인 것이다. La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃의 함량이 증가 할수록 밀도는 4.7에서 5.4[g/cm³]까지 증가하였으며 소결시간의 변화에 따라서는 큰 변화가 일어나지 않고 있음을 알 수 있다. 사진 1에서 La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃의 함량이 증가할수록 입계가 커지고 있으며 밀도가 증가되었다.

표 1은 CaTiO₃ - La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 시편에서 가장 우수한 유전특성을 나타내는 1650[°C]에서 3[hr]동안 소결하였을때 마이크로파 유전 특성을 나타낸 것이며, 소결시간을 3[hr]으로 고정시키고 소결온도를 1500, 1550, 1600, 1650[°C]로 변화시켰을때 Q·f를 그림 4에 나타냈으며, 그림 5는 이때 유전율의 변화를 그림 5는 공진주파수의 온도계수 [τ_f]를 나타내었다.

표1. CaTiO₃ - La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 시편의 1650[°C]에서 La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 함량에 따른 마이크로파 유전특성

| La(Zn _{1/2} Ti _{1/2})O ₃ 함량 [mol%] | ϕ [mm] | t[mm] | ϵ_r | Unloaded Q | f ₀ [GHz] | τ_f [ppm/°C] |
|--|-------------|-------|--------------|------------|----------------------|-------------------|
| 0.3 | 9.27 | 4.20 | 67.62 | 3398 | 5.826 | 120 |
| 0.4 | 9.28 | 4.19 | 57.43 | 3903 | 6.327 | 25 |
| 0.5 | 9.17 | 4.19 | 50.45 | 4439 | 6.781 | 9 |
| 0.6 | 9.16 | 4.18 | 44.37 | 2975 | 7.243 | -22 |

마이크로파 영역에서 사용되는 유전체 재료는 실온에서 상유전성(paraelectric)의 이온 결합성 화합물이므로 그 유전 특성은 이온분극(ionic polarization)과 전자 분극(electronic polarization)에 의해 결정된다.

그 중 전자 분극에 의한 유전율을 극히 작고 마이크로파 영역에서는 일정하며 전자 분극에 의한 유전손실을 무시할 정도로 작다. 그러므로 마이크로파 영역에서의 유전특성은 주로 이온 분극에 의해 결정되어 진다.

Cochran⁶⁾의 격자 진동 모델에 의하면, 이온 분극에 의한 주파수 ω 에서의 복소 유전율 $\epsilon'(\omega)$ 는 원자가가 Z, 전하가 e일때의 ϵ_0 의 전하를 갖는 질량 m_1, m_2 인 2종류의 이온이 힘 상수 (force constant) β 로 1차원적으로 결합하고 있는 경우 다음식으로 표시할 수 있다.

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon'(0) = (Z \cdot e)^2 / m v \epsilon_0 (\omega_1^2 - \omega^2 - i\gamma\omega) = \omega_1^2 (\epsilon(0) - \epsilon(\omega)) / (\omega_1^2 - \omega^2 - i\gamma\omega) \quad (1)$$

$$m \omega_1^2 = \beta - (Z \cdot e)^2 / 3 v \epsilon_0 \quad (2)$$

여기서, Z·e : 이온의 전하

m : 이온의 화학 질량 (=m₁, m₂/(m₁+m₂))

v : 단위정의 부피

γ : 감쇄 정수 (damping constant)

ω_r : 광파의 광학 모드의 각 주파수

$\epsilon(\omega)$: 전자 분극에 의한 비 유전율 ($\epsilon(\omega)=1$)

$\epsilon(0)$: 정적 비 유전율 (static dielectric constant)

많은 이온 결합 화합물에서 격자 진동의 광학 모드가 각 주파수의 ω_r 를 10¹²-10¹³Hz의 원 적외선 영역의 주파수 범위로서 10¹⁰-10¹¹Hz의 마이크로파 영역에서는 $\omega_r^2 \gg \omega^2$ 이므로 식(1)은 다음

식으로 정리할 수 있다.

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon'(\infty) = \frac{(Z \cdot e)^2 / m v \varepsilon_0 \cdot \omega^2}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)} \quad (3)$$

또한 유전손실 $\tan\delta$ 는 식 (4)로 나타낼 수 있다.

$$\tan\delta = \varepsilon''(\omega) / \varepsilon'(\omega) = \gamma \cdot \omega / \omega_0^2 \quad (4)$$

그러므로 위의 식(3.3), (3.4)를 고찰하면 마이크로파 영역에서는 비유전율 $\varepsilon'(\omega)$ 은 주파수 변화에 대하여 변화가 없으며 유전손실은 주파수가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다.

또한 마이크로파 영역에서 유전 손실이 작은 유전체를 제조하기 위해서는 감쇄 정수(damping constant) γ 를 작게하여야 한다. 완전 결정(perfect crystal)에서의 감쇄 정수 γ 는 격자 진동의 비조성화 때문에 형성되지만, 다결정질체(polycrystalline)의 정수 결정립계, 불순물, 격자 결함등이 감쇄정수 γ 를 증가시킨다.

따라서 마이크로파 유전체 재료는 고순도의 원료를 사용하고 제조 과정에서의 불순물의 혼입을 방지하여, 격자 결함이 적은 균질한 재료여야 한다. 즉 결정립이 커지면 감쇄정수 γ 이 감소하게되므로 유전손실을 감소시키고 Q-f의 증가를 가져온다. 그러므로 그림 3에서 0.5mol까지는 $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 의 함량이 증가함에 따라 Q-f의 증가를 가져온다. 또한 0.5mol에서 Q-f가 최대값을 가지는것으로 보아 CaTiO_3 와 $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 이 1:1일 때 가장 안정된 구조를 가지며 유전특성이 가장 우수함을 알 수 있다. 그러나 $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 이 과량 첨가되면 ABO_3 구조에서 A: +2, B: +4가 된다. 반면에 여기서 La: +3, Zn: +2, Ti: +4 이므로 CaTiO_3 - $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 를 고용시켰을때 A자리에 Ca, La B자리에 Zn, Ti가 위치한다고 생각하면 charge difference에 의해 electrical defect가 형성되므로 $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 의 과량 고용이 electrical defect로 인한 Q값의 감소를 가져온것으로 사료된다.

그림 6에서는 유전율이 170정도인 CaTiO_3 와 유전율이 28-31 정도로 낮은 $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 를 합성했을때, 온도계수가 0ppm/°C 부근인 0.5mol은 유전율이 50정도를 보였으며, $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 의 함량이 많아질수록 유전율이 계속 감소함을 알 수 있다.

공진 주파수의 온도 계수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\tau_f \approx -(\tau_f/2 + \alpha_1)$$

τ_f : 공진 주파수의 온도 계수

τ_k : 유전상수의 온도 계수

α_1 : 선 팽창 계수

또한 공진 주파수의 온도 계수의 변화는 구성하고 있는 상들의 상대적인 총합의 변화로부터 직접 알 수 있다. 만약 대수 혼합 규칙을 적용하면,

$$\log k = \sum_i V_i \log k_i \quad (5)$$

여기서 k와 k_i 는 각각 시편의 유전 상수와 각 개별 상 i의 유전 상수를 나타낸다. V_i 는 상i의 부피 분율이다.

$$\frac{dk}{k dT} = \sum_i V_i \frac{dk_i}{k_i dT} \quad (6)$$

$$\tau_k = \sum_i V_i \tau_{ki} \quad (7)$$

여기서 $\tau_k = dk/(k dT)$ 와 $\tau_{ki} = dk_i/(k_i dT)$ 는 각각 시편의 유전 상수의 온도 계수와 상 i의 유전 상수의 온도 계수이다.

$$\tau_k \approx -2(\tau_f + \alpha_1) \quad (8)$$

여기서 τ_f 와 α_1 는 각각 공진 주파수의 온도 계수와 선팽창 계수이다.

식 7를 다시 쓰면,

$$-2(\tau_f + \alpha) = -\sum_i [2(\tau_{fi} + \alpha_i)] \quad (9)$$

$$\tau_f + \alpha = \sum_i V_i \tau_{fi} + \sum_i V_i \alpha_i \quad (10)$$

이다.

$\alpha = \sum_i V_i \alpha_i$ 라 놓으면

$$\tau_i = \sum_j V_j \tau_{ji} \quad (11)$$

이된다. 즉 공진 주파수의 온도 계수는 각 상들의 온도 계수의 합이 된다.⁹⁾ CaTiO_3 ($\tau_f = +800$)와 $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ($\tau_f = -55 \sim -70$)를 고용시키면, 그림 5에서와 같이 $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 의 함량을 증가시킬수록 온도계수는 -쪽으로 계속 떨어 지게 된다. 그리고 CaTiO_3 와 $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 의 함량이 1:1정도 일때 온도 계수가 0 부근으로 안정된 값을 갖는다.

결론

1. CaTiO_3 와 $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 를 고용시킨 결과, 0.95 CaTiO_3 -0.05 $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 의 조성에서 $Q^* f_0 = 30100$, $k = 50, 45$, $\tau_f = 9$ ppm/°C의 우수한 유전 특성을 갖는 유전체를 제조할 수 있었다.
2. 공진 주파수의 온도계수는 $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 의 함량에 따라서 0 ppm/°C를 기준으로 조절이 가능하였다.

참고 문헌

- 1) B. W. Hakki and P. D. Coleman: IRE Trans. Microwave Theory & Tech., 8, p402 (1960)
- 2) B. C. H. Steele "Electronic Ceramics" Elsevier Science Publishers, p69 (1991)
- 3) H. Ohsato, S. Nishigaki and T. Okuda: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31, p3136~3138, (1992)
- 4) K. Wakino, K. Minai and H. Tamura: J. Am. Ceram. Soc., Vol. 67, No. 4 p278 (1984)
- 5) H. Kagata, J. Kato, K. Nishimoto and T. Inouf: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32, p4332~4334, (1993)
- 6) W. Cochran, 格子 振動, 丸善, p109 (1975)
- 7) J. M. Wu and M. C. Chang: J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 6, p1599 (1984)

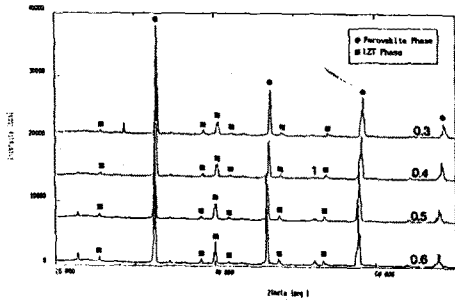


그림 2 $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 의 함량에 따른 X-선 회절 모양

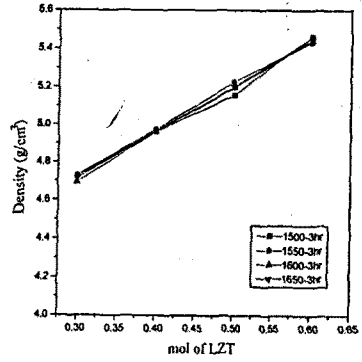


그림 3 $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 의 함량과 소결온도에 따른 밀도

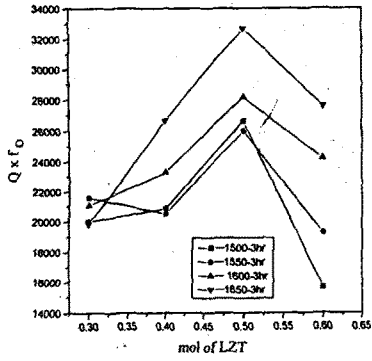


그림 4 $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 의 함량에 따른 $Q \times f_0$ 값

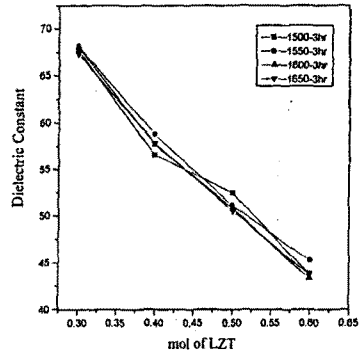


그림 5 $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 의 함량에 따른 유전율

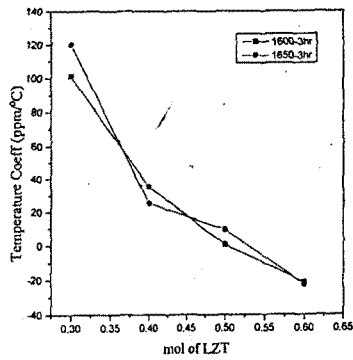


그림 6 $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 의 함량에 따른 공진주파수의 온도계수

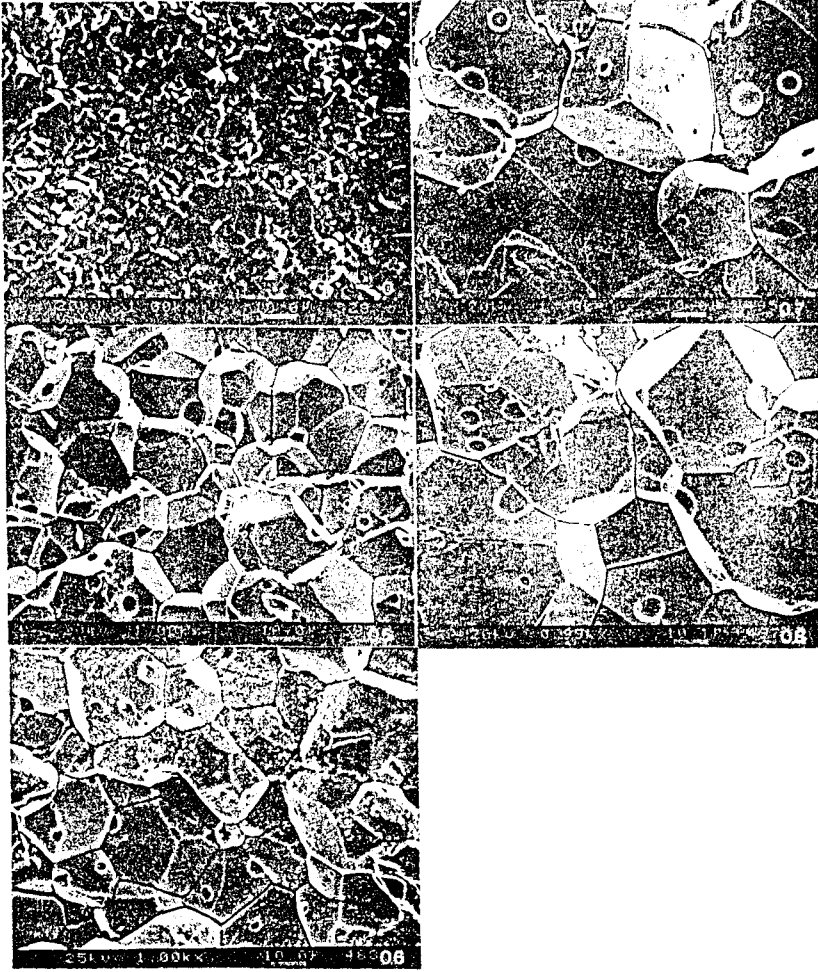


사진 1 $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 의 함량에 따른 시편의 미세구조