

## CaTiO<sub>3</sub>-(Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 마이크로파 유전특성

윤 중 략, 허 영 규, 이 현 용  
명지대학교 전기공학과

### Microwave Dielectric Properties of CaTiO<sub>3</sub>-(Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics

Jung-Rag Yoon, Young-Kyu Heo, Heon-Yong Lee  
Myongji University

**Abstract** - The microwave dielectric ceramic properties of CaTiO<sub>3</sub>-(Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> were investigated. The solid solution of CaTiO<sub>3</sub>-(Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> had the perovskite structure in the range of all composition. The dielectric constant and temperature coefficient of resonant frequency of solid solution were decreased with the content of (Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>, whereas, the Q×f value was increased. In the (1-X)CaTiO<sub>3</sub>-X(Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> system, the microwave properties could be controlled by the variation of X. X is weight fraction. Typical value of K = 119, Q×f = 2970 and TCF = 14 ppm/°C were obtained for 0.2CaTiO<sub>3</sub>-0.8(Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>.

를 일정 비율로 적층하거나 혼합하여 양호한 유전 특성을 얻는 연구도 행해지고 있다.

이러한 재료로서 사용 가능한 대표적인 재료는 (A<sup>1+</sup><sub>1/2</sub>B<sup>3+</sup><sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>계로서 A site에 금속 이온 (Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>)과 금속이온 (Sm<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>)을 조합시킨 것으로 평균 2가로된 화합물의 경우 단일 화합물로서 공진주파수 온도계수가 0인 재료는 없으나 A site 금속 이온을 조합하여 높은 유전율을 가지면서 공진주파수 온도계수가 (-)로 큰 값을 가지는 재료가 보고되고 있다.<sup>(1)</sup>

본 연구에서는 (+) 공진주파수를 가지며 유전율이 170정도로 매우 높은 CaTiO<sub>3</sub>와 유전율이 80이고 공진주파수 온도계수가 - 312 ppm/°C인 (Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>를 중량비로 혼합하여 중량비에 따른 고주파 유전특성, 결정구조를 고찰하였다.

#### 1. 서 론

최근 정보 통신량의 급격한 증가로 저주파 대역의 통신량이 급증함에 따라 사용 주파수 대역이 저주파 대역에서 이동통신 및 위성통신등의 통신 시스템을 이용할 수 있는 고주파 대역으로 옮겨가고 있다. 이동 통신 제품은 소형화, 경량화, 박막화가 요구되며 따라서 고주파용 유전체 세라믹스의 응용이 크게 증대되고 있다.

이러한 고주파 유전체가 통신시스템에 사용되기 위해서는 유전율이 커야 하며 양호한 공진 특성을 갖는 공진기를 만들기 위해 높은 품질계수를 가져야 한다. 또한 공진 회로의 주파수 안정성을 위해 유전체 공진기의 공진주파수의 온도계수가 작아야 한다.

일반적으로 유전율이 높은 재료는 품질계수가 작고 공진주파수 온도계수가 커지는 경향을 나타내기 때문에 단일 물질계에서 이 3가지 특성을 동시에 만족시키기는 어렵다. 따라서 공진주파수 온도계수도 낮추고 유전율과 품질계수를 동시에 향상시키기 위하여 (+) 공진주파수 온도계수를 가지는 재료와 (-) 공진주파수 온도계수를 가지는 재료

#### 2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 출발 원료는 CaCO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>(고순도 화학, 일본) 및 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (롱프랑, 프랑스)로서 순도 99% 이상의 시약을 사용하였으며 조성식에 따라 원료 분말을 칭량한 후 순수 물을 분산매로하여 지르코니아 볼로 24시간 습식 혼합 분쇄하였다.

슬러리를 건조하여 (Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>경우 기초 실험으로 부터 얻은 하소 조건인 1100°C, CaTiO<sub>3</sub>는 1000°C에서 각 2시간 동안 하소하여 합성하였다.<sup>(2,3)</sup> 하소 분말을 혼합시와 동일한 조건으로 24시간 동안 습식 재분쇄하여 건조한 후 PVA 수용액을 첨가하여 200mesh체로 체거름한 후에 직경이 15mm인 금속제 틀에서 1.0[ton/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 성형하였다.

승온속도 300°C/h로 하여 1270 ~ 1360°C 범위에서 30°C 간격으로 2시간 소결하였으며 4시간 유지한 후 로냉하는 방법을 택하였다.

소결 시편의 표면을 다이아몬드 페이스트를 이용하여 연마한 후에 XRD로 형성된 상을 분석하고 열 분석하여 전자주사현미경으로 미세조직을 관찰

하였다.

고주파 유전특성은 두장의 은판 사이에서 TE<sub>011</sub> 공진모드를 이용한 B.W. Hakki and P.D Coleman의 방법으로 측정하였으며, 같은 지름을 갖고 높이가 3배인 유전체를 제작하여 TE<sub>013</sub> 모드의 유전 특성을 측정하여 은판의 표면저항(R<sub>s</sub>)을 측정한 후 품질계수를 계산하는 Y. Kobayashi and S.Tanaka의 방법으로 품질계수를 측정하였다. 공진주파수의 온도계수 측정은 Cavity법으로서 측정시 열팽창계수를 고려하여 온도급을 한 세라믹스를 이용하였으며 25℃부터 80℃의 온도범위에서 공진주파수 변화를 측정하여 식 (1)을 이용하여 공진주파수 온도계수를 계산하였다.

$$\tau_f = \frac{1}{f_{025}} \cdot \frac{df_0}{dT} \times 10^6 \text{ [ppm/}^\circ\text{C]} \quad (1)$$

f<sub>025</sub>: 25[℃]에서의 공진주파수

df<sub>0</sub>: 25[℃]와 T[℃]사이의 공진주파수의 변화량

dT: 25[℃]와 T[℃]사이의 온도의 변화량

## 2. 결과 및 고찰

그림 1은 XCaTiO<sub>3</sub>-(1-X)(Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> 세라믹스의 XRD 분석 결과이다.

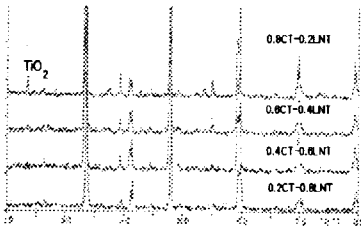


그림 1. XCaTiO<sub>3</sub>-(1-X)(Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> 세라믹스 XRD 결과.

기본 구성 화합물 모두 페로브스카이트 구조로서 CaTiO<sub>3</sub>는 공간군이 Pnma(62)인 사방정 구조이고 (Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>는 입방정 구조를 가지고 가지는 것으로 알려져 있다.<sup>(2,3)</sup> X=0.2에서 0.6까지는 페로브스카이트 결정 구조를 갖는 완전 고용체를 형성하여 이차상에 의한 회절선은 볼 수 없으나 X=0.8인 조성에서는 미량의 TiO<sub>2</sub>가 존재함을 볼 수 있다. 또한, 기존의 보고에서는 (Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> 경우 A자리에 Li와 Nd가 규칙적으로 들어가서 확장된 단위 포되어 2배의 면간 거리를 갖는 초격자 구조를 가지는 것으로 보고된 바 있다. 본 실험에서는 (Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>가 CaTiO<sub>3</sub>와 고용되면서 초격자 피크를 볼 수 없는 데 이와 같은 결과는 (A<sup>-1/2</sup>A<sup>+3/2</sup>)TiO<sub>3</sub>에서 A자리 양이온인 Li와 Nd, Ca이온들이 각각의 부격자의 A자리에 불규칙하게 분포되어 있기 때문이다.

그림 2는 XCaTiO<sub>3</sub>-(1-X)(Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> 세라믹스의 겉보기 밀도의 변화로 X=0인 경우 겉보기 밀도는 4.98이고 X=1에서는 4.02로 X의 첨가량이 증가함에 따라 소결 밀도가 감소함을 볼 수 있는 데 이와 같은 결과는 기공에 의한 영향 보다는 CaTiO<sub>3</sub> 분자량이 (Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>의 분자량보다 작기 때문이다.

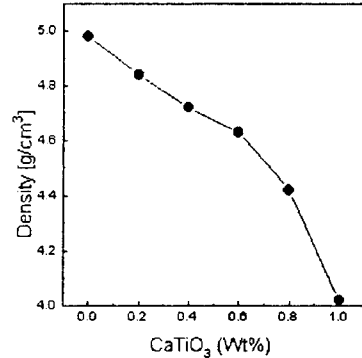


그림 2. XCaTiO<sub>3</sub>-(1-X)(Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> 세라믹스의 겉보기 밀도

그림 3은 1330℃, 4시간 소결한 시편의 미세구조 사진으로서 (Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>양이 증가함에 따라 각진 형태의 입자들이 많이 존재함을 볼 수 있으며 각진 형태의 큰 결정립과 비교적 작은 결정립들이 조밀하게 충전되어 있는 것을 볼 수 있다.

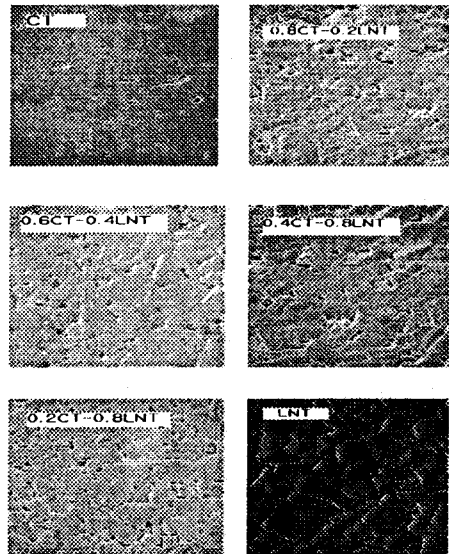


그림 3. XCaTiO<sub>3</sub>-(1-X)(Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> 세라믹스 미세구조

그림 4,5는 XCaTiO<sub>3</sub>-(1-X)(Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>의 X에 따른 유전상수 및 공진주파수 온도계수의 변화이다. 유전상수가 178이고 공진주파수 온도계수가 +

1000ppm/°C인 CaTiO<sub>3</sub>와 유전율이 비해 유전상수가 80이고 공진주파수 온도계수가 -312ppm/°C를 갖는 (Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>를 고용했을 때, 유전체에서 일반적으로 적용되는 혼합법칙에 의해 유전상수가 거의 직선적으로 감소함을 볼 수 있다. 공진주파수 온도계수의 경우도 혼합법칙에 따라 (Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>가 증가함에 따라 거의 직선적으로 감소함을 볼 수 있으나 X=0.8인 경우에는 비직선적인 값을 보이는 데 이는 XRD 결과에서 나타난 TiO<sub>2</sub>에 의한 것으로 예상된다. X=0.2일 때 공진주파수 온도계수는 14 ppm/°C로 가장 안정한 값을 얻을 수 있었다.

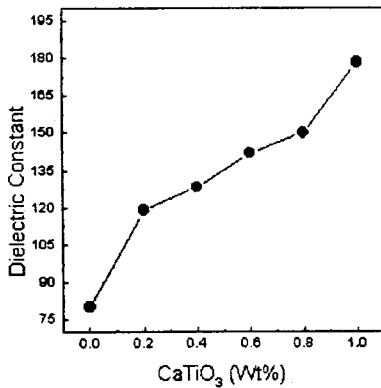


그림 4. XCaTiO<sub>3</sub> - (1-X)(Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>4</sub> 세라믹스 유전율 변화

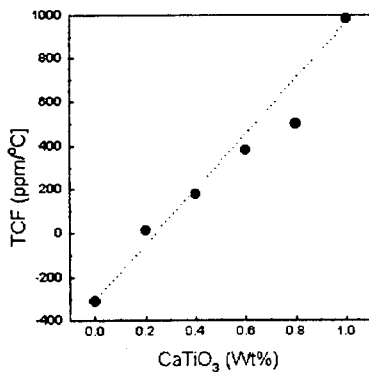


그림 5. XCaTiO<sub>3</sub> - (1-X)(Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>4</sub> 세라믹스 공진주파수 온도계수 변화

그림 6은 XCaTiO<sub>3</sub>-(1-X)(Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> 세라믹스의 첨가량에 따른 품질계수 변화를 나타낸 그림으로 품질계수가 작은 (Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>가 증가할수록 감소하는 경향을 보인다. 일반적으로 세라믹스 유전체에서의 손실은 결정립의 격자 변자리, 불

순물등에 의한 점결함과 임계, 기공, 이차상등의 불균질한 미세구조로 인해서 일어나게 되므로 유전율이나 공진주파수 온도계수와 달리 예측하는 것이 어렵다.

특히, X=0.6인 경우에는 품질계수가 급격히 저하됨을 볼 수 있으며 이와 같은 결과는 (Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)대신에 치환되는 Ca이온에 의한 부분적인 격자 왜곡에 의해 이온의 평형 위치로부터 변위가 커져 이에 수반되는 마찰에 의한 손실에 의한 것으로 예상되지만 차후 결정구조의 분석을 통해서 연구할 과제이다.

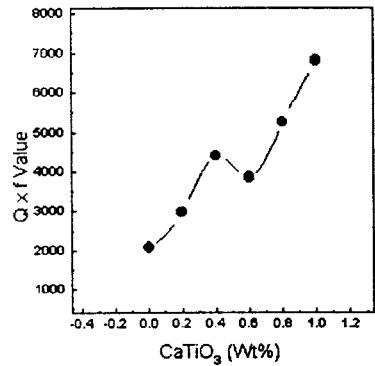


그림 6. XCaTiO<sub>3</sub> - (1-X)(Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>4</sub> 세라믹스 품질계수 변화

#### 4. 결 론

본 연구에서는 XCaTiO<sub>3</sub>-(1-X)(Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>계의 조성 변화에 따른 고주파 유전 특성을 고찰하였으며 결론은 다음과 같다.

1. X 첨가량에 따라 유전율 및 공진주파수 온도계수의 조절이 가능함을 볼 수 있었다.
2. X=0.8조성에서 유전율 119, Q×f = 2970, 공진주파수 온도계수 14 ppm/°C를 얻을 수 있었다.
3. 기존에 사용되고 있는 고주파 유전체의 유전율 90에 비하여 119로서 큰 유전율을 얻었으며 소자의 소형화에 기여할 것으로 예상된다.

#### 5. 참 고 문 헌

- [1] T.Hisakazu, B.Yoko, E.Kenichi, O.Yasuhiko, S.Kenichi, K.Kazuhiko and N.Shoichi, "Dielectric Characteristics of (A<sup>1/2</sup>B<sup>3/2</sup>)TiO<sub>3</sub> Ceramics at Microwave Frequencies," Jpn.J. Appl. Phys 30(9B), pp.2339-2342, 1991.
- [2] 윤중락, 홍석경, 최 환, 김경용, "(Li<sub>1/2</sub>Nd<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> 세라믹스의 고주파 유전 특성," 전기학회 논문지 42권 10호, pp.64-69, 1993
- [3] 홍석경, 윤중락, 김경용, "CaTiO<sub>3</sub> 및 CaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 세라믹스의 고주파 유전 특성," 한국재료학회 논문지 3권 5호, pp.4764-481, 1993