

Li을 첨가한 MgTiO₃-CaTiO₃계 세라믹 유전체의 마이크로파 유전특성

Effect of Li Addition on the Microwave Dielectric Properties of MgTiO₃-CaTiO₃ Ceramic Dielectrics

한진우*, 김동영, 전동석, 이상석

(Jin-Woo Hahn*, Dong-Young Kim, Dong-Suk Jun, Sang-Seok Lee)

Abstract

마이크로파용 세라믹 유전체로 사용되는 MgTiO₃-CaTiO₃계 유전체에 Li을 첨가하여 이때 얻어지는 마이크로파 유전특성과 소결특성에 대하여 알아보았다. 94MgTiO₃-6CaTiO₃으로 조성을 고정시키고 여기에 Li₂CO₃를 Li원자 기준으로 0 ~ 10 mol% 범위 안에서 첨가하여 1200~1400℃의 온도에서 4시간 소결하였다. Li의 첨가량이 적을 때에는 유전체의 품질계수와 유전상수가 모두 감소하였으나 약 1mol% 이상 되면 다시 증가하였으며, 이후 첨가량이 과도해지면 다시 서서히 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 1.0 ~ 3.0 mol%의 첨가량 범위 안에서 Li은 MgTiO₃-CaTiO₃계 유전체의 품질계수를 증가시켜주는 역할을 하는 것으로 나타났다. 1.5mol%의 Li을 첨가하고 1275℃에서 4시간 소결한 시편에서 유전상수는(ϵ_r) 20.0, Qf는 78,000 그리고 공진주파수 온도계수(τ_f)는 -1.6ppm/℃의 결과를 얻을 수 있었다.

Key Words(중요용어) : MgTiO₃-CaTiO₃, Microwave, Dielectric constant, Quality factor, Microstructure

1. 서론

마이크로파를 이용한 개인이동통신의 급속한 발전에 따라 고주파수 영역에서 사용할 수 있는 세라믹 유전체에 대한 많은 관심과 연구가 이루어져 왔다.[1-4] MgTiO₃-CaTiO₃계 유전체도 이런 배경에서 개발된 세라믹 유전체인데,[5-7] MgTiO₃와 CaTiO₃ 각각의 독특한 유전성질에 의해 이들의 조성비를 조절하면 다양한 유전특성을 얻을 수 있다. 특히 MgTiO₃는 음의 공진주파수 온도계수($\tau_f \approx -50\text{ppm}/^\circ\text{C}$)를 가지지만 CaTiO₃는 양의 온도계수($\tau_f \approx +800\text{ppm}/^\circ\text{C}$)를 가지기 때문에 이 두가지를 적절한 비율로 혼합하면 온도계수가 0(zero)인 유전체를 만들 수 있고, 이것은 마이크로파 공진기로 응용할 때 필수적으로 요구되는 사항이다.

일반적으로 세라믹 유전체의 유전특성은 소결과정

에서 얻어지는 미세구조와 밀접한 관계가 있으며 미세구조는 다시 소결조건 및 첨가되는 부조성 물질에 의해 조절이 가능하다. 따라서 적절한 부조성 물질을 선택하여 첨가하면 유전체의 소결특성과 유전특성을 함께 향상시키는 효과를 얻을 수 있으며, 기존의 마이크로파 세라믹 유전체의 연구는 주로 이런 방향에서 이루어져 왔다.

본 연구에서는 온도계수를 0(zero)으로 맞추기 위해 94:6의 조성비(mole %)로 혼합하여 만든 MgTiO₃-CaTiO₃계 유전체에 Li₂CO₃를 과잉으로 첨가하여 이것의 유전특성과 소결특성을 고찰하였다. 실험변수로는 첨가한 Li₂CO₃의 양과 소결온도 두가지를 선택하였으며, 이들 두가지 실험변수에 대해 유전특성과 소결시 얻어지는 미세구조의 변화에 대해 알아보고 이 두가지 사이의 상관관계에 대해서 알아보았다.

2. 실험방법

MgTiO₃-CaTiO₃계 세라믹 유전체를 제조하기 위

한국전자통신연구원 부품기술개발부 세라믹RF부품팀

(대전광역시 유성구 가정동 161번지, 305-350

Fax : 042-860-5804

* E-mail : jwhahn@etri.re.kr)

한 출발원료로 99.9% 순도를 가지는 MgO, CaCO₃, TiO₂(rutile) 분말을 선택하고, 이들을 94MgTiO₃ - 6CaTiO₃의 조성이 되도록 칭량하여 습식 혼합을 하였다. 혼합된 분말을 건조하고 1000℃에서 4시간 동안 하소하여 MgTiO₃와 CaTiO₃ 상을 합성한 후에, 여기에 0~10 mol%(Li 원자 기준)의 Li₂CO₃와 1wt.%의 PVA를 혼합하고 이를 다시 습식 혼합하였다. 건조과정을 거친 후에 100번 체(sieve)로 체가름하여 Li-MTCT의 조성분말을 준비하였다.

15φ 직경의 원형 mold를 이용하여 각 조성분말을 140MPa의 압력으로 일축성형하고, 이들 시편을 1200~1400℃의 온도에서 4시간씩 소결하였다.

소결된 각 조성의 시편에 대해 평행판법(Parallel plate method)[8]과 개방공진기법(Open cavity method)[9]으로 유전상수, 품질계수 그리고 공진주파수 온도계수를 측정하였다.

하소분말과 각 조성의 소결시편을 XRD 분석을 하여 주조성의 상합성과 부조성 첨가에 따른 2차상 생성 여부를 알아보았고, 전자현미경(SEM)으로 연마시편의 미세구조 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 XRD 분석

1000℃/4hr에서 하소한 후 Li₂CO₃를 첨가하여 1275℃/4hr에서 소결한 시편에 대해 XRD를 이용한 상분석을 하였다. MgTiO₃와 CaTiO₃는 각각의 결정구조가 틀리고(Ilmenite vs. Perovskite) Mg와 Ca의 이온반경의 차이가 크기 때문에 서로 고용체를 형성하지 않고 2개의 상이 혼합되어 있는 복합체를 만든다. 아래의 그림 1에 나타난 결과도 주된 상인 MgTiO₃에 의한 회절피크와 소량의 CaTiO₃ 상에 의한 회절피크를 나타내고 있으며, 이것은 단일상이 아닌 복합체임을 의미한다.

한편 Li의 첨가량이 많아지면 30°와 43° 근처에서 새로운 회절피크가 나타나고 높은 각도 영역에서도 비교적 작은 강도의 회절피크가 관찰되는데, 이것은 Mg₂TiO₄ 상과 Li₂Ti₃O₇ 상에 의한 피크이다. 즉, 첨가한 Li₂CO₃는 소결과정 중에 Li₂O와 CO₂로 분해되고, Li₂O는 하소과정에서 형성된 MgTiO₃ 상과 반응하여 아래의 식에 따라 Mg₂TiO₄와 Li₂Ti₃O₇을 형성하는 것으로 생각된다.



위의 반응식 (1)에 의해 새로 형성된 Mg₂TiO₄와 Li₂Ti₃O₇은 MTCT 유전체의 유전특성에도 영향을

미치게 된다.

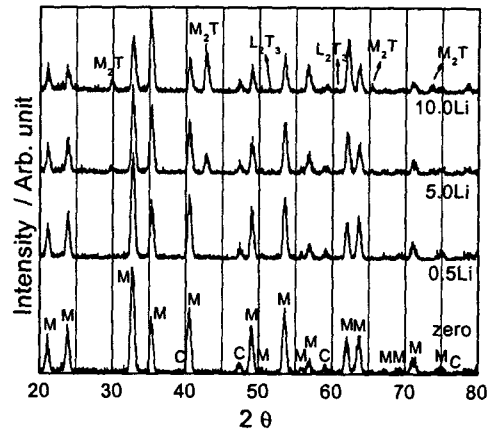


그림 1. Li의 첨가량에 따른 Li-MTCT 소결시편의 XRD 분석결과 (M:MgTiO₃, C:CaTiO₃, M₂T:Mg₂TiO₄, L₂T₃:Li₂Ti₃O₇).

3.2 마이크로파 유전특성 측정

그림 2에는 Li-MTCT 시편의 소결온도에 따른 품질계수와 유전상수의 변화가 나타나 있다. 품질계수(Q×f₀)는 소결온도의 증가에 따라 함께 증가하는데, Li₂CO₃를 첨가하지 않은 MTCT 유전체에서는 약 1250℃ 이상에서 Q×f₀가 포화되어 거의 일정한 값을 가지는 것으로 나타났다. 반면에 Li₂CO₃를 첨가한 MTCT에서는 소결온도를 증가시키면 Q×f₀가 서서히 감소하는 경향을 보여준다. 이것은 앞의 반응식 (1)에 의한 고상반응이 소결온도가 올라감에 따라 활발해지면서 Mg₂TiO₄와 Li₂Ti₃O₇의 생성이 많아지고 이들에 의해 품질계수가 저하된 것이라고 생각할 수 있다.

그리고 소결체는 유전상수가 1인 기공(pore)과 유전체의 혼합체로서 유전특성을 나타내므로, 이것의 유전상수는 소결밀도에 직접적으로 비례하여 증가하는 경향을 가진다. 따라서 그림 2에 나타난 유전상수의 증가 경향은 소결온도 증가에 따라 소결밀도가 커지는 것으로부터 이해할 수가 있다.

한편 Li₂CO₃의 첨가량 변화에 따른 유전특성 변화를 그림 3에 나타내었는데, 여기서는 소결온도와 Li의 첨가량에 따라 유전특성의 변화가 특이한 양상을 보이는 것을 나타내 준다. 먼저 비교적 저온에서 소결할 때 Li의 첨가량이 작으면 품질계수와 유전상수가 Li를 첨가하지 않은 시편에 비해 모두 감소하

다가 첨가량이 약 1 mol% 이상이 되면 증가하기 시작하고, 그후 첨가량이 더욱 과도해지면 다시 서서히 감소하는 경향을 보여준다. 이런 경향은 미세구조 관찰에서도 나타나지만 Li_2CO_3 는 소량 첨가되면 소결을 촉진하는 부조성의 역할을 하지 못하고 앞의 반응식 (1)에 따라 모두가 MgTiO_3 와 반응하여 다른 2차상을 만드는 데에 소진되며, 이것은 MTCT 유전체의 치밀화를 방해하는 효과를 나타내는 것으로 생각된다. 그러나 첨가량이 많아지면 미반응된 Li_2CO_3 가 생기게되어 이것이 액상을 형성하면서 MTCT 유전체의 소결을 촉진시키는 역할을 하게되고, 이에 따라 품질계수 및 유전상수는 증가하게 된다. 그러나 과도히 많이 첨가된 Li_2CO_3 는 반응식 (1)에 따라 다른 2차상의 생산량을 증가시키고 이들은 품질계수와 유전상수를 서서히 감소시키는 역할을 하게된다.

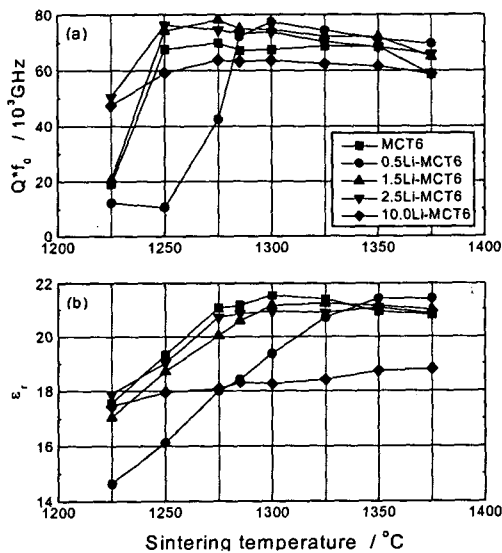


그림 2. 소결온도에 따른 Li-MTCT의 유전특성 변화 (a)품질계수($Q \times f_0$) (b)유전상수(ϵ_r).

반면에 비교적 고온에서 소결할 때에는 Li_2CO_3 의 첨가량 증가와 함께 곧바로 두가지 유전특성의 값이 증가하다가 점점 첨가량이 과도해지면 다시 서서히 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이것은 높아진 소결온도에 의해 MTCT 유전체 자체의 치밀화과정이 촉진되었기 때문에 이에 따라 유전특성도 증가된 것이라고 생각된다.

그림 4에는 일부 MTCT 시편에서 얻은 공진주파

수 온도계수의 결과가 소결온도에 대해서 나타나 있다. 94:6의 조성비로 맞추어진 MTCT 유전체의 온도계수는 비교적 작으며, 1250 $^\circ\text{C}$ 이상의 소결온도에서는 대략 $\pm 2 \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 범위 안의 매우 작은 값을 나타낸다. 특히 소결온도가 증가하여 치밀한 미세구조를 가지게 되면 온도계수는 0(zero) 근처로 수렴하는 양상을 보인다.

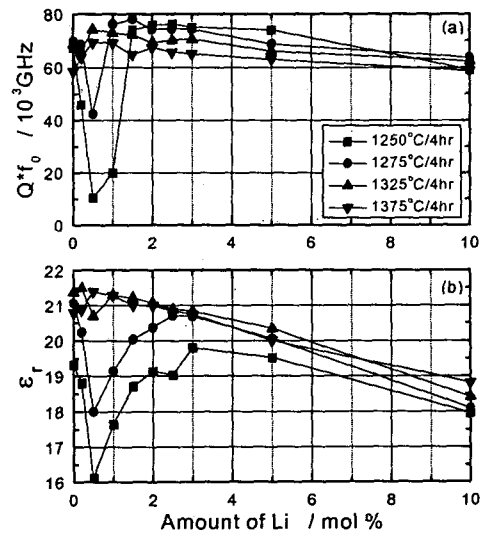


그림 3. Li 첨가량에 따른 Li-MTCT의 유전특성 변화.
(a)품질계수($Q \times f_0$) (b)유전상수(ϵ_r).

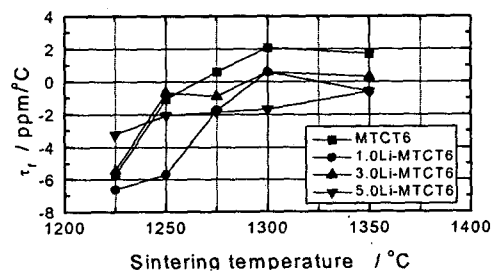


그림 4. Li 첨가량에 따른 Li-MTCT의 온도계수 특성의 변화.

3.3 미세구조 관찰

1275 $^\circ\text{C}$ 에서 소결한 MTCT 유전체의 미세구조를 다음의 그림 5에 나타내었다.

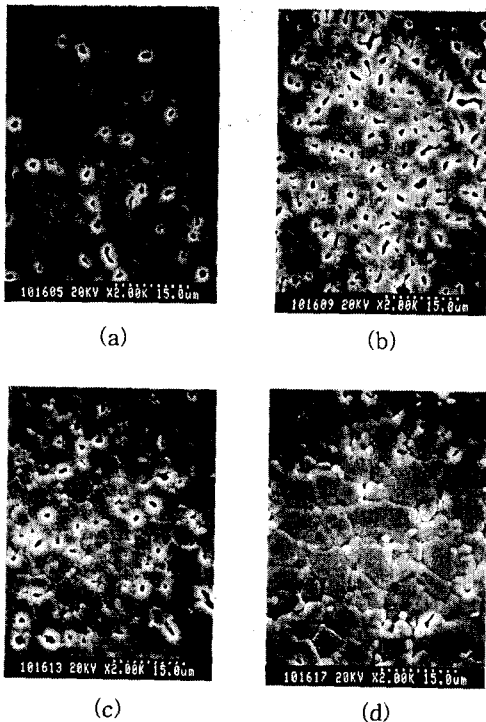


그림 5. 1275°C/4시간 소결한 Li-MTCT의 미세구조 변화 (a) MTCT (b) 0.5Li-MTCT (c) 1.5Li-MTCT (d) 5.0Li-MTCT.

그림 5의 사진에서 검게 보이는 주된 상과 비교적 하얗게 보이는 작은 입자들이 혼재되어 있는 것이 보이는데, 이들은 각각 $MgTiO_3$ 와 $CaTiO_3$ 으로서 두 상이 서로 고용되지 않고 분리되어 혼합체를 형성하는 것을 보여준다.

앞의 결과에서 Li가 0.5 mol% 첨가되었을 때 유전특성이 가장 낮은 값을 나타냈는데, 그림 5의 미세구조에서도 이런 경향이 그대로 나타나 있다. 즉, 0.5 mol% Li이 첨가되었을 때 MTCT 유전체 내부에는 순수 MTCT에 비해 오히려 기공의 분율이 증가하였으며 또한 입성장(grain growth)도 저해된 것을 볼 수 있다. Li의 첨가량을 증가하여 약 1.5 mol% 정도가 되면 미세구조는 순수 MTCT의 그것과 거의 비슷한 양상을 보이며, 더욱 첨가량을 늘리면 기공의 소멸에 의한 치밀화와 입성장이 모두 촉진되는 결과를 볼 수 있다.

4. 결론

$MgTiO_3$ - $CaTiO_3$ 세라믹 유전체의 유전특성과 소결특성을 향상시키기 위해 Li_2CO_3 를 첨가하여 그 영향을 살펴보았다. Li의 첨가량이 매우 작을 때에는 이것이 오히려 MTCT 유전체의 치밀화를 방해하는 작용을 하면서 유전특성도 저하시키지만, 약 1.0~3.0 mol% 범위 안에서 첨가할 때에는 미세구조 및 유전특성을 향상시키는 역할을 하는 것으로 나타났다. 그리고 소결온도를 올림에 따라 품질계수와 유전상수는 증가하지만 적절한 온도 이상에서는 유전특성이 더 이상 개선되지 않고 오히려 감소하는 결과를 얻을 수 있었다.

세가지 마이크로파 유전특성의 결과를 종합적으로 평가할 때, 1.5mol%의 Li을 첨가하고 1275°C에서 4시간 소결한 MTCT 유전체에서 최적의 유전특성을 얻을 수 있었으며, 이때 유전상수(ϵ_r) 20.0, Qf는 78,000 그리고 온도계수(τ_f)는 $-1.6\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 의 결과를 얻을 수 있었다.

참고 문헌

- [1] J. K. Ploude and C.-L. Ren, IEEE Trans. Microwave Theory Tech. MTT-29, 754 (1981).
- [2] H. Ouchi and S. Kawashima, Jap. J. Appl. Phys. 24 (Supplement 24-2), 60 (1985).
- [3] K. Wakino, Ferroelectrics 91, 69 (1989).
- [4] T. H. Kim, J. R. Park, S. J. Lee, H. K. Sung, S. S. Lee and T. G. Choy, ETRI Journal 18, 15 (1996).
- [5] V. M. Ferreira, F. Azough, J. L. Baptista and R. Freer, Ferroelectrics 133, 127 (1992).
- [6] V. M. Ferreira and J. L. Baptista, J. Am. Ceram. Soc. 79, 1697 (1996).
- [7] V. M. Ferreira, F. Azough, R. Freer and J. L. Baptista, J. Mater. Res. 12, 3293 (1997).
- [8] J. W. Hakki and P. D. Coleman, IRE Microwave Theory Tech. MTT-8, 402 (1960).
- [9] Y. Jing and Y. Kobayashi, IEICE Japan MW 93-57, 161 (1993).