

(1-x)Al₂O₃ - xLa₂O₃계 세라믹스의 소결 및 유전특성

Sintering and Dielectric Characteristics of (1-x)Al₂O₃-xLa₂O₃ Ceramics

최상수, 여기호, 김강언, 정수태
(Sang-Soo Chae, Ki-Ho Yeo, Kang-Eun Kim, Su-Tae Chung)

Abstract

The sintering and dielectric characteristics of (1-x)Al₂O₃ - xLa₂O₃ ceramics (x=0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0) were investigated. The sample of x=0.6 composition showed a largest density(6.5g/cm³) in the all samples and its grain were very uniform. The dielectric constant of the samples linearly increased from 9 to 17 up to x=0.6 with a increasing of x. The temperature coefficient of resonance frequency for the samples showed a positive value at x=0.2 and a negative value at x>0.4.

Key Words : LaAlO₃, Dielectric constant

1. 서 론

위성 및 이동통신의 급진적인 발달에 따라 이용자 수가 급격히 증가하고 있다. 무선통신에 사용되는 이동용 수신기 안테나와 GPS용 안테나 재료에는 전파의 지향성 문제로 유전율이 낮고, 유전손실이 적은 유전체를 많이 사용한다^[1]. 많은 유전체 공진자 재료 중에서 LaAlO₃는 고주파 영역에서 낮은 유전율과 저 손실을 가진 물질이므로, 마이크로파 영역의 공진자 및 재료로 많이 사용되고있다.^[2,3,4,5] 본 연구에서는 Al₂O₃와 La₂O₃ 조성비에 따른 세라믹을 제조하고, 이들 유전체의 소결 밀도 특성과 유전을 및 온도특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 출발원료는 La₂O₃ (99.99%, Yakuri chemical)와 Al₂O₃ (99.8%, Junsei chemical)

를 사용하였다. 먼저 La₂O₃와 Al₂O₃를 조성비 (x=0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1)에 따라 칭량 하여 유발에서 30분 동안 혼합하였다. 혼합된 시료는 Planetary ball mill (Pulverisett6, FRITTSCH)을 이용해 5시간 동안 분쇄하였다. 이때 250ml 용량의 Engineering Plastic 용기에 시료와 볼(ZrO₂ 10mm-60개, 3mm-30개)을 담아서 450rpm의 회전 속도로 분쇄하였다. 분쇄 시 용기 내부의 과도한 온도 상승 방지를 위해 50분 분쇄 후 10분씩 쉬었다. 분쇄된 시료는 1000℃의 온도에서 각각 4시간 동안 열처리하였다. 열처리한 시료는 다시 위의 분쇄공정으로 3시간 동안 분쇄하였다. 분말에 4wt%의 결합제(PVA)를 혼합하여 그래늘 상태로 만들고, 이것을 직경 10mm의 성형 틀에 넣고 1000kg/cm²의 압력으로 성형하였다. 소결은 1500, 1600℃의 온도에서 4시간 동안 행하였다. 결정상은 X-선 회절기(XRD)로 분석하였고, SEM(S-2700, HITACHI)을 통해 소결체의 표면미세구조를 관찰하였다. 이때 소결 온도보다 50℃ 낮은 온도에서 열적으로 예칭하였다. 유전특성을 측정하기 위하여 두께를 1mm로 연마한 후 Ag 전극을 도포하였다. LCZ 메터(HP4192A)로써 시료의 정전용량을 측정하여 비유

부경대학교 공과대학 전자공학과
(608-737 부산광역시 남구 대연 3동 599-1
TEL: 051-620-6451
E-mail : meeyae@chollian.net)

전율을 계산하였으며, 공진 주파수의 온도 의존성 (30℃~100℃)을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

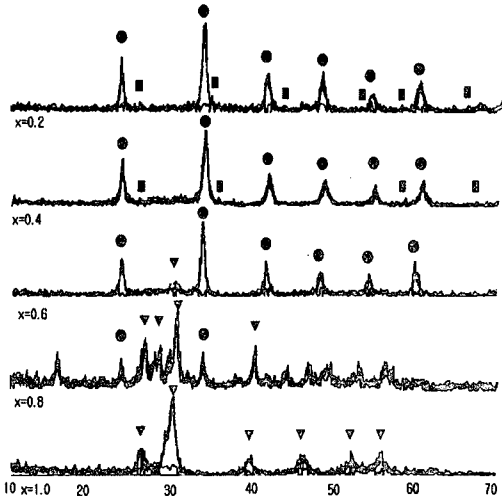


Fig. 1. XRD patterns of $(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{La}_2\text{O}_3$ ceramics.

(● : LaAlO_3), (▼ : La_2O_3), (■ : Al_2O_3)

그림1은 시료를 1500℃에서 소결한 시료의 결정상의 형성을 XRD로써 관찰한 것이다. $x=1$ 의 시료는 La_2O_3 의 단일상 피크를 나타내고 있으며, $x=0.2$ 의 시료에서는 Al_2O_3 와 La_2O_3 의 양쪽 피크를 보이고 있다. $x=0.6$ 조성부터 LaAlO_3 의 피크가 나타남을 알 수 있다. $x=0.4$ 에서 $x=0.2$ 로 Al_2O_3 의 양이 증가함에도 불구하고 LaAlO_3 의 피크가 매우 크게 나타난 반면에 Al_2O_3 의 피크는 매우 작게 관찰되었다.

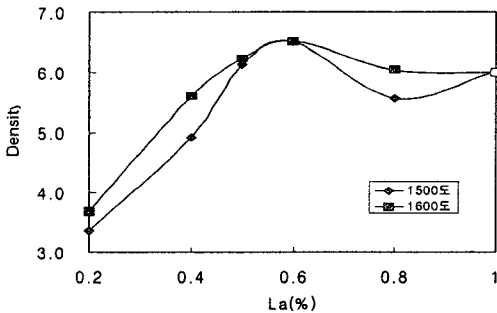


Fig. 2. Sintered density of $(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{La}_2\text{O}_3$ ceramics

그림2는 각 시료의 소결 온도에 따른 밀도의 변화를 나타내었다. 1600℃에서 소결한 시료의 소결 밀도가 1500℃에 비하여 전반적으로 증가함을 알 수 있다. 그러나 $x=0.6$ 의 조성 밀도를 보면 1600℃에서의 밀도와 1500℃의 소결 밀도가 거의 비슷함을 알 수 있다. 1500℃에서 소결 밀도가 약 6.503 g/cm^3 였다. (1600℃의 밀도는 약 6.511 g/cm^3)이었다.

그리고 $x=0.8$ 의 조성에서 밀도가 낮은 것은 La_2O_3 가 공기 중에서 수분과 반응을 하여 $\text{La}(\text{OH})_3$ 로 변화하므로 소결이 잘되지 않은 것으로 추정된다.

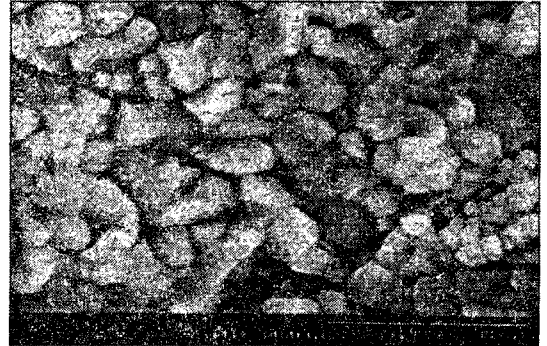


Fig. 3. SEM micrographs of $0.4\text{Al}_2\text{O}_3-0.6\text{La}_2\text{O}_3$ ceramics by sintered at 1500℃

그림3은 1000℃에서 열처리한 $x=0.6$ 조성 시료를 1500℃에서 소결한 시료의 표면미세구조를 관찰한 결과이다. 입자들의 크기는 2-3μm 정도이고, 고르게 혼합되어 있음을 관찰할 수 있다. 각각의 입자들의 고른 분포로 인하여 밀도가 높음을 추정 가능하다.



Fig. 4. SEM micrographs of $0.8\text{Al}_2\text{O}_3-0.2\text{La}_2\text{O}_3$ ceramics by sintered at 1500℃

그림4는 $x=0.2$ 조성시료의 표면미세 구조 사진이다. 입자간의 기공이 많이 보이며, 입자들의 고른 분포를 하지 못하여 밀도가 낮음으로 추정된다. 이것은 La_2O_3 와 Al_2O_3 가 혼재해 있기 때문이다. 즉 결정상태가 다른 혼합물에 의한 구조적 차이 때문이라고 생각된다. 그림2에서 보듯이 1600°C 에서는 밀도가 다소 증가를 하였으나, 이것은 소결 온도의 영향으로 추정된다.

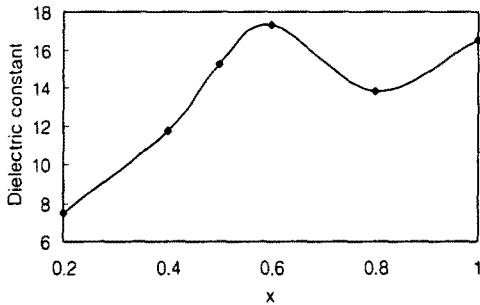


Fig. 5. Dielectric constant of sintered at 1500°C samples

그림5는 1500°C 에서 열처리한 시료의 각 조성비에 따른 시료들의 비유전율을 1MHz의 주파수에서 측정 한 것이다. $x=0.6$ 조성에서 유전율이 가장 높게 나타났으며(17.31), $x=0.8$ 시료에서는 유전율이 낮았다. 이것은 La_2O_3 가 공기 중에서 수분과 반응을 하여, 소결 밀도가 낮아진 것으로 생각된다. 실제로 실험도중에 소결된 시료들이 공기 중에서 수분과 반응하여 시료가 팽창을 하고 시료가 분해되는 것을 관찰 할 수 있었다. $x=0.2$ 조성에서는 그림4의 SEM 사진처럼 입자 사이의 기공이 많아, 밀도가 낮고 유전율도 낮은 것으로 추정된다.

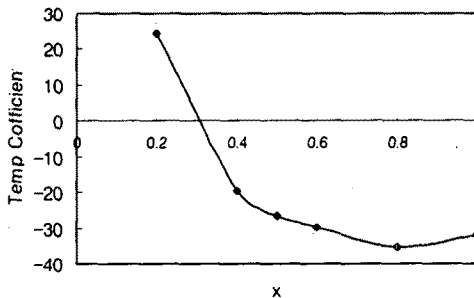


Fig. 6. Temperature coefficient of resonant frequency $(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{La}_2\text{O}_3$ ceramics

그림6에서는 각 시료들을 $20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 공진 주파수의 온도의존성을 나타낸 것이다. 시료의 온도의존성(τ_f)은 식(1)의 방정식으로 구할 수 있다.

$$\tau_f = -(\tau_c / 2) + \alpha_L \quad (1)$$

식(1)에서 $\alpha_L \approx 10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 으로 하고, 측정에서 구한 τ_c 를 식에 대입하여 공진 주파수의 온도의존성 τ_f 를 계산하였다. $x=0.2$ 의 조성에서만 $+24.04 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 의 값을 나타내고, 기타 조성에서는 $-19.6 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \sim -32.2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 범위로 나타남을 알 수 있다. $x=0.4$ 의 조성에서 $-19.4 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 정도를 보였고, $x=0.8$ 조성에서 $-35.3 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 으로 가장 크게 나타났다. 그러므로 $x=0.35$ 정도의 조성에서 공진 주파수의 온도의존성 $\tau_f=0$ 이 될 것으로 추정되며, 유전율이 약 10 정도가 되어 GPS 안테나 등의 재료로 적합하다고 생각된다.

4. 결 론

$(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{La}_2\text{O}_3$ 의 조성으로 출발로 하여 세라믹스를 합성한 결과는 다음과 같다. $x=0.6$ 의 조성에서 소결 밀도가($6.503 \text{ g}/\text{cm}^3$) 가장 높고, 입자들의 분포가 균일하였다. 그리고 유전율도 가장 크게(17.31) 나타났다. 공진 주파수의 온도계수 $\tau_f=0$ 이 되는 조성은 $x=0.35$ 로 추정되며, 이때 유전율이 10 정도로 GPS 안테나 등의 재료로 적합하다고 생각된다.

참고 문헌

- [1] M.T. Allison and P. Daly, International Journal of Satellite Communication, Vol. 4, pp. 19-33, (1986).
- [2] M.L. Keith and R. Roy, Am. Mineral., Vol. 39, pp. 1~23, (1954).
- [3] S.J. Schneider, R.S. Roth, and J.L. Waring, J. Res. Natl. Bur. Stand. A, Vol. 65A, pp. 345~54, (1961).
- [4] G.Y. Sung, K.Y. Kang and S-C. Park, J. Am. Ceram. Soc, Vol. 74(2), pp. 437-439, (1991).
- [5] Jong H. MOON, Hyun S. PARK, Kyung T. LEE, etal J. Appl. Phys. Vol. 36, pp. 6814-6817, (1997).