

Ca(Li_{1/4}Nb_{3/4})O₃-CaTiO₃계 세라믹스의 마이크로파 유전특성

윤상옥, 김대민, 심상홍*, 강기성**
강릉대학교, 삼척대학교*, 강원도립대**

Microwave Dielectric Properties Ca(Li_{1/4}Nb_{3/4})O₃-CaTiO₃ ceramic systems.

Sang-Ok Yoon, Dae-min Kim, Sang-Heung Shim*, Ki-Sung Kang**
KangNung Univ.*, SamCheok Univ.*, GangWon Prov. Univ.**

Abstract

Microwave dielectric properties of Ca(Li_{1/4}Nb_{3/4})O₃-CaTiO₃ ceramic systems were investigated with calcination temperatures and amounts of CaTiO₃ in the range of 0.2 to 0.4mol.

Ca(Li_{1/4}Nb_{3/4})O₃ ceramics having orthorhombic crystal structure could be synthesized at 750°C and sintered well at 1250°C.

They showed the dielectric constant of 26, quality factor(Q×f₀) of 13,000 and temperature coefficient of resonant frequency(τ_f) of -49±2ppm/°C.

With adding the CaTiO₃ amount the dielectric constant and τ_f increased due to the solute of CaTiO₃ but the quality factor decreased.

The 0.7Ca(Li_{1/4}Nb_{3/4})O₃-0.3CaTiO₃ ceramic showed the dielectric constant of 44, quality factor(Q×f₀) of 12,000 and τ_f of -9±1ppm/°C

Key Words : Microwave dielectrics, Ca(Li_{1/4}Nb_{3/4})O₃-CaTiO₃, Dielectric constant(ε_r), Q×f₀(GHz), τ_f(ppm/°C), Solid solution.

1. 서론

최근 개인 휴대용 통신단말기, 이동통신 및 위성 방송 등 고주파 정보통신기기의 급격한 발전으로 마이크로파(300MHz~300GHz)를 이용한 소자의 응용 및 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 1970년대부터 개발되기 시작한 마이크로파용 유전체 세라믹 물질은 일반적으로 높은 유전율, 낮은 유전손실 및 온도변화에 안정된 온도계수를 가지는 마이크로파용 유전체 세라믹스 재료의 개발로 마이크로파용 핵심부품들의 소형화에 크게 기여하고 있다.¹⁾ 이중 특히 이동 통신 단말기의 사용이 급증하고 있어 유전체를 이용한 세라믹 필터, 공진기 및 안테나등 마이크로파 수동 부품들의 수요가 증가되고 있다. A²⁺(B²⁺_{1/3}B⁵⁺_{2/3})O₃형 복합페로브스카이트(complex perovskite) 물질이 높은 Q값과 온도 안정성으로 실용성과 함께 학문적으로 많은 관심을 끌고 있다. 그러나 이러한 물질은 소결이 힘들어 제조하기가 쉽지 않다. 따라서 소결이 용이하고 유전 특성이 좋은 새로운 물질의 개발이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 Ca(Li_{1/4}Nb_{3/4})O₃를 고상법으로 합성하여 합성 및 소결조건에 따라 유전특성을 조사하고 같은 페로브스카이트 구조를 가지며 공진주파수의 온도계수가 반대인 CaTiO₃와 조합하여 실제 응용 가능성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편제조방법

본 연구에서는 일반적인 고상법인 산화물 혼합법(Mixed Oxide Method)을 이용하여 분말을 제작하였다. CaCO₃, Li₂CO₃, Nb₂O₅를 조성에 맞게 칭량한후 탈이온수를 첨가하여 지르코니아볼(ZrO₂ ball)을 사용하여 24시간 혼합하였다. 이를 24시간 건조한 후 유발을 사용하여 분쇄한 후 알루미나 도가니에서 650~850°C범위에 걸쳐 하소한 후 미분쇄 하였다. 성형은 직경이 15φ인 원통형 mould를 사용하여 직경과 높이의 비가 2 : 1이 되도록 Press(Carver)를 이용하였다. 소결은 1200°C~1300°C에서 2시간 동안 공기중에서 행하였고, 승온속도는 10°C/min 그리고

소결후 냉각은 로냉을 하였다. 또 이 와 같은 방법으로 $\text{Ca}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3$ 를 CaTiO_3 와 0.2몰부터 0.4몰 범위에서 혼합하여 같은 크기로 성형하여 $1250^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소결하였다.

2.2 물리적 특성 및 마이크로파 유전특성

분말합성 및 상의 생성여부를 확인하기 위해 X-선 회절분석기(MO3XHF, MAC Science, Japan)로 Cu-K α target을 사용하였으며 Ni-filter를 이용하여 $10^\circ \sim 80^\circ$ 범위를 4deg/min 로 조사하였다.

시편의 소결 특성은 선 수축율의 변화로써 관찰하였다. 시편의 수축율은 원래의 길이에 대한 수축된 길이를 백분율로서 나타내었다.

마이크로파 유전특성은 시편을 두 개의 평행 도체판 사이에 유전체를 넣고 Hakki-Coleman법을 사용하여 Network Analyzer(HP 8720C)로 공진 주파수 f_0 , 공진 주파수 양쪽에서 3dB 떨어진 지점에서 공진 폭 Δf 와 공진주파수에서의 삽입손실을 측정하여 유전율을 계산하였다.²⁾ 공진주파수의 온도계수는 Invar Cavity를 사용하여 공동 공진기법으로 측정하였으며,

$$\tau_f = \frac{1}{f_0} \frac{f_2 - f_1}{T_2 - T_1} \times 10^6 \text{ [ppm/}^\circ\text{C]}$$

의 식을 사용하였다.

본 실험에서는 세라믹스 유전체를 넣은 Cavity 공진기를 -25°C 로 냉각하였을때의 공진주파수와 85°C 까지 히터로 가열하였을 때의 공진주파수를 측정하여 온도 특성을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 $\text{Ca}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3$ 의 합성과 유전특성

고상반응으로 CaCO_3 , Li_2CO_3 , Nb_2O_5 가 혼합된 분말을 합성할 때의 적정온도를 알기 위해 $650^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 의 온도구간에서 2시간 동안 하소하였다.

일반적으로 부적절한 하소공정중에 발생하는 제2상 또는 미반응 물질이 분체속에 존재하게 되면 실제 소결공정 후에 미세조직에서 결합으로 작용할 수 있기 때문에 적당한 하소조건을 찾는 것이 중요하다.

Fig. 1.은 하소온도를 달리 한 분말의 X-선회절분석 결과로서 700°C 까지도 출발물질의 상이 존재하며 750°C 이상에서 orthorhombic구조의 $\text{Ca}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3$ 에 의한 회절선만이 관찰되어진다.

여러 온도에서 소성한 시편의 유전율을 Fig. 2.에 나타내었다. 유전율은 전 하소온도대에서 소결온도가 증가함에 따라 증가하다가 1300°C 에 약간 감소함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 소결에 따른 수축율의 결과와 일치함을 알 수 있었다.

일반적으로 유전체의 유전상수는 그 재료 자체의 조성에 의하여 결정되나 같은 조성에서는 재료내부에

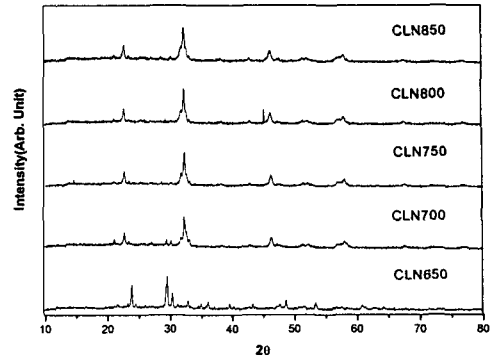


그림 1. XRD patterns of calcined powders with various temperatures.

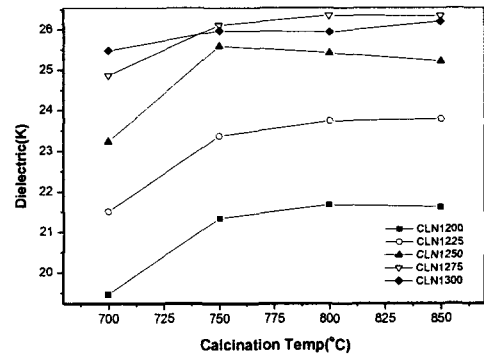


그림 2. Dielectric constants of $\text{Ca}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3$ as a function of calcination temperatures.

있는 기공은 유전율이 1이기 때문에 기공이 소멸되고 밀도가 증가하면 유전율은 높아지게 된다. 또한 결정립의 크기 및 2차상의 존재 유무가 영향을 미치는데 여기서는 X-선 회절분석결과에서처럼 2차상은 발견되지 않았고 소결온도에 따른 밀도의 증가로 유전율 또한 증가함을 보이고 있고, 상합성이 완전히 이루어지지 않은 750°C 미만의 하소온도의 성형체의 유전율이 상대적으로 낮은 값을 나타내었다.

Fig. 3.에 합성온도를 달리하여 여러온도에서 소성한 시편의 $Q \times f_0$ 값을 나타내었으며 소결온도가 증가하면서 품질계수는 증가함을 알 수 있었다.

재료의 유전손실($\tan \delta = 1/Q$)을 결정하는 감쇄계수는 기본적으로 결정의 내재적 특징인 anharmonic lattice force에 의한 phonon 산란, 결정내에 존재하는 점결함(point defect), 전위(dislocation), 입경계(grain boundary)의 결합, 기공(pore), 2차상의 존재 등이고 결정구조에서는 일반적으로 inversion center 가 있는 것이 anharmonic lattice vibration이 커져 손실이 크며, 온도가 올라가면 thermal phonon에 의

해서 손실이 커진다고 보고되어 있다.

본 실험에서 소결온도가 올라감에 따라 품질계수가 증가하는 것은 유전율 증가 이유와 같이 치밀화에 의한 기공감소로 사료되며 하소 온도가 높을 경우 나타나는 품질계수의 소량감소는 정량적으로 설명하기 어려우나 최적의 합성조건이 필요함을 알 수 있다.

Fig. 4에 소결온도에 따른 800°C 하소 분체의 X-선 회절분석 결과를 나타내었는데 모두가 orthorhombic 형의 페로브스카이트구조를 가짐을 알 수 있으며 격자상수는 a가 5.6461Å, b가 7.8227Å, c가 5.4607Å 이었다. 1300°C에서 나타난 다소 복잡한 피크의 변화는 Li⁺이온의 휘발에 따른 빈자리 생성에 의해 결정구조의 왜곡(distortion)이 발생되는 것으로 판단된다. 이러한 결정구조의 변화가 앞서 보았던 유전율의 감소 및 품질계수의 증가와 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다.

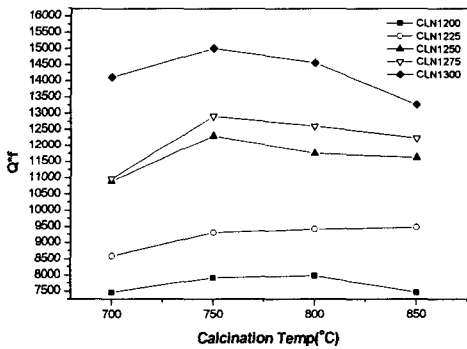


그림 3. $Q \times f_0$ values of $\text{Ca}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3$ as a function of calcination temperature.

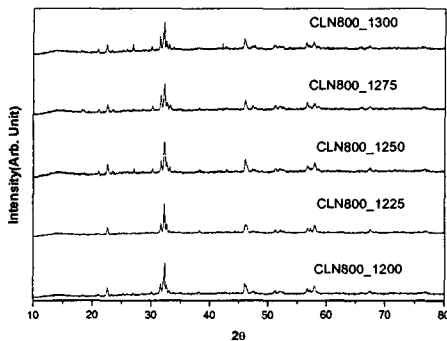


그림 4. XRD patterns of sintered specimens with various sintering temperature.

이상의 결과로부터 $\text{Ca}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3$ 는 1275°C에서 2시간 소결하였을 때 유전율이 26, 품질계수가 13,000

으로서 우수한 유전특성을 가지지만 공진주파수의 온도계수가 $-49 \pm 2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 이 재료 자체로는 유전재료로써 사용할 수 없다. 따라서 같은 결정구조를 가지며 온도계수가 양(+)인 CaTiO_3 와 일정한 비율로 혼합한다면 온도계수가 양호한 유전재료가 개발될 수 있을 것으로 생각된다.

3.2 $\text{Ca}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3$ - CaTiO_3 의 유전특성

$\text{Ca}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3$ 에 공진주파수의 온도계수를 개선하기 위하여 CaTiO_3 를 0.2mol부터 0.4mol 사이에 정량적으로 첨가하여 1250°C ~ 1300°C에서 소결시킨 시편의 유전율 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

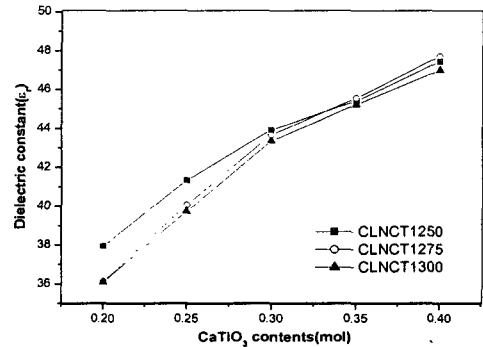


그림 5. Dielectric constant of CaTiO_3 as a function of x mols.

CaTiO_3 의 양이 증가함에 따라 유전율은 비례적으로 증가함을 알 수 있으며 이는 고유전율 CaTiO_3 가 고용체에 따른 결과로써 X-선 분석결과 완전한 고용체를 형성함을 확인할 수 있었다. orthorhombic의 결정구조는 변화가 없었으나 Fig. 6. 에서 보는 바와 같이 a, b, c축의 격자정수가 감소함을 알 수 있었으며 이는 $\text{Li}^+(0.74\text{nm})$ 가 $\text{Nb}^{5+}(0.64\text{nm})$ 보다 상대적으로 적은 $\text{Ti}^{4+}(0.61\text{nm})$ 이온의 고용에 따른 결과로 판단된다.³⁾ Fig. 7. 는 CaTiO_3 의 첨가량에 따른 $(1-x)\text{Ca}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3-x\text{CaTiO}_3$ 소결시편의 품질계수 ($Q \times f_0$)의 변화를 보여주는 것으로 CaTiO_3 가 증가함에 따라 품질계수는 감소하다가 0.3mol 첨가시 급격히 감소함을 알 수 있다. 이러한 품질계수가 낮은 CaTiO_3 의 치환 고용에 따른 결과로써 설명될 수 있다.

그림. 8. 은 CaTiO_3 의 첨가량에 따른 $(1-x)\text{Ca}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3-x\text{CaTiO}_3$ 소결시편에 대한 공진주파수의 온도계수의 변화를 나타낸 것으로 CaTiO_3 가 증가함에 따라 음(-)에서 양(+)으로 변화됨을 알 수 있다. 앞에서 설명한 바와 같이 $+800 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 의 큰 값을 갖는 CaTiO_3 의 치환고용에 의한 결과로써 설명될 수 있다.

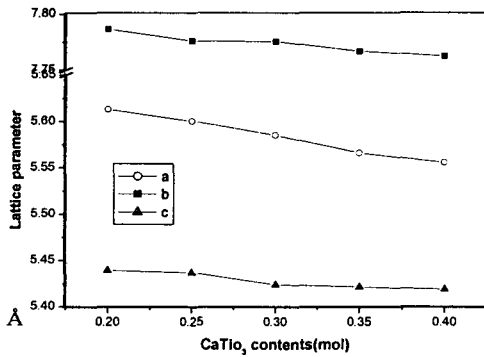


그림 6. Lattice parameter of $(1-x)\text{Ca}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3 - x\text{CaTiO}_3$ as a function of x mols.

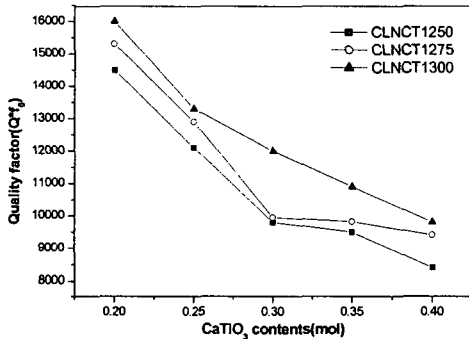


그림 7. $Q \times f_0$ value of $(1-x)\text{Ca}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3 - x\text{CaTiO}_3$ as a function of x mols.

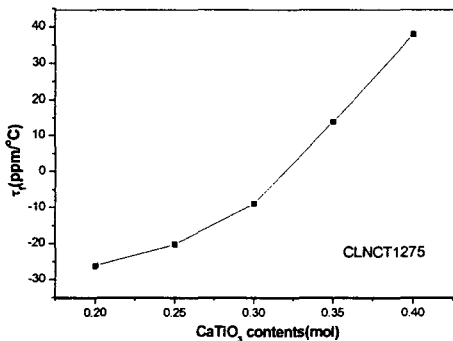


그림 8. Temperature coeff. of resonant frequency of $(1-x)\text{Ca}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3 - x\text{CaTiO}_3$ as a function of x mols.

이상의 결과로 부터 CaTiO_3 가 0.3mol 첨가되는 조성에서 $-9 \pm 1 \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 의 우수한 공진주파수의 온도계수를 나타낼 수 있으며 0.315mol에서 0의 온도계수를 가질 것으로 판단된다.

4. 결론

1. $\text{Ca}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3$ 는 하소온도 750°C 이상에서 orthorhombic형의 페로브스카이트 구조가 완전히 합성되고 1250°C 에서 좋은 소결성을 나타내었으며, 유전율이 26, 품질계수는 13,000 그리고 공진주파수의 온도계수는 $-49 \pm 2 \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 이었다.
2. $(1-x)\text{Ca}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3 - x\text{CaTiO}_3$ 에서 CaTiO_3 의 양이 증가함에 따라 완전한 치환 고용체를 형성하여 유전율과 공진주파수의 온도계수 값은 올라갔지만 품질계수 값은 떨어졌다. $0.7\text{Ca}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3 - 0.3\text{CaTiO}_3$ 에서 유전율이 44, 품질계수($Q \times f_0$) 12,000 그리고 온도계수(τ_r)는 $-9 \pm 1 \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 이었다.

참고 문헌

- [1] K. Wakino, T. Nishikawa, Y. Ishikawa and H. Tamura, "Dielectric resonator materials and their application for mobile communication system", Br. Ceram. Trans. J., 89, 39-43 (1990)
- [2] B. W. Hakki and P. D. Coleman. "A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter ranger", IRE. Trans. on Microwave Theory Tech., MTT-8, 402-410 (1960)
- [3] R. D. Shannon, "Dielectric polarizabilities of ionics in oxides and fluorides", J. Appl. Phys., 73(1), January, 348-366 (1993)
- [4] Y. Hikichi, Z. Chen, R. E. Newnham and L. E. Cross, "Preparation and dielectric properties of cubic perovskite $\text{A}(\text{B}_{x/4}\text{Nb}_{3x/4}\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (A=Ba or Sr, B=Na or Li)", Mat. Res. Bull., 18, 167-172 (1983)
- [5] J. W. Choi, C. Y. Kang, S. J. Yoon, H. J. Kim and H. J. Jung, "Microwave dielectric properties of $\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{M}_x]\text{O}_{3-\sigma}$ (M=Sn,Ti)cermics", J. Mat. Res., 14(9), 3567-3570 (1999)