The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 9, No. 4, pp.379-384,1996.

$CaTiO_3$-$LaAlO_3$계 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

논 문
9-4-7

Microwave Dielectric Properties of $CaTiO_3$-$LaAlO_3$ Ceramics

여 동 훈* · 김 현 재* · 송 준 태**
(Dong-Hun Yeo · Hyun-Jai Kim · Joon-Tae Song)

Abstract

The microwave dielectric properties of $(1-x)CaTiO_3$-$xLaAlO_3$ were investigated. The solid solution of $(1-x)CaTiO_3$-$xLaAlO_3$ had the perovskite structure in the range of all compositions. The crystal system of $(1-x)CaTiO_3$-$xLaAlO_3$ was transformed to orthorhombic($x \leq 0.4$), psudo-cubic($x=0.5$), and rhombohedral ($x \geq 0.7$) in turn, as the amount of $LaAlO_3$ increased. The dielectric constant and temperature coefficient of resonant frequency of solid solution were decreased with the content of $LaAlO_3$, whereas, the value of $Q \cdot f_o$ was increased. The microwave dielectric material having $Q \cdot f_o$ = 32,500, ε_r = 42, and τ_f = 5 ppm/℃ was obtained from the $0.35CaTiO_3$-$0.65LaAlO_3$ composition sintered at 1600℃ for 4hrs.

Key Words(중요용어) : $CaTiO_3$, $LaAlO_3$, Orthorhombic(사방정계), Rhombohedral(능면체정계), Temperature coefficient of resonant frequency(공진주파수 온도계수)

1. 서 론

이동통신 · 위성통신등 마이크로웨이브를 이용한 통신 시스템의 발달과 함께 마이크로파 통신 기기의 수요가 급증하고 있다. 마이크로파 유전체는 여러가지 고주파 통신용 부품들에 널리 이용되고 있으며, 이들 부품의 소형화에 크게 기여하고 있다.

지금까지 개발된 대표적인 유전체 재료는 유전율이 20 ~ 30 이고 높은 Q값을 갖는 Ba(Mg, Ta)O_3계(ε_r=25, Q=16,800 at=10.5GHz)[1], 유전율이 30 ~ 40 이고 중간정도의 Q값을 갖는 (Zr,Sn)TiO_4계(ε_r=36, Q=6,500 at=7GHz)[2], 그리고 유전율이 80 ~ 90 정도로 높으나 낮은 Q값을 갖는 (Ba,Pb)O-Nd_2O_3-TiO_2계($Q \cdot f_o$=5,000), (Pb,Ca)ZrO_3계[3-6] 등이 있다.

이러한 마이크로파용 유전체 재료가 일반적으로 갖추어야 할 조건은 유전율(ε_r)과 유전손실의 역수인 무부하 Q가 커야 하며, 공진주파수의 온도의존성(τ_f)이 작아야 한다.[7,8] 그러나 유전율이 큰 재료는 유전체 내부의 쌍극자 결함 등으로 인해 유전 손실과 온도계수가 증가하게 되어 유전율, 무부하 Q, 그리고 공진주파수의 온도계수가 모두 우수한 유전체 재료는 합성하기 어려우며, 우선적으로 고주파용 유전체는 공진 주파수의 온도계수가 안정하여야 응용이 가능하다. 그 방안으로서 첫째, +인 온도계수를 지닌 재료와 -인 온도계수를 지닌 재료를 합성하여 0의 온도계수를 얻는 방법, 둘째, τ_f = +800ppm/℃인 $CaTiO_3$와 τ_f = -45ppm/℃인 $MgTiO_3$로부터 $(Mg_{0.95}\ Ca_{0.05})TiO_3$가 얻어진 것 같이 2종류의 재료로부터 고용체나 혼정을 만들어 온도 보상을 하는 방법, 셋째, $BaTi_4O_9$과 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 등과 같은 새로운 화합물 또는 그것을 함유하는 혼정을 만드는 방법 등이 있다.[9]

본 연구에서는 +800 ppm/℃의 온도계수를 가지며 유전율이 170정도로 매우 높은 $CaTiO_3$[10]와 -40 ~ -50 ppm/℃의 온도계수와 유전율이 22정도로 작으나 $Q \cdot f_o$가 46,000정도로 높은 $LaAlO_3$를 합성하여 유전율이 40이상이고 τ_f를 0으로 조절 가능하며 중간 정도의 Q값을 갖는 새로운 $(1-x)CaTiO_3$-$xLaAlO_3$ 유전체 조성을 만들고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 산화물 혼합법으로 시편을 제작하였으며, 기본 원료로 순도 99% 이상의 $CaCO_3$,

* : 한국과학기술연구원 세라믹스연구부
** : 성균관대학교 공대 전기공학과
접수일자 : 1995년 11월 6일
심사완료 : 1996년 2월 29일

La_2O_3, TiO_2, 그리고 Al_2O_3를 사용하여 (1-x) $CaTiO_3$-x$LaAlO_3$를 기본 조성으로 하여 x가 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7일때 10^{-4}g까지 정확하게 평량한 후, 지르코니아 볼과 알코올을 분산매로 24시간 동안 혼합 분쇄 하였다. 혼합 분쇄한 분말을 100℃ 오븐에서 완전히 건조시킨 후 1200, 1250, 1300, 1350 그리고 1400℃에서 각각 4시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 24시간 동안 2차 분쇄한 후 100℃ 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 분말을 원통형 금형(φ =12 mm)을 이용하여 1 ton/cm^2의 압력에서 가압, 성형한 후 대기 중에서 1600℃의 온도에서 4시간 동안 소결하였다.

조성과 온도변화에 따른 시편의 소결특성과 상변화를 관찰하기 위하여 Philipse사의 X-ray generator를 사용하여 회절각(2θ) 20° - 80° 의 범위에서 X선 회절분석을 행하였으며, ASTM C373-72에 명시된 방법에 의해 밀도 측정을 하였다. 소결된 시편의 표면을 잘 연마한 후, 열에칭을 하여 주사전자 현미경 SEM(Hitachi-S4200)으로 미세조직을 관찰하였다. 시편들의 마이크로파 유전특성을 측정하기 위하여 시편의 높이/직경의 비가 0.4 - 0.5가 되도록 표면을 연마한 후, 이 시편들을 두 평행 도체판 사이에 넣고 Network Analyzer (HP-8720C)를 사용하여 Hakki-Coleman방법[11]으로 TE_{011} 모드에서 공진주파수와 삽입손실 그리고 3 dB에서의 대역폭(bandwidth)을 측정하여 유전체의 품질계수(Q)와 유전율(ε_r)을 계산했다. 공진주파수의 온도계수 (τ_f)는 25℃와 80℃에서 공진주파수를 측정하여 다음 식에 의해 구했다.

$$\tau_f = \frac{(f_{80} - f_{25})}{f_{25}(T - T_o)} \times 10^6 (ppm/℃)$$

여기서, f_{25}, f_{80}는 각각 25℃, 80℃에서 공진주파수이고, T = 80℃, T_o = 25℃이다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 하소온도 변화에 따른 0.7$LaAlO_3$-0.3$CaTiO_3$ 분말의 XRD 분석 결과이다. 하소는 1200, 1250, 1300, 1350 그리고 1400℃에서 각각 4시간 동안 행하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 30° 부근과 40°~50°에서는 미반응에 의한 회절피크(삼각형)들이 온도가 증가함에 따라 점점 감소하고 있으며 50° 와 60° 사이의 삼각형으로 표시된 피크들은 1350℃까지는 증가하다가 1400℃에서는 피크들의 세기가 급격히 줄어들었다. 이것은 사

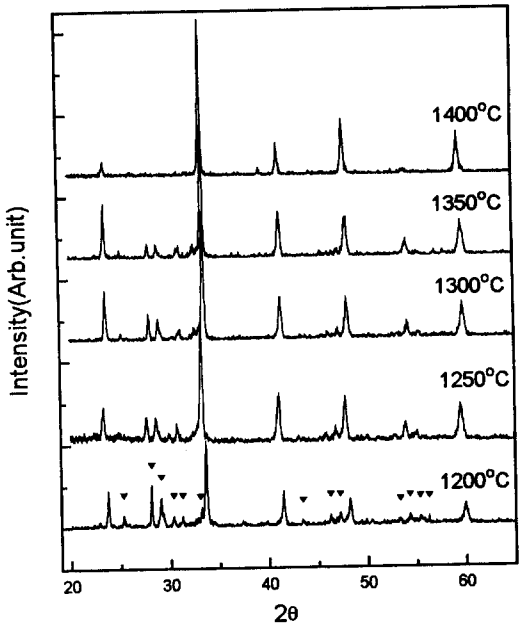


그림 1. 0.7$CaTiO_3$-0.3$LaAlO_3$의 하소 온도 변화에 따른 X-선 회절 모양

Fig. 1. The XRD pattern of 0.7$CaTiO_3$-0.3$LaAlO_3$ as a funtion of calcined temperature.

방정계(orthorhombic) 구조인 $CaTiO_3$와 능면체정계(rhombohedral) 구조인 $LaAlO_3$가 서로 합성하여 가는 과정에서 1350℃까지는 여러가지 상들이 공존하고 있는 불완전한 상태를 나타내고 있으며 1400℃에서 안정한 상태를 이룬 것을 알 수 있다. 1350℃일때 50° 부근의 (040) 피크가 분리되었다가 1400℃일때는 피크의 분리 현상이 일어나지 않고 있는 것도 이러한 상변화로 유추할 수 있다. 각각의 온도에서 하소된 분말의 성형체를 1600℃에서 1시간 동안 소결후 치밀화 결과를 분석해 본 결과 1350℃ 이하의 온도에서 하소한 분말의 경우 치밀화가 거의 이루어지지 않았으나 1400℃에서 하소된 분말의 경우 4.9 g/cm^3의 밀도를 나타냈다. 따라서 (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$계의 하소 조건을 1400℃, 4시간으로 결정하였으며, 소결은 1600℃에서 4시간 동안 행하였다.

그림 2는 1600℃에서 4시간 동안 소결된 (1-x) $CaTiO_3$-x$LaAlO_3$(x=0.3~0.7) 시편들의 XRD 분석 결과이다. $LaAlO_3$와 $CaTiO_3$는 모든 조성에서 페로브스카이트형의 고용체를 형성하였음을 알 수 있으며, $LaAlO_3$ 양이 증가함에 따라 회절피크들이 미세하게 고각으로 이동하는 것은 Ti(60Å)에 비해

이온반경이 적은 Al^{+3}(50Å)가 고용되면서 단위정의 크기가 감소하기 때문이다. 또한 $LaAlO_3$의 함량이 증가함에 따라 x=0.6 이상에서 피크들이 분리되기 시작하는데 이러한 현상은 고각에서 더욱 뚜렷이 볼 수있다. 이것은 사방정계 구조를 갖는 $CaTiO_3$와 a=3.78Å 이고 α=90°4′인 능면체정계 구조인 $LaAlO_3$가 합성한 고용체의 기본적인 결정구조는 $LaAlO_3$의 함량이 증가함에 따라 변화하고 있음을 나타낸다.

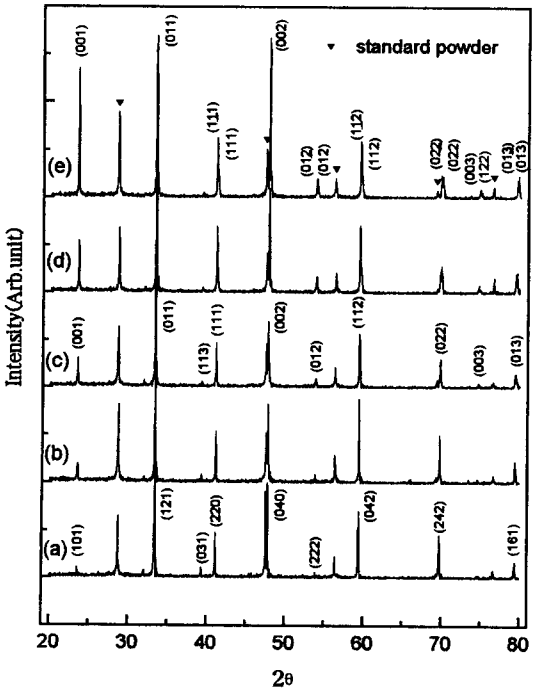


그림 2. (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$의 X-선 회절 모양

Fig. 2. The XRD patterns of (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$; (a) x=0.3 (b) x=0.4 (c) x=0.5 (d) x=0.6 (e) x=0.7 (f) x=0.8.

그림 3은 조성의 변화에 따른 (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$(x=0.3~0.7) 고용체의 격자상수 변화이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$ 고용체는 조성에 따라 여러가지 구조를 보인다. 사방정계 구조를 갖는 $CaTiO_3$가 주상인 x=0.3, 0.4 영역에서 (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$ 고용체의 구조는 사방정계 이었으나, x=0.5에서는 α=90.01의 psudo-cubic 이었으며, $LaAlO_3$가 주상인 x=0.6, 0.7에서는 α=90.1, 90.12로 능면체정계 구조이었다. 즉 (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$에서 $LaAlO_3$의 함량을 증가함에 따라 결정구조는 $CaTiO_3$ 구조인 사방정계에서 $LaAlO_3$ 구조인 능면체정계로 변했으며 표.1에서 처럼 전체적인 격자상수값도 감소하는 경향을 나타내었다.

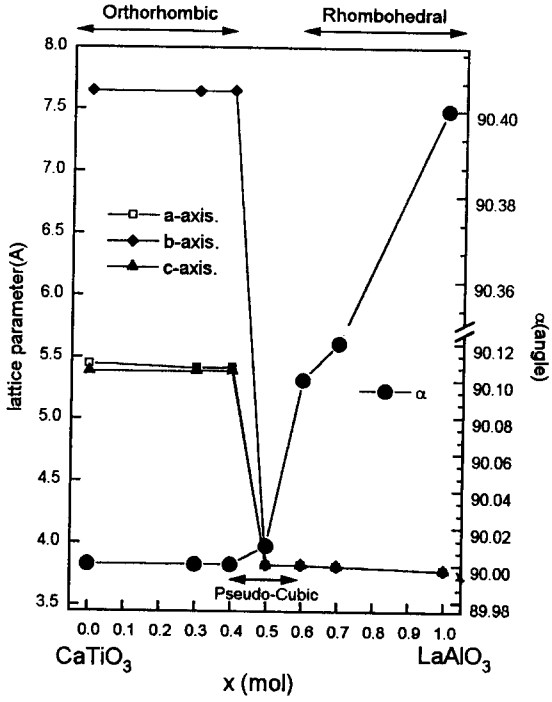


그림 3. (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$의 a, b, c축 및 α 격자상수의 변화

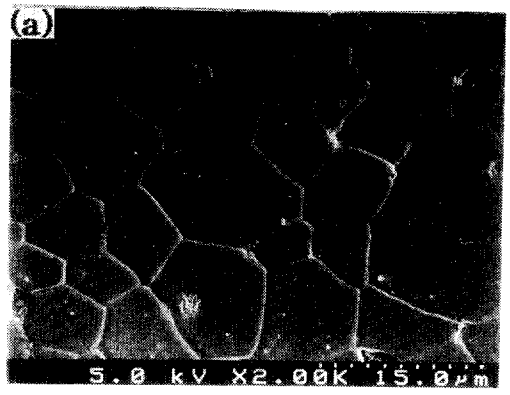
Fig. 3. Lattice parameters in (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$.

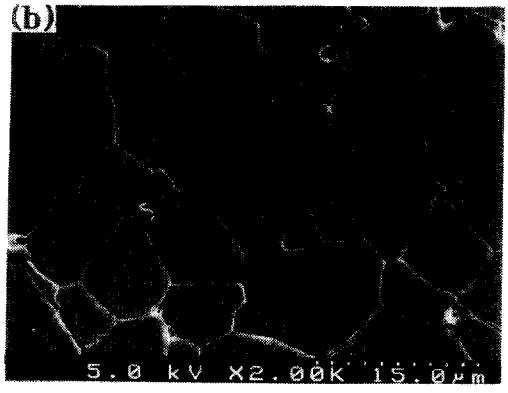
표 1. (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$계의 X-선 회절 분석.

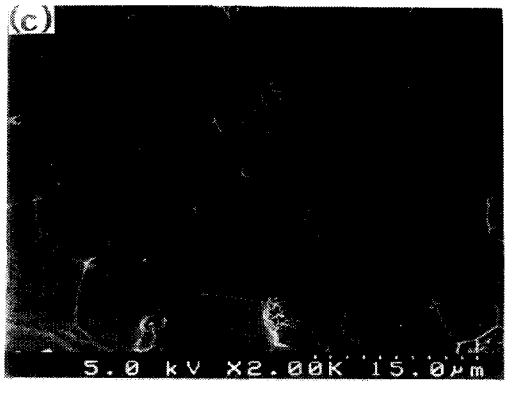
Table 1. XRD pattern analysis of (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$.

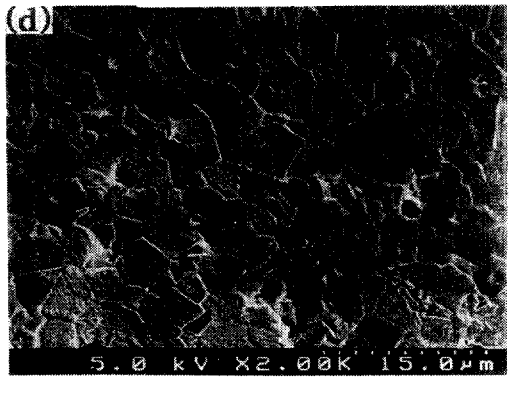
격자상수 / 조성비	격자상수 a [Å]	격자상수 b [Å]	격자상수 c [Å]	(angle) α
x = 0	5.44	7.643	5.381	90.00
x = 0.3	5.412	7.642	5.388	90.00
x = 0.4	5.415	7.644	5.384	90.00
x = 0.5	3.819	3.819	3.819	90.01
x = 0.6	3.819	3.819	3.819	90.10
x = 0.7	3.809	3.809	3.809	90.12
x = 1	3.780	3.780	3.780	90.40

그림 4는 1600℃에서 4시간 동안 소결된 (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$(x=0.3~0.7)의 소결시편들의 전자주사 현미경 사진이다. 미세구조에서 볼 수 있는 것처럼 $LaAlO_3$ 양이 증가함에 따라 x=0.5 까지는 입자의 크기가 증가하였으나 x=0.6에서는 급격히









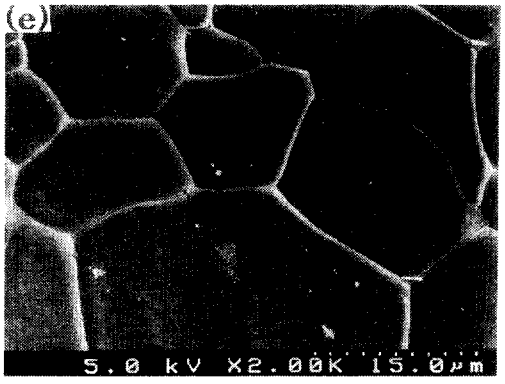


그림 4. 1600℃에서 4시간 소결된 (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$의 미세구조

Fig. 4. The SEM photographs of (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$ sintered at 1600℃ for 4 h ; (a) x=0.3 (b) x=0.4 (c) x=0.5 (d) x=0.6 (e) x=0.7 (f) x=0.8.

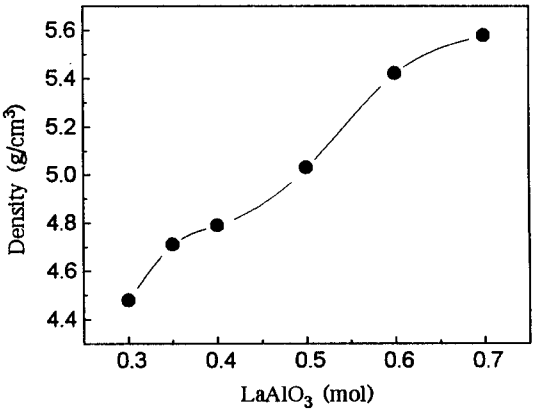


그림 5. 1600℃에서 4시간 소결된 (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$의 밀도 변화

Fig. 5. The apparent densities of (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$ sintered of (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$ sintered at 1600℃ for 4 h.

작아졌으며, x=0.7에서 다시 증가하는 경향을 보였다. x=0.6에서 입자의 크기가 급격히 작아진 것은 주상이 $CaTiO_3$에서 $LaAlO_3$로 바뀜에 따라 두 상이 공존하게 되어 pseudo-cubic상 (x=0.5)인 $LaAlO_3$-$CaTiO_3$ 고용체가 능면체정계상(x=0.6)의 입자 성장을 방해하기 때문으로 생각된다. $LaAlO_3$의 함량이 더욱 증가한 x=0.7에서 불안정한 pseudo-cubic상은 생성되지 않고 완전히 능면체정계상으로 되어 입자성장이 급격히 일어난 것으로 사료된다.

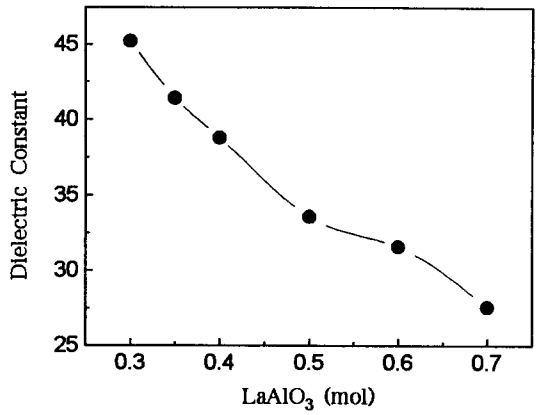


그림 6. 1600℃에서 4시간 소결된 (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$의 유전상수 변화

Fig. 6. The dielectric constants of (1-x) $CaTiO_3$-x$LaAlO_3$ sintered of (1-x) $CaTiO_3$-x$LaAlO_3$ sintered at 1600℃ for 4 h.

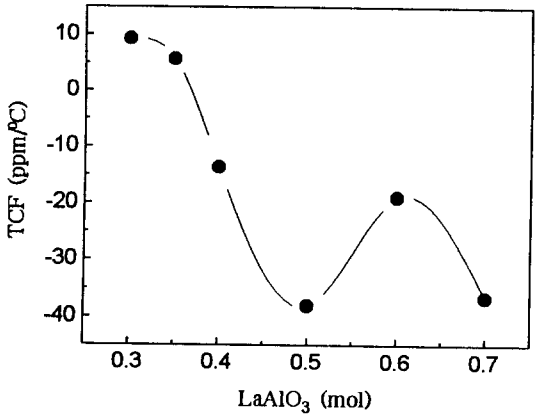


그림 7. 1600℃에서 4시간 소결된 (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$의 공진주파수 온도계수

Fig. 7. The temperature coefficient of resonant frequency of (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$ sintered at 1600℃ for 4 h.

그림 5는 (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$를 1600℃에서 4시간 동안 소결한 시편의 밀도 변화를 나타낸 것이다. 시편들의 소결밀도는 $LaAlO_3$의 함량이 0.3 mol일 경우 4.48 g/cm^3에서 0.7 mol일 경우 5.48 g/cm^3로 $LaAlO_3$의 함량이 증가함에 따라 소결밀도는 선형적으로 증가하였다. 이러한 밀도의 증가는 Ca(M.W.=40.1)에 비해 상대적으로 원자량이 큰 La(M.W.=139)이 A site에 고용되어 밀도가 증가된 것으로 사료된다.

그림 6과 7은 조성의 변화에 따른 (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$계의 유전상수와 공진주파수에서 온도계수의 변화를 나타낸 것이다. 유전율이 170 정도로 높고 τ_f가 +800ppm/℃ 정도인 $CaTiO_3$와 유전율이 22 정도로 작고 온도계수가 -40~-50ppm/℃를 갖는 $LaAlO_3$를 고용했을때, 유전체에서 일반적으로 적용되는 mixing rule[8]에 의해 $LaAlO_3$의 함량이 0.3 mol에서 0.7 mol로 증가함에 따라 유전상수는 45에서 25로 선형적으로 감소하였다. 온도계수는 $LaAlO_3$ 함량이 증가함에 따라 전체적으로 +9에서 -36으로 감소하였으며, $LaAlO_3$의 함량이 0.35 mol일때 τ_f는 5로 매우 양호한 특성을 나타내었다.

그림 8은 (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$계의 $Q \cdot f_o$값이다. $Q \cdot f_o$는 x=0.5까지는 급격히 증가하나, 주조성이 $CaTiO_3$에서 $LaAlO_3$로 바뀌는 x=0.6에서는 값이 x=0.5와 큰 변화가 없었으며, $LaAlO_3$의 함량이 0.7 mol에서는 다시 급격히 증가한다. τ_f가 5ppm/℃로 양호한 특성을 나타낸 0.35 mol일때 $Q \cdot f_o$값은 32,500이였다. 또한 그림 3에서와 같이 단위정의 크기가 감소함에 따라 손실이 감소하여 $Q \cdot f_o$값이 증가하였다. 결과적으로 0.35$LaAlO_3$-0.65 $CaTiO_3$ 조성에서 τ_f는 5, ε_r은 42, 그리고 $Q \cdot f_o$는 32,500로 우수한 마이크로파 유전 특성을 얻을 수 있었다.

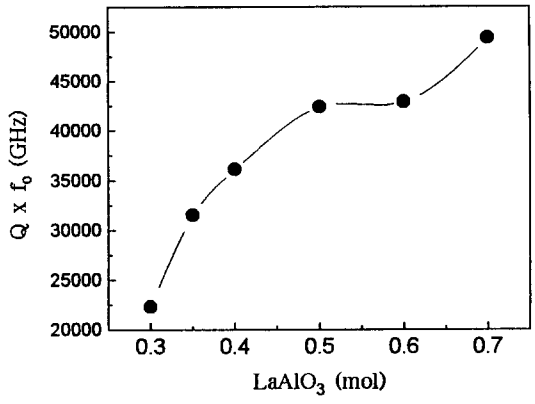


그림 8. 1600℃에서 4시간 소결된 (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$의 $Q \cdot f_o$

Fig. 8. The $Q \cdot f_o$ of (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$ sintered at 1600℃ for 4 h..

4. 결 론

본 실험에서 (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$(x=0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 mol)계의 조성 변화에 따른 마이크로파 유전 특성에 관해 고찰하였으며 결론은 다음과

같다.

1. (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$계는 완전한 고용을 이루었으며, 유전율과 공진주파수의 온도 계수는 mixing rule에 따라 $LaAlO_3$의 고용량이 증가함에 따라 감소하였다.
2. (1-x)$CaTiO_3$-x$LaAlO_3$계에서 $LaAlO_3$ 함량이 증가함에 따라 결정구조는 사방정계에서 능면체 정계 구조로 변화하였으며 단위정의 크기는 감소하였다. 이때 $Q \cdot f_o$의 특성은 전체적으로 증가하였다.
3. 본 실험 결과 $CaTiO_3$와 $LaAlO_3$의 조성비에 따라 공진주파수 온도계수 조절이 가능하였으며, $0.35LaAlO_3$-$0.65CaTiO_3$의 조성을 1600℃에서 4시간 소성함으로써 $Q \cdot f_o$ = 32,500, ε_r = 42, τ_f = 5 ppm/℃의 우수한 마이크로파 유전 특성을 갖는 유전체를 제조할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. S. Nomura, K. Toyama, and K. Kanete, "Ba($Mg_{1/3}Ta_{1/3}$)O_3 Ceramics with Temperature-Stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss", Jpn. J. Appel. Phys., Vol. 21, No. 10, L 624., 1982.
2. G. Wolfram, and H. E. Gŏbel, "Existence Range Structural and Dielectric Properties of ZrxTiySnZO4 Ceramics (x+y+z=2)", Mater. Res. Bull., Vol. 16, pp. 1455, 1981.
3. Koichi Tatsuki, "DIelctric properties of Pbo-ZrO2-REOx Ceramics at Microwave Frequences," J. Appl. Phys., Vol. 26, No. 2, pp. 80-82, 1987.
4. J. Kato, H. Kagata and K. Nishimato, "Dielectric Propeties of Lead Alkaline-Earth Zirconate at Microwave Frequencies," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, pp. 2343-2346, 1991.
5. K. Wakino, K. Minai, and H. Tamura, "Microwave Characteristics of (Zr, Sn)TiO4 and BaO-PbO-Nd2O3-TiO2 Dielectric Resonators", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 67, No. 4, pp. 278-81, 1984.
6. Koichi Fukada, Itsuhiro Fujii, Yasuo Cho and Ikuo Awai, "Influence of Rare Earth Ions on $BaO-TiO_2$-Rare Earth Ions on $BaO-TiO_2$-Rare Earth Oxide Ceramics for Microwave Applications", Jpn. J. Appl. Phys, Vol. 32, pp. 1712-15, 1993.
7. Kikuo Wakino, Toshio Nishikawa and Youhei Ishikawa, "Dielectric Resonator Materials and Their Applications for Mobile Communication System," Br. Ceram. Trans. J., Vol. 89, No. 2, p. 39, 1990.
8. W. Wersing, "Electronic Ceramics," Elsevier Sci. Publ. Co., pp. 67-119, 1991.
9. 大内 宏, "マイクロ波誘電體セラミクスの動向", エレクトロニク・セラミクス, Vol. 19, pp. 13-15, 3月, 1988.
10. R. C. Kell, A. C. Greenham, and G. C. E. Olds, "High-Permittivity Temperature-Stable Ceramic Dielectrics with Low Microwave Loss", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 56, No. 7, p. 352, 1973.
11. Y. Kobayashi, and S. Tanaka, "Measurement of Complex Dielectric Constant by Columnar Dielectric Resonator", Institute of Electron and Communication Engineers ofJapan, Tech. Rept. CPM 72-33, 1972.

저자소개

송준태

1952년 2월 15일생. 1975년 연세대학교 전자공학과 졸업. 1977년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1981년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 1986년 미국 Rensseler Polytechnic Institute 연구교수. 현재 성균관대학교 공대 전기공학과 교수.

여동훈

1966년 2월 4일생. 1990년 성균관대 전기공학과 졸업. 1992년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정. 한국과학기술연구원 세라믹스연구부 위촉 연구원.

김현재

1952년 3월 31일생. 1975년 연세대 전기공학과 졸업. 1977년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1985년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 한국과학기술연구원 세라믹스 연구부 책임연구원.