

소결조제와 열처리 분위기가 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃ 계의 소결 및 마이크로파 유전특성에 미치는 영향

이경태 · 여동훈* · 문종하
전남대학교 무기재료공학과
*한국과학기술연구원 세라믹스부
(1997년 2월 5일 접수)

Effects of Sintering Additives and Annealing Atmospheres on the Microwave Dielectric and Sintering Characteristics of (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃ System

Kyung Tae Lee, Dong Hun Yeo* and Jong Ha Moon

Dept of Inorg. Mater. Sci. and Eng., Chonnam Nat'l Univ.
*Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology
(Received February 5, 1997)

요 약

Bi₂O₃가 주조성인 소결조제와 열처리 분위기(O₂, N₂)가 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃계의 소결 및 마이크로파 유전특성에 미치는 영향을 조사하였다. 열처리 분위기와 시간의 변화에 따른 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃계의 비유전율(ϵ_r)과 공진주파수의 온도계수(τ_f)의 변화는 없었다. 그러나 Q · f₀ 값은 열처리 분위기에 민감하였다. 산소분위기에 열처리할 경우 Q · f₀ 값은 0.3 ≤ x ≤ 0.6 영역에서 열처리 시간이 증가함에 따라 10시간까지는 증가하였으나, 그 이상의 열처리 시간에서 다시 감소하였다. Q · f₀ 값의 증가율은 x가 증가함에 따라 증가하였다. 질소분위기에 열처리 시간이 증가함에 따라 x ≤ 0.6 영역에서는 Q · f₀ 값이 일정하였으나, x ≥ 0.7 영역에서는 열처리 시간이 증가함에 따라 점점 증가하였다. x=0.5인 (Ca_{0.5}La_{0.5})(Ti_{0.5}Al_{0.5})O₃에 0.97Bi₂O₃-0.03Al₂O₃와 0.76Bi₂O₃-0.24NiO가 3wt% 첨가될 경우 소결온도는 200°C 저하되는 반면, 비유전율(ϵ_r)과 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 거의 변하지 않았으며, Q · f₀는 0.97Bi₂O₃-0.03Al₂O₃가 첨가될 경우 15%, 그리고 0.76Bi₂O₃-0.24NiO가 첨가될 경우 34% 감소되었다.

ABSTRACT

The effects of the annealing atmospheres(O₂, N₂) and sintering additives that Bi₂O₃ is a major composition on the microwave dielectric and sintering properties of (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃ system were investigated. The annealing atmospheres and the increase of annealing time after sintering did not affect the relative dielectric constant(ϵ_r) and temperature coefficient of resonant frequency(τ_f) of (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃ system. However, the Q · f₀ values of (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃ were very sensitive to annealing atmospheres. As the annealing time increased under O₂ atmosphere the Q · f₀ values of (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃ enhanced until 10hrs in 0.3 ≤ x ≤ 0.6 region, but degraded over that time. The increasing rate of Q · f₀ value increased with increasing x. On the other hand, as the annealing time increased under N₂ atmosphere the Q · f₀ values were constant in x ≤ 0.6 region, increased gradually in x ≥ 0.7 region. When 0.97Bi₂O₃-0.03Al₂O₃ and 0.76Bi₂O₃-0.24NiO of 3wt% as sintering additives were added to (Ca_{0.5}La_{0.5})(Ti_{0.5}Al_{0.5})O₃ (x=0.5) the sintering temperature of 1600°C was lowered to 1400°C, and the relative dielectric constant(ϵ_r) and temperature coefficient of resonant frequency(τ_f) were not nearly changed. The addition of 0.97Bi₂O₃-0.03Al₂O₃ and 0.76Bi₂O₃-0.24NiO of 3wt% to (Ca_{0.5}La_{0.5})(Ti_{0.5}Al_{0.5})O₃ made the Q · f₀ values to be lower about 15% and 34%, respectively.

Key words : (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃ system, Microwave dielectric properties, Annealing atmosphere, Additives, Relative dielectric constant, Temperature coefficient of resonant frequency, Q · f₀.

1. 서 론

마이크로파 유전체는 유전율과 무부하 Q 값에 따라서 저유전율(low dielectric constant)과 높은 무부하 Q (high unloaded Q)를 갖는 재료(Ba(Mg,Ta)O₃ 계)^{1,3)}, 그리고 고유전율(high dielectric constant)과 낮은 무부하 Q(low unloaded Q)를 갖는 재료(BaO-Nd₂O₃-TiO₃ 계)^{4,5)}, (Pb,Ca)ZrO₃ 계)^{6,7)}로 분류할 수 있으며, 조성별로는 티탄산 화합물계⁸⁾, Ba-Ti 계¹⁰⁾, Ba-Ln-Ti 계^{4,5)}, 그리고 복합 페로브스카이트계 등으로 분류할 수 있다.

복합 페로브스카이트형 화합물은 유전율은 비교적 낮으나 고주파수에서 높은 Q 값을 갖음으로 인해 많은 연구가 이루어지고 있으며, 그 대표적인 화합물로는 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃^{11,12)}, Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃¹³⁾, 그리고 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃¹⁻³⁾ 등이 있다. 복합 페로브스카이트형 유전체의 마이크로파 유전특성을 향상시키기 위해서는 A-자리 또는 B-자리 원소를 치환하거나 장시간 열처리(annealing)하여 규칙성(ordering)을 증가시킨다.¹⁴⁻¹⁵⁾

유전율이 170으로 높고, 공진주파수의 온도계수가 800 ppm/°C, 그리고 Q f₀가 2,000인 CaTiO₃¹⁶⁾에 유전율이 22 정도로 낮고, 유전손실이 적으며, 공진주파수의 온도계수가 음의 값을 갖는 LaAlO₃가 복합화된 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃ 마이크로파 유전체는 페로브스카이트 구조를 갖으며, 중간 정도의 유전율($\epsilon_r=30-50$)과 무부하 Q(Q · f₀=30000-50000)를 갖는 재료로서 새로운 마이크로파 유전체의 모조성이다. 그러나 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃는 소결온도가 1600°C 이상으로 매우 높으며, Q f₀ 값이 페로브스카이트의 B-자리(Ti, Al)의 규칙성이나 결합의 양에 영향을 받을 가능성이 매우 높은 재료이다.

본 연구에서는 열처리 분위기가 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃의 마이크로파 유전특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 1600°C에서 4시간 동안 소결된 시편을 1200°C의 산소와 질소분위기에서 열처리하였으며, 소결온도를 저하시키기 위하여 용점이 낮은 Bi₂O₃를 주조성으로한 소결조제를 첨가하여 소결 및 유전특성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 산화물을 출발원료로하여 고상반응법에 의해 시편을 제작하였다. 순도 99% 이상의 CaCO₃, La₂O₃, TiO₂, 그리고 Al₂O₃를 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃ (x=0.3, 0.35, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8)의 조성식에 따라 칭량한 후, 알코올과 ZrO₂ 불을 사용하여 12시간 동안 혼합하였다. 오븐에서 100°C로 완전히 건조시킨 후, 1400°C에서 3시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을

24시간 동안 2차 분쇄한 후 100°C 오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. 분말을 직경이 12 mm인 원통형 금형을 이용하여 가성형한 후 자체제작한 CIP (cold isostatic press)를 이용하여 500 kg/cm²으로 성형하였다. 성형된 시편을 상자료를 이용하여 1600°C에서 4시간 동안 공기 중에서 소결하였으며, 승온속도와 냉각속도는 5°C/min이었다.

1600°C에서 4시간 동안 상자료를 이용하여 공기중에서 소결된 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃ 시편을 1200°C의 산소와 질소분위기에서 시간을 변화시키면서 열처리하였다. 이때에 사용된 로는 관상로였으며, 매우 느린 속도로 산소와 질소기체를 흘렀다.

(1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃의 소결온도를 저하시키기 위하여 용점이 낮은 Bi₂O₃를 주조성으로한 소결조제(Table 1)를 첨가하여 소결온도에 따른 소결특성과 마이크로파 유전특성을 조사하였다. Bi₂O₃가 주조성인 각각의 소결첨가제를 용점보다 약 80°C 낮은 온도에서 하소한 후, 1400°C에서 3시간 하소된 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃과 12시간 동안 혼합하였다. 혼합된 분말을 건조 후, 1200°C에서 하소하였다. 하소된 분말을 24시간 동안 2차 분쇄한 후 100°C 오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. 분말을 직경이 12 mm인 원통형 금형을 이용하여 가성형한 후, 자체제작한 CIP를 이용하여 500 kg/cm²으로 성형하였다. 성형된 시편을 상자료를 이용하여 1300~1600°C에서 3시간 동안 공기중에서 소결하였다. 이때에 승온속도와 냉각속도는 5°C/min이었다.

소결된 시편의 양면을 SiC 연마지(#1000)로 연마한 후 비이커에서 3시간 동안 끓였다. 시편들을 상온으로 냉각시킨 후 KSL 3114에 의거하여 결보기 밀도를 측정하였다.

조성과 하소온도의 변화에 따른 상변화를 관찰하기 위하여 Philips 사의 X-선 회절분석장치를 사용하여 3°/min의 주사속도로 회절각(2θ) 5°-70°의 범위에서 X선 회절분석을 하였다. 또한 2θ를 보정하기 위하여 소결시편의 분말과 Si 표준분말을 4:1(무게비)로 칭량하여 1°/min의 주사속도로 회절각(2θ) 20°-100°의 범위에서

Table 1. The Eutectic Temperature of Sintering Additives

Liquid compositions	Eutectic temperature
0.97Bi ₂ O ₃ -0.03Al ₂ O ₃	770°C
0.8Bi ₂ O ₃ -0.2TiO ₂	820°C
0.76Bi ₂ O ₃ -0.24NiO	810°C
0.8Bi ₂ O ₃ -0.2MgO	785°C
0.4ZnO-0.6TiO ₂	1418°C
0.895Bi ₂ O ₃ -0.105Li ₂ O	690°C

X선 회절분석을 하였으며, 프로그램(Indexing and Least-squares Powder Diffraction Program written by D. E. Appleman and H. T. Evans)을 이용하여 격자상수를 계산하였다.

마이크로파 유전특성을 측정하기 위하여 소결된 시편들의 높이/직경의 비가 0.4~0.5가 되도록 표면을 연마하였다. 준비된 시편을 두 평행 도체판 사이에 넣고 Network Analyzer (HP 8720C)를 사용하여 Hakki-Coleman방법¹⁰⁾으로 TE011 공진주파수와 삼입손실 그리고 3 dB에서의 대역폭(bandwidth)을 측정하여 유전체의 품질계수(Q)와 비유전율(ε_r)을 계산하였다. 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 25°C와 80°C에서 공진주파수를 측정하여 다음 식(1)에 의해 계산하였다.

$$\tau_f = \frac{f_{80} - f_{25}}{f_{25}(80 - 25)} \times 10^6 \text{ (ppm/°C)}$$

3. 실험결과 및 고찰

Table 2는 1600°C에서 4시간 동안 소결된 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃의 마이크로파 유전특성이다. CaTiO₃는 ε_r=170, Q·f₀=2,000(at 1 GHz), τ_f=+800 ppm/°C의 유전특성을 갖으며, LaAlO₃는 ε_r=21, Q=1500(at 9 GHz), τ_f=-40~-50 ppm/°C의 유전특성을 갖는다. 위의 두 재료를 복합화하여 새로운 유전체 조성인 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃을 합성할 경우 Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 x가 0.3에서 0.7까지 변함에 따라 유전율은 45에서 27로 선형적으로 감소하였으며, Q·f₀는 22,000에서 50,000으로 증가하였다. 반면에 τ_f는 x=0.5까지는 급격히 감소하였으나, x=0.6에서 다시 증가하였다. 결과적으로 0.35CaTiO₃-0.65LaAlO₃의 조성에서 τ_f=42, Q·f₀=31,500(at 7 GHz), τ_f=+5 ppm/°C의 유전특성이 나타났다.

열처리(annealing) 분위기와 시간이 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃의 마이크로파 유전특성에 미치는 영향을 조사

Table 2. The microwave Dielectric Properties of (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃ System Sintered at 1600°C for 4hrs

Compositions	ε _r	Q · f ₀	τ _f
x = 0.3	45	22,000	+10
0.35	42	31,500	5
0.4	38	32,500	-12
0.5	33	38,000	-37
0.6	31	45,000	-20
0.7	27	50,000	-35

하기 위하여 1600°C에서 4시간 동안 소결된 시편들을 산소와 질소 분위기에서 시간을 달리하여 1200°C에서 열처리하였다. Fig. 1과 Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 열처리 분위기와 시간의 변화에 따른 비유전율(ε_r)과 공진주파수의 온도계수(τ_f)의 변화는 없었다.

Fig. 3은 산소분위기에서 열처리 시간의 변화에 따른 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃의 Q·f₀ 값을 나타낸다. Q·f₀ 값은 열처리 시간과 조성의 변화에 따라 매우 큰 폭으로 변하고 있다. 산소분위기에서 열처리 시간 증가함에 따라 0.3≤x≤0.6 영역에서 Q·f₀의 값은 10시간까지는 상승하나 그 이상에서 감소한다. 이때에 Q·f₀값의 상승율은 x가 증가함에 따라 증가한다. 반면에 x=0.7일 때 열처리 시간의 증가에 따른 Q·f₀의 값은 일정하다.

Fig. 4는 질소분위기에서 열처리 시간의 변화에 따른 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃의 Q·f₀ 값을 나타낸다. x=0.6까지는 열처리 시간의 변화에 따라 Q·f₀ 값이 변하지 않으나, x≥0.7 영역에서는 열처리 시간이 증가함에 따라 Q·f₀ 값이 점점 증가함을 관찰할 수 있다.

페로브스카이트 구조를 갖는 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃를 분위기에서 열처리할 경우 Q·f₀에 영향을 미칠 수 있는

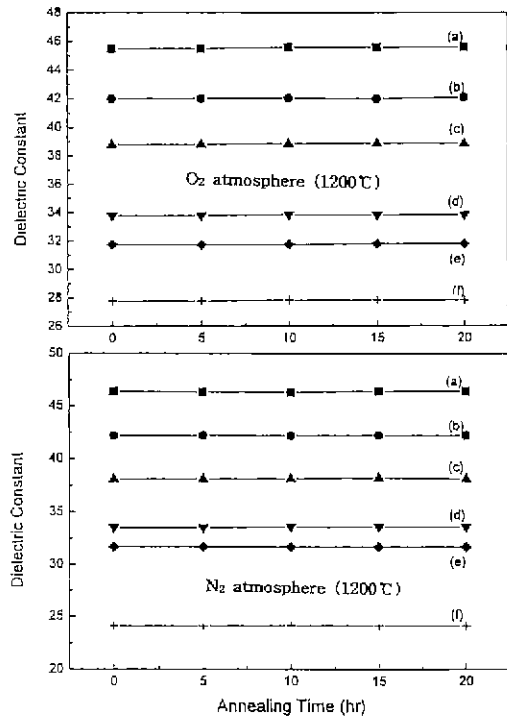


Fig. 1. The relative dielectric constant of (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃ system as a function of annealing time in O₂ and N₂ atmosphere; (a) x=0.3, (b) x=0.4, (c) x=0.5, (d) x=0.6, (e) x=0.7, (f) x=0.8.

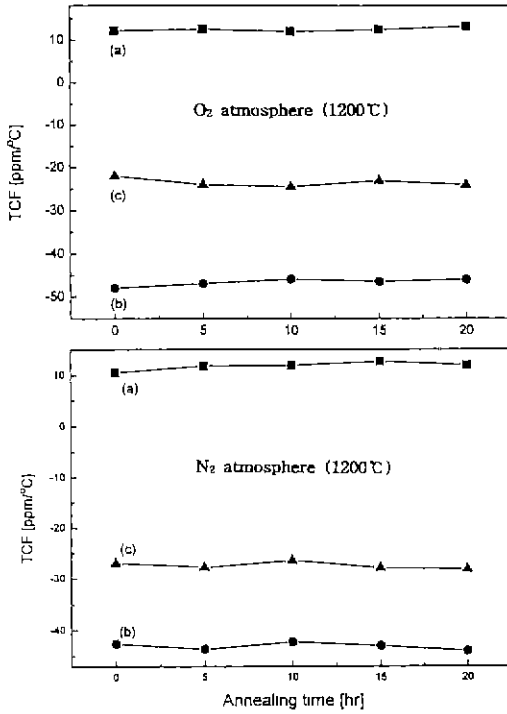


Fig. 2. The temperature coefficient of resonant frequency of $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ system as a function of annealing time in O_2 and N_2 atmosphere: (a) $x=0.3$, (b) $x=0.5$, (c) $x=0.7$.

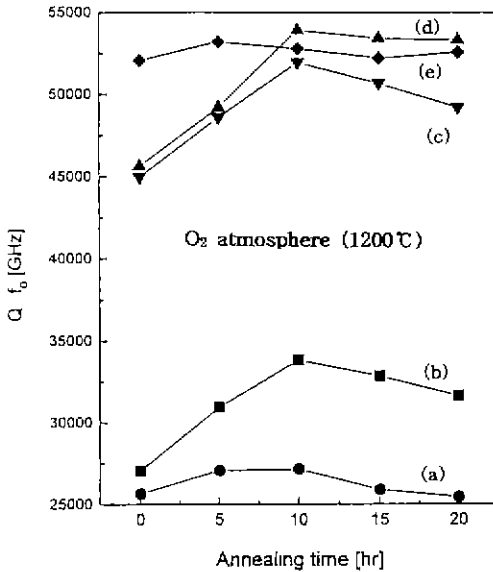


Fig. 3. The $Q \cdot f_0$ of $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ system as a function of annealing time in O_2 atmosphere; (a) $x=0.3$, (b) $x=0.4$, (c) $x=0.5$, (d) $x=0.6$, (e) $x=0.7$

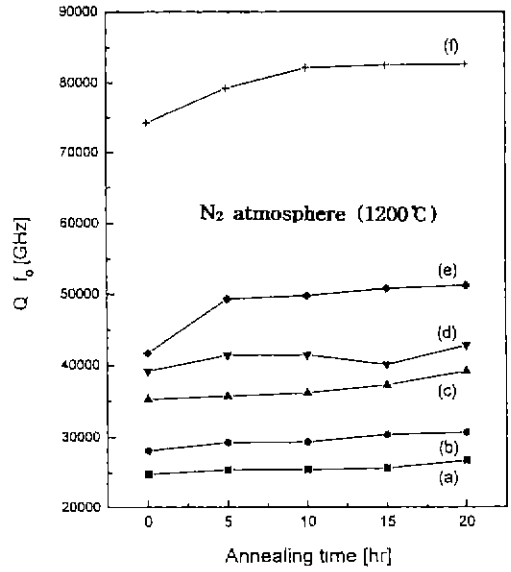


Fig. 4. The $Q \cdot f_0$ of $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ system as a function of annealing time in N_2 atmosphere; (a) $x=0.3$, (b) $x=0.4$, (c) $x=0.5$, (d) $x=0.6$, (e) $x=0.7$, (f) $x=0.8$.

인자로 크게 두 가지를 고려할 수 있다. 열처리 시간이 증가함에 따라 페로브스카이트 구조의 B-자리의 Ti와 Al의 규칙성의 증가로 $Q \cdot f_0$ 의 값이 증가할 가능성이 있으며, 분위기에서 열처리할 경우 결함 양(예. 산소 또는 A-자리 공공)의 변화는 $Q \cdot f_0$ 값에 영향을 미칠 가능성이 있다. 그러나 열처리하지 않은 시편과 10시간 동안 열처리한 $x=0.3, 0.5, 0.7$ 시편을 동일한 조건에서 X-선 분석을 한 결과 10시간 동안 열처리한 시편의 X-선 결과에서 피크분리나 초격자 피크가 나타나지 않았다. 따라서 열처리 시간과 분위기에 따른 $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ 의 $Q \cdot f_0$ 값의 변화는 결함량의 변화에 기인한 것으로 생각되며, 조성과 분위기에 따라 $Q \cdot f_0$ 값의 변화 정도가 다른 것은 결함구조(하나의 단위정에 하나의 A-자리와 산소공공)를 갖는 LaAlO_3 의 양의 변화때문으로 생각된다.

Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ 는 중간정도의 유전율과 $Q \cdot f_0$ 를 갖는 물질로 공진기로서 응용 가능성이 높으나, 소결온도가 1600°C 이상이다. 따라서 용점이 낮은 Bi_2O_3 를 주조성으로한 소결 첨가제를 사용하여 소결온도를 저하시키고자 하였다. Fig. 5는 $x=0.5$ 인 $(\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Ti}_{1.0}\text{Al}_{0.5})\text{O}_3$ 에 각 조성의 소결조제를 3wt% 첨가하여 $1400-1600^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 소결한 시편의 밀도를 나타낸다. $(\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Ti}_{1.0}\text{Al}_{0.5})\text{O}_3$ 에 $0.97\text{Bi}_2\text{O}_3-0.03\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 $0.76\text{Bi}_2\text{O}_3-0.24\text{NiO}$ 가 첨가된 경우 소결온도가 $150-200^\circ\text{C}$ 정도 저하됨을 알

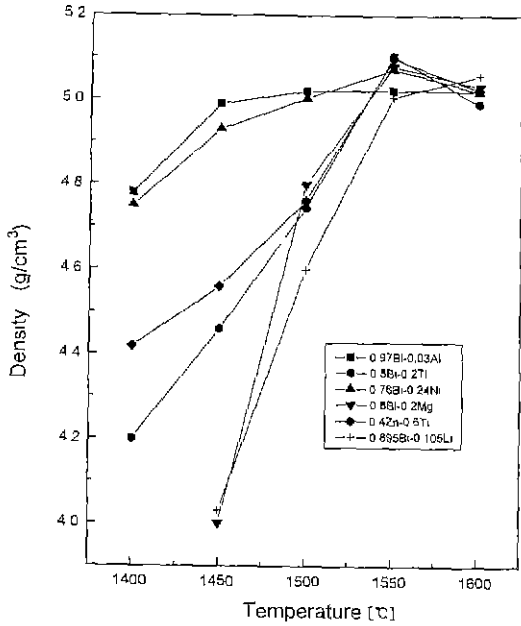


Fig. 5. The apparent density of $(\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_3$ as a function of additive amount in each additive composition.

수 있다. 반면에 $0.8\text{Bi}_2\text{O}_3-0.2\text{TiO}_2$, $0.8\text{Bi}_2\text{O}_3-0.2\text{MgO}$, $0.895\text{Bi}_2\text{O}_3-0.105\text{Li}_2\text{O}$, 그리고 $0.4\text{ZnO}-0.6\text{TiO}_2$ 등은 $(\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_3$ 의 소결온도를 50°C 정도 저하시켰다.

본 실험에서 사용된 소결조제들의 원자가와 이온의 크기를 고려할 때, Bi_2O_3 는 페로브스카이트 구조를 갖는 $(\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_3$ 의 A-site에 치환가능하며, 그 외의 첨가제는 B-site에 치환가능하다. 소결 첨가제들이 하소과정에서 모조성의 상($(\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_3$)에 완전히 용해될 경우 고상소결이 되어 소결온도가 높다. 소결온도가 저하되기 위해서는 모상에 소결조제의 용해도가 낮아 입계에 액상으로 존재하여야 한다. 모상의 원소들인 Ca, La, Ti, Al의 이온 반경은 각각 0.99, 1.06, 0.68, 0.5\AA 이며, 소결조제 원소들인 Bi, Ni, Mg, Zn, Li의 이온 반경은 각각 0.96, 0.72, 0.66, 0.74, 0.68\AA 이다. 원소들의 이온반경을 고려할 때 B-site에 용해가능한 첨가제들중 용해도가 낮아 입계에 존재할 가능성이 있는 원소는 Zn, Ni와 잉여로 첨가된 Al, Ti이다. 한편, Bi는 A-site의 Ca에 일부 치환되고 남은 양이 입계에 존재할 것이다. 비록 Zn는 입계에 존재한다 할지라도 공용온도가 높은 $0.4\text{ZnO}-0.6\text{TiO}_2$ 의 형태로 첨가되므로 소결온도 저하에는 큰 영향을 못 미칠 것이다. 따라서 $0.97\text{Bi}_2\text{O}_3-0.03\text{Al}_2\text{O}_3$, $0.76\text{Bi}_2\text{O}_3-0.24\text{NiO}$, 그리고 $0.8\text{Bi}_2\text{O}_3-0.2\text{TiO}_2$ 조성들이 첨가될 때 액상소결로써 소결온도 저

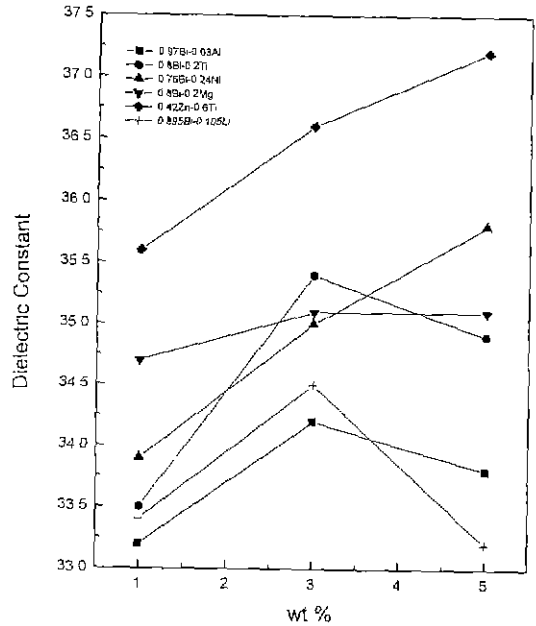


Fig. 6. The relative dielectric constant of $(\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_3$ as a function of additive amount in each additive composition.

하에 효과적일 것으로 예측된다. 그러나 Fig. 5에 의하면 $0.8\text{Bi}_2\text{O}_3-0.2\text{TiO}_2$ 는 소결온도 저하에 효과적이지 못하다. 그 이유는 Bi가 Ca에 치환되면서 CaTiO_3 가 생성되기 때문으로 생각된다.

Fig. 6은 소결 첨가제의 양에 따라 1550°C 에서 3시간 동안 소결된 $(\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_3$ 의 비유전율이다. 순수한 $(\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_3$ 의 비유전율은 33이며, 여기에 소결조제가 첨가될 경우 소결조제의 종류에 무관하게 비유전율은 증가하는 경향을 보인다. 특히, $0.4\text{ZnO}-0.6\text{TiO}_2$ 와 $0.76\text{Bi}_2\text{O}_3-0.24\text{NiO}$ 가 첨가된 경우 첨가량이 증가함에 따라 비유전율은 선형적으로 증가함을 관찰할 수 있다.

Fig. 7은 소결 첨가제의 양에 따라 1550°C 에서 3시간 동안 소결된 $(\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_3$ 의 $Q \cdot f_0$ 이다. 순수한 $(\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_3$ 의 $Q \cdot f_0$ 는 40,000 (Table 2)이다. 첨가제의 양이 1wt% 이하일 경우 $Q \cdot f_0$ 는 급격히 감소하며, 비유전율과는 다르게 소결조제의 종류에 따라 큰 차이를 보인다. $(\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_3$ 에 $0.97\text{Bi}_2\text{O}_3-0.03\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 $0.895\text{Bi}_2\text{O}_3-0.105\text{Li}_2\text{O}$ 가 첨가될 경우 1 wt%까지는 $Q \cdot f_0$ 값이 급격히 감소하나 그 이상 첨가될 경우 감소폭이 줄어들어 첨가제의 양이 5 wt%일 경우에도 32,000 이상의 $Q \cdot f_0$ 값이 유지된다. 한편, $0.4\text{ZnO}-0.6\text{TiO}_2$ 와 $0.8\text{Bi}_2\text{O}_3-0.2\text{MgO}$ 등의 첨가제는 $(\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_3$ 의 $Q \cdot f_3$ 값을 급격히 감소시킨다.

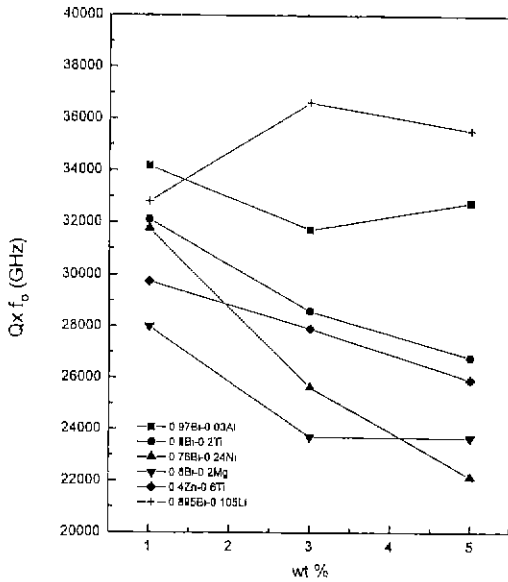


Fig. 7. The $Q \cdot f_0$ of $(Ca_{0.5}La_{0.5})(Ti_{0.5}Al_{0.5})O_3$ as a function of additive amount in each additive composition.

Fig. 5, 6, 7로부터 $(Ca_{0.5}La_{0.5})(Ti_{0.5}Al_{0.5})O_3$ 에 0.97Bi₂O₃-0.03Al₂O₃가 5wt% 첨가될 경우 비유전율과 $Q \cdot f_0$ 값의 커다란 저하없이 소결온도를 150°C 이상 저하시킬 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 8은 소결 첨가제의 양에 따라 1550°C에서 3시간 동안 소결된 $(Ca_{0.5}La_{0.5})(Ti_{0.5}Al_{0.5})O_3$ 의 공진주파수의 온도계수(τ_f)이다. 0.97Bi₂O₃-0.03Al₂O₃, 0.76Bi₂O₃-0.24NiO, 0.8Bi₂O₃-0.2TiO₂, 0.8Bi₂O₃-0.2MgO, 0.895Bi₂O₃-0.105Li₂O 등의 첨가는 $(Ca_{0.5}La_{0.5})(Ti_{0.5}Al_{0.5})O_3$ 의 공진주파수의 온도계수(τ_f)에 영향을 미치지 않으나, 0.4ZnO-0.6TiO₂의 양이 증가함에 따라 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 증가한다.

결과적으로 $(Ca_{0.5}La_{0.5})(Ti_{0.5}Al_{0.5})O_3$ 에 0.97Bi₂O₃-0.03Al₂O₃와 0.76Bi₂O₃-0.24NiO가 3wt% 첨가될 경우 Table 3에서 볼 수 있는 것처럼 소결온도는 200°C 저하되는 반면 비유전율(ϵ_r)과 공진주파수의 온도계수(τ_f)는

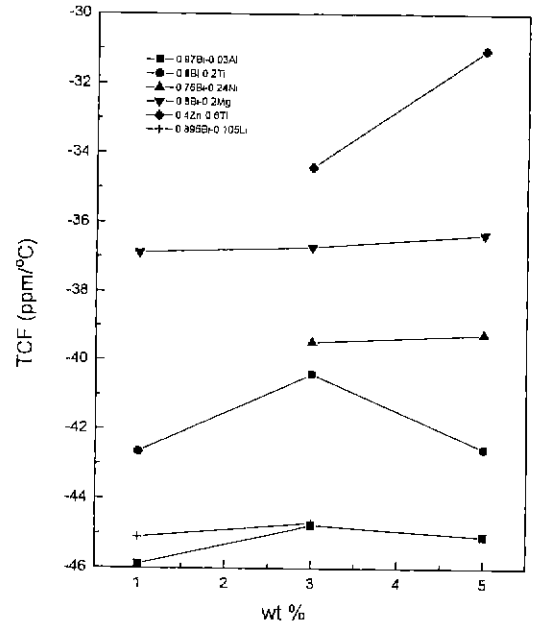


Fig. 8. The temperature coefficient of resonant frequency of $(Ca_{0.5}La_{0.5})(Ti_{0.5}Al_{0.5})O_3$ as a function of additive amount in each additive composition.

변화 폭이 매우 적은 가장 우수한 특성이 나타났다. 그러나 $Q \cdot f_0$ 는 0.97Bi₂O₃-0.03Al₂O₃가 첨가될 경우 15% 정도 감소되며, 0.76Bi₂O₃-0.24NiO가 첨가될 경우 34% 감소된다.

4. 결 론

소결제와 열처리 분위기 (O₂, N₂)가 (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃계의 소결 및 마이크로파 유전특성에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) (1-x)CaTiO₃-xLaAlO₃계의 마이크로파 유전특성을 조사한 결과 x=0.35인 0.35CaTiO₃-0.65LaAlO₃ 조성에서 $\epsilon_r=42$, $Q \cdot f_0=31,500$ (at 7 GHz), $\tau_f=+5$ ppm/°C의 유전특성이 나타났다.

Table 3. The Effect of Two Sintering Additives (0.97Bi₂O₃-0.03Al₂O₃ and 0.76Bi₂O₃-0.24NiO) on the Sintering and Microwave Dielectric Properties of $(Ca_{0.5}La_{0.5})(Ti_{0.5}Al_{0.5})O_3$.

Compositions	sintering temperature	Sintering density(g/cm ³)	ϵ_r	$Q \cdot f_0$	τ_f
$(Ca_{0.5}La_{0.5})(Ti_{0.5}Al_{0.5})O_3$	1,600°C	5.1	33	38,000	-37
$(Ca_{0.5}La_{0.5})(Ti_{0.5}Al_{0.5})O_3$ + 3wt% 0.97Bi ₂ O ₃ - 0.03Al ₂ O ₃	1,400°C	4.98	34	32,015	-45
$(Ca_{0.5}La_{0.5})(Ti_{0.5}Al_{0.5})O_3$ + 3wt% 0.76Bi ₂ O ₃ - 0.24NiO	1,400°C	4.92	35	25,826	-40

(2) 산소분위기에서 열처리 시간이 증가함에 따라 $0.3 \leq x \leq 0.6$ 영역에서 $Q \cdot f_0$ 의 값은 10시간까지는 상승하였으나 그 이상에서 감소하였다. 이때에 $Q \cdot f_0$ 값의 상승율은 x 가 증가함에 따라 증가하였다. 또한 $x=0.7$ 일 때 열처리 시간의 증가에 따른 $Q \cdot f_0$ 의 값은 일정하였다. 질소분위기에서 열처리할 경우 $x=0.6$ 까지는 열처리 시간의 변화에 따라 $Q \cdot f_0$ 값의 변화가 없었으나, $x \geq 0.7$ 영역에서는 열처리 시간의 변화에 따라 $Q \cdot f_0$ 값이 증가하였다.

(3) $x=0.5$ 인 $(Ca_{0.5}La_{0.5})(Ti_{1.05}Al_{0.5})O_3$ 에 $0.97Bi_2O_3$ - $0.03Al_2O_3$ 와 $0.76Bi_2O_3$ - $0.24NiO$ 가 3wt% 첨가될 경우 소결온도는 $200^\circ C$ 이하되는 반면 비유전율(ϵ_r)과 공진 주파수의 온도계수(τ_f)는 변하지 않았으며, $Q \cdot f_0$ 는 $0.97Bi_2O_3$ - $0.03Al_2O_3$ 가 첨가될 경우 15%, 그리고 $0.76Bi_2O_3$ - $0.24NiO$ 가 첨가될 경우 34% 감소되었다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단 지방대육성 연구비에 의하여 연구되었습니다. 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. S. Nomura, K. Toyama and K. Kaneta, "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Temperature-stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(10), L624 (1982)
2. Djuniadi A. Sagala and Shigeji Koyasu, "Infrared Reflection of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(10), 2433-36 (1993).
3. Oliver Renoult and Jean-Pierre Bolt, "Sol-Gel Processing and Microwave Characteristics of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Dielectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(12), 3337-40 (1992)
4. K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, "Microwave Characteristics of (Zr,Sn)TiO₄ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ Dielectric Resonators," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4), 278-281 (1984).
5. Koichi Fukuda, Itsuhiro Fujii, Yasuo Cho and Ikuo Awai, "Influence of Rare Earth Ions on BaO-TiO₂-Rare Earth Oxide Ceramics for Microwave Applications," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 1712-15 (1993).
6. Koichi Tatsuki, "Dielectric Properties of PbO-ZrO₂-REO_x Ceramics at Microwave Frequencies," *J. Appl. Phys.*, **26**(2), 80-82 (1987).
7. J. Kato, H. Kagata and K. Nishimoto, "Dielectric Properties of Lead Alkaline-Earth Zirconate at Microwave Frequencies," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 2343-46 (1991).
8. Junichi Takahashi, Keisuke Kageyama and Kouhei Kodaira, "Microwave Dielectric Properties of Lanthanide Titanate Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(9B), 4327 (1993).
9. Junichi Takahashi, Keisuke Kageyama and Takashi Hayashi, "Dielectric Properties of Double-Oxide Ceramics in the System Ln₂O₃-TiO₂ (Ln=La, Nd and Sm) Lanthanide Titanate Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2354 (1993).
10. J. K. Plourde, D. F. Linn H. M. O'Bryan, J. Thomson, "Ba₂Ti₆O₂₀ as a Microwave Dielectric Resonator," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(9), 418 (1975).
11. S. Kawasuma, M. Nishi, I. Ueda and H. Ouchi, "Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(6), 421 (1983)
12. S. B. Desu and H. M. O'Bryan, "Microwave Loss Quality of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics," **68**(10), 546-51 (1985).
13. M. Onoda, J. Kuwata, K. Kaneta, K. Toyama and S. Nomura, "Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Solid Solution Ceramics with Temperature-Stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(12), 1707 (1982).
14. S. Nomura, "Ceramics for Microwave Dielectric Properties," *Ferroelectrics*, **49**, 61-70 (1983).
15. K. Kageyama, "Crystal Structure and Microwave Dielectric Properties of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-(Sr,Ba)(Ga_{1/2}Ta_{1/2})O₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (7), 1767-71 (1992).
16. 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.*, **56**(7) 352 (1973).
17. Y. Kobayashi and S. Tanaka, Tech Rept. CPM 7233, Inst Electron. & Commun. Eng. Jpn., (1972).