[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 7, No. 3 (1997)

Annealing 효과에 의한 $(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO_3$ 세라믹스의 고주파 유전특성

박 종 목 · 이 응 상
한양대학교 무기재료공학과

The Microwave Dielectric Characteristics of $(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO_3$ Ceramics by the Annealing Effects

Jong-Mok Park and Eung-Sang Lee
Dept. of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

(1996년 12월 6일 받음, 1997년 3월 3일 최종수정본 받음)

초 록 공진 주파수 온도 계수(τ_f)가 큰 음의 값을 가지는 $(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO_3$(LNT) 고주파 유전체를 1250℃에서 1400℃까지의 온도에서 2시간동안 소결을 하였고 소결후에는 소결온도보다 약간 낮은 1200℃에서 5시간 동안 annealing을 실시를 하였다. 그리고 열처리에 의한 상, 미세구조의 변화를 X-ray, SEM을 통해서 분석하였으며, 열처리가 고주파 유전물성에 대해 미치는 영향에 대해서도 고찰하였다. 1300℃에서 1350℃ 근방에서 소결시킨 재료는 Annealing 효과에 의해 소결체에 균일한 입도 분포가 증진되었고 체적 밀도가 향상되었으며, 열처리 효과에 의해 품질계수(Q)값이 향상되었고 유전상수(ε_r)는 약간 감소하였으며 공진주파수 온도계수(τ_f)는 더 큰 음의 값을 가지게 되었다. 그러나 1350℃이상에서 소결한 경우에는 비정상적인 입자 성장에 의해 밀도가 감소되며, 이에 따라 고주파 유전특성이 전반적으로 저하되었다.

Abstract The $(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO_3$ ceramics which has the large negative temperature coefficient of resonance frequency (τ_f) was fabricated. Samples were sintered from 1250℃ to 1400℃ for 2 hours. After sintering, these samples were annealed at 1200℃ for 5 hours. The effects of annealing on the microstructure, phase transformations and microwave dielectric properties in $(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO_3$ binary system were studied by X-ray and SEM. Annealing effects enhanced the homogeneity of the matrix phase and increased bulk density. We obtained the increased quality factor(Q), decreased dielectric constant and the larger negative τ_f by the annealing which caused the homogeneous grain distribution near 1300℃~1350℃. However, the abnormal grain growth decreased the bulk density and microwave dielectric properties above 1350℃

1. 서 론

최근 산업기술 사회에서 고도정보화 사회로 발전함에 따라서 통신 정보량이 비약적으로 증대함에 따라 이와 같은 수요를 수용할 수 있는 마이크로 및 mm파 대역 광역통신 시스템이 연구, 개발되고 있다. 마이크로파에서의 통신과 방송기기 및 인공위성을 위한 SHF 방송 수신기의 개발이 활발하게 진행되고 마이크로파 반도체 소자의 집적회로 기술이 현저히 진보됨에 따라서 그 회로 소자의 소형화, 고성능화, 저가격화가 요구되고 있다[1].

최근에는 많은 마이크로파 유전재료가 조사되고 있으며, 마이크로 통신의 주된 사용으로, 또한 유전체 세라믹스 resonator로서 사용되고 있다. 이런 유전체 세라믹스가 마이크로파 적용을 위한 band-pass filter[2]의 제조에 사용되기 위해서는 유전상수(ε_r), 품질계수(Q) 그리고 공진 주파수의 온도계수(τ_f)가 정확히 조절되어야만 한다. 이 중에서 ε_r값은 공진기의 크기가 $\sqrt{\varepsilon}$ 에 비례하여 작아지기 때문에, 소형화를 위해서는 유전상수(ε_r)의 값이 크게 나와야 하고 품질계수가 큰 값을 가져야만 높은주파수에도 사용할 수 있으며, 동작 파워도 커지게 된다. 또한 공진 주파수의 온도계수(τ_f)는 가능한 0에 가까운 값을 가져야만 한다. 이를 위해서 많은 system에 대한 연구가 진행 중에 있으나, 그중 일부만이 위의 조건에 만족하는 값을 가진다.

이중 대표적인 고주파 유전체의 공진기용 세라믹스는, 유전율이 25~30대에서 낮은 유전손실을 가지는 복합 페로브스카이트의 $Ba(M^{-2}_{1/3}M^{-5}_{2/3})O_3$계[3]와 유전율이 38에서 중간 정도의 유전손실을 가지는 $(Zn,Sn)TiO_4$ 단일상[4], 그리고 유전율이 88로 비교적 높고 유전손실이 큰 비교적 혼합상의 $BaO-Ln_2O_3-TiO_2$(Ln=희토류 원소)[5]가 대표적이다.

일반적으로는 유전율이 높은 재료는 Q값이 작고, τ_f가 커지는 경향을 나타내기 때문에 단일 물질계에서는 이 3가지 특성을 만족시키기가 어렵다. 따라서 온도계수를 낮추는 동시에 유전율과 Q값 모두를 향상시키기 위해 $(+)\tau_f$인 재료와 $(-)\tau_f$인 재료를 혼합하거나 적층시키는 연구가 행하여지고 있다[6].

일반적으로 고주파 유전체는 상유전체를 사용하며, 이는 ㎓이상의 주파수에는 주로 이온분극과 전자분극이 주된 영향을 미치고, 저주파에서 사용되는 강유전체의 경우에는 쌍극자 분극이 존재하기 때문에 유전분산(dielectric dispersion)을 일으켜서 Q값의 감소를 초래한다.

일반적인 상유전체인 경우에는 $\tau_\varepsilon = -\alpha_L \cdot \varepsilon_r$(여기서,

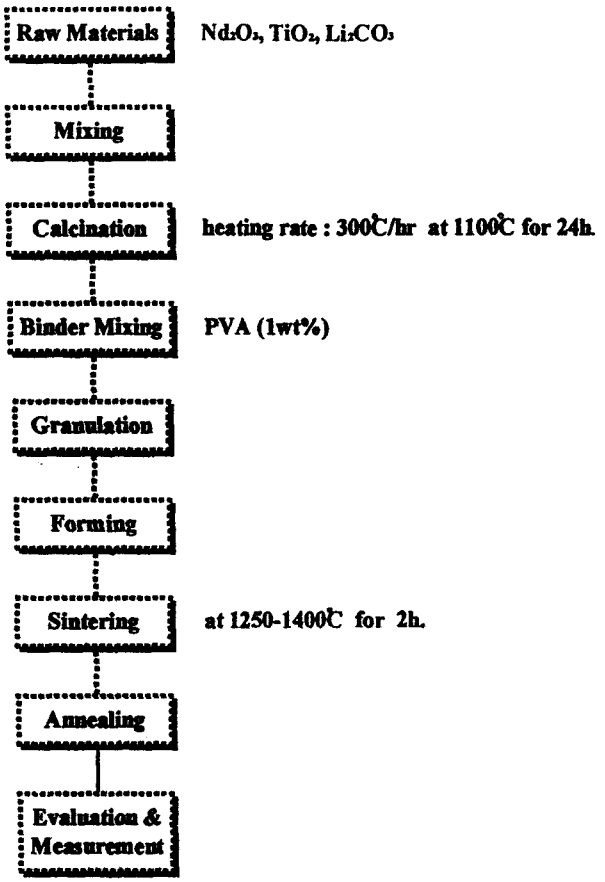

Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

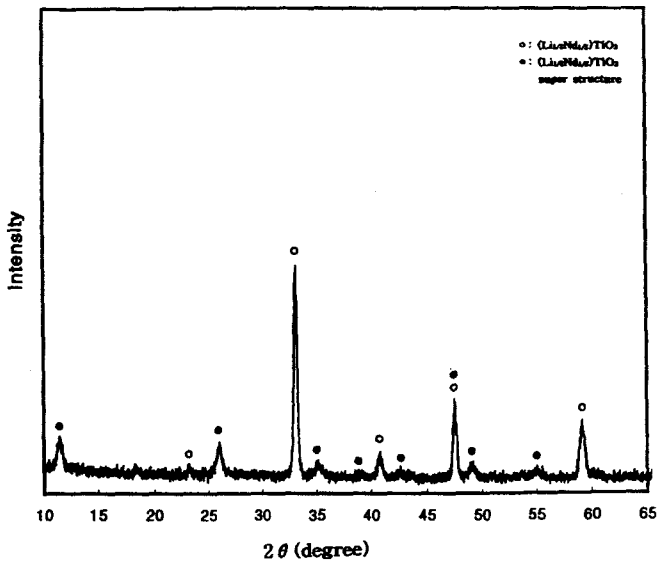

Fig. 2. XRD patterns of the powders calcinated at 1100℃.

τ_ε : Temperature coeff. of dielectric const., α_L : linear thermal expansion coeff.)의 관계를 가지게 되므로 유전상수값이 증가함에 따라서 τ_ε가 매우 큰 양의 값을 가지게 되며, 이로 인해 $\tau_f = -1/2\tau_\varepsilon - \alpha_L$의 관계에 의하여 대개 τ_f가 매우 큰 양의 값을 가진다.

X.M. Chen 등에 의하면[7], 소결 후의 annealing에 의하여 열역학적으로 준안정상태에 있는 상을 다른 상의 구조로

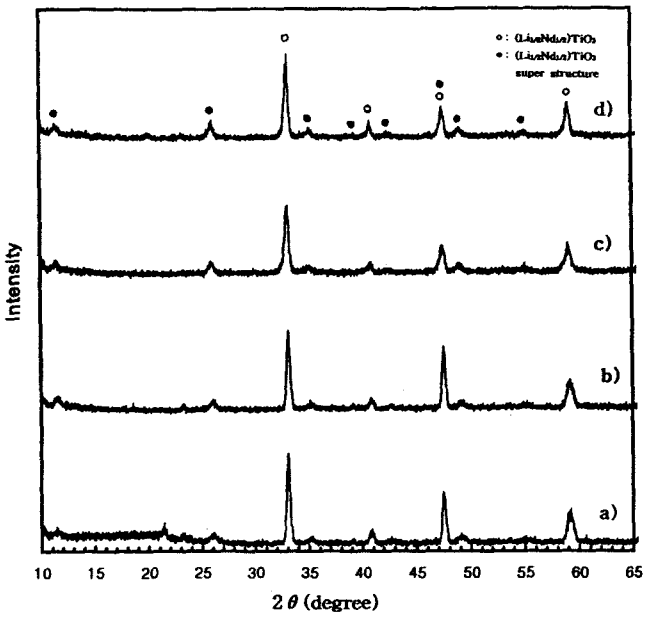

Fig. 3. XRD patterns of the sintered $(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO_3$ at a) 1250 ℃ b) 1300℃ c) 1350℃ d) 1400℃.

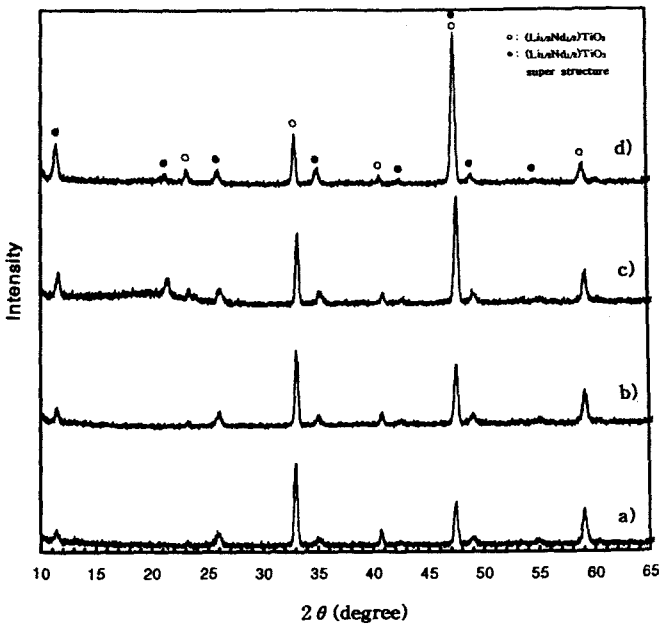

Fig. 4. XRD patterns of the annealed $(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO_3$ at 1200℃ a) 1250℃ b) 1300℃ c) 1350℃ d) 1400℃.

변화시켜 고주파 유전특성을 상당히 증진시켰다는 보고를 하였다.

이를 근거로 하여 본 연구에서는, 위의 관계식에 예외적으로 τ_f 값이 큰 음의 값을 가지는 $(A_{1/2}^{1-}A_{1/2}^{3+})TiO_3$ 중에서 A^{1-} 자리에는 Lithium을, A^{3+} 자리에는 Neodymium을 첨가하여 $(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO_3$ 유전체를 합성하여 소결체의 고주파 특성을 알아보았다. 그리고 소결후의 annealing 효과에 의한 미세구조와 상 변화가 LNT계의 고주파 유전특성에 미치는 영향에 대해서도 조사하였다.

2. 실 험 방 법

본 실험의 출발원료는 순도가 99% 이상의 $LiCO_3$, Nd_2O_3,

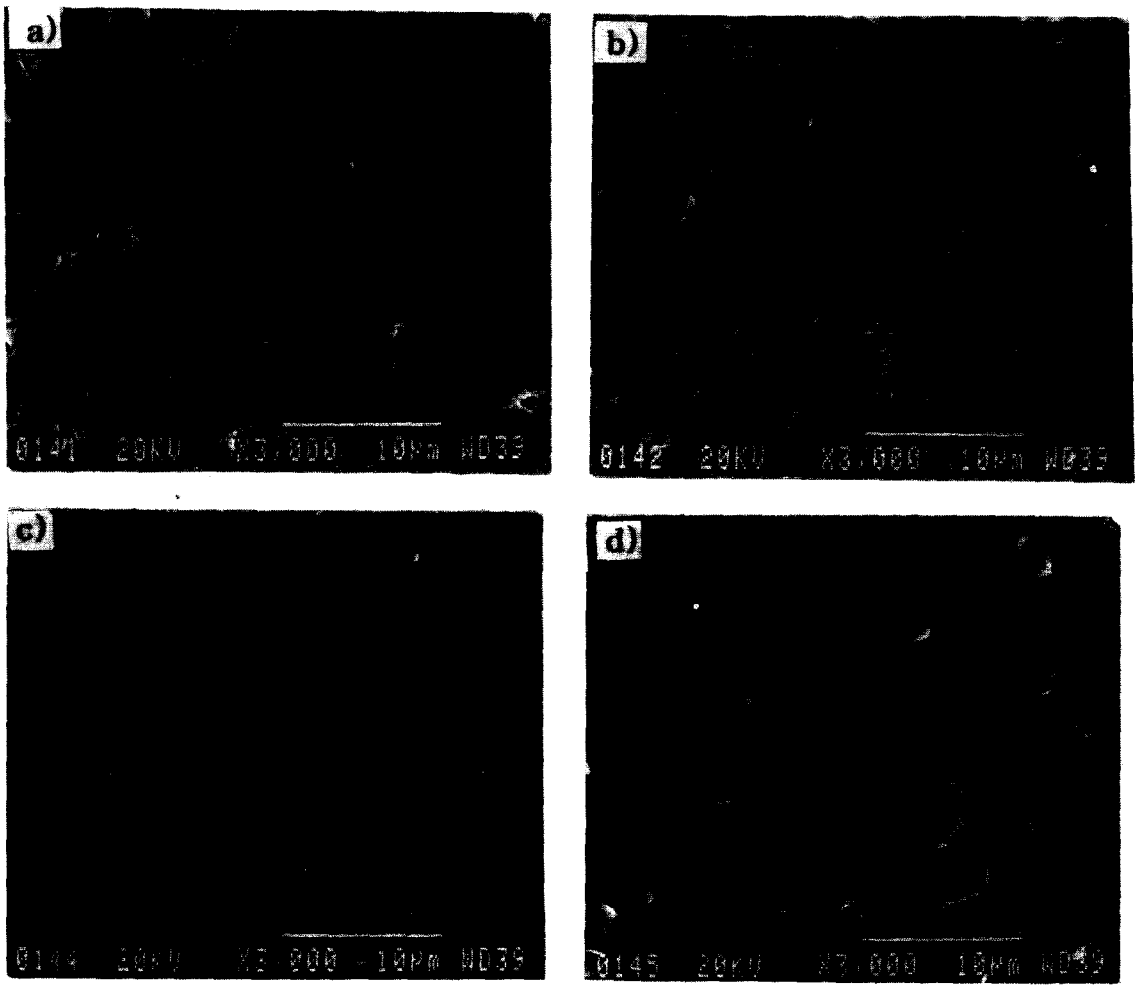

Fig. 5. SEM photographs of $(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO_3$ sintered at a) 1250℃ b) 1300℃ c) 1350℃ d) 1400℃.

TiO_2를 기본 원료로 사용하였다. 시편의 제조공정 및 특성 평가는 Fig. 1과 같다.

$(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO_3$가 되게 정확히 칭량을 한 후, 직경 1mm인 3Y-TZP(3mol% Y_2O_3-Tetragonal Zirconia Polycrystal)볼과 함께 폴리에틸렌 용기에 넣고 증류수를 매체로 12시간 습식분쇄를 하였다. 완전히 건조한 후 혼합 분말을 알루미나 도가니에 넣고 1100℃에서 2시간 동안 하소하였다. 하소 분체를 혼합시의 동일한 방법으로 Polyvinyl alcohol(M.W : 9000~10,000, Aldrich Chemical Co.)를 첨가하여 20시간동안 습식 혼합 후에 건조를 시켰다. 건조한 분말을 체조립한 후 직경이 10mm인 mold에 프레스를 사용하여 1ton/cm^2의 압력으로 10mm(직경)×3.5mm(두께)의 원주형으로 성형을 하였다. 소결은 공기중에서 각각 1250℃, 1300℃, 1350℃, 1400℃에서 2시간 유지를 하였다. 그리고 위 각각의 온도에서 소결한 시편의 일부를 1200℃에서 5시간동안 annealing을 하였다.

하소한 분말과 소결시편은 분말 X선 회절법으로 상분석을 하였고, 소결밀도는 ASTM-C20방법에 의해 측정하였다. 마이크로 영역에서의 소결체 미세구조는 SEM으로 조사하였다.

마이크로 영역에서의 유전특성은 원통형의 소결시편을 평행도체판에 삽입을 하여 TE011 mode의 공진특성곡선을 얻어 비유전율(ε_r)과 무부하 품질계수(Q_0)를 계산하는 Hakki & Colemann의 방법[8]을 이용하여 구하였다. 이 때, 항온조를 이용하여 25~85℃에서 공진 주파수 온도계수(τ_f)도 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

X선 회절 분석

Li_2O, Nd_2O_3, TiO_2가 혼합된 분말을 1100℃에서 하소하여 X선 회절분석(XRD)을 하였으며 그 결과를 Fig. 2에서 나타내었다. 그림에서 나타난 peak들은 출발원료인 Li_2O, Nd_2O_3, TiO_2가 반응하여 LNT perovskite 구조가 생성되었고 또한 LNT superstructure가 일부 생성된 것을 알 수 있다.

이상적인 ABO_3 perovskite구조는 BO_6 팔면체가 모서리 연결을 이루고 있고 이들 사이의 빈 공간을 A이온이 채우는 입방체 구조를 이루어 단위포(primitive cell)를 형성한다. superstructure는 perovskite구조에서 A자리에 Li, Nd가 규칙적으로 들어가서 확장된 단위포를 갖는 것을 말한다[9].

Fig. 3, 4는 각각 1250℃, 1300℃, 1350℃, 1400℃에서 소결한 시편과 그 소결시편에 대해서 annealing한 시편의 XRD pattern을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 소결온

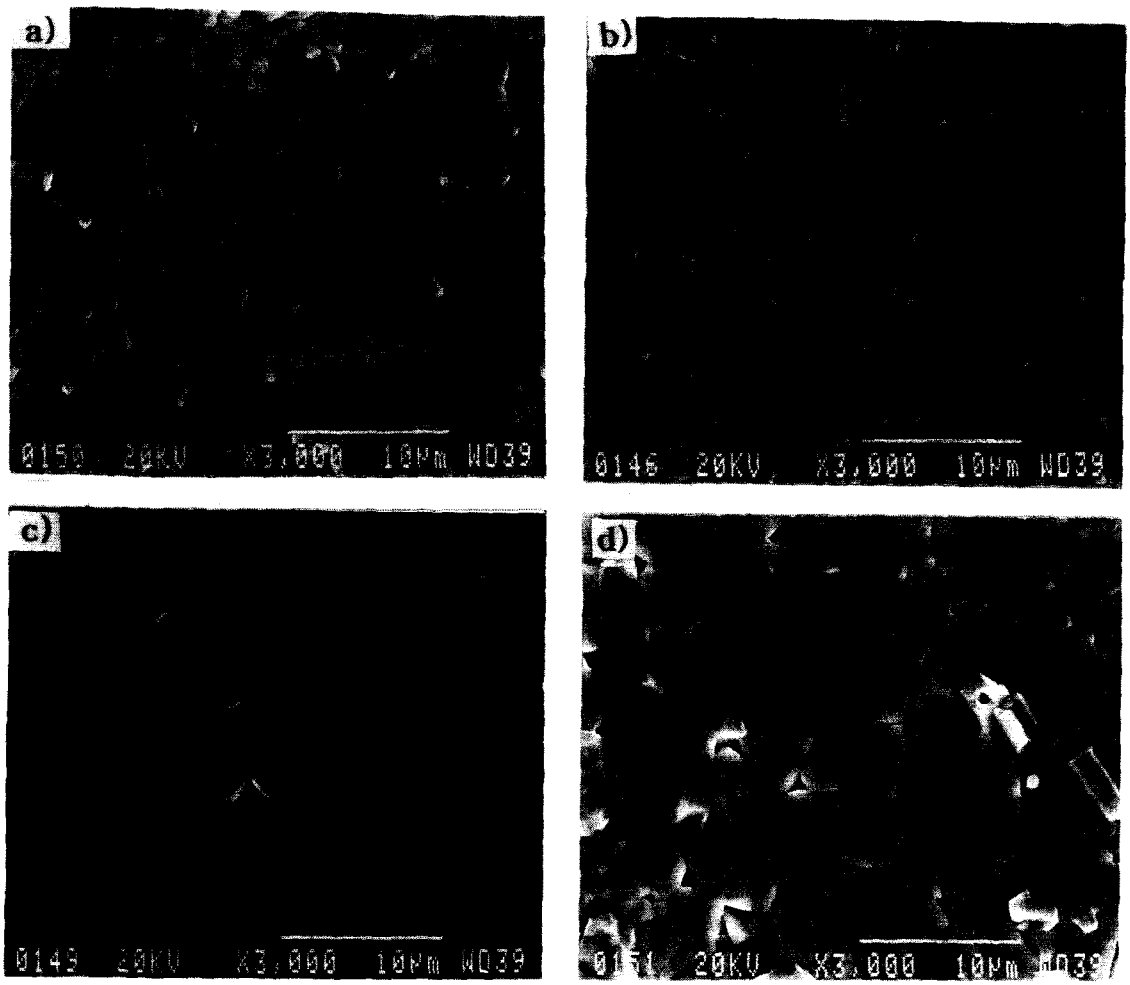

Fig. 6. SEM photographs of $(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO_3$ sintered at a) 1250℃ b) 1300℃ c) 1350℃ d) 1400℃ followed by annealing at 1200℃.

도가 증가함에 따라서 1300℃ 이후에 주상인 LNT perovskite 상이 점차 감소하면서 LNT superstructure로 상전이 함을 관찰할 수 있었는데 이는 소결온도의 증가로 인해 1350℃ 이후에서는 LNT perovskite 상보다 LNT superstructure상이 더 안정한 상임을 나타낸다.

미세구조 분석

Fig. 5, 6은 1250℃, 1300℃, 1350℃, 1400℃ 각 온도에서 소결한 시편과 각 시편을 1200℃에서 annealing한 시편의 미세구조 사진을 나타낸다. 소결온도의 증가에 따라 Fig. 5에서 보여지듯이 결정립이 1350℃ 이후에서 비정상적인 입성장을 진행하여 그 이상의 온도에서 소결한 경우에도 계속적인 입성장이 진행되고 있음을 알 수 있다. Fig. 5, 6에서 annealing한 시편과 annealing을 하지 않은 시편의 미세구조를 비교해 보면, annealing은 소결체를 보다 치밀하게 해주며 소결온도의 효과와 마찬가지로 입성장을 촉진시키는 것으로 보여진다. 이는 Fig. 7의 밀도 측정 결과와 일치하는 것으로서 annealing한 시편이 annealing하지 않은 시편의 밀도값보다 근소하게 높은 값을 가지는 것으로부터 확인할 수 있다. 그러나 Fig. 7의 밀도값의 변화에서 알 수 있듯이 소결온도의 증가는 소결체의 비정상적인 입성장을 일으켜서 결정립의 크기의 증가와 함께 입계의 기공증가를 초래하여 소결체의 밀도의 감소를 가지고 온 것으로 여겨진다.

고주파 유전특성

고주파 영역에서의 유전상수(ε_r)는 현재 알려진 바에 의하면, 분극은 공간분극(space charge polarization), 쌍극자분극(*dipole polarization*), 이온분극(*ionic polarization*), 전자분극(electronic polarization) 등의 네 가지 분극에 의해서 좌우가 되는데[10], 고주파 영역인 마이크로파대에서는 공간 분극, 쌍극자분극은 거의 영향을 미치지 못하고 이온분극, 전자분극이 중요 요인으로 작용하는 것으로 알려져 있지만 그 mechanism에 대한 이론은 현재 정확히 확립이 되어 있지 않다.

수 kHz에서 수 MHz에서의 유전상수(ε_r)는 밀도가 중요한 요소로서 작용을 하지만, 마이크로 영역에서는 밀도보다는 조성이 주로 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[11]. 이와는 달리 고주파 유전체의 품질계수(Q)값은 주로 격자의 결함이든지 제2상, 입계, 기공율과 결정립 크기 등 재료의 구조적인 요인에 의해 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[12]. S. Kawashima 등의 연구 결과[13]에 따르면, complex perovskite 구조에서는 B격자의 위치에 Zn, Ta의 이온이 규칙화에 의하여 품질계수(Q)값이 증진이 되었다고 보고하였다.

Fig. 8, 9에서는 소결온도 변화에 따른 고주파 영역에서

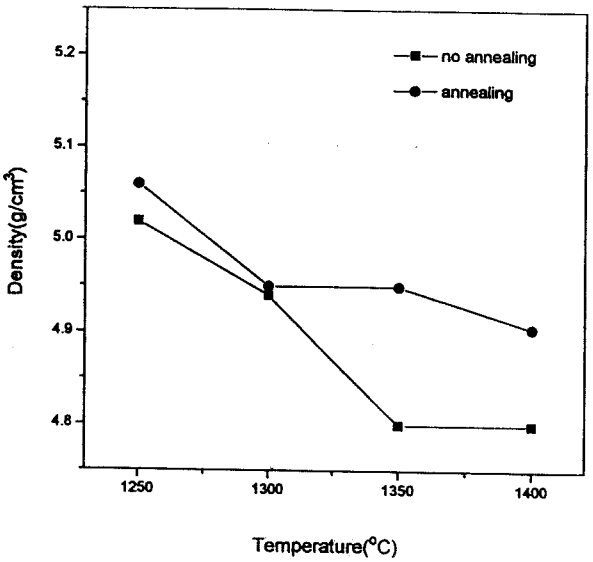

Fig. 7. Change in bulk density with sintering temperature and annealing.

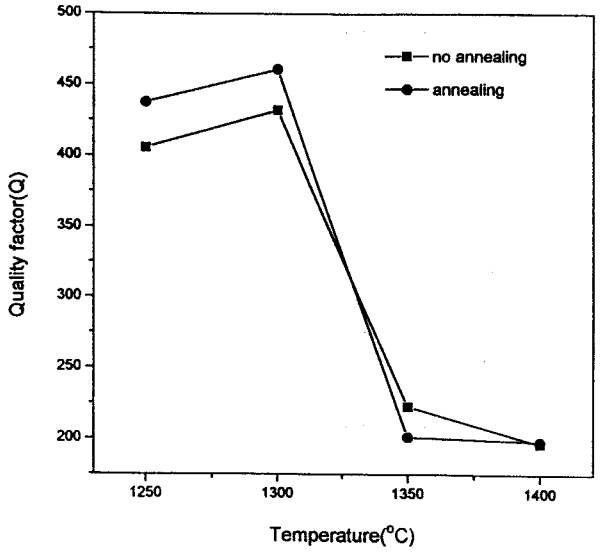

Fig. 9. Variation of quality factor with sintering temperature and annealing.

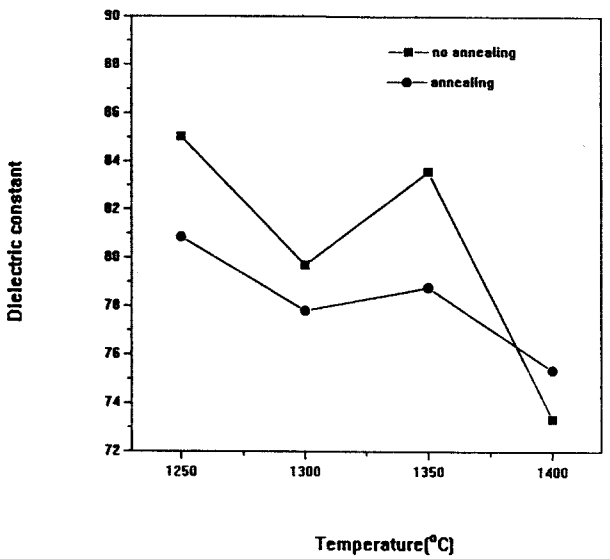

Fig. 8. Variation of dielectric constant with sintering temperature and annealing.

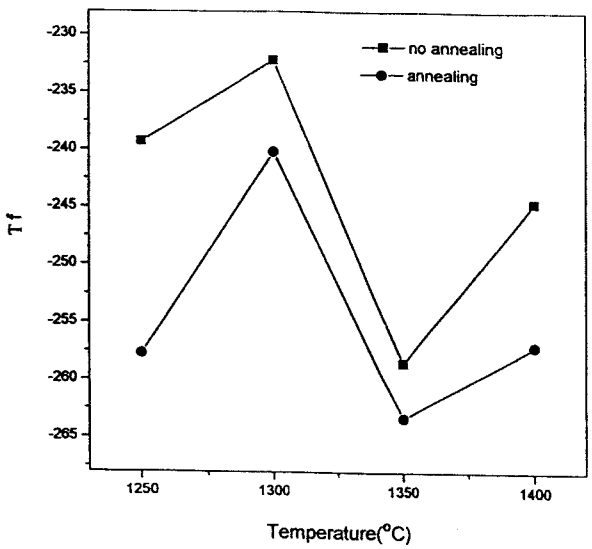

Fig. 10. Variation of temperature coefficient of resonant frequency with sintering temperature and annealing.

의 유전율(ε_r)과 품질계수(Q)값을 나타내었다. 지금까지의 여러 보고[1,14]와 마찬가지로 유전율(ε_r)과 품질계수(Q)값은 반대의 경향을 뚜렷이 보여주고 있다. 즉, 1300℃에서는 낮은 유전율(ε_r)과 높은 품질계수(Q)값을 가지며, 1350℃에서는 반대의 결과를 보이고 있다. 그러나 더 높은 소결온도인 1400℃에서는 유전율(ε_r)과 품질계수(Q)값이 감소하게 되는데 이는 비정상적인 결정립 성장에 관계되는 것으로 추측이 되며 이로부터 LNT 유전체의 최적의 소결온도는 1300℃에서 1350℃사이에서 존재하는 것으로 판단되며, 이 부분은 향후 추가적인 실험이 필요하리라 본다. 또한, annealing에 의한 LNT perovskite 구조로부터 LNT superstructure로의 상전이효과는 소결온도가 1300℃에서 1350℃사이에서는 유전율(ε_r)의 감소와 품질계수(Q)값의 증가와 아울러 Fig. 10에 보였듯이 공진주파수 온도계수(τ_f)값이 (-)영역으로 이동하는 것으로 보아 고주파 영역의 재료 개발에 좋은 영향을 주는 것으로 판단이 된다.

그러나, 상대적으로 높은 소결온도인 1400℃에서는 annealing에 의한 상전이 효과보다 결정립 성장에 따른 구조의 규칙성의 저하에 기인한 품질계수(Q)값의 감소, 공진주파수의 온도계수(τ_f)값의 (+)쪽으로의 이동과 더불어 유전율(ε_r)의 감소가 발생하는 것으로부터 적정 소결조건의 확립이 매우 중요한 것으로 생각된다.

4. 결 론

지금까지 열처리가 유전특성 및 품질계수에 미치는 영향에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다.

1) 고주파 유전특성 중에서 품질계수(Q)값은 소결조건에 따른 입계의 생성, 결정립의 크기, 기공 등의 영향에 기

인한 것임을 알 수 있었다.

2) 소결온도가 1350℃ 이상에서는 입자들의 과대 성장이 일어나 밀도 저하를 가져 왔으며 이로 인하여 전반적인 고주파의 유전특성 저하를 초래했다.

3) 1250℃에서 1300℃사이에서 소결시킨 재료는 annealing 효과에 의해 소결체의 균일한 입도분포와 밀도를 향상시켜 품질계수(Q)값이 향상되었고, τ_f는 더 큰 음의 값을 가지게 되었다.

참 고 문 헌

1. K. Wakino, T. Nishikawa, Y. Ishikawa and H. Tamura, Br. Ceram. Trans. Jr., 89, 34-43 (1990)
2. W.H. Harison, *Final Report, July 1967*, on contract DA28-043-AMC- 02088(E)
3. H. Tamaru, T. Kanoike, Y. Sakabe and K. Wakino, J. Am. Ceram. Soc., **67**(4), C59-61 (1984)
4. K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, J. Am. Ceram. Soc., **67**(4), 278 (1984)
5. H. Ohsato, S. Nishigaki and T. Okudo, Jpn. J. Appl. Phys., **31**, 3136-3138 (1992)
6. H. Takahashi, Y. Baba, K. Ezaki, Y. Okamato, K. Shibata, K. Kuroki and S. Nakano, Jpn. J. Appl. Phys., 30, 2339-2342 (1991)
7. X. M. Chen, J. Mat. Sci., **31**, 4853-4857 (1996)
8. B.W. Fottaki and P. D. Coleman, IRE Trans., **MIT-8**, 402-410 (1960)
9. B.D. Cullity, *"Elements of X-ray Diffraction"*, 2nd Ed., 56, Addison-Wesley, Inc. (1978)
10. W.D. Kingery, H.H. Bowen and D.R. Uhlman, *"-Introduction to Ceramics"*, 2nd Ed., 922-924, Johm Wiley & Sons, Inc., New York (1976)
11. N. Michiura, T. Tatekwa, Y. Higuchi and H. Tamura, J. Am. Ceram. Soc., **78**(3), 793-96 (1995)
12. P.K. Davies, Mat. and Proc. for Wireless Comm., **137**
13. S. Kawashima, M. Nishada, I. Ueda and H. Ouchi, J. Am. Ceram. Soc., **66**(6), 421-423 (1983)
14. K. Ezaki, Y. Baba, H. Takahashi, K. Shibata and S. Nakano, Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 4319-4322 (1993)