

과잉 TiO_2 첨가에 의한 $(\text{Li}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{TiO}_3$ 세라믹스의 고주파 유전특성

박종목, 이응상

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

The microwave dielectric characteristics of $(\text{Li}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics by the addition of TiO_2

Jong-Mok Park and Eung-Sang Lee

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

요 약 공진 주파수 온도 계수(τ_f)가 큰 음의 값을 가지는 $(\text{Li}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{TiO}_3$ (이하 LNT로 약함)계에 과잉의 TiO_2 첨가량을 변화시키면서 제조하였고, 이에 의하여 생성되는 제 2상의 TiO_2 가 LNT계에 미치는 미세구조, 상변화, 고주파 유전특성의 변화를 X-ray, SEM을 통해서 분석하였다. LNT계에 TiO_2 를 5 mol%까지 첨가시에는 LNT의 결정립 경계에 액상의 TiO_2 가 생성되어 밀도의 증진을 가지고 왔으나 전체적인 LNT구조의 불균일을 초래하여 고주파 유전특성 저하를 가지고 왔다. 그러나 10 mol% 이상 첨가시에는 TiO_2 상이 형성되어 LNT의 공진주파수의 온도계수의 값을 증진시킬 수 있었다.

Abstract The LNT ceramics which has the large negative temperature coefficient of resonant frequency (τ_f) were manufactured by varying the TiO_2 contents. The effects of secondary phase TiO_2 which was caused by excess TiO_2 on the microstructure, phase transformations and microwave dielectric properties in $(\text{Li}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{TiO}_3$ binary system were studied by X-ray and SEM. In case of adding up to 5 mol% TiO_2 on LNT, the liquid phase TiO_2 which was created in the grain boundary of LNT not only increased the bulk density but also caused the nonhomogeneous structure of LNT which reduced the microwave dielectric characteristics. But the temperature coefficient of resonant frequency was improved by the 10 mol% addition of TiO_2 .

1. 서 론

최근 무선통신의 급격한 발달에 따라 통신기기의 고주파화가 현실로 다가오고 있다. 특히 휴대용 전화기를 포함한 개인 통신기기의 급격한 발달은 정보화 사회의 도래를 실감케 하고 있는데 이러한 개인통신기기의 경우 소형경량화가 필수적이어서 새로운 설계 개념 및 소재개발이 요구된다[1].

마이크로파는 300 MHz에서 300 GHz에 이르는 고주파수의 전자기파를 칭하는 이름이며 이러한 고주파 영역에서 사용되는 유전체들은 기존의 저주파 유전체들과는 매우 다른 특성이 요구된다. 대표적인 차이점으로는 저주파 유전체에서는 높은 유전율을 선호하고 있지만 고주파에서는 유전손실을 줄이기 위해서 낮은 유전율을 가진 상유전체가 주로 사용된다. 이런 유전체 세라믹스가 고주파 영역에서 사용되기 위해서는 유전상수(ϵ_r), 품질계수(Q) 그리고 공진 주파수의 온도계수(τ_f)가 정확히 조절되어야만 한다. 이 중에서 ϵ_r 값은 공진기의 크기가 $\sqrt{\epsilon_r}$ 에 비례하여 작아지기 때문에, 전자기기의 일반적인 경향인 경박 단소화에 따라 유전상수(ϵ_r)의 값이 크게 나와야 하고 품질계수가 큰 값을 가져야만 회로의 삽입손실을 최소화시킬 뿐만 아니라 주어진 주파수 대역에 많은 채널을 부여할 수 있으며 더욱이 전기적 잡음을 oscillator내에서 억제시킬 수가 있으며, 동작 파워도 커지게 된다. 또한 낮은 공진 주파수의 온도계수(τ_f)는 상온에서 발생한 진동 또는 회로의 가열로 생긴 주파수의 이동을 보상해준다. 이를 위해서 많은 system에 대한 연구가 진행 중에 있으나, 그중 일부만이 위의 조건에 만족하는 값을 가진다.

현재 사용되고 있는 고주파 유전체 조성들은 (Zr, Sn)TiO₄[2], BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂[3],

Ba₂Ti₉O₂₀[4] 외에도 유전손실이 매우 작은 복합 페로브스카이트 화합물인 Ba(Mg_xTa_x)O₃[5]와 Ba(Zn_xTa_x)O₃계[6] 등이 있다.

일반적으로는 유전율이 높은 재료는 Q값이 작고, τ_f 가 커지는 경향을 나타내기 때문에 단일 물질계에서는 이 3가지 특성을 만족시키기가 어렵다. 따라서 온도계수를 낮추는 동시에 유전율과 Q값 모두를 향상시키기 위해 (+) τ_f 인 재료와 (-) τ_f 인 재료를 혼합하거나 적층시키는 연구가 행하여지고 있다[7,8]. Rutile구조인 TiO₂단일상의 유전상수와 품질계수는 각각 104와 14,000으로 높은 값을 가지나 공진 주파수의 온도계수가 매우 높은 +427 ppm/°C의 값을 가진다고 보고[9]를 하고 있다.

이를 근거로 하여 본 연구에서는 상유전체로서 예외적으로 음의 공진 주파수의 온도계수값을 가지는 (Li_xNd_x)TiO₃에 양의 공진 주파수의 온도계수를 가지는 TiO₂의 과잉 첨가에 의한 TiO₂ 제 2상이 LNT 유전체의 결정구조, 미세구조와 고주파 유전특성에 미치는 영향을 조사하였다

2. 실험 방법

본 실험의 출발원료는 순도가 99 % 이상의 Li₂CO₃, Nd₂O₃, TiO₂를 기본 원료로 사용하였다. 시편의 제조공정 및 특성평가는 Fig. 1과 같다.

(Li_xNd_x)TiO₃가 되게 정확히 칭량을 한 후 각각 TiO₂의 양을 1 mol%, 5 mol%, 10 mol%를 과잉 첨가를 하였다. 그리고 직경 1mm인 3Y-TZP(3 mol% Y₂O₃-Tetragonal Zirconia Polycrystal)볼과 함께 폴리에틸렌 용기에 넣고 증류수를 매체로 24시간 습식분쇄를 하였다. 완전히 건조한 후 혼합분말을 알루미늄 도가니에 넣고 1100°C에서 2시간 동안 하소하였다

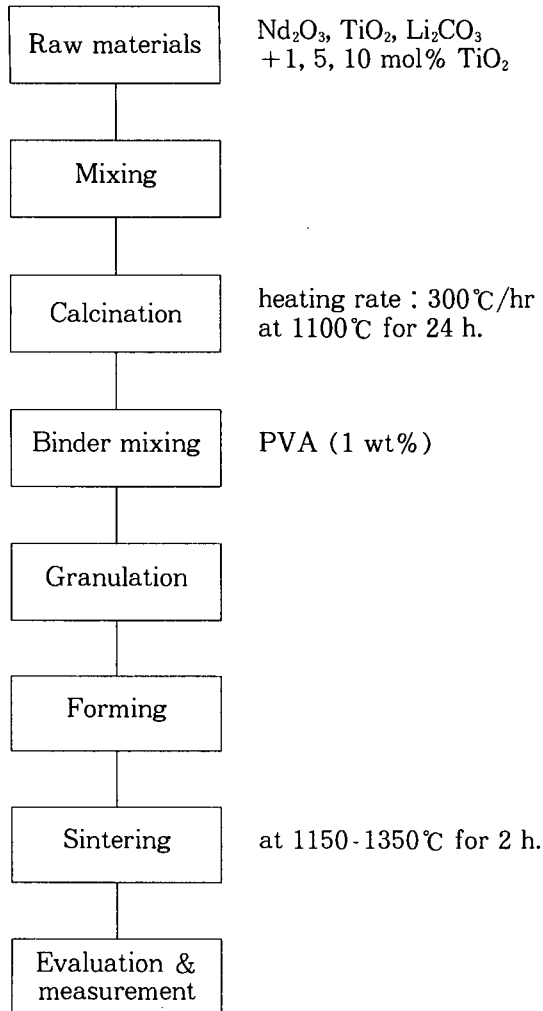


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

다. 하소 분체를 혼합시의 동일한 방법으로 Polyvinyl alcohol(M.W : 9000~10,000, Aldrich Chemical Co.)를 첨가하여 24시간동안 습식 혼합 후에 건조를 시켰다. 건조한 분말을 체조립한 후 직경이 10 mm인 mold에 프레스를 사용하여 1 ton/cm²의 압력으로 10 mm (직경)×3.5 mm(두께)의 원주형으로 성형을 하였다. 소결은 공기중에서 각각 1200 °C, 1250 °C, 1300 °C, 1350 °C에서 각각 2시간 유

지를 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(Q₀)를 계산하는 Hakki & Colemann의 방법[10]을 이용하여 구하였다. 이 때, 항온조를 이용하여 25~85 °C에서 공진 주파수 온도계수(τ_f)도 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X선 회절 분석

LNT에 과잉으로 TiO₂를 각각 1 mol, 5 mol, 10 mol%를 혼합시킨 분말을 1200 °C에서 소결하여 X선 회절분석(XRD)을 하였으며 그 결과를 Fig. 2에서 나타내었다.

그림에서 알 수 있듯이 TiO₂의 양이 5 mol%, 10 mol%로 증가시킴에 따라서 출발원료인 Li₂CO₃, Nd₂O₃, TiO₂가 반응하여 LNT perovskite 구조가 생성이 되고 27.5° 부근에서 나타나는 TiO₂의 주 회절값이 나타나고 있는데 이는 TiO₂상이 LNT에서 생성되고 있음을 나타낸다. 그리고 TiO₂를 1 mol%, 5 mol%, 10 mol% 첨가함에 따라 LNT의 회절 pattern의 회절각에서는 변화가 없는 것이 관찰이 되는데 이는 결정의 격자 상수가 변화하지 않음을 의미하는데 1~5 mol% TiO₂ 첨가 시에는 TiO₂가 계면에서 액상으로 존재하고, 10 mol% 이상 첨가 시에는 TiO₂가 제 2상으로 존재함을 알 수 있다.

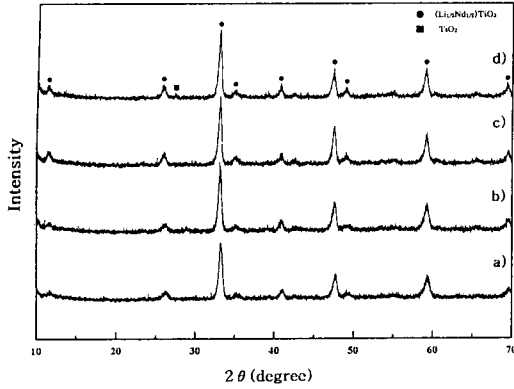


Fig. 2. XRD patterns of the $(\text{Li}_x\text{Nd}_x)\text{TiO}_3$ sintered at 1200°C with excess TiO_2 a) 0 mol % b) 1 mol% c) 5 mol% d) 10 mol%.

3.2. 소결밀도와 미세구조

Fig. 3은 각각 1 mol%, 5 mol%, 10 mol% TiO_2 를 첨가한 시편을 1200°C 에서 소결한 시편의 미세구조 사진이다. 이 표면을 SEM으로 관찰을 하기 위해서 1100°C 에서 10분간 thermal etching을 실시하였다.

위의 SEM 사진에서는 여러 가지 형태의 상들이 관찰이 되는데 이는 각각 back scattered electron image에서 밝은 색, 밝은 색보다 약간 어두운 회색 그리고 가장 어두운 색으로 나타난다.

이러한 각각의 상들을 정량적으로 분석을 하기 위해 EDAX을 이용하여 조성분석을 실시하였는데 Fig. 4에서는 각기 이들 상이 가지는 조성성분인 Li, Nd, Ti에 대해서 각각의 EDAX peak를 나타낸다(Li은 EDAX상에서 분석이 되지 않음). Fig. 4에 나타난 결과에 의하면 약간 어두운 회색 상은 밝은 상(LNT)보다 TiO_2 를 약간 많이 포함을 하고 있으며, 가장 어두운 상은 Nd와 Li의 성분을 나타내지 않고 Ti만이 강하게 나타나고 있다. 이에 따라서 SEM 사진에서 나타나는 상중에서 가장 밝게

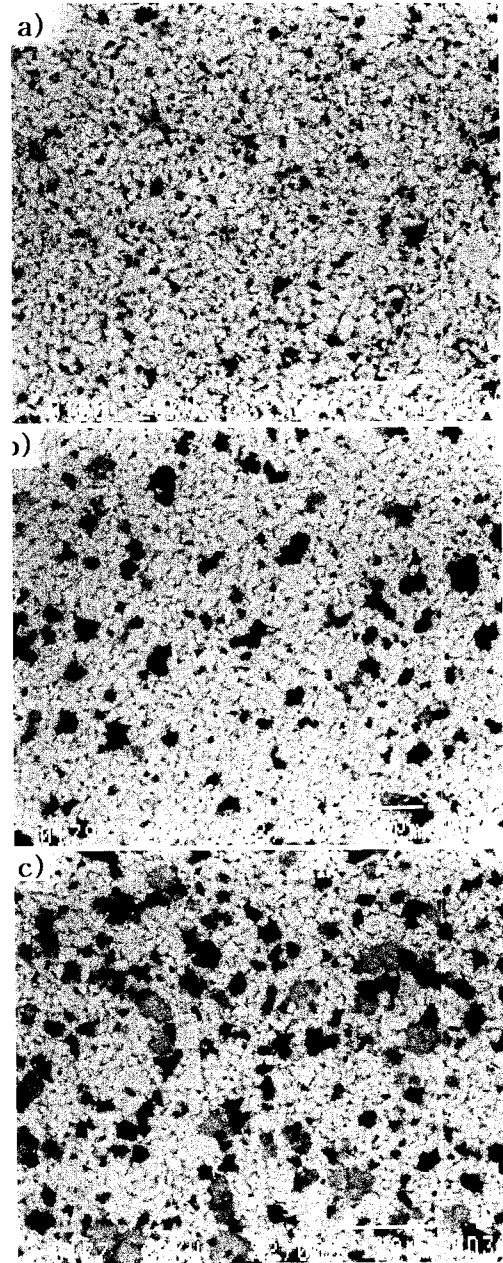


Fig. 3. SEM photographs of $(\text{Li}_x\text{Nd}_x)\text{TiO}_3$ sintered at 1200°C with excess TiO_2 a) 1 mol % b) 5 mol% c) 10 mol%.

나타나는 상은 LNT이고 회색의 상은 TiO_2 의 함량이 약간 많은 LNT상(TiO_2 rich 상)이고

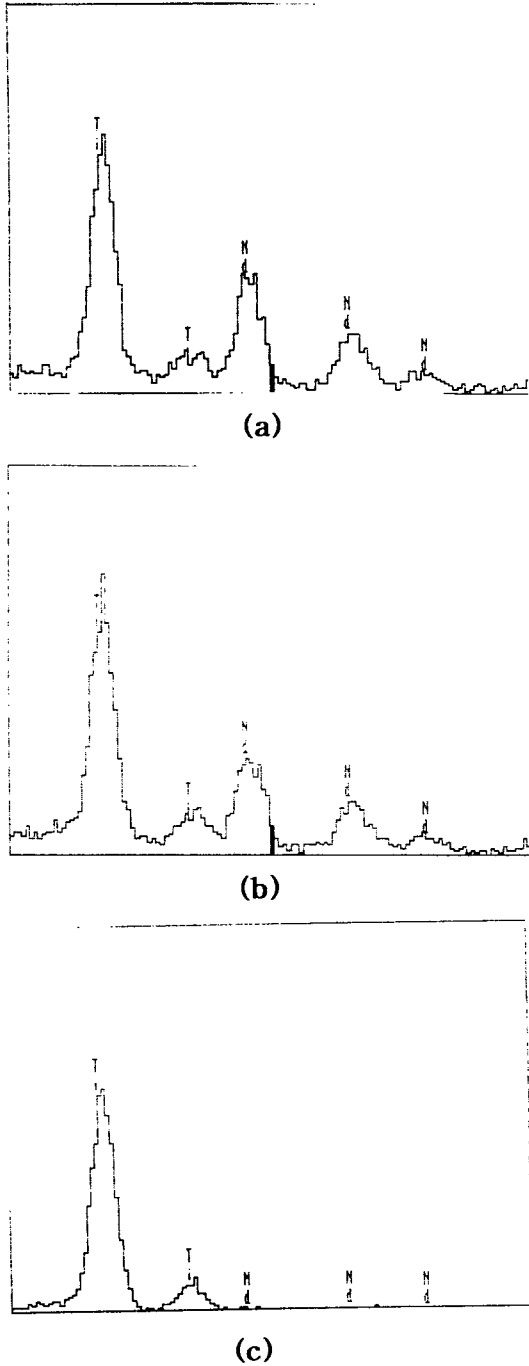


Fig. 4. EDX spectra of phase (a) (Li_xNd_x)TiO₃ (b) TiO₂ rich phase (c) TiO₂ secondary phase.

가장 어두운 상은 TiO₂임을 확인할 수 있다.

과잉 첨가한 TiO₂의 양이 점차로 1 mol%, 5 mol%, 10 mol%로 증가함에 따라 LNT 결정 내에 제2상인 TiO₂와 TiO₂ rich 상이 점차 증가하고 있고 이들 각 상들이 LNT내의 결정립 경계 근처에 위치를 하게 되는데 10 mol%의 TiO₂ 첨가 시에는 5 mol% 첨가한 것보다 훨씬 더 많은 TiO₂ rich상이 TiO₂ 제 2상 주위에 형성되는 것을 살펴볼 수 있는데 이는 과잉 첨가된 TiO₂가 LNT에 확산해 나감에 따라서 TiO₂ rich 상이 급격히 증가했으리라 추측된다.

Fig. 5에서는 1 mol%, 5 mol%, 10 mol% TiO₂ 첨가와 소결온도의 변화에 따른 밀도의 변화를 나타내는데 TiO₂의 첨가량이 증가함에 따라서 밀도가 증가하였으며, 1200°C에서 최대치를 나타내었는데 이는 TiO₂가 소결중에 액상을 형성하여 최밀화를 이루었으나 1200°C 이후에는 입자의 과대성장으로 인하여 오히려 감소함을 보여준다.

3.3. 고주파 유전특성

Fig. 6, 7은 TiO₂를 1 mol%, 5 mol%, 10 mol% 첨가시 소결온도의 변화에 따른 유전상

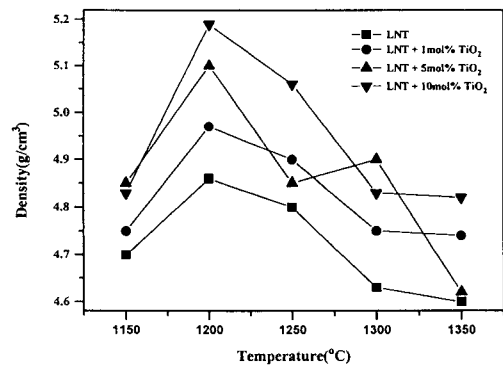


Fig. 5. Change in bulk density with sintering temperature and excess TiO₂.

수와 품질계수의 변화를 나타내고 있다. 일반적으로 고주파 유전체에서는 유전상수가 커지게 되면 품질계수의 값이 감소되는 경향을 보이는데 유전율이 높으면 이온의 변형이 커지는 것을 의미하는데 이런 큰 변위에 의해 내부 마찰이 생겨 품질계수의 값이 저하된다고 알려져 있다[11]. Fig. 6, 7에서 보는 바와 같이 LNT와 1 mol%의 TiO_2 가 첨가된 LNT에서는 위와 같은 경향이 나타나고 있는데 LNT에 1 mol% TiO_2 를 첨가시킨 경우에는 LNT와 비교해 볼때 품질계수의 값은 증가했는데 반면에 유전상수값에서는 감소현상을 보이고 있다. 그리고 TiO_2 를 5 mol% 이상 첨가를 시킨 경우에는 매우 큰 품질계수와 유전상수 값이 동시

에 큰 감소를 보였으며, 이는 LNT계에서 과잉으로 첨가한 TiO_2 가 비화학 양론적인 조성을 일으켜서 이에 수반되는 제 2상이 불순물로 작용하여 구조의 불균일을 초래하여 유전상수와 품질계수의 값을 크게 감소시켰기 때문인 것으로 생각한다. 고주파 영역에서의 유전상수와 품질계수는 현재 알려진 바에 의하면 조성에 의해서도 결정이 되지만 입계, 기공, 제 2상에 의하여 영향을 받는다[11]. 원래 ABO_3 복합 페로브스카이트 구조에서 A자리에 두 가지 이상의 원자에 의해 치환된 품질계수(Q value) 값은 구조의 규칙성에 의해 매우 큰 영향을 받는다고 알려져 있다[7].

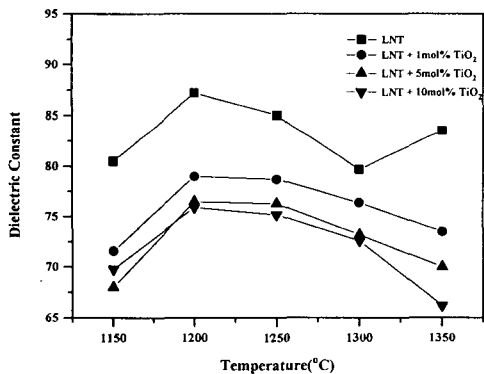


Fig. 6. The variation of dielectric constant with sintering temperature and excess TiO_2 .

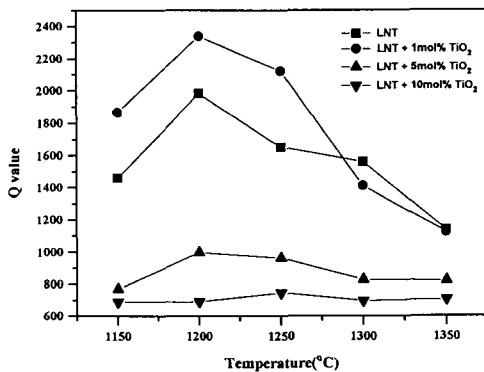


Fig. 7. The variation of quality factor with sintering temperature and excess TiO_2 .

Fig. 8에서는 TiO_2 를 1 mol%, 5 mol%, 10 mol% 첨가함에 따른 공진 주파수의 온도 계수의 변화를 나타내고 있다. 이전의 연구에 의해 밝혀진 바에 의하면 공진 주파수의 온도 계수는 주로 계의 조성에 의해 좌우된다고 알려져 있다. 그러므로 공진 주파수의 변화는 직접적으로 구성상의 상대적인 조성량의 변화에 직접적으로 의존하는 경향을 나타낸다. 만약 계에 존재하는 각 상들에 대해서 일반적으로 사용이되는 혼합법칙이 적용될 경우

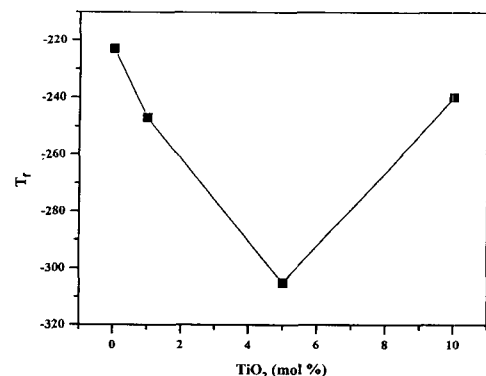


Fig. 8. The variation of temperature coefficient of resonant frequency with sintering temperature and excess TiO_2 .

$$\log k = \sum \nu_i \log k_i \quad (1)$$

단, k , k_i 는 최종 시편, 각 상의 유전상수 ν_i 은 각 상의 volume fraction이다.

이 식을 온도에 따라서 양변을 미분하면

$$\frac{dk}{kdT} = \sum \nu_i \frac{dk_i}{k_i dT} \quad (2)$$

$$\tau_k = \sum \nu_i \tau_{k_i} \quad (3)$$

여기서 $\tau_k = dk/(kdT)$, $\tau_{k_i} = dk_i/(k_i dT)$ 로 각각 최종시편, 각 상의 상대 유전상수의 온도 계수이므로 위 식 (2), (3)을 이용하여

$$\tau_k = -2(\tau_i + \alpha) \quad (4)$$

각각 τ_i , α 는 공진주파수 온도계수, 부피 팽창 계수

위 식 (4)를 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$-2(\tau_i + \alpha) = -\sum \nu_i [2(\tau_{i_i} + \alpha_i)]$$

$$(\tau_i + \alpha) = \sum \nu_i \tau_{i_i} + \sum \nu_i \alpha_i$$

그리고 $\alpha = \sum \nu_i \alpha_i$ 이 가능하므로 $\tau_i = \sum \nu_i \tau_{i_i}$ 이 된다.

그러나 Fig. 8에서 보는 바와 같이 이번 실험의 결과에 따르면 τ_i 가 위의 식을 따르지 않은 현상을 보이고 있다. 이는 Jenn-Ming Wu와 Ming-Chu Chang의 연구 결과[12]와 일치하는데 LNT계에서 존재하는 제 2상의 TiO₂ 공진주파수 온도계수가 매우 큰 양의 값을 가짐에도 불구하고 LNT의 공진주파수 온도계수를 보상해주지 않고 음의 값을 가진 공진 주파수의 온도계수의 값을 더 큰 음의 값을 가지게 하였다. 그러나 다시 TiO₂를 10 mol% 첨가시에는 다시 공진 주파수의 온도계수의 값이 음의 값을 약간 보정을 했는데 이는 제 2상의 TiO₂에 의한 것 보다는 TiO₂를 10 mol% 첨가

시에 급격히 증가하는 TiO₂ rich 상에 의해서 보정이 이루어졌으리라 생각된다.

4. 결 론

지금까지 과잉으로 TiO₂를 첨가시에 LNT유전체에 미치는 고주파 유전특성과 미세구조에 미치는 영향에 대해서 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) TiO₂가 1 mol% 과잉 첨가시에 유전율이 79, 품질계수의 값이 2340 이고 공진주파수의 온도계수의 값은 -247 ppm/°C이었다.

2) LNT계에 TiO₂를 5 mol%까지 첨가시에는 LNT의 결정립 경계에 액상의 TiO₂가 생성되어 밀도의 증진을 가지고 왔으나 LNT구조의 불균일을 초래하여 고주파 유전특성의 저하를 가지고 왔다.

3) TiO₂를 10 mol% 이상 첨가시에는 TiO₂상이 형성되어 LNT의 공진 주파수의 온도계수의 값을 증진시킬 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] K. Wakino, T. Nishikawa, Y. Ishikawa and H. Tamura, Br. Ceram. Trans. Jr., 89 (1990) 34.
- [2] K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, J. Am. Ceram. Soc. 67(4) (1984) 278.
- [3] K. Kageyama and M. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 1045.
- [4] H.M. O'Bryan, Jr., J. Thomson, Jr. and J.K. Plourde, J. Am. Ceram. Soc. 57(10) (1974) 450.
- [5] S. Nomura, and K. Kaneta, Jpn. J

- Appl. Phys. 23(4) (1984) 507.
- [6] S. Kawashima, M. Nishada, I. Ueda and H. Ouchi, J. Am. Ceram. Soc. 66(6) (1983) 421.
- [7] H. Takahashi, Y. Baba, K. Ezaki, Y. Okamoto, K. Shibata, K. Kuroki and S. Nakano, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 2339.
- [8] X.M. Chen, J. Mat. Sci. 31 (1996) 4853.
- [9] A. Okaya, Proc. IRE 48 (1960) 1921.
- [10] B.W. Fottaki and P.D. Coleman, IRE Trans. MIT-8 (1960) 402.
- [11] S. NISHIGAKI, Published annually by Japan Fine Ceramics Association, 1988.
- [12] J.M. Wu and M.C. Chang, J. Appl. Phys. 31 (1992) 3136.