

CaTiO₃-La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 마이크로파 유전체의 소결거동 및 유전특성

김영신, 윤상옥, 박상엽, 김경용*

강릉대학교 세라믹공학과, 강릉, 210-702

*한국과학기술연구원 세라믹스 연구부, 서울, 130-650

Sintering behavior and dielectric properties of CaTiO₃-La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ microwave dielectrics

Yong-Shin Kim, Sang-Ok Yoon, Sang-Yeup Park and Kyong-Yong Kim*

Department of Ceramics Engineering, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

*Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

요 약 마이크로파 유전체로 응용되는 xCaTiO₃-(1-x)La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃계의 소결시 고용 조성 변화(x = 0.4 - 0.6) 및 소결거동에 따른 유전특성을 조사하였다. 소결밀도가 감소함에 따라 유전상수는 감소하였으며 품질계수(Q)는 증가하다 일정한 값을 유지하였다. 고용체형의 경우 유전상수는 CaTiO₃ 조성 증가에 따라 증가하였다. 0.5 CaTiO₃-0.5 La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃의 경우 유전상수 48, 온도계수는 -1 ppm/°C를 나타내었다.

Abstract Sintering behavior and dielectric properties of CaTiO₃-La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ system were investigated for better understanding of the microwave dielectric materials. In xCaTiO₃-(1-x)La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ systems, solid solution type was focused as a function of composition(x = 0.4 - 0.6) and sintered density. With increasing the sintered density, the relative dielectric constant was decreased and Q value was increased and then saturated. In solid solution type, dielectric constant was increased with increasing CaTiO₃ content. In 0.5 CaTiO₃-0.5La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ case, dielectric constant(= 48) and temperature coefficient of resonance frequency(= -1 ppm/°C) were obtained.

1. 서 론

최근 정보 통신량의 증대에 따라 위성통신, 위성방송, 이동통신이 상용화되고 있으며, 주로 사용되는 주파수인 300 MHz로부터 300 GHz에서 활용 가능한 마이크로파 유전체의 부품 개발의 필요성이 증대되고 있다 [1, 2]. 마이크로파 유전체는 대역 저지 필터인 유전체 공진기와 위성통신 및 위성방송용 마이크로파 집적회로의 안테나 및 고주파 콘덴서에 사용된다. 마이크로파 유전체가 소형 및 고기능성의 고주파용 기기에 응용되기 위해서는 부품의 소형화를 위한 높은 유전율, 안정된 공진 주파수를 위한 낮은 유전손실, 제어를 용이하게 하는 낮은 온도계수 및 유전특성이 전체나 화학적 작용에 대한 안정성등이 요구된다[3].

일반적으로 마이크로파 유전체 제조는 perovskite 결정구조인 ABO₃에서 A자리와 B자리의 원소를 다른 원소로 치환하여 유전체 물성을 높이는 방법으로 주로 연구되고 있다. 우수한 물성을 지닌 마이크로파 유전체를

얻기 위해서는 높은 유전율과 온도계수가 0에 접근해야 하며 이러한 조건을 만족시키기 위해서는 다양한 물질 합성이 요구되고 있다. 보고된 바에 의하면 고주파용 유전체 재료는 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃와 같은 유전율이 20~30이고 Q값이 200,000인 복합 perovskite 구조의 고용체와 (Zn,Sn)TiO₄와 같은 유전율이 30~40이고 Q값이 50,000인 단순고용체와 (Ba,Pb)-Nd₂O₃-TiO₂와 같은 유전율이 80~90으로 높으나 Q값이 6,000으로 낮은 혼합상 재료들이 보고되고 있다[4-6].

유전체의 특성상 높은 유전율을 지닌 조성은 온도계수가 불안정한 반면 온도계수가 안정적인 조성은 유전율이 낮은 경향을 지닌다. 따라서, 마이크로파 유전체에 요구되는 높은 유전율과 안정적인 온도계수를 얻기 위해서는 유전율이 높은 재료와 온도계수가 안정적인 재료를 상호 복합화하는 유전 복합체에 대한 연구가 필요하다. 현재, 이러한 복합화 기법은 piezoelectric 재료에서는 활발하게 연구되고 있으나 마이크로파 유전체에서는 미진한 실정이다. 한편, 높은 유전율과 온도계수는 재료

의 조성에 의해서 결정되며, 품질계수(Q)는 소결밀도, 입자크기, 2차상등에 의존하므로 우수한 유전체 특성을 얻기 위해서는 제조공정 제어가 중요하다[7].

본 연구에서는 낮은 온도계수 및 높은 품질계수를 지닌 CaTiO_3 와 높은 유전율을 지닌 $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 를 복합화하여 높은 유전율과 안정적인 온도계수를 마이크로파 유전체를 제조하고자 하였다. 한편, $x\text{CaTiO}_3-(1-x)\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 계에서 고용형으로 복합화를 시도하였으며, 소결밀도 변화와 조성변화($x=0.4-0.6$)에 따른 유전체 특성을 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 원료는 고순도의 CaTiO_3 (Fujii Titanium Co.)와 순도 99% 이상의 La_2O_3 , ZnO , TiO_2 (Aldrich Chemical Co.)를 원료로 하여 1250°C 에서 고상반응법에 의해 제조된 $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 를 사용하였다. 조성 변화는 $x\text{CaTiO}_3-(1-x)\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 에서 x 를 0.4, 0.5, 0.6으로 변화시켰다. 고용형의 분말혼합은 각각의 조성에서 zirconia볼과 ethanol을 용매로 하여 20시간 습식 ball-milling 하였다. 혼합후 건조된 분말은 PVA를 0.5 wt% 첨가하여 잘 혼합한 후 직경 15 mm 몰드를 이용하여 1 ton/cm^2 의 압력으로 냉간 정수압 성형(Cold Isostatic Pressing) 하였다. 소결은 전기로를 사용하여 10°C/min 의 승온속도로 가열하였으며 성형시 첨가된 binder를 날려보내기 위하여 600°C 에서 1시간 하소한 직후 $1450^\circ\text{C}\sim 1500^\circ\text{C}$ 의 온도에서 2시간 소결하였다.

고상반응법에 의해 제조된 분말과 소결된 시편에서의 결정상 분석을 위하여 Philips사의 ADP 1700 X-선 회절기를 사용하였으며, $\text{Cu K}\alpha$ 선을 사용하여 30 kV, 30 mA, scanning 속도 $2^\circ/\text{min}$ 회절조건에서 $30^\circ\sim 80^\circ$ 의 2θ 범위로 측정하였다. 시편의 소결밀도는 Archimedes 원리를 이용한 ASTM-20 방법에 의하여 측정하였다. 시편은 diamond cutter에서 절단후 자동연마기를 사용하여 $1\ \mu\text{m}$ 까지 미세연마하였으며, 미세구조 관찰은 광학현미경과 전자주사현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

소결시편의 유전특성을 측정하기 위하여 두 평행 도체판 사이에 세라믹스 유전체 공진기를 넣은후 TE_{011} 모드를 이용한 유전체 공진기법인 Hakki-Coleman법[8]을 이용하여 Impedance Analyzer(HP사)로 유전율과 Q값을 측정하였으며, 온도계수 계산은 상온(25°C)에서의 공진주파수와 65°C 까지 heater로 가열시 공진주파수를 Impedance Analyzer(HP사)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조성변화에 따른 소결밀도 및 미세구조 변화

Fig. 1은 소결온도 변화에 따른 소결밀도 변화를 나타낸 것으로 CaTiO_3 가 증가할수록 치밀화가 증가되었으며 이는 CaTiO_3 (이후 CT로 표기)의 치밀화가 $\text{La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ (이후 LZT로 표기)에 비해 용이하기 때문으로 판단된다. 한편, LZT 함량이 높은 0.4 CT~0.6 LZT 조성에서는 1470°C 에서 소결시 치밀화가 크게 증진되었으나 1500°C 소결에서도 5% 이상의 잔류기공을 함유하고 있는 것으로 보아 완전한 치밀화를 위해서는 1500°C 이상의 소결이 필요할 것으로 판단된다. Fig. 2는 1480°C 에서 소결된 미세구조로 CT 함량이 증가할수록 기공률이 감소하고 입자성장속도가 빠른 것을 나타낸다. 미세구조상에 존재하는 기공의 크기 및 분포는 균일하였으며, 이는 20시간 동안의 ball-milling공정을 통해서 균일한 입도분포가 이루어져 있기 때문으로 판단된다. 한편, 0.4 CT~0.6 LZT의 입자크기가 0.6 CT~0.4 LZT에 비해 작은 것은 이차상 입자가 입자성장을 억제하는 Zener drag와 유사한 형태로 입계에 존재하는 기공이 입자성장을 억제하였기 때문으로 판단된다. 입자성장 속도가 큰 0.6 CT~0.4 LZT에서는 일부 기공이 입자내에 포획되는 것을 관찰할수 있는 반면 입자성장 속도가 비교적 느린 0.4 CT~0.6 LZT에서는 기공들의 대부분이 입계에 존재하고 있으며 일부기공들은 입자성장으로 인한 인접 기공들간의 합체 현상을 나타내고 있다.

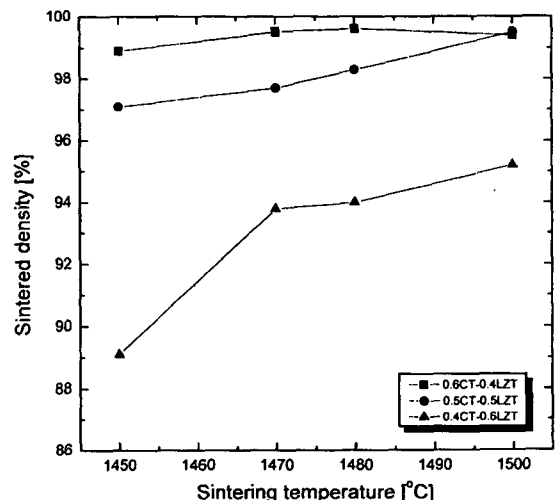


Fig. 1. Sintered density as a function of sintering temperature in $\text{CaTiO}_3\text{-La}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$.

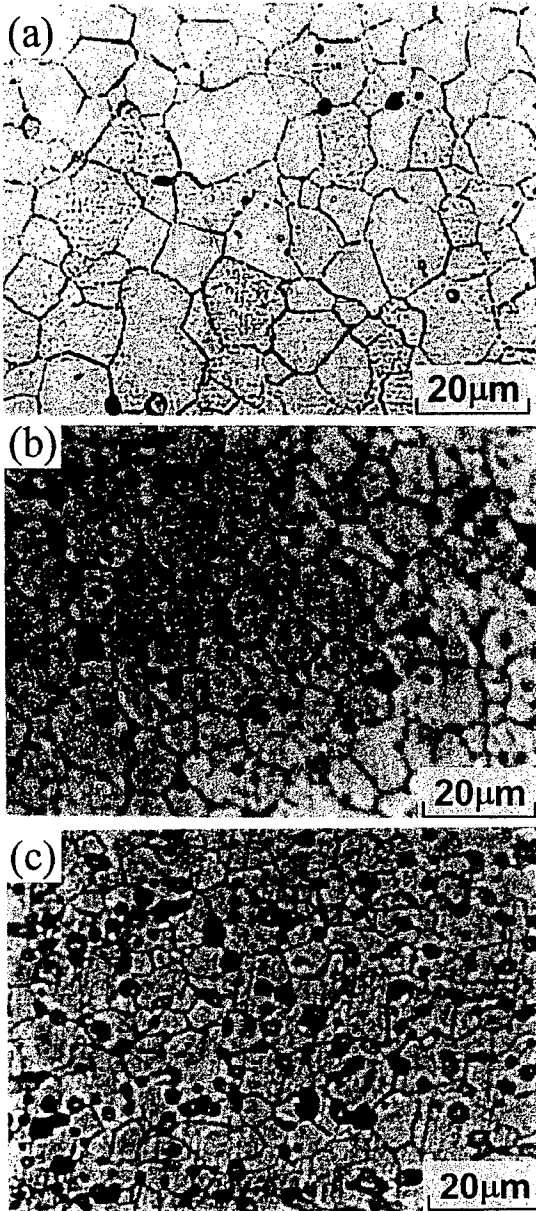


Fig. 2. Optical micrographs of CaTiO₃-La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ systems as a function of composition (a) 0.6 CT~0.4 LZT, (b) 0.5 CT~0.5 LZT, (c) 0.4 CT~0.6 LZT. Specimen sintered at 1480°C for 2 hr.

3.2. 소결조성에 따른 유전상수 변화

Fig. 3은 각 소결 조성에서 소결온도에 따른 유전상수 변화를 나타낸다. 각 소결조성은 소결온도가 증가함에 따라 유전상수가 증가하는 경향을 나타낸다. 이는 유전상수가 큰 CT(170)와 작은 LZT(30)을 혼합하였기 때문에 고용혼합 법칙에 따라 CT 함량이 증가될수록 높은

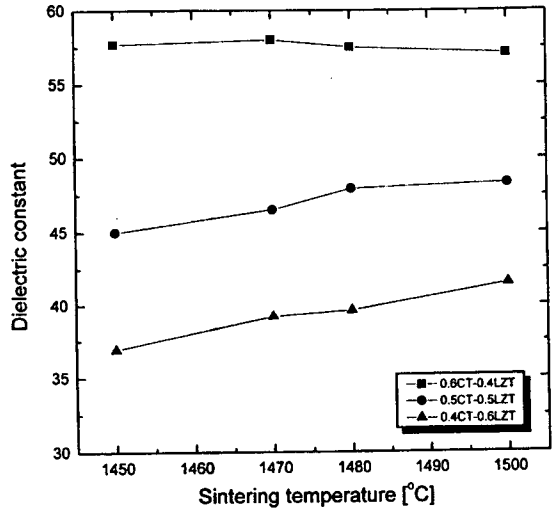


Fig. 3. Dielectric constants as a function of sintering temperature in CaTiO₃-La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃.

유전상수를 나타낸 것으로 판단된다. 또한 이는 Fig. 2의 미세구조를 참조하면 CT 함량 증가에 따른 기공률 감소 및 입자성장 촉진으로 인해 0.6 CT~0.4 LZT의 경우 높은 유전상수를 지닌것으로도 판단할 수 있다. 한편, 가장 높은 유전상수 값을 나타내는 0.6 CT~0.4 LZT의 경우 소결온도 증가에 따라 유전상수 변화는 적게 나타나고 있다. 이는 0.6 CT~0.4 LZT 조성의 경우 다른 조성에 비해 높은 소결 밀도와 큰 결정입자를 지니며, 또한 소결온도 변화에 따른 밀도변화가 적기 때문으로 판단된다.

일반적으로 유전상수는 조성에 의존하여 결정되지만 동일 조성에서는 밀도가 높을수록, 결정입자의 크기가 클수록, 이차상등이 입계에 존재하지 않을수록 높은 유전상수를 나타내는 것으로 알려져 있다[9-11]. 밀도가 낮은 유전체의 경우는 존재하는 기공으로 인해 유전상수가 감소되며 이는 조성 다음으로 유전율에 큰 영향을 미친다[11]. 한편, 결정입자가 작을 경우 입계면적 증가로 인해 유전상수가 감소됨으로 입자 크기가 큰 경우 높은 유전상수 값을 얻을 수 있다. 입계에 형성되는 이차상은 대부분 고용량 이상의 소결 첨가제로 인하여 발생되며, 생성되는 이차상의 대부분은 낮은 유전율을 지니므로 입계에 생성된 이차상은 유전상수를 감소시키는 것으로 보고되어 있다[12]. 본 연구에서 사용된 고상반응법에 의해 제조된 분말과 소결된 시편의 결정상 분석을 위한 X-선 회절시험 결과, 이차상 생성이 없는 orthorhombic 구조를 지닌 perovskite 고용체가 형성된 것을 확인하였다. 한편, CT량이 증가됨에 따라 고용체의 orthorhombic 특성이 증가하였는데, 이는

perovskite 화합물에서 음이온과 양이온의 크기 허용을 제한하는 허용인자(tolerance factor)의 증가에 기인한다.

3.3. 소결조성에 따른 품질계수 변화

Fig. 4는 소결온도 변화에 따른 품질계수 변화를 나타내며, 품질계수인 Qxf 는 유전 손실계수인 $\tan\delta$ 의 역수인 Q 값에 공진주파수인 f 를 곱한 것이다. 소결조성에 따른 품질계수 변화는 소결온도가 증가에 따라 일정한 경향을 나타내지 않고 있다. 소결조성이 0.6 CT~0.4 LZT 경우는 소결온도에 무관하게 일정한 값을 지니고 있으며, 0.4 CT~0.6 LZT 조성의 경우는 소결온도에 따라 증가하는 경향을 나타낸다. 한편, 0.5 CT~0.5 LZT의 경우는 1480°C까지 증가한 후 1500°C에서는 급격히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 다결정 세라믹스의 품질계수는 치밀화가 증가에 따른 계면손실 감소로 인하여 상승된다[13]. 따라서, 소결온도 증가에 따라 일정한 밀도를 나타내는 0.6 CT~0.4 LZT 조성과 상승되는 0.4 CT~0.6 LZT의 경우는 이론적인 예측과 일치한다. 그러나 0.5 CT~0.5 LZT 경우에 나타난 급격한 품질계수 감소의 요인으로는 기공을 포함한 격자결함, 입계 불순물, 입자크기등을 들 수 있다. $(Zr,Sn)TiO_4$ 마이크로파 유전체에서는 품질계수 요인들 중에서 격자결함이 중요하며 소결밀도는 영향을 미치지 않는 것으로 보고하고 있다[14]. 이러한 논의는 소결밀도가 소결시간에 따라 변화가 거의 없기 때문에 가능하며, 분말에 함유된 acceptor 불순물로 인하여 생성되는 산소 공극자(vacancy) 농도가 높아질 경우 결정구조내에서 감쇠진

동을 크게함으로써 품질계수가 감소될 수 있다. 그러나 본 연구결과와 같이 소결밀도가 소결시간에 따른 변화를 나타내는 경우에는 품질계수는 소결밀도와 밀접한 관계가 있을 것으로 판단된다. 따라서, 0.5 CT~0.5 LZT 경우에 나타난 급격한 품질계수 감소 현상은 소결 밀도 감소나 결합농도 증가에 따른 것으로 해석하기 보다는 유전체의 물성 측정에 따른 오차로 보는 것이 타당할 것으로 판단된다.

3.4. 소결조성에 따른 온도계수 변화

마이크로파 유전체에서 온도계수는 실제 유전체 부품의 상용 온도와 밀접한 관련이 있으며, 유전체 공진기의 정밀한 제어를 위하여 0 ppm/°C로 맞추어야 한다. Fig. 5는 소결온도에 따른 온도계수 변화를 0.5 CT~0.5 LZT를 기준으로 하여 나타낸 것으로 소결온도에 따라 온도계수는 0 ppm/°C에 근접한다. 소결온도 1470°C에서 측정된 온도계수 값은 0.5 CT~0.5 LZT를 기준으로 하여 0.6 CT~0.4 LZT는 20 ppm/°C, 0.4 CT~0.6 LZT는 -23 ppm/°C를 나타내고 있다. 이러한 결과는 CT의 유전상수값이 -1850 ppm/°C인 것을 참조하면[15] LZT 첨가에 의하여 상승된 것을 나타내며, LZT 첨가량이 0.5 이상으로 증가되면 온도계수는 양의 값으로 상승된다는 것을 나타낸다. 세라믹 유전체를 마이크로파 공진기로 사용하려면 온도계수는 ± 10 ppm/°C의 범위를 지니는 것이 최적으로 알려져 있으므로[16] 0.5 CT~0.5 LZT 조성만이 이러한 조건을 만족시키는 것으로 판단된다.

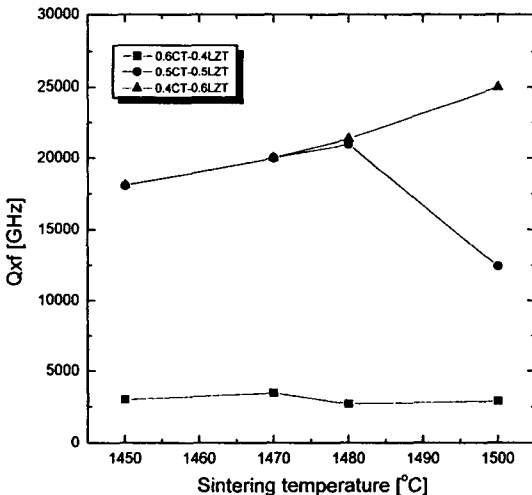


Fig. 4. Qxf values as a function of sintering temperature in $CaTiO_3-La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$.

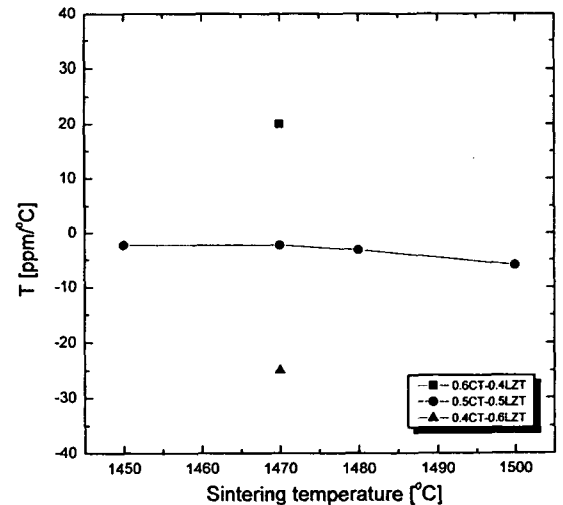


Fig. 5. Temperature coefficient of resonance frequencies as a function of sintering temperature in $CaTiO_3-La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$.

4. 결 론

높은 유전율과 안정적인 온도계수를 마이크로 유전체를 제조하기 위하여 CaTiO₃와 La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃를 혼합하여 소결온도에 따른 물성변화를 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) CaTiO₃와 La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃를 고용시 CaTiO₃ 함량이 증가할수록 유전상수 및 온도계수는 증가 되었으나 품질계수(Qxf)는 감소되어 고용 혼합법칙을 만족하였다.
- 2) 소결온도가 1450°C로부터 1500°C로 증가됨에 따라 치밀화는 증가하였으며 가공률 감소에 따른 유전상수 및 품질계수 값이 상승되었다.
- 3) 온도계수는 0.5CaTiO₃-0.5La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃조성을 1470°C에서 소결시 -1 ppm/°C로 0에 근접하는 값을 얻었으며 La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 증가시 양의 값으로 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 신소재분야 연구지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] J. Plourde and C.L Ren, IEE Trans. Microwave

- Theory Tech. MTT-29 (1981) 754.
- [2] K. Hirada, Electron. Ceram. 23(16) (1992) 64.
- [3] Jin-Ho Choy, Yang-Su Han, Jeong-Ho Sohn and Mitsuru Itoh, J. Am. Ceram. Soc. 78(5) (1995) 1169.
- [4] H. Tamura and K. Wakino, J. Am. Ceram. Soc. (1984) -59.
- [5] K. Wakino, K. Miniani and H. Tamura, J. Am. Ceram. Soc. 67(4) (1984) 278.
- [6] S. Kawasima, M. Nishida, I. Ueda and H. Ouchi, J. Am. Ceram. Soc. 66(6) (1983) 421.
- [7] S. Hirano, T. Hayashi and A. Hattori, J. Am. Ceram. Soc. 74(6) (1991) 1320.
- [8] B.W. Hakki and P.D. Coleman, IRE Trans. Microwave Theory Tech. 8 (1960) 402.
- [9] A.E. Paladino, J. Am. Ceram. Soc. 54(3) (1971) 168.
- [10] A.B. Catalan, J.V. Mantese, A.L. Micheli, N.W. Schubring and C.A. Wong, J. Am. Ceram. Soc. 78(11) (1992) 3007.
- [11] R. Kudesia, A.E. Michale and R.L. Snyder, J. Am. Ceram. Soc. 77(12) (1994) 3215.
- [12] W.M. Kim, J.D. Byun, H.T. Kim and Y.H. Kim, J. Kor. Ceram. Soc. 33(10) (1996) 1117.
- [13] V.M. Ferreira and J.L. Baptista, J. Am. Ceram. Soc. 79(6) (1996) 1697.
- [14] J.J. Lee, J.G. Park and T.S. Oh, J. Kor. Ceram. Soc. 33(1) (1996) 65.
- [15] K.H. Hellwege and A.M. Hellwege, Springer-Verlag, (1981) p. 58.
- [16] 少西 良弘, エレクトロ セラミクス, 春號 (1979) 33.