

$x\text{CaTiO}_3-y\text{MgTiO}_3-z(\text{Li}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{TiO}_3$ 의 소결특성과 마이크로파 유전특성

심 화 섭, 김 덕 환, 임 상 규, 안 철
서강대학교 전자공학과
서울시 마포구 신수동 1. (121-742)
e-mail : s297032@ccs.sogang.ac.kr

The Sintering Properties and Microwave Dielectric Characteristics of $x\text{CaTiO}_3 - y\text{MgTiO}_3 - z(\text{Li}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{TiO}_3$

Hwa-Sup Sim, Duck-Whan Kim, Sang-Kyu Lim, Chul An
Department of Electronic Engineering, Sogang University
1 Sinsoo-Dong, Mapo-Gu, Seoul, Korea
e-mail : s297032@ccs.sogang.ac.kr

Abstract

The microwave dielectric properties and sintering properties of the $x\text{CaTiO}_3-y\text{MgTiO}_3-z(\text{Li}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{TiO}_3$ systems were investigated for the development of microwave dielectric materials. Dielectric constants decreased with increasing the amounts of MgTiO_3 and increased with reducing $(\text{Li}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{TiO}_3$ contents. On the other hand $Q \cdot f$ values increased. τ_f changed from positive to negative value with increasing MgTiO_3 or $(\text{Li}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{TiO}_3$ contents. The microscopic structures were mixed phase with a little second phase. We found some compositions with $\tau_f \cong 0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$. These compositions exhibited the stable dielectric properties on the various sintering temperatures.

I. 서 론

마이크로파 대역에서 통신 시스템을 구성하는 중요 부품인 Duplexer, 대역통과 필터, 발진기 등에 유전체 공진기를 사용함으로써 기기의 소형화, 고성능화, 저가격화를 도모할 수 있게 되었다는 것은 이미 널리 알려진 일이며

이를 위해 마이크로파 유전체에 요구되는 특성은 높은 유전상수(ϵ_r)와 적은 유전손실, 그리고 공진주파수의 온도계수(τ_f)가 0 ppm/°C에 가까운 값을 가져야 한다는 것이다. 특히 유전상수는 부품의 소형화에 직접적으로 영향을 미치는 요인이며, 요즈음과 같이 더욱 소형화된 부품 개발을 위해서는 보다 높은 유전상수를 지닌 재료가 요구되고 있다.

그러나 일반적으로 유전율이 큰 물질은 Cockbain과 Harrop이 지적한 대로 공진주파수의 온도계수(τ_f)가 큰 값을 갖기 때문에^[1] 높은 유전율과 적은 유전손실을 갖는 동시에 공진 주파수의 온도계수가 0 ppm/°C인 단일상의 유전체를 개발하는 것은 매우 어렵다. 그러므로 이를 위해 공진주파수의 온도계수가 양(+)인 물질과 음(-)인 물질을 이용하여 새로운 고용체(solid solution)를 형성하거나 혼합상(mixed phase)을 이루게 하는 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 단래에는 이차상(secondary phase)을 이용한 연구도 행해지고 있다.^{[2][3]}

따라서 본 논문에서는 비교적 높은 유전율을 지니고 공진주파수의 온도계수가 양(+)인 CaTiO_3 ($\epsilon_r=170$, $Q \cdot f=6000 \text{ GHz}$, $\tau_f=+800 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$)^[4]와 공진주파수의 온도계수가 음(-)인 $(\text{Li}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{TiO}_3$ ($\epsilon_r=80$, $Q \cdot f=2000 \text{ GHz}$, $\tau_f=-274 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$)^[5] 및 높은 $Q \cdot f$ 값을 지닌

MgTiO₃ ($\epsilon_r=17$, $Q \cdot f=120,000$ GHz, $\tau_f=-45$ ppm/ $^{\circ}$ C)^[4]를 혼합하여 70 이상의 고유전율과 적은 유전손실 및 공진주파수의 온도계수가 0 ppm/ $^{\circ}$ C에 가까운 마이크로파 유전체를 얻고자 하였다.

II. 실험 방법

본 실험에 사용된 시약은 모두 99% 이상의 고순도 시약으로 Li₂CO₃, Nd₂O₃, TiO₂, MgTiO₃ 및 CaTiO₃를 사용하였고, 일반적인 세라믹 제조 공정에 따라 시편을 제조하였다.

먼저 Li₂CO₃, Nd₂O₃, TiO₂를 혼합·하소하여(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃를 제조한 후, 이를 MgTiO₃ 및 CaTiO₃와 x, y, z의 조성비에 따라 정확히 평량하여 20시간 동안 습식 혼합과 분쇄하였고, 건조된 분말을 1000~1100 $^{\circ}$ C에서 3시간 동안 하소하였다. 최종 시편은 준비된 분말을 원통형 시편으로 등압 성형한 후 1250~1400 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 소결되었다.

소결된 시편들은 결정상의 생성 및 2차상 물질의 존재 여부를 관찰하기 위하여 XRD 분석을 하였으며, 마이크로파 유전 특성의 측정에는 Hakki와 Coleman에 의해 제시되고 Cottney에 의해 수정·보완된 dielectric rod resonator method에 의해 측정되었다.^{[6],[7]}

III. 실험 결과

3.1 MgTiO₃ 양에 따른 유전특성

그림 1은 1350 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 소결된 시편들의 MgTiO₃ 양에 대한 각 유전 특성의 변화를 보인 것이다. 그림 1(a)는 유전 상수의 변화를 나타낸 것으로, 유전 상수는 MgTiO₃의 양이 증가하고 (Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃의 양이 감소함에 따라 점차 감소한다. 이는 (Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃가 일정한 경우, 세 혼합물 중 가장 큰 유전 상수($\epsilon_r=170$)를 갖는 CaTiO₃의 양이 MgTiO₃의 증가와 함께 감소하기 때문이다.

그림 1(b)는 MgTiO₃ 양의 변화에 대한 Q·f 값의 변화를 나타낸 것으로, 비교적 낮은 Q·f 값을 갖는 (Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃ 양이 감소하고, 높은 Q·f 값을 갖는 MgTiO₃ 양이 증가함에 따라 점차 증가하는 것을 볼 수 있다. 그림 1(a)와 (b)를 통하여 유전상수 및 Q·f 값이 비교적 선형적으로 변화하는 것으로 보아, 새로운 고용체나 이차상 등에 의한 영향은 크지 않으며 마이크로파 유전 특성은 주로 각 조성의 혼합 체적비에 의해 결정되는 것으로 보인다.

그림 1(c)는 MgTiO₃ 양에 따른 공진주파수의 온도계수의

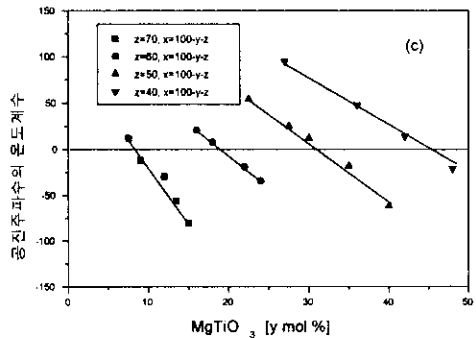
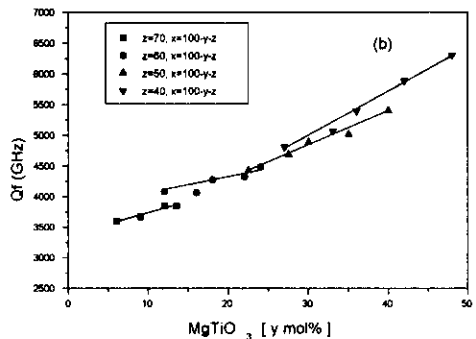
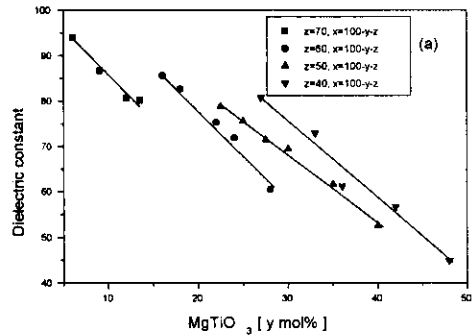


그림 1. 1350 $^{\circ}$ C, 2시간 소결한 시편의 MgTiO₃ 양에 따른 유전 특성의 변화

- (a) 유전 상수
- (b) Q·f 값
- (c) 공진주파수의 온도계수

변화를 나타낸 것으로, 양(+)
 의 온도계수를 갖는 CaTiO_3 ($\tau_f = +800$ ppm/°C)와 음(-)
 인 $(\text{Li}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{TiO}_3$ ($\tau_f = -274$ ppm/°C), MgTiO_3 ($\tau_f = -45$ ppm/°C)를 혼합하였으므로,
 MgTiO_3 와 $(\text{Li}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{TiO}_3$ 의 양이 증가함에 따라 양(+)
 의 값에서 음(-)의 값으로 변화하게 된다. 특히 공진주
 파수의 온도계수가 0 ppm/°C인 조성은 $(\text{Li}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{TiO}_3$
 의 양이 감소함에 따라 더욱 많은 물비의 MgTiO_3 를 요
 구하고 있음을 알 수 있다.

3.2 소결 온도에 따른 유전 특성의 변화

그림 2는 그림 1(c)로부터 실제 응용 가능성이 있는
 것으로 판단되는, 즉 온도 변화에 안정한 조성들에 대
 한 $x\text{CaTiO}_3\text{-}y\text{MgTiO}_3\text{-}z(\text{Li}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{TiO}_3$ 의 소결 온도에
 따른 유전 특성의 변화를 나타낸 것이다. 그림 2(a)는
 소결 온도에 대한 유전율의 변화를 나타내었고, 그림
 2(b)는 소결 온도에 대한 $Q \cdot f$ 값의 변화를 나타낸 것이
 다. 1250°C에서 1350°C 사이에서는 소결 온도가 증가함
 에 따라 유전율은 점차 감소하며, $Q \cdot f$ 값은 약간 증가
 함을 보이고는 있으나 대부분 넓은 소결 온도 범위에서
 비교적 고른 유전 특성을 나타내고 있어 실제 응용시 안
 정된 생산 공정을 유지하기에 유리한 조건을 갖고 있다.

3.3 XRD 결과

그림 3(A)는 $(\text{Li}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{TiO}_3$ 가 50(mol%)로 일정할
 때, CaTiO_3 와 MgTiO_3 양의 변화에 따른 XRD 패턴을
 나타낸 것이다. 혼합 비율에 따라 강도의 변화가 나타나
 다가 $x=25, y=25, z=50$ 인 경우, 다른 조성에서는 보이
 지 않았던 이차상으로 보이는 peak가 발견되었다. 이
 peak는 앞서 혼합상으로 생각되었던 이 조성이 단순한
 혼합상이 아님을 보여주는 것이다. 그림 4(B)는 이 peak
 를 규명하기 위한 XRD 분석 결과로서 CaTiO_3 와
 MgTiO_3 의 조성을 일정하게 유지하면서 그 양을 증가
 시켜가며 측정된 것이다. 이 결과를 통하여 그림 4(B)의
 (d),(e),(f) 및 (g)에서 이차상이 발견되고 아울러 점차
 peak의 강도가 커짐을 볼 수 있다. 따라서 이차상은
 CaTiO_3 와 MgTiO_3 에 기인된 것으로 보이며, 보다 세밀
 한 분석은 미세구조 관찰 등의 분석이 향후 이뤄져야 할
 것으로 판단된다.

IV. 결 론

본 논문에서는 $x\text{CaTiO}_3\text{-}y\text{MgTiO}_3\text{-}z(\text{Li}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{TiO}_3$
 계 유전체의 각 조성비 및 소결 온도에 대한 마이크로파
 유전 특성을 조사하였다. 이 유전체 재료는 유전특성면

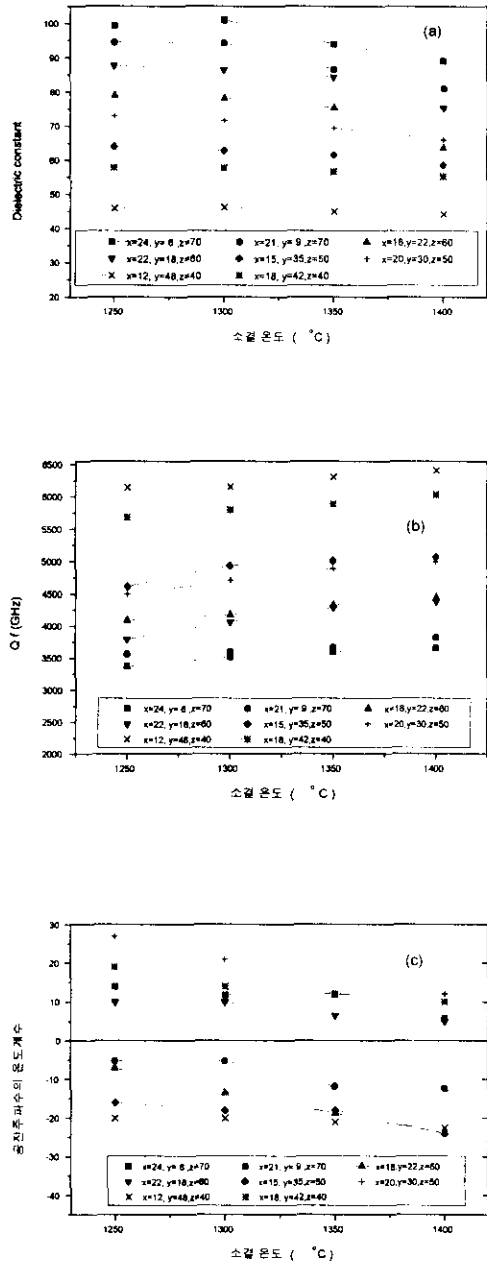


그림 2. $x\text{CaTiO}_3\text{-}y\text{MgTiO}_3\text{-}z(\text{Li}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{TiO}_3$ 의 소결 온도에 대한 유전 특성의 변화
 (a) 유전상수
 (b) $Q \cdot f$ 값
 (c) 공진주파수의 온도계수

참 고 문 헌

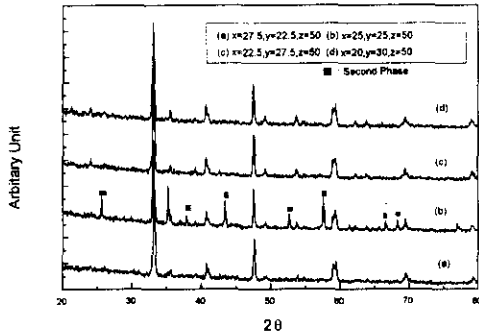


그림 3(A). $(Li_{1/2}Nd_{1/2})TiO_3$ 가 50(mol%)인 경우, $CaTiO_3$ 와 $MgTiO_3$ 양의 변화에 따른 XRD Pattern

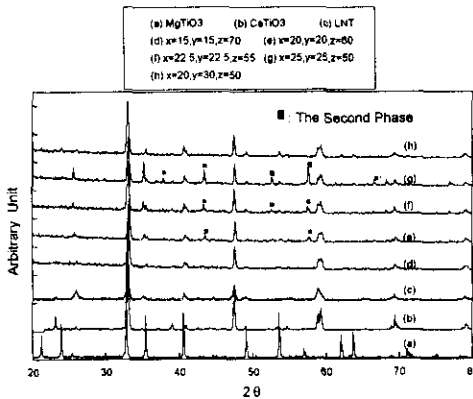


그림 3(B). $CaTiO_3 : MgTiO_3 = 1 : 1$ 인 경우의 XRD Pattern

면에서 상호 보상 효과를 갖는 특성을 보여주었다. 이 조성은 조성비 및 소결온도에 따라 유전율(80~90), $Q \cdot f$ (>4,000 GHz) 및 0 ppm/°C에 가까운 공진주파수의 온도계수(<10 ppm/°C)를 지니고 있어, 유전체를 이용한 통신 부품용 재료로서 적합한 특성을 보였으며, 향후 dopant를 첨가해 봄으로써 보다 좋은 유전 특성을 얻을 수 있으리라 기대된다. 그리고 XRD 분석 결과에서 보았듯이 $CaTiO_3$ 와 $MgTiO_3$ 에 의해 기인하는 것으로 보이는 이차상에 대한 연구는 향후 세밀한 분석이 요구된다.

[1] A. G. Cokbain and P. J. Harrop, "The temperature coefficient of capacitance," *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D)*, Ser. 2, vol. 1, pp 1109~1115, 1968.

[2] M. Takata and K. Kageyama, "Microwave characteristics of $A(B^{3+}_{1/2} B^{5+}_{1/2})O_3$ ceramics [A=Ba, Ca, Sr ; B^{3+} =La, Nd, Sm, Yb ; B^{5+} =Nb, Ta]," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, no. 10, pp 1955~1959, 1989.

[3] K. Tatsuki, K. Murano, T. Kawamura, H. Kato, S. Yano and S. Nishigaki, "Dielectric properties of $PbO-ZrO_2-REO_x$ ceramics at microwave frequencies," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 26, Suppl. 26-2, pp. 80~82, 1991.

[4] 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, pp 352~354, 1973.

[5] H. Takahashi, Y. Baba, K. Ezaki, Y. Okamoto, K. Shibata, K. Kuroki, and S. Nakano, "Dielectric characteristics of $(A^{1+}_{1/2} A^{3+}_{1/2})TiO_3$ ceramics at microwave frequencies," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 9B, pp 2339~2342, Sep. 1991.

[6] B.W. Hakki and P.D.Coleman, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacitance in the millimeter range," *IRE Trans. Microwave Theory Tech*, vol. MTT-8, no. 7, pp 402~410, 1960

[7] W. E. Courtney, "Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability of Microwave Insulators," *IEEE Trans. Microwave Theory Tech*, vol. MTT-18, no. 8, pp 476~485, 1970.