

## CaTiO<sub>3</sub> 및 CaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성

정희원 홍 석 경\* 정희원 윤 중 락\* 정희원 김 경 용\*

### Microwave Dielectric Properties of CaTiO<sub>3</sub> and CaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Ceramics

Suk Kyung Hong\*, Jung Rak Yoon\*, Kyung Yong Kim\* *Regular Members*

#### 要 約

CaO-TiO<sub>2</sub> 이성분계에서 40~50 mol% CaO 조성범위를 선택하여 CaTiO<sub>3</sub>과 CaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하였다. CaTiO<sub>3</sub> 단일상(50 mol% CaO조성)일 때 유전율( $\epsilon_r$ ) 178, 공진주파수( $f_0$ )의 온도계수( $\tau_f$ ) +1000 ppm/°C, 품질계수인 Q값 2760( $f_0=2.7$  GHz)으로 가장 큰 값을 나타내었다. CaTiO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>상이 혼합상으로 있는 유전체에서는 CaO 함량이 감소함에 따라서 유전율과 공진주파수의 온도계수는 점차 감소하였으나 Q값과 밀도는 47 mol% CaO조성에서 가장 낮았다. 이것은 이상 혼합 세라믹에서 TiO<sub>2</sub> 상의 감소로 인해 CaTiO<sub>3</sub>의 결정립 성장이 급속하게 일어남으로써 입계와 입내에 큰 기공이 존재하기 때문으로 생각된다.

#### ABSTRACT

Microwave dielectric properties of CaTiO<sub>3</sub> and CaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> ceramics for the composition range between 40 and 50 mol% CaO in CaO-TiO<sub>2</sub> binary system were investigated. CaTiO<sub>3</sub> ceramics with 50 mol% CaO showed the dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) of 178, the temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ) of +1000 ppm/°C, and the quality factor Q of 2760 ( $f_0=2.7$  GHz). Dielectric constant and temperature coefficient of resonant frequency of ceramics with dual phases of CaTiO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> decreased gradually from those of CaTiO<sub>3</sub> as the CaO content decreased. Q value and density were found to have minimum at the composition of 47 mol% CaO. The degradation of Q value and density in dual phase ceramics seems to be caused by the large pores at grain boundaries and/or within grains remained after rapid growth of CaTiO<sub>3</sub> grains as TiO<sub>2</sub> phase decreased.

#### I. 서 론

\* 한국과학기술연구원 세라믹스 공정연구실  
論文番號: 93-113

최근 마이크로파를 이용한 이동통신, 위성통신 및  
위성방송 시스템의 급속한 발전과 더불어 대역통과

필터, 공진기 소자 또는 마이크로파 집적회로(MIC) 등에 유전체 세라믹스의 운용이 크게 증대되고 있다. (1) 유전체 공진기를 사용함으로써 마이크로파소자의 소형화, 경량화, 저가격화를 도모할 수 있을 뿐 만 아니라 온도 안정성도 크게 향상시킬 수 있다. 고주파용 유전체 재료가 갖아야 할 가장 중요한 특성은 1) 공진기 크기가  $1/\sqrt{\epsilon}$  에 비례하여 감소하므로 유전상수( $\epsilon_r$ )가 커야하고 2) 공진주파수( $f_0$ )의 선택성을 좋게 하기 위해 유전손실이 작아야 하며(즉, 무부하 Q값이 커야 하며) 3) 온도변화에 따른 안정성을 높이기 위해 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )가 작아야 한다. 지금까지 보고된 대표적인 마이크로파용 유전체 재료는 Ba(Mg $^{1/3}$ Ta $^{2/3}$ )O<sub>3</sub>와 같이 유전율 20~30대에서 높은 Q값( $Q \times f_0 = 200000$ )을 나타내는 복합 페로브스카이트 형의 고용체, (2) (Zr, Sn)TiO<sub>4</sub>와 같이 유전율 30~40대로 중간정도의 Q값( $Q \times f_0 = 50000$ )을 갖는 단순고용체, (3) 그리고 (Ba, Pb)O-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·TiO<sub>2</sub>와 같이 유전율 80~90정도로 높으나 비교적 낮은 Q값( $Q \times f_0 = 6000$ )을 보이는 혼합 상 재료등이 있다. (4) 최근에는 유전율 100~110, Q값 1200정도( $Q \times f_0 = 3600$ )의 고유전율 (Pb, Ca)ZrO<sub>3</sub>계 세라믹스도 개발되었다. (5), (6) 또, 재료마다 고유한  $\tau_f$ 를 조절하기 위해 Pb(ZrCe)O<sub>3</sub>-Sr(TiNiNb)O<sub>3</sub>계와 같이 적층형으로 만들기도 한다. (7) 이러한 경우 유전율과 Q값은 두 구성물질이 제각기 갖고있는 유전특성의 혼합법칙으로 나타나는 경우가 많으므로 구성물질로서 유전율과 Q값이 높은 유전체를 선택하는 것이 중요하다. TiO<sub>2</sub>는 유전율 104, Q값 14000 ( $f_0 = 3$  GHz)  $\tau_f$ 는 +450 ppm/°C로서 많은 유전체의 기본원료로 사용되고 있다. (8) 또, CaTiO<sub>3</sub>는 1 MHz에서 측정된 유전특성이 유전율 130, 유전손실  $3 \times 10^{-4}$ , 유전율의 온도계수( $\tau_\epsilon$ ) -1600 ppm/°C ( $\tau_f = +800$  ppm/°C) 정도로서 TiO<sub>2</sub>와 고용도가 전혀 없는 혼합 조직을 나타낸다. (9) 혼합 또는 적층형 유전체를 제조할 때  $\tau_f$ 를 갖는 후보물질로서 CaTiO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 이상 혼합조직은 CaTiO<sub>3</sub>의 높은 유전율과 TiO<sub>2</sub>의 높은 Q값을 동시에 나타낼 수 있을 것으로 기대된다.

따라서, 본 연구에서는 CaO-TiO<sub>2</sub> 이성분계에서 CaTiO<sub>3</sub>가 단상 또는 TiO<sub>2</sub>와 혼합상으로 존재하는 40~50 mol% CaO 조성범위를 선택하여 유전체를 제작한 후 마이크로파 유전특성을 조사하였다.

## II. 실험 방법

본 실험에서 사용한 기본원료는 순도 99.9%의 CaCO<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub>로서 CaO-TiO<sub>2</sub> 이성분계에서 CaTiO<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub>가 단상 또는 이상 혼합조직으로 나타날 수 있는 40~50 mol% CaO 조성범위를 선택하여 원료 분말을 각 조성에 맞게 평량한 다음 지르코니아 불 및 알코올과 함께 폴리에틸렌 통에 넣고 24시간 습식 혼합과 분쇄를 한 다음 건조시켰다. 건조된 분말을 직경 30 mm, 높이 5 mm의 원주형으로 성형한 후 1000°C에서 4시간 하소시킨 다음 분쇄하였으며 여기에 PVA를 첨가하여 다시 앞의 방법과 같이 습식 혼합과 건조과정을 거친 다음 325 mesh체로 체가름하였다. 각 조성의 분말은 600 kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 직경 15 mm, 높이 6.2 mm의 원주형으로 성형한 다음 50 mol% CaO 조성의 시료인 경우 1400°C에서 소결하였다. 그밖의 조성을 갖는 시료에 대해서는 CaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>의 공정반응 온도가 1460°C 부근으로 낮기 때문에 시편의 변형이 없으면서 CaTiO<sub>3</sub>가 충분히 합성되는 1300°C에서 4시간 소결하였다.

소결시편은 표면을 잘 연마한 다음 평행한 두 장의 은판사이에 넣고 Network analyzer(HP 8510B)를 사용하여 TE<sub>011</sub> 공진모드를 이용하는 Hakki-Coleman 공진기법으로 공진주파수( $f_0$ ) 2.7~3 GHz 범위에서 마이크로파대 유전율을 측정하였으며, (10) Q값은 동일한 지름을 갖고 높이가 3배 차이 나는 유전체 두개를 만들어 TE<sub>011</sub>과 TE<sub>013</sub> 그리고 은판의 표면저항(R<sub>s</sub>)을 측정하여 유전손실을 계산하는 Kobayashi-Tanaka 방법으로 구하였다. (11), (12) 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )는 25°C 및 65°C에서 공진주파수  $f_0$ 를 측정하여 다음 식으로부터 구하였다.

$$\tau_f = \Delta f_0 / (f_0 \Delta T) \quad (1)$$

여기서  $\Delta f_0$ 는 온도변화  $\Delta T$ 에 의해 발생하는 공진주파수  $f_0$ 의 이동량이다. 또, 소결된 각 조성의 시편은 XRD 분석 및 밀도측정을 실시하였으며 1200°C에서 30분간 열 부식처리시킨 다음 SEM을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

## III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 CaO 함량변화에 따른 유전상수와 공진주파수 온도계수의 변화를 보인것으로서 CaO 함량이 증가할수록 두 특성값은 점차 증가하여 CaO와 TiO<sub>2</sub> mol비가 1:1 조성인 CaTiO<sub>3</sub> 단일상일 때 공진주파수 2.7 GHz에서 유전율은 178, 공진주파수의 온도계수는 +1000 ppm/°C의 최대값을 나타내었다.

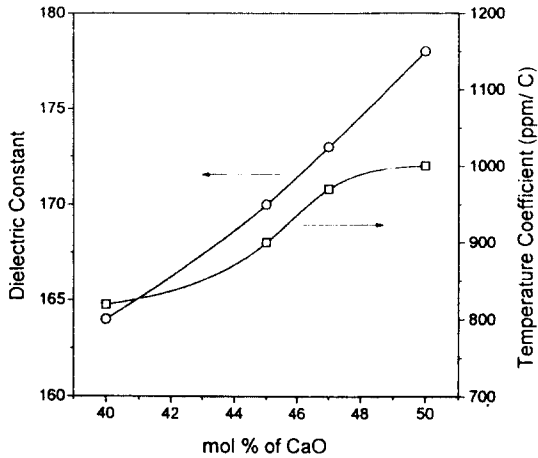


그림 1. CaO-TiO<sub>2</sub>계에서 CaO함량에 따른 유전 상수와 공진주파수의 온도계수

Fig. 1. Dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) and temperature coefficient ( $\tau_f$ ) with CaO content in CaO-TiO<sub>2</sub> system.

CaO와 TiO<sub>2</sub>의 이성분계에서 50 mol% 이상 TiO<sub>2</sub>를 첨가하면 상호간에 고용도가 전혀없는 CaTiO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 두 상이 존재한다.<sup>(13)</sup> 이와같이 두 상 이상이 혼재하는 유전체 세라믹의 유전특성은 각각의 상이 갖는 유전특성의 혼합법칙으로 나타나는 경우가 많다.<sup>(5),(7)</sup> 또, 유전율 30이상의 많은 유전체에서 유전율  $\epsilon_r$ 과 유전율의 온도계수  $\tau_\epsilon$ 과는  $\tau_\epsilon = -\alpha \cdot \epsilon_r$  관계를 나타낸다.<sup>(9)</sup> 여기서  $\alpha$ 은 유전체의 선폭창계수이며 산화물계의 경우 보통 +10 ppm/°C 정도이다. 또 유전체에서 공진주파수( $f_0$ )가 유전체 크기와  $\sqrt{\epsilon}$ 의 곱에 반비례하는 관계로부터 공진주파수의 온도계수  $\tau_f$ 와 유전율의 온도계수  $\tau_\epsilon$ 는 다음 관계를 만족한다.

$$\tau_f = -1/2 \tau_\epsilon - \alpha \quad (2)$$

따라서 유전율이 증가할수록 유전율의 온도계수와 공진주파수의 온도계수는 증가하는 경향을 나타낸다. 본 실험에서도 CaO 함량증가에 따라 유전율이 증가하는 것은 TiO<sub>2</sub> 상( $\epsilon_r = 104$ )보다 유전상수가 큰 CaTiO<sub>3</sub> 상의 양이 상대적으로 증가했기 때문으로 생각되는 데 이를 XRD 분석을 통해 확인하였다.

Fig. 2는 CaO 함량변화에 따른 XRD 분석결과를 보인 것이다. 40 mol% CaO 조성에서는 CaTiO<sub>3</sub> 상

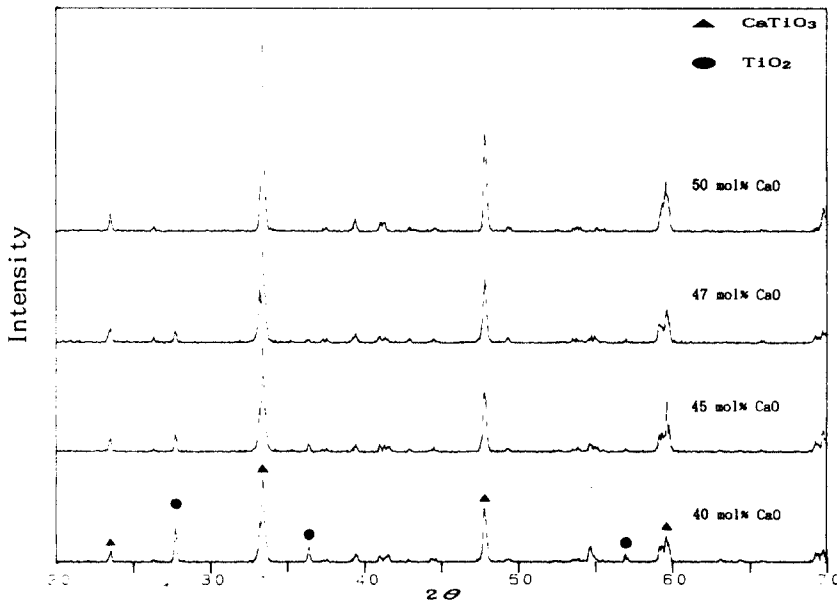


그림 2. CaO-TiO<sub>2</sub>계에서 CaO함량에 따른 XRD 패턴

Fig. 2. XRD patterns with CaO content in CaO-TiO<sub>2</sub> system.

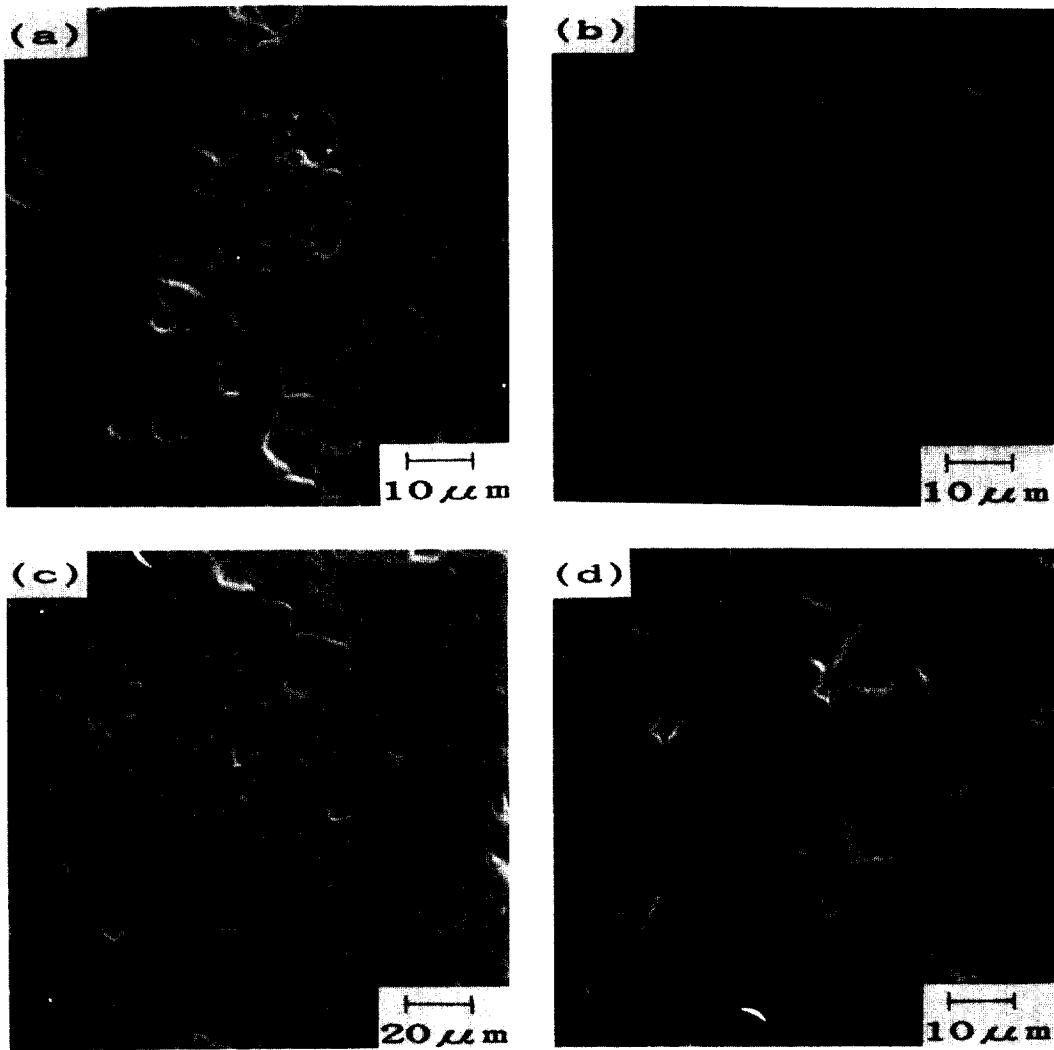


그림 3. CaO-TiO<sub>2</sub>계에서 CaO함량에 따른 소결체의 주사  
전자현미경 사진  
a)40 mol% CaO b)45 mol% CaO  
c)47 mol% CaO d)50 mol% CaO

Fig. 3. SEM photographs of sintered samples with CaO  
content in CaO-TiO<sub>2</sub> system.  
a)40 mol% CaO b)45 mol% CaO  
c)47 mol% CaO d)50 mol% CaO

과 TiO<sub>2</sub> 상에 의한 회절선이 뚜렷하게 관찰되고 있고 CaO함량이 증가함에 따라서 TiO<sub>2</sub> 상의 회절선 강도는 점차 감소하여 50 mol% CaO 조성에서는 완전히 CaTiO<sub>3</sub> 단일상에 의한 회절선만이 나타나고 있다.

Fig. 3은 CaO 함량변화에 따른 미세조직 변화를 SEM으로 관찰한 결과를 보인 것이다. 50 mol% CaO 조성의 미세조직은 입계 기공이 매우 작고 단일 형태의 미세한 길쭉림으로 이루어진 반면, CaTiO<sub>3</sub>와

TiO<sub>2</sub> 두 상이 함께 존재하는 조성범위에 속하는 40, 45 및 47 mol% CaO 시료의 미세조직을 보면 기공이 매우 많으며 큰 결정립과 큰 결정립의 입계 또는 입내에 작은 결정립이 분산된 형태로 되어 있는데 이 작은 결정립이 TiO<sub>2</sub> 상일 것으로 생각된다. 또, TiO<sub>2</sub>의 함량이 감소함에 따라서 큰 결정립은 급격히 성장하고 작은 결정립은 큰 결정립의 입내에 주로 분포되어 있으며 기공도 입계뿐 아니라 입내에도 분포되어 있다. 이것으로 보아 TiO<sub>2</sub> 상이 CaTiO<sub>3</sub> 상 결정립의 성장을 억제하는 작용을 하고 있는 것으로 보이며 TiO<sub>2</sub> 함량이 감소함에 따라서 CaTiO<sub>3</sub> 상 결정립이 급속히 성장한 것으로 생각된다. 일반적으로 소결체에서 치밀화 과정과 입자성장 과정은 동시에 진행되어 소결의 최종단계에서 밀도와 결정립크기는 반비례하는 관계가 있다.<sup>(14)</sup> 따라서, 결정립 성장이 급격히 일어나게 되면 밀도는 감소하게 되고 기공율은 증가하게 된다.

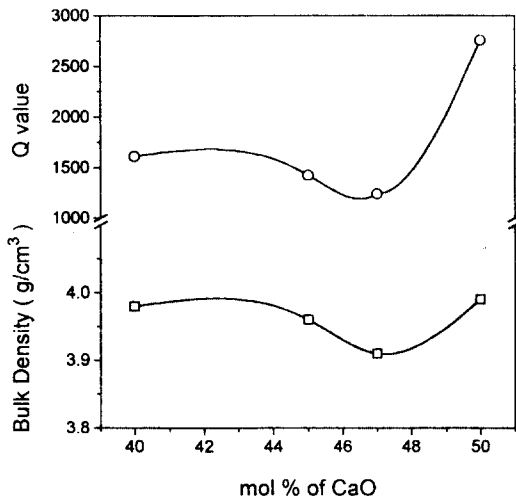


그림 4. CaO-TiO<sub>2</sub>계에서 CaO함량에 따른 밀도와 품질계수 Q

Fig. 4. Bulk density and quality factor Q with CaO content in CaO-TiO<sub>2</sub> system.

Fig. 4는 CaO 함량변화에 따른 밀도와 Q값 변화를 보인 것이다. Q값은 재료의 조성 뿐만 아니라 재료 내부에 존재하는 불순물 양, 입계, 제 2상 그리고 기공에 민감하게 영향을 받는다.<sup>(15)</sup> 여기서 CaO 함량이 증가함에 따라 밀도와 Q값은 점차 감소하다 Ca-

TiO<sub>3</sub> 단일상이 되는 50 mol% CaO 조성에서 각각 3.99, 2760으로 최대값을 나타내었다. CaTiO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub> 상이 함께 있는 조성범위에서 Q값의 급격한 감소는 당초 기대에서 크게 벗어나고 있는데 이것은 SEM 미세조직 관찰에서 알 수 있듯이 결정립계나 입내에 존재하는 큰 기공으로 인해 계면손실이 크게 증가했기 때문으로 생각된다. 특히 47 mol% CaO 조성에서 밀도와 Q값이 가장 낮은 것은 급속한 결정립 성장에 따른 입계와 입내에 존재하는 많은 기공때문으로 생각된다. 따라서, CaTiO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub> 상의 이상 혼합조직에서 TiO<sub>2</sub> 상이 갖는 높은 Q값을 이용하기 위해서는 급속한 결정립 성장과 큰 기공의 생성을 억제해야 하는 문제가 남아있다.

#### IV. 결 론

CaO-TiO<sub>2</sub> 이성분계에서 CaTiO<sub>3</sub>의 단일상 또는 CaTiO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 이상 혼합조직이 나타나는 40~50 mol% CaO 조성범위를 선택하여 1400°C 및 1300°C에서, 4시간 소결한 유전체의 마이크로파대 유전특성을 검토하였다. 50 mol% CaO 조성의 CaTiO<sub>3</sub> 단일상일 때 유전율 178, 공진주파수의 온도계수는 +1000 ppm/°C 그리고 Q값 2760( $f_0=2.7$  GHz)으로 가장 높게 나타났다. CaTiO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 이상 혼합조직이 나타나는 조성범위에서는 CaO 함량이 감소함에 따라서 유전율 및 공진주파수의 온도계수는 점차 감소하여 40 mol% CaO 조성일 때 각각 164 및 +819 ppm/°C이었다. 또 Q값은 당초 예상했던 값보다 낮은 1200~1600 정도였으며 이것은 비교적 소결온도가 높아 급속한 결정립 성장과 이로인한 입계 또는 입내에 생성된 큰 기공때문으로 생각된다.

#### 참 고 문 헌

1. H. Ouchi and S. Kawashima, "Dielectric Ceramics for Microwave Application," Jpn.J.Appl. Phys., 24(suppl.24-2), pp.60-64, 1985.
2. K. Matsumoto, T. Hiuga, K. Takada and H. Ichimura, "Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics with Ultra-low Loss at Microwave Frequencies," In proc. of the Sixth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, pp. 118-121, 1986.
3. K. Wakino, K.Minai and H. Tamura, "Micro-

- wave Characteristics of (Zr, Sn)TiO<sub>4</sub> and PbO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Dielectric Resonators," J. Am. Ceram. Soc., 67[4] pp.278-281, 1973.
4. K.Y. Kim, S.O. Yoon, Y.B. Son and H. Choi, "The Effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Microwave Dielectric Properties of (Ba, Pb)O-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>3</sub> Ceramics," (to be published)
  5. 이상윤, 최환, 김왕섭, 김경용, "(Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)ZrO<sub>3</sub> 계 세라믹스의 고주파 유전특성" 전자공학회지, 29(10), pp.830-836, 1992.
  6. K.Y. Kim, S.O. Yoon, W.S. Kim, Y.B. Son and S.J. Yoon, "Microwave Dielectric Properties of CeO<sub>2</sub> Added (Pb<sub>0.63</sub>Ca<sub>0.37</sub>)ZrO<sub>3</sub> Ceramics System," Ferroelectrics (in print) 1993.
  7. K. Tatsuki, K. Murano, T. Kawamura, H. Kato, S. Yano and S. Nishigaki, "Dielectric Properties of PbO-ZrO<sub>2</sub>-REO<sub>x</sub> Ceramics at Microwave Frequencies," Jpn. J. Appl. Phys., 26(Suppl. 26-2), pp.80-82, 1987.
  8. K. Haga, T. Ishii, J. Mashiuyama and T. Ikeda, "Dielectric Properties of Two-Phase Mixture Ceramics Composed of Rutile and Its Compounds," Jpn. J. Appl. Phys., 31(9B), pp.3156-3159, 1992.
  9. J. Takahashi, K. Kageyama and T. Hayashi, "Dielectric Properties of Double-Oxide Ceramics in the system Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (Ln=La, Nd and Sm)," Jpn. J. Appl. Phys 30(9B), pp.2354-2358, 1991.
  10. B.W. Hakki and P.D. Coleman, "Dielectric Resonator method of Measuring Inductive Capacitance in the Millimeter Range," IRE Trans. Microwave Theory Tech., 8, pp.402-410, 1960.
  11. Y. Kobayashi and S. Tanaka, "Measurement of Complex Dielectric Constant by Columnar Dielectric Resonator," Institute of Electro and Communication Engineers of Japan, CPM 72-93, 1972.
  12. 김경용, 김왕섭, 최환, 김진덕, "고주파 대역의 고유전율 유전체 공진기의 전기적 특성측정에 관한 연구," 한국물리학회지 응용물리, 4(3), pp.392-399, Aug. 1991.
  13. R.S. Roth et. al., "Phase Diagrams for Ceramist," Am. Ceram. Soc., Fig. 4312, 1987.
  14. R.J. Brook, "Fabrication Principles for The Production of Ceramics with Superior Mechanical Properties," Proc. Br. Ceram. Soc., 32, pp.7-24, 1982.
  15. B.C.H. Steele, "Electronic Ceramics," Elsevier Applied Science, p.93, 1991.

홍 석 경 (Suk Kyung Hong)

정 회 원

1955년 12월 23일생

1982년 2월 : 국민대 금속공학과 졸업(공학사)  
 1986년 2월 : 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학석사)  
 1986년 3월 : 삼성전자(주) 정보통신연구소 부품연구실  
 1991년 7월 ~ 1992년 2월 : 삼성전자(주) 반도체 부품연구실 선임연구원  
 1992년 7월 ~ 현재 : 한국과학기술연구원 세라믹부 연구원  
 1991년 3월 ~ 현재 : 서울대학교 무기재료공학과 박사과정 재학중

윤 중 락 (Jung Rak Yoon)

정 회 원

1965년 9월 18일생

1991년 2월 : 명지대 전기공학과 졸업(공학사)  
 1993년 2월 : 명지대 전기공학과 졸업(공학석사)  
 1992년 8월 ~ 현재 : 한국과학기술연구원 세라믹부 연구원

김 경 용 (Kyung Yong Kim)

정 회 원

제 18권 제 6호 참조  
 현재 : 한국과학기술연구원 세라믹부 책임연구원