DBpia

論 文

$CaTiO_3$ 및 $CaTiO_3$ - TiO_2 세라믹스의 마이크로파 유전특성

정회원 홍 석 경* 정회원 윤 중 락* 정회원 김 경 용*

Microwave Dielectric Properties of $CaTiO_3$ and $CaTiO_3$ - TiO_2 Ceramics

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

要 約

CaO-TiO_2 이성분계에서 40~50 mol% CaO 조성범위를 선택하여 $CaTiO_3$과 $CaTiO_3$-TiO_2 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하였다. $CaTiO_3$ 단일상(50 mol% CaO조성)일 때 유전율(ε_r) 178, 공진주파수(f_o)의 온도계수(τ_f) +1000 ppm/℃, 품질계수인 Q값 2760(f_o=2.7 GHz)으로 가장 큰 값을 나타내었다. $CaTiO_3$와 TiO_2상이 혼합상으로 있는 유전체에서는 CaO 함량이 감소함에 따라서 유전율과 공진주파수의 온도계수는 점차 감소하였으나 Q값과 밀도는 47 mol% CaO조성에서 가장 낮았다. 이것은 이상 혼합세라믹에서 TiO_2 상의 감소로 인해 $CaTiO_3$의 결정립 성장이 급속하게 일어남으로써 입계와 입내에 큰 기공이 존재하기 때문으로 생각된다.

ABSTRACT

Microwave dielectric properties of $CaTiO_3$ and $CaTiO_3$-TiO_2 ceramics for the composition range between 40 and 50 mol% CaO in CaO-TiO_2 binary system were investigated. $CaTiO_3$ ceramics with 50 mol% CaO showed the dielectric constant(ε_r) of 178, the temperature coefficient of resonant frequency(τ_f) of +1000 ppm/℃, and the quality factor Q of 2760 (f_o=2.7 GHz). Dielectric constant and temperature coefficient of resonant frequency of ceramics with dual phases of $CaTiO_3$ and TiO_2 decreased gradually from those of $CaTiO_3$ 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 $CaTiO_3$ grains as TiO_2 phase decreased.

I. 서 론

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

* 한국과학기술연구원 세라믹스 공정연구실
論文番號 : 93-113

www.dbpia.co.kr

필터, 공진기 소자 또는 마이크로파 집적회로(MIC) 등에 유전체 세라믹스의 운용이 크게 증대되고 있다.[1] 유전체 공진기를 사용함으로서 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 $1/\sqrt{\varepsilon}$에 비례하여 감소하므로 유전상수(ε_r)가 커야하고 2)공진주파수(f_0)의 선택성을 좋게하기 위해 유전손실이 작아야 하며(즉, 무부하 Q값이 커야 하며) 3)온도변화에 따른 안정성을 높이기 위해 공진주파수의 온도계수(τ_f)가 작아야한다. 지금까지 보고된 대표적인 마이크로파용 유전체 재료는 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$와 같이 유전율 20~30대에서 높은 Q값($Q\times f_o=200000$)을 나타내는 복합 페로브스카이트 형의 고용체,[2] (Zr, Sn)TiO_4와 같이 유전율 30~40대로 중간정도의 Q값($Q\times f_o=50000$)을 갖는 단순고용체,[3] 그리고 (Ba, Pb)O-Nd_2O_3 -TiO_2와 같이 유전율 80~90정도로 높으나 비교적 낮은 Q값($Q\times f_o=6000$)을 보이는 혼합 상 재료등이 있다.[4] 최근에는 유전율 100~110, Q값 1200정도($Q\times f_o=3600$)의 고유전율 (Pb, Ca)ZrO_3계 세라믹스도 개발되었다.[5],[6] 또, 재료마다 고유한 τ_f를 조절하기 위해 Pb(ZrCe)O_3- Sr(TiNiNb)O_3계와 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_2는 유전율 104, Q값 14000 ($f_0=3$ GHz) τ_f는 +450 ppm/℃로서 많은 유전체의 기본원료로 사용되고 있다.[8] 또, $CaTiO_3$는 1 MHz에서 측정한 유전특성이 유전율 130, 유전손실 3×10^{-4}, 유전율의 온도계수(τ_ε) −1600 ppm/℃($\tau_f=+800$ ppm/℃)정도로서 TiO_2와 고용도가 전혀 없는 혼합 조직을 나타낸다.[9] 혼합 또는 적층형 유전체를 제조할 때 $+\tau_f$를 갖는 후보물질로서 $CaTiO_3$와 TiO_2의 이상 혼합조직은 $CaTiO_3$의 높은 유전율과 TiO_2의 높은 Q값을 동시에 나타낼 수 있을 것으로 기대된다.

따라서, 본 연구에서는 $CaO-TiO_2$ 이성분계에서 $CaTiO_3$가 단일상 또는 TiO_2와 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 $CaCO_3$ 및 TiO_2로서 $CaO-TiO_2$ 이성분계에서 $CaTiO_3$ 및 TiO_2가 단상 또는 이상 혼합조직으로 나타날 수 있는 40~50 mol% CaO 조성범위를 선택하여 원료분말을 각 조성에 맞게 평량한 다음 지르코니아 볼 및 알코홀과 함께 폴리에틸렌 통에 넣고 24시간 습식혼합과 분쇄를 한다음 건조시켰다. 건조된 분말을 직경 30 ㎜, 높이 5 ㎜의 원주형으로 성형한 후 1000℃에서 4시간 하소시킨다음 분쇄하였으며 여기에 PVA를 첨가하여 다시 앞의 방법과 같이 습식 혼합과 건조과정을 거친 다음 325 mesh체로 체가름하였다. 각 조성의 분말은 600 ㎏/㎠의 압력을 가하여 직경 15㎜, 높이 6.2 ㎜의 원주형으로 성형한 다음 50 mol% CaO 조성의 시료인 경우 1400℃에서 소결하였다. 그밖의 조성을 갖는 시료에 대해서는 $CaTiO_3$-TiO_2의 공정반응 온도가 1460℃ 부근으로 낮기 때문에 시편의 변형이 않되면서 $CaTiO_3$가 충분히 합성되는 1300℃에서 4시간 소결하였다.

소결시편은 표면을 잘 연마한 다음 평행한 두 장의 은판사이에 넣고 Network analyzer(HP 8510B)를 사용하여 TE_{011} 공진모드를 이용하는 Hakki-Coleman 공진기법으로 공진주파수(f_0) 2.7~3 GHz범위에서 마이크로파대 유전율을 측정하였으며,[10] Q값은 동일한 지름을 갖고 높이가 3배 차이나는 유전체 두개를 만들어 TE_{011}과 TE_{013} 그리고 은판의 표면저항(Rs)을 측정하여 유전손실을 계산하는 Kobayashi-Tanaka 방법으로 구하였다.[11],[12] 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 25℃ 및 65℃에서 공진주파수 f_0를 측정하여 다음 식으로부터 구하였다.

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

여기서 Δf_0는 온도변화 ΔT에 의해 발생하는 공진주파수 f_0의 이동량이다. 또, 소결된 각 조성의 시편은 XRD 분석 및 밀도측정을 실시하였으며 1200℃에서 30분간 열 부식처리시킨 다음 SEM을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

www.dbpia.co.kr

Fig. 1은 CaO 함량변화에 따른 유전상수와 공진주파수 온도계수의 변화를 보인것으로서 CaO 함량이 증가할수록 두 특성값은 점차 증가하여 CaO와 TiO_2 mol비가 1 : 1 조성인 $CaTiO_3$ 단일상일 때 공진주파수 2.7 GHz에서 유전율은 178, 공진주파수의 온도계수는 +1000 ppm/℃의 최대값을 나타내었다.

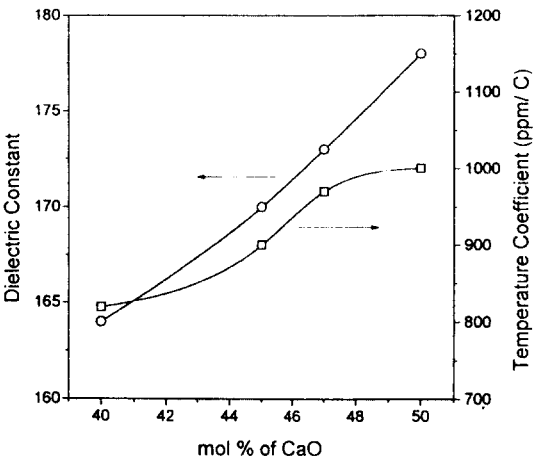

그림 1. CaO-TiO_2계에서 CaO함량에 따른 유전 상수와 공진주파수의 온도계수

Fig. 1. Dielectric constant(ε_r)and temperature coefficient(τ_f) with CaO content in CaO-TiO_2 system.

CaO와 TiO_2의 이성분계에서 50 mol% 이상 TiO_2를 첨가하면 상호간에 고용도가 전혀없는 $CaTiO_3$와 TiO_2의 두 상이 존재한다.[13] 이와같이 두 상 이상이 혼재하는 유전체 세라믹의 유전특성은 각각의 상이 갖는 유전특성의 혼합법칙으로 나타나는 경우가 많다.[5],[7] 또, 유전율 30이상의 많은 유전체에서 유전율 ε_r과 유전율의 온도계수 τ_ε과는 $\tau_\varepsilon = -\alpha \cdot \varepsilon_r$ 관계를 나타낸다.[9] 여기서 α은 유전체의 선팽창계수이며 산화물계의 경우 보통 +10 ppm/℃ 정도이다. 또 유전체에서 공진주파수(f_0)가 유전체 크기와 $\sqrt{\varepsilon}$의 곱에 반비례하는 관계로부터 공진주파수의 온도계수 τ_f와 유전율의 온도계수 τ_ε는 다음 관계를 만족한다.

$$\tau_f = -1/2\,\tau_\varepsilon - \alpha \qquad (2)$$

따라서 유전율이 증가할수록 유전율의 온도계수와 공진주파수의 온도계수는 증가하는 경향을 나타낸다. 본 실험에서도 CaO 함량증가에 따라 유전율이 증가하는 것은 TiO_2 상($\varepsilon_r = 104$)보다 유전상수가 큰 $CaTiO_3$ 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 $CaTiO_3$ 상

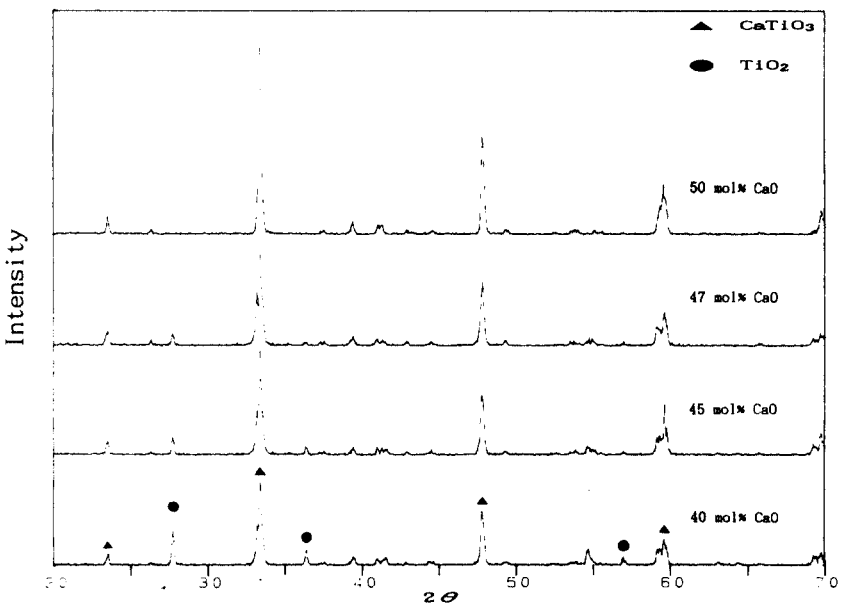

그림 2. CaO-TiO_2계에서 CaO함량에 따른 XRD 패턴

Fig. 2. XRD patterns with CaO content in CaO-TiO_2 system.

www.dbpia.co.kr

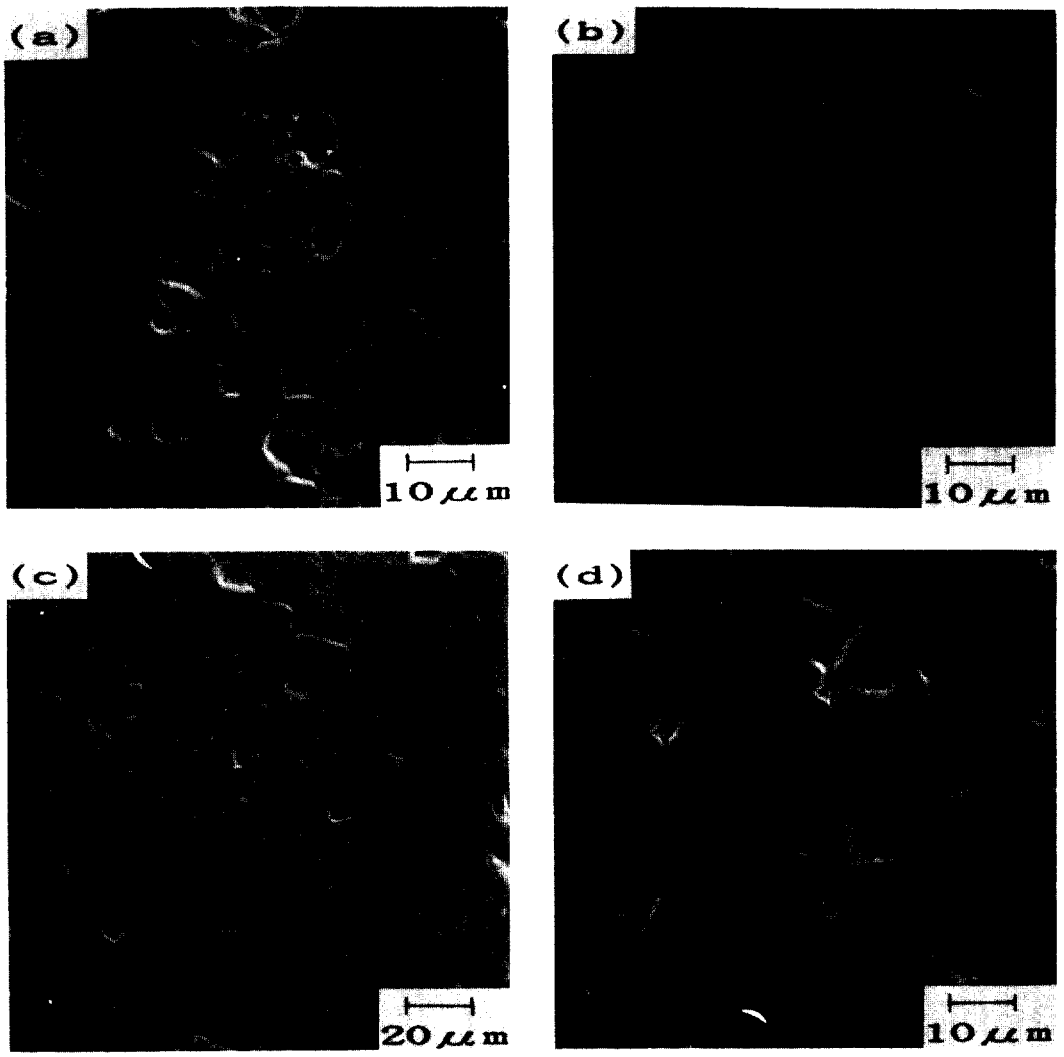

그림 3. CaO-TiO_2계에서 CaO함량에 따른 소결체의 주사 전자현미경 사진
a)40 mol% CaO b)45 mol% CaO
c)47 mol% CaO d)50 mol% CaO

Fig. 3. SEM photographs of sintered samples with CaO content in CaO-TiO_2 system.
a)40 mol% CaO b)45 mol% CaO
c)47 mol% CaO d)50 mol% CaO

과 TiO_2 상에 의한 회절선이 뚜렷하게 관찰되고 있고 CaO함량이 증가함에 따라서 TiO_2 상의 회절선 강도는 점차 감소하여 50 mol% CaO 조성에서는 완전히 $CaTiO_3$ 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 결정립으로 이루어진 반면, $CaTiO_3$와

www.dbpia.co.kr

TiO_2 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_2 상일 것으로 생각된다. 또, TiO_2의 함량이 감소함에 따라서 큰 결정립은 급격히 성장하고 작은 결정립은 큰 결정립의 입내에 주로 분포되어 있으며 기공도 입계뿐 만아니라 입내에도 분포되어 있다. 이것으로 보아 TiO_2 상이 $CaTiO_3$ 상 결정립의 성장을 억제하는 작용을 하고 있는 것으로 보이며 TiO_2 함량이 감소함에 따라서 $CaTiO_3$ 상 결정립이 급속히 성장한 것으로 생각된다. 일반적으로 소결체에서 치밀화 과정과 입자성장 과정은 동시에 진행되어 소결의 최종단계에서 밀도와 결정립크기는 반비례하는 관계가 있다.[14] 따라서, 결정립 성장이 급격히 일어나게되면 밀도는 감소하게되고 기공율은 증가하게 된다.

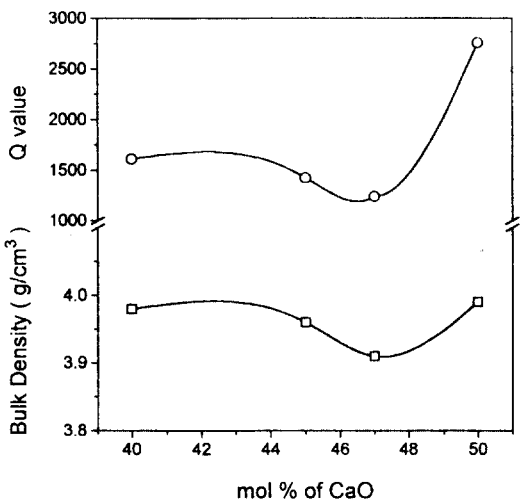

그림 4. CaO-TiO_2계에서 CaO함량에 따른 밀도와 품질계수 Q

Fig. 4. Bulk density and quality factor Q with CaO content in CaO-TiO_2 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.[15] 여기서 CaO 함량이 증가함에 따라 밀도와 Q값은 점차 감소하다 $CaTiO_3$ 단일상이 되는 50 mol% CaO 조성에서 각각 3.99, 2760으로 최대값을 나타내었다. $CaTiO_3$와 TiO_2 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 낮은것은 급속한 결정립 성장에 따른 입계와 입내에 존재하는 많은 기공때문으로 생각된다. 따라서, $CaTiO_3$와 TiO_2 상의 이상 혼합조직에서 TiO_2 상이 갖는 높은 Q값을 이용하기 위해서는 급속한 결정립 성장과 큰 기공의 생성을 억제해야 하는 문제가 남아있다.

Ⅳ. 결 론

CaO-TiO_2 이성분계에서 $CaTiO_3$의 단일상 또는 $CaTiO_3$와 TiO_2의 이상 혼합조직이 나타나는 40~50 mol% CaO 조성범위를 선택하여 1400℃ 및 1300℃에서, 4시간 소결한 유전체의 마이크로파대 유전특성을 검토하였다. 50 mol% CaO 조성의 $CaTiO_3$ 단일상일때 유전율 178, 공진주파수의 온도계수는 +1000 ppm/℃ 그리고 Q값 2760(fo=2.7 GHz)으로 가장 높게 나타났다. $CaTiO_3$와 TiO_2의 이상 혼합조직이 나타나는 조성범위에서는 CaO 함량이 감소함에 따라서 유전율 및 공진주파수의 온도계수는 점차 감소하여 40 mol% CaO 조성일 때 각각 164 및 +819 ppm/℃이었다. 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($Mg_{1/3}Ta_{2/3}$)O_3 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-

www.dbpia.co.kr

wave Characteristics of (Zr, Sn)TiO_4 and PbO-Nd_2O_3-TiO_2 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_2O_3 on Microwave Dielectric Properties of (Ba, Pb)O-Nd_2O_3-TiO_3 Ceramics," (to be published)
5. 이상윤, 최환, 김왕섭, 김경용, "$(Pb_{1-x}Ca_x)ZrO_3$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_2 Added $(Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO_3$ 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_2-REO_x 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_2O_3-TiO_2(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 Columnnar 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) 정회원
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) 정회원
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) 정회원
제 18권 제 6호 참조
현재 : 한국과학기술연구원 세라믹부 책임연구원

www.dbpia.co.kr