

(1-x)LaAlO₃-xCaTiO₃계의 마이크로파 유전 특성

여동훈⁰, 윤석진^{*}, 김현재^{*}, 송준태^{**}

*한국과학기술연구원 세라믹스부 **성균관대학교 전기공학부

Microwave Dielectric Properties of (1-x)LaAlO₃-xCaTiO₃

Dong-Hun Yeo⁰, Seok-Jin Yoon^{*}, Hyun-Jae Kim^{*}, Joon-Tae Song^{**}

* Div. of Ceramics, KIST

**Dept. of Electrical Eng., Sung Kyun Kwan Univ.

ABSTRACTS

The microwave dielectric properties of (1-x)LaAlO₃-xCaTiO₃ system were investigated. As the amount of LaAlO₃ increased, the value of the unloaded Q increased, but the dielectric constant (ε_r) decreased. The temperature coefficient of resonant frequency (τ_f) of 5ppm/°C was obtained from the composition of 0.35LaAlO₃-0.65CaTiO₃ in which the values of ε_r and Q · f₀ were 42 and 32,500, respectively.

1. 서론

마이크로파용 유전체 재료가 일반적으로 갖추어야 할 조건은 유전율(ε_r)과 유전손실의 역수인 무부하 Q가 커야 하며, 공진주파수의 온도 의존성(τ_f)이 작아야 한다.¹⁾ 그러나 유전율이 큰 재료는 유전손실과 공진 주파수의 온도계수가 크기 때문에 유전율, 무부하 Q, 그리고 공진 주파수의 온도계수가 모두 우수한 유전체 재료는 합성하기 어렵다.

지금까지 개발된 대표적인 유전체 재료는 유전율이 20 - 30 이고 높은 Q값을 갖는 Ba(Mg, Ta)O₃계(ε_r=25, Q=16,800 at=10.5GHz)²⁾, 유전율이 30 - 40 이고 중간정도의 Q값을 갖는 (Zr, Sn)TiO₄계(ε_r=36, Q=6,500 at=7GHz)³⁾, 그리고 유전율이 80 - 90정도로 높으나 낮은 Q값을 갖는 (Ba,Pb)O-Nd₂O₃-TiO₂계(Q · f₀=5,000), (Pb, Ca)ZrO₃계⁴⁾ 등이 있다.

CaTiO₃의 경우, 2GHz에서 유전율이 170정도로 매우 높으나, Q · f₀가 2,000정도로 매우 낮고, 온도계수가 +800ppm/°C로 매우 불안정하며, LaAlO₃는 유전율은 22 정도로 작으나 Q · f₀가 46000정도로 높으며 온도계수가 -40~-50ppm/°C이다.

따라서 본 연구의 목적은 공진주파수의 온도계수가 불안정하여 실용화 할 수 없는 두 재료를 합성하여 유전율이 40이상 이고 τ_f를 영으로 조절 가능하며 중간 정도의 Q값을 갖는 새로운 xLaAlO₃-(1-x)CaTiO₃ 유전체 조성을 개발하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 시편제작

본 실험에서는 산화물 혼합법으로 시편을 제작 하였으며, 순도 99% 이상의 CaCO₃, La₂O₃, TiO₂, 그리고 Al₂O₃를 사용하여 조성식에 따라 시료를 평량한 후, 알코올을 분산매로 24hr 동안 혼합분쇄 하였다. 100°C 오븐에서 완전히 건조시킨후 1400°C에서 4hrs 동안 하소 하였다. 하소된 분말을 24hr 동안 2차 분쇄 한 후 100°C 오븐에서 24hrs 동안 건조시켰다. 분말을 원통형 금형(φ =12mm)을 이용하여 1ton/cm²의 압력에서 가압, 성형 한후 대기 중에서 1600°C의 온도에서 5시간 동안 소결하였다. 시편들의 마이크로파 유전특성을 측정하기 위하여 시편의 높이/직경의 비가 0.4 - 0.5가 되도록 표면을 연마하였다.

2.2. 특성 측정

조성과 온도변화에 따른 시편의 소결특성과 상변화를 관찰하기 위하여 Philip사의 X-ray generator를 사용하여 회절각(2θ) 20° - 80° 의 범위에서 X선 회절분석을 하였다. 소결된 시편의 표면을 연마한 후, 열에칭을 하여 주사전자 현미경 SEM(Hitachi-S4200)으로 미세조직을 관찰하였다. 시편의 높이/직경의 비가 0.4-0.5 이고 표면이 잘 연마된 시편을 두 평행 도체판 사이에 넣고 Network Analyzer(HP 8720C)를 사용하여 Hakki-Coleman방법⁵⁾으로 TE₀₁₁ 모드에서 공진주파수와 삽입손실 그리고 3dB에서의 대역폭(band width)을 측정하고, program한 algorithm을 이용하여 유전체의 품질계수(Q)와 유전율(ε_r)을 계산했다. 공진주파수의 온도계수 (τ_f)는 25[°C]에서 80[°C]의 공진주파수를 측정하여 다음 식(1)에 의해 구했다.

$$\tau_f = \frac{(f_{80} - f_{25})}{f_{25}(80 - 25)} \times 10^6 (\text{ppm}/^\circ\text{C}) \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

그림 1은 (1-x)LaAlO₃ - xCaTiO₃(x =0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7,

[mol] 시편의 XRD pattern이다. LaAlO_3 는 $a=3.78\text{\AA}$ 이고 $\alpha=90^\circ 4'$ 인 Rhombohedral 구조이다. 그러나 CaTiO_3 와 화합물은 이를 경우 Orthorhombic 구조를 갖으며, LaAlO_3 양이 증가할수록 단위정의 크기는 미세하게 감소함을 관찰할 수 있다. 이것은 $\text{Ca}^{+2}(99\text{\AA})$ 는 $\text{La}^{+3}(106\text{\AA})$ 보다 8\AA 정도 작으나 $\text{Ti}(68\text{\AA})$ 는 $\text{Al}^{+3}(50\text{\AA})$ 보다 18\AA 정도 크기 때문이다.

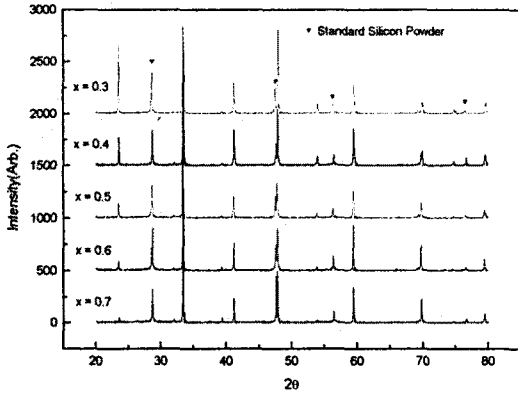


그림 1. CaTiO_3 의 함량에 따른 X-선 회절 모양

사진1은 CaTiO_3 와 LaAlO_3 의 조성비의 변화에 따른 소결시편의 미세구조이다. 미세구조에서 볼 수 있는 것처럼 $x=0.7, 0.6, 0.5$ 에서 입자의 크기가 증가하다가 $x=0.4$ 에서는 급격히 입자 크기가 작아졌으며, $x=0.3$ 에서 다시 급격히 증가하는 경향을 보였다. 이는 $x=0.4$ 에서 주상이 CaTiO_3 에서 LaAlO_3 로 바뀌기 때문이며, 실제로 소결 시편의 색깔도 고동색에서 이 조성에서 만 흰색으로 바뀌었다.

그림2는 $(1-x)\text{LaAlO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ 를 1600°C 에서 5시간 동안 소결한 시편의 밀도 변화를 나타낸 것이다. 시편들의 소결밀도는 LaAlO_3 의 함량이 $0.3[\text{mol}]$ 일 경우 $4.48[\text{g}/\text{cm}^3]$ 에서 $0.7[\text{mol}]$ 일 경우 $5.48[\text{g}/\text{cm}^3]$ 로 LaAlO_3 의 함량이 증가함에 따라 소결밀도는 증가하였다. $\text{Ca}(M.W=40.1)$ 에 비해 상대적으로 원자량이 큰 $\text{La}(M.W=139)$ 이 A site에 고용되어 밀도가 증가된 것으로 사료된다.

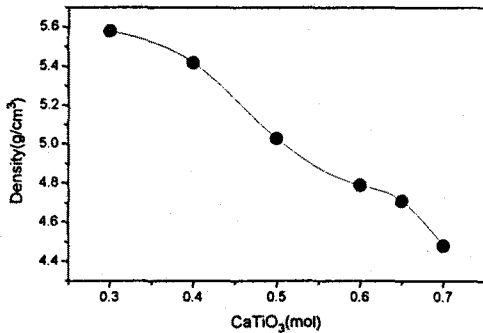
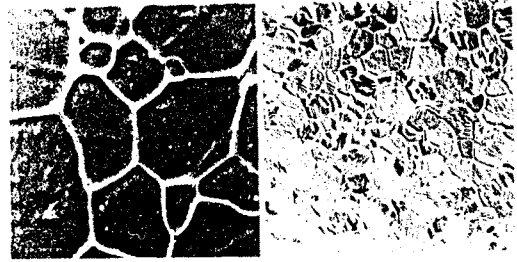
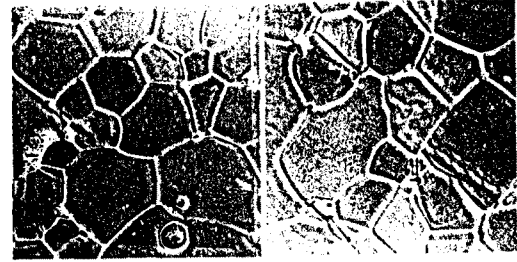


그림 2. CaTiO_3 의 함량에 따른 밀도



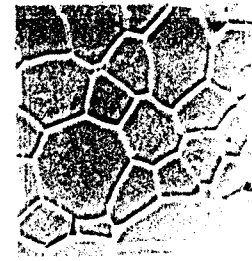
(a) 0.3 [mol]

(b) 0.4 [mol]



(c) 0.5 [mol]

(d) 0.6 [mol]



(e) 0.7 [mol]

사진 1. CaTiO_3 의 함량에 따른 시편의 미세구조

그림 3과 4는 조성의 변화에 따른 $(1-x)\text{LaAlO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ 계의 유전상수와 $Q \cdot f_0$ 값이다. 유전율이 170정도인 CaTiO_3 와 유전율이 22정도로 작은 LaAlO_3 를 고용했을때, 유전체에서 일반적으로 적용되는 mixing rule⁶⁾에 의해 LaAlO_3 의 함량이 $0.3[\text{mol}]$ 에서 $0.7[\text{mol}]$ 로 증가함에 따라 유전상수는 45에서 25로 선형적으로 감소하였다. $Q \cdot f_0$ 는 0.5LaAlO_3 까지는 급격히 증가하나, 주조성이 CaTiO_3 에서 LaAlO_3 로 바뀌는 0.6LaAlO_3 에

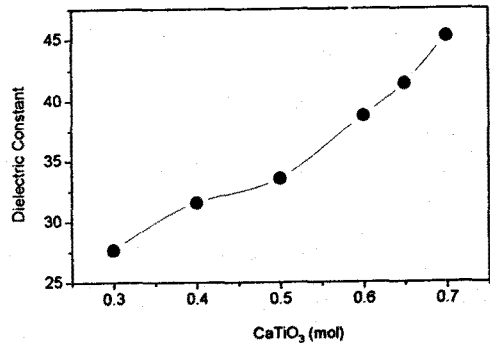


그림 3. CaTiO_3 의 함량에 따른 유전율

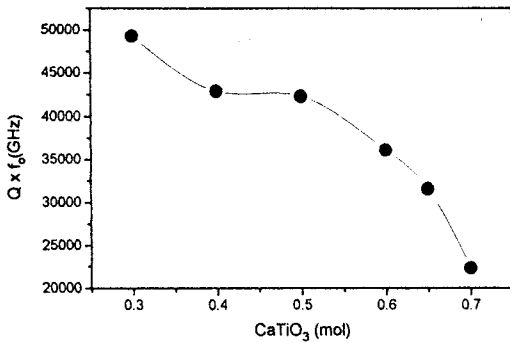


그림 4. CaTiO₃의 함량에 따른 Q · f₀

서는 값이 0.5LaAlO₃와 변화가 없었으며, LaAlO₃의 함량이 0.7[mol]에서는 다시 증가한다. 그림5에서 처럼 τ_r는 LaAlO₃ 함량이 증가함에 따라 감소하며, LaAlO₃의 함량이 0.35[mol]에서 τ_r는 5를 나타내었다. 결과적으로 0.35LaAlO₃-0.65CaTiO₃ 조성에서 τ_r는 5, ε_r은 42, 그리고 Q · f₀는 32,500인 마이크로파 유전 재료를 얻을 수 있었다.

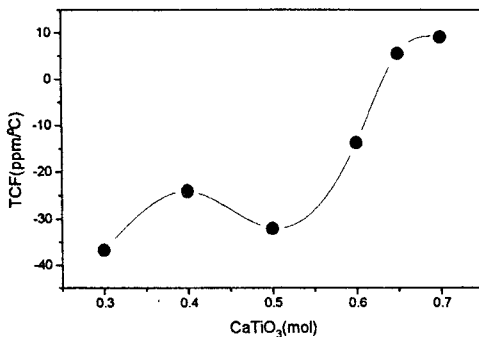


그림 5. CaTiO₃의 함량에 따른 공진 주파수의 온도계수

4. 결론

- (1-x)LaAlO₃-xCaTiO₃(x=0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7[mol])의 조성은 완전한 고용을 이루었으며, 유전율과 공진 주파수의 온도 계수는 mixing rule에 따라 LaAlO₃의 고용량이 증가함에 따라 감소하였다.
- 0.35LaAlO₃-0.65CaTiO₃의 조성에서 Q · f₀ = 32,500, ε_r = 42, τ_r = 5 ppm/°C의 우수한 마이크로파 유전 특성을 갖는 유전체를 제조할 수 있었다.
- 공진 주파수의 온도 계수는 LaAlO₃의 고용량을 조절함으로써 0 ppm/°C를 기준으로 조절이 가능하였다.

참고문헌

- B. C. H. Steele, "Electronic Ceramics", Elsevier Sci. Publ. Co., New York, p.65 (1991).

- S. Nomura, K. Toyama, and K. Kaneta, "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Temperature-Stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss", Jpn. J. Appl. Phys., 21, L624, (1982)
- G. Wolfram, and H. E. Gobel, "Existence Range Structural and Dielectric Properties of Zr_xTi_ySn_zO₄ Ceramics (x+y+z=2)", Mater. Res. Bull., 16, p1455 (1981)
- J. Kato and H. Kagata, "Dielectric Properties of Lead Alkaline-Earth Zirconate at Microwave Frequencies", Jpn. J. Appl. Phys., 30, p2343 (1991)
- Hakki and Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacitance in the Millimeter Range", IRE Trans. Microwave Theory Technol., 16, p402 (1960).
- R. C. Buchanan, "Ceramic Materials for Electronics", MARCEL DEKKER INC., New York and Basel, (1986)