

(Na_{1/2} La_{1/2})TiO₃ 세라믹스의 고주파 유전특성

尹重洛 · 洪錫敬 · 金敬龍

한국과학기술연구원
세라믹스 연구부

Microwave Dielectric Properties of (Na_{1/2} La_{1/2})TiO₃ Ceramics

Jung-Rag Yun, Suk-Kyung Hong, Kyung-Yong Kim

초 록 A site 복합 페로브스카이트 구조인 (Na_{1/2} La_{1/2})TiO₃ (NLT) 세라믹스의 고주파 유전특성을 조사하였다. 1000°C에서 4시간 하소하고 1350°~1450°C에서 소결했을 때 치밀한 소결체가 되었다. NLT의 겉보기 밀도는 4.95g/cm³, 상대밀도는 96.4%였으며, 격자상수(a)가 3.873Å인 단순 입방정 구조였다. NLT의 유전율은 밀도가 높아짐에 따라 증가하였고 품질계수 Q는 평균 결정립 크기가 커짐에 따라 증가하였다. 1400°C에서 4시간 소결한 NLT는 ε_r=125, Q=2842(f₀=3 GHz), τ_f=465의 유전특성을 나타내었다.

Abstract Microwave dielectric properties of (Na_{1/2} La_{1/2})TiO₃ (NLT) ceramics which is an A site complex perovskite structure are investigated. Dense sintered bodies are obtained when calcined at 1000°C for 4h and then sintered in the temperature range between 1350° and 1450°C. NLT shows the bulk density of 4.95g/cm³, relative density of 96.4%, and a simple cubic structure with lattice constant(a) of 3.873Å. Dielectric Constant(ε_r) and quality factor Q increase as bulk density and average grain size increase respectively. NLT has the dielectric ε_r=125, Q=2842(f₀=3 GHz), τ_f=465 ppm/°C when sintered at 1400°C for 4h.

1. 서 론

정보통신망이 증가하면서 마이크로파대(UHF와 SHF)를 이용하는 무선통신 수단이 널리 확대되고 있다. 마이크로파 유전체는 통신기기의 송수신부에서 대역통과 필터(BPF)로 쓰이거나 발진기의 주파수를 안정화시키는 데 필수적인 재료로 보통 유전체 세라믹스가 널리 사용되고 있다. 이러한 고주파용 유전체 공진기 재료에 요구되는 특성으로는 유전체 내부에서 마이크로파 파장이 유전율의 1/2승에 반비례하여 감소하기 때문에 부품의 소형화를 위해 유전율(ε_r)이 커야 하고, 주파수 선택성을 좋게 하기 위해 품질계수 Q가 높아야 하며, 온도변화에 따른 안정된 공진특성을 얻기 위해서 공진주파수의 온도계수(τ_f)가 작아야 한다. 일반적으로 유전율이 높은 재료는 Q가 작고 τ_f가 커지는 경향을 나타내기 때문에

단일 물질계에서 이 3가지 특성을 동시에 만족시키는 매우 어렵다. 그러나 자동차 전화나 휴대용 전화와 같은 이동통신에서는 특히 소형 경량화가 중요하며 TEM공진모드를 이용하기 때문에 유전율이 높을수록 소자의 소형화에 유리하다. 대표적인 재료로는 ε_r=88, Qxf₀=6000, τ_f=ppm/°C인 BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂⁽¹⁾계가 있고 공진기 재료로 실용가능한 온도계수 범위인 τ_f≤5ppm/°C를 갖고 유전율이 100이상, Q가 1000(f₀=3 GHz)이상인 재료로는 (Pb_{1-x}, Ca_x)ZrO₃^(2,3)계가 보고된바 있다. 이 밖에도 ABO₃ 페로브스카이트 구조에서 A site 또는 B site를 서로 다른 전자가를 갖는 이온으로 복합화하고 산소분압, 첨가제, 소결조건 등을 정밀하게 제어하여 유전율과 Q를 높이기 위한 연구도 활발히 하고 있다.

본 실험에서는 A site 복합 페로브스카이트 계열인 (Na_{1/2} La_{1/2})TiO₃ 유전체를 일반 고상반

방법으로 만들고 하소와 소결조건에 따른 유전특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

출발원료로 순도 99%인 Na₂CO₃, 순도 99.9%인 La₂O₃와 TiO₂를 사용하였다. (Na_{1/2} La_{1/2})TiO₃가 되도록 원료를 평량하여 지르코니아 불과 알코올을 분산매로 하여 24시간 동안 습식혼합을 하고 건조시켰다. 건조된 분말을 800°, 900° 그리고 1000°C에서 2, 4, 6시간 동안 하소한 다음 다시 24시간 습식혼합을 하고 건조시켰다. 건조 분말을 325mesh체로 체가름하고 안지름 15mm의 금속틀을 사용하여 600kg/cm²의 압력을 가하여 높이 대 지름의 비가 약 0.45가 되도록 원주형으로 성형한 다음 백납상자에 넣어 대기중에서 1275°C~1450°C 온도범위에서 소결하였다. 하소 분말과 소결시편은 화합물의 상을 확인하기 위하여 XRD 분석(Philips ; PW 1820)을 하였고 시편을 1050°C에서 30분간 열부식시킨 다음 SEM(ISI : SX 40A)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다. 또 시편의 유전율과 품질계수 Q는 평행 도체관형 유전체 공진기법⁴⁾을 사용하여 측정하였는데 사용한 측정시스템을 그림 1에 나타냈다. 시편은 표면을 미세하게 연마한 다음 측정하였다. 온도변화에 따른 유전체의 공진주파수는 25°C와 65°C에서 공진주파

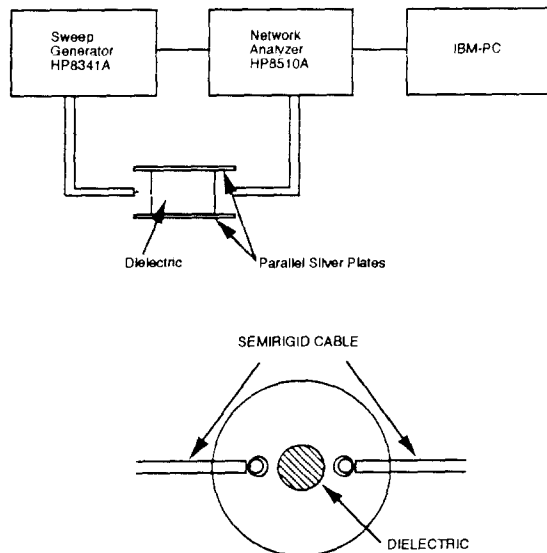


Fig. 1 Schematic of the measurement system for microwave dielectric properties(parallel plate dielectric resonator method).

수 f_{25} 와 f_{65} 를 측정하여 다음 식으로 계산하였다.

$$\tau_f = \frac{1}{f_{25}} \frac{f_{65} - f_{25}}{\Delta T} \times 10^6 (\text{ppm}/^\circ\text{C}) \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. (Na_{1/2} La_{1/2})TiO₃분말의 합성

고상 반응으로 NLT 분말을 합성할 때 하소온도와 시간이 유전특성에 미치는 영향을 알기 위해 800°, 900° 그리고 1000°C에서 각각 2, 4, 6시간 하소하였다. 그림 2는 하소시간을 4시간으로 하였을 때 하소온도에 따른 XRD분석 결과로서 800°C 하소분말의 경우 분말합성이 아직 충분히 이루어지지 않아 NLT상에 의한 회절선 뿐만 아니라 La₂Ti₂O₇와 TiO₂상에 의한 회절선도 나타나며 900°C부터 단순 입방정 구조의 NLT상에 의한 회절선만이 관찰되었다. 하소온도를 1000°C로 높이면 회절선의 강도가 더 증가하고 1350°C에서 4시간 소결한 시편의 회절선 강도와 거의 일치하는 것으로 볼 때 이 온도에서 NLT 합성이 완전히 이루어지는 것으로 보인다.

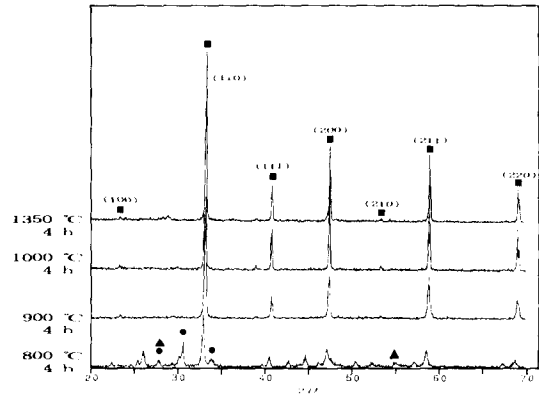


Fig. 2 XRD patterns of (Na_{1/2} La_{1/2})TiO₃ ceramics sintered at 1350°C for 4h and powders calcined for 4h at 800°, 900° and 1000°C.

(■) (Na_{1/2} La_{1/2})TiO₃ (●) La₂Ti₂O₇ (▲) TiO₂

그림 3과 4는 각 하소 조건에서 합성한 분말을 사용하여 만든 시편을 1400°C에서 4시간 소결했을 때 유전율과 품질계수 Q를 나타낸 것으로 NLT상만 존재하게 되는 900°C이상의 하소조건에서 대략 일정한 값을 나타내고 있다. 즉, 하소 과정에서 La₂Ti₂O₇와 같이 유전율이 낮고($\epsilon_r=44$), 품질계수가 낮은($Q=$

400, $f_0=3\text{GHz}$) 물질이 미반응 상태로 남아 있으면 소결체의 유전특성이 떨어지는 것을 알 수 있다. 하소시간에 따른 변화는 크지 않지만 분말합성이 완전하게 되는 900°C 이상에서는 장시간 하소할 경우 오히려 유전율이 떨어지는 경향을 나타내고 있다. 따라서 본 실험에서는 유전율과 Q값을 감안하여 하소조건을 1000°C , 4시간으로 결정하고 소결온도와 시간에 따른 유전특성의 변화를 조사하였다.

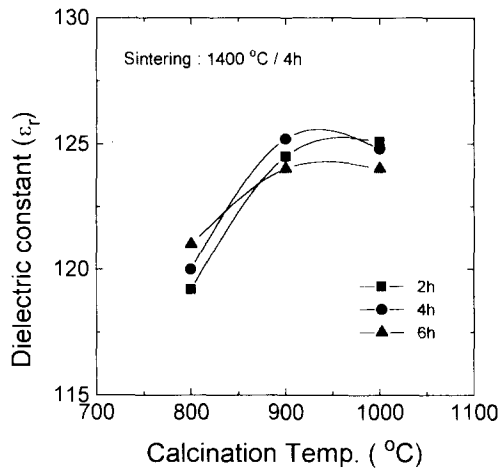


Fig. 3 Relative dielectric constant of $(\text{Na}_{1/2} \text{La}_{1/2})\text{TiO}_3$ sintered at 1400°C for 4h as a function of calcined temperature for various holding time.

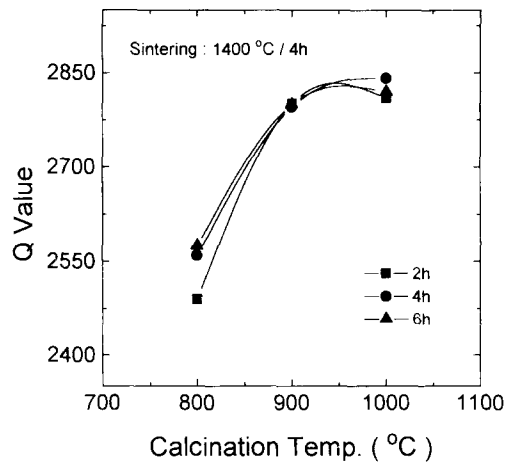


Fig. 4 Quality factor Q of $(\text{Na}_{1/2} \text{La}_{1/2})\text{TiO}_3$ sintered at 1400°C for 4h as a function of calcined temperature for various holding time.

3-2. 소결시간에 따른 유전특성의 변화

그림 5는 소결온도 1350°C 에서 소결시간을 변화시켰을 때 시편의 무게감량과 수축율을

나타낸 것으로 소결시간이 증가하면 무게감량은 증가하지만 8시간 소결한 시편의 무게감량이 0.63%로서 본 실험에서 성분 원소의 휘발에 따른 조성 변화는 크지 않을 것으로 생각된다. 또, 소결시편의 표면층을 갈아낸 다음 유전특성을 측정했기 때문에 성분 원소의 휘발로 인해 표면층에 생길지도 모르는 제 2상으로 인한 유전특성의 변화는 없을 것으로 생각된다. 한편 시편의 소결은 초기에 대부분 진행되어 2시간부터 수축율이 일정한 것으로 볼 때 이 때부터 치밀한 소결체를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 그림 6은 소결시간에 따른 유전율과 Q값 변화를 보인 것으로 소결시간이

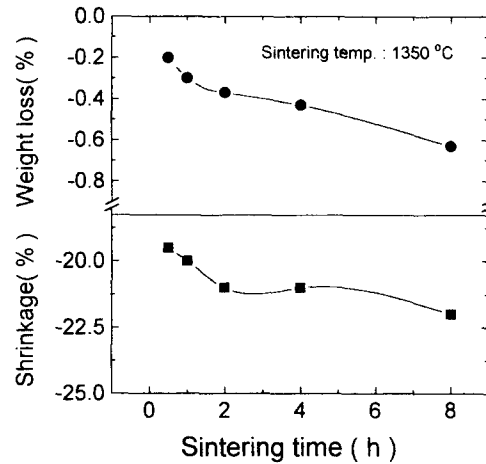


Fig. 5 Weight loss and shrinkage of $(\text{Na}_{1/2} \text{La}_{1/2})\text{TiO}_3$ sintered at 1350°C for various holding time.

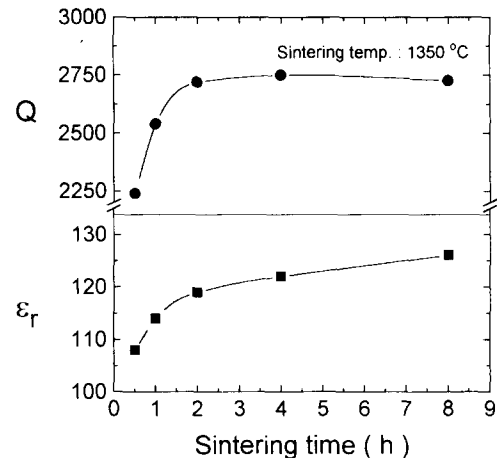


Fig. 6 Relative dielectric constant and Q of $(\text{Na}_{1/2} \text{La}_{1/2})\text{TiO}_3$ sintered at 1350°C for various holding time.

증가하면 유전율은 완만히 상승하지만 Q값은 2시간부터 대략 일정해지고 있다. 따라서 본 실험에서는 소결시간을 4시간으로 고정하였다.

3-3. 소결 온도에 따른 유전특성의 변화

그림 7은 1275~1450°C에서 각각 4시간 소결한 시편의 미세조직을 관찰한 것으로 1275°C에서는 아직 소결이 충분히 이루어지지 않아 임계 기공이 많이 존재하고 있다. 소결온도가 높아지

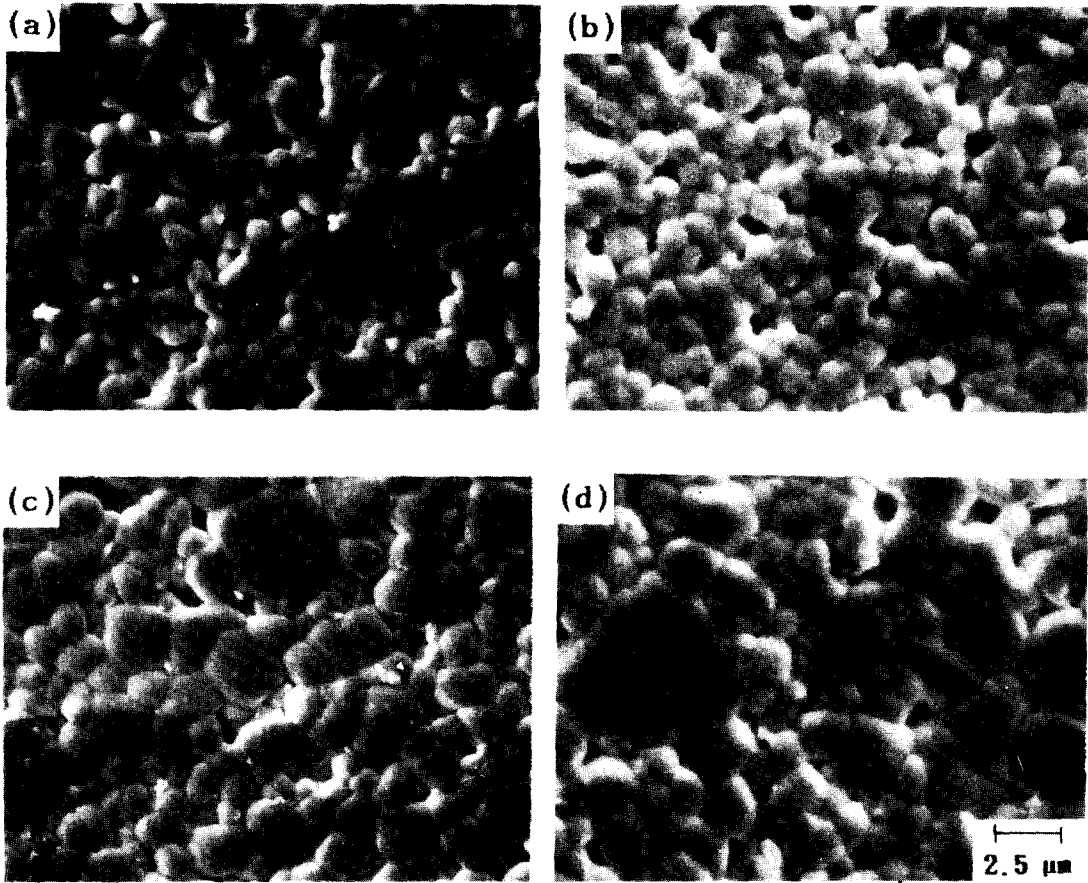


Fig. 7 SEM micrographs of polished and thermally etched $(\text{Na}_{1/2} \text{La}_{1/2})\text{TiO}_3$ sintered at (a) 1275°C (b) 1300°C (c) 1350°C (d) 1400°C

면 입자 성장이 일어나면서 점차 기공이 소멸되어 1350°C에서 매우 치밀한 미세구조를 나타낸다. 1400°C부터는 주로 결정립 성장이 일어나는 경향을 보이고 있다.

그림 8은 각 소결온도에서 시편의 밀도와 평균 결정립의 크기를 나타낸 것으로 온도가 증가하면 기공소멸과 함께 증가하여 1350°C에서 4.95g/cm³로 최대가 되고 이후 소결온도가 더 높아지면 밀도는 약간 감소하는 경향을 나타내고 있다. 소결밀도가 가장 높은 1350°C 소결시편의 XRD회절선을 이용하여 격자상수 ($a=3.873\text{Å}$)를 구한 다음 이론밀도($\rho_{th}=5.131$)를 계산하여 이 시편의 상대밀도를 구하면 96.4%로 치밀한 소결체임을 확인할 수 있

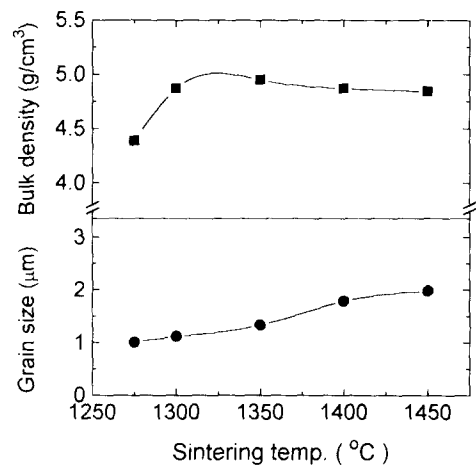


Fig. 8 Bulk density and average grain size of $(\text{Na}_{1/2} \text{La}_{1/2})\text{TiO}_3$ with increasing sintering temperature.

었다. 평균 결정립의 크기는 소결온도가 증가하면 1.0 μm 에서 2.0 μm 로 증가하였다.

그림 9는 소결온도에 대한 유전율과 품질계수 Q의 변화를 보인 것으로 큰 기공이 소멸되고 소결체가 치밀하게 되는 1350 $^{\circ}\text{C}$ 까지 급격히 상승하고 이보다 소결온도를 더 높이면 Q값은 더욱 증가하지만 유전율은 약간 감소하였다. 본 실험에서 NLT의 유전율은 밀도와 관계가 있고 품질계수 Q값은 결정립 크기가 커짐에 따라 증가하는 경향을 보인다.

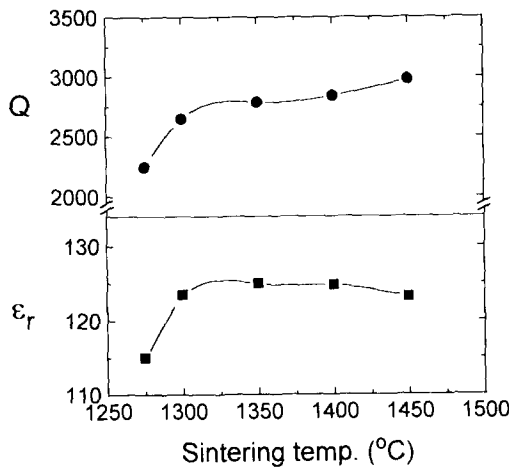


Fig. 9 Relative dielectric constant and Q of $(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})\text{TiO}_3$ with increasing sintering temperature.

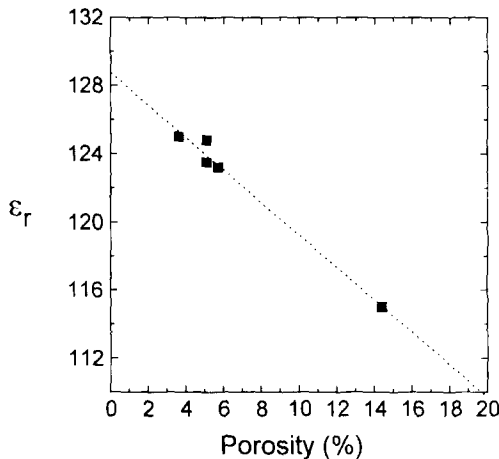


Fig. 10 Relative dielectric constant vs. porosity.

유전체 세라믹스에서 유전율은 일반적으로 재료조성에 의해 결정되지만 재료 내부에 있는

기공은 유전율이 1이기 때문에 기공이 소멸되고 밀도가 증가하면 유전율은 높아지게 된다.⁵⁾ 기공율을 다음 (2)식으로 계산하고 기공율과 유전율의 관계를 나타내면 그림 10과 같다.

$$\text{Porosity}(\%) = (1 - \frac{\rho}{\rho_{th}}) \times 100 \quad (2)$$

여기서 ρ 는 Archimedes법으로 측정된 시편의 밀도이고 ρ_{th} 는 이론밀도이다. 한편, 품질계수 Q값은 밀도가 증가하면 향상되는 경우도 있지만 $(\text{Zn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ ¹⁾계에서 보고된 바와 같이 뚜렷한 상관관계를 보이지 않거나 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ⁶⁾계와 같이 밀도가 크게 감소하는 1600 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서 결정립의 크기가 크게 증가하면서 Q값도 향상되었다는 보고에서 알 수 있는 것과 같이 Q값과 기공과는 무관한 경우도 있다. 이것은 재료의 유전 손실($\tan \delta = 1/Q$)을 결정하는 감쇄정수가 기본적으로 적자의 비조화 진동에 의해 결정되지만 다결정 세라믹스는 이밖에도 여러가지 격자결합이나 결정입계, 불순물 등이 존재하고 이런 것들이 복합적으로 감쇄정수를 크게 하기 때문에 유전 손실을 어떤 한가지 요인으로 나타내기는 어렵다. 본 실험에서 NLT의 경우 치밀한 소결체가 되는 1350 $^{\circ}\text{C}$ 이상 소결온도를 높였을 때 Q값이 상승하는 것은 결정립 성장에 따른 입계손실의 감소 때문으로 생각되지만 앞으로 더 연구되어야 할 과제이다. 그림 11은 소결온도에 따른 공진주파수의 온

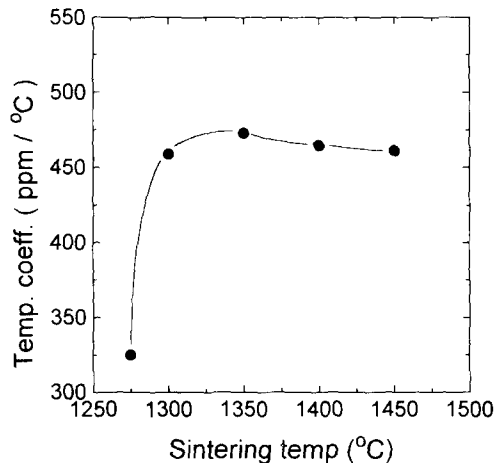


Fig. 11 Temperature coefficient of resonant frequency of $(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})\text{TiO}_3$ with increasing sintering temperature.

도계수 τ_1 의 변화로서 유전율 30이상의 재료에서 온도계수가 유전율에 비례하는 일반적인 경향을 보여주고 있다. 이와 같이 NLT는 공진주파수의 온도계수 τ_1 가 +로 큰 값을 가지므로 이 재료 자체로는 유전체 공진기 재료로 사용할 수 없지만 1400°C에서 4시간 소결했을 때 $\epsilon_r=125$, $Q=2842$ 로써 매우 높은 유전특성을 갖고 있기 때문에 $-\tau_1$ 값을 갖는 유전체 세라믹스와 일정한 비율로 혼합하거나 적층한다면 온도계수도 낮출 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

A site 복합 페로브스카이트계인 (Na_{1-x}La_x)TiO₃ (NLT)의 결정구조, 미세구조, 그리고 고주파 유전특성을 조사하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. NLT는 격자상수가 3.873 Å인 단순 입방정 구조였으며 1350°C에서 4시간 소결했을 때 밀도는 4.95g/cm³로 가장 높았고 상대밀도는 96.4%였다.

2. 유전율은 상대밀도가 높아짐에 따라 증가하였고 품질계수 Q는 결정립 크기가 커짐에 따라 증가하였다.

3. 1400°C에서 4시간 소결한 NLT는 $\epsilon_r=125$, $Q=2842$ ($f_0=3$ GHz), $\tau_1=465$ ppm/°C의 유전특성을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. K. Wakino, K. Minai, and H. Tamura, "Mi-

crowave Characteristics of (Zr, Sn)TiO₄ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ Dielectric Resonators," J. Am. Ceram. Soc., Vol. **67**, No. 4, pp.278~281, 1984

2. J. Kato, H. Kagata, and K. Nishimoto, "Dielectric Properties of Lead Alkaline-Earth Zirconate at Microwave Frequencies," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. **30**, No. 9B, pp.2343~2346, 1991.

3. K.Y. Kim, S.O. Yoon, W.S. Kim, Y.B. Son, and S.J. Yoon, "Microwave Dielectric Properties of CeO₂ added (Pb_{0.63}Ca_{0.37})ZrO₃ Ceramic System," Ferroelectrics, 1993 (in print)

4. 김경용, 김왕섭, 최환, 김진덕, "고주파대역의 고유전율 유전체 공진기의 전기적 특성 측정에 관한 연구" 한국물리학회 응용물리, Vol.4, No.3, Aug., pp.392~399, 1991

5. S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda and Ouchi, "Low Dielectric Loss Ceramics for Use at Microwave Frequencies," National Technical Report, Vol.28, No.6, pp.1108~1114, 1982

6. S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda and H. Ouchi, "Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies," J. Am. Ceram. Soc., Vol.66, No.6, pp. 421~423, 1983