

# Zirconium Titanate 세라믹 유전체에서 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가가 유전특성에 미치는 영향

(The Influence of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Addition on Dielectric Characteristics of Zirconium Titanate Ceramics)

이 석 진, 이 창 화, 이 상 석\*, 최 태 구

한국전자통신연구소 통신부품연구실

LEE SUK-JIN, LEE CHANG-HWA, LEE SANG-SEOK\*, CHOY TAE GOO

Electronics and Telecommunications Research Institute, Dae-Jeon, Korea

## ABSTRACT

Rutile was among the first dielectric materials used. However, rutile exhibits a very high temperature coefficient of capacitance (about -750[ppm/°C]) which restricts its practical application.

Since this first use of titania, other materials have also been studied with the object of decreasing the temperature dependence whilst retaining favorable dielectric loss, Q, and relative permittivity.

The temperature coefficient of temperature compensation capacitor is +100~-750[ppm/°C], dielectric constant 10~150. Low loss ceramics with dielectric constants in the 10~150 range also found application.

Recently, their applications are extended in EMI filter and dielectric materials for microwave. These temperature coefficient of dielectric materials approaches 0[ppm/°C].

The dielectric properties of zirconia titanate ceramics prepared by addition of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were investigated.

## 1. 서 론

Zirconium Titanate와 같이 TiO<sub>2</sub>를 함유한 세라믹은 대부분 고주파에서의 손실이 작고 유전율이 큰 특성을 지니기 때문에 온도보상용 캐패시터 및 Microwave용 유전체로 그 사용범위가 광범위하다.

온도보상용 캐패시터의 온도계수는 +100~-750[ppm/°C], 유전율은 10~150 정도의 상유전체 세라믹으로 대부분 TiO<sub>2</sub>를 함유한다. 순수한 TiO<sub>2</sub> 세라믹은 저주파에서의 손실이 문제되어 ZrO<sub>2</sub> 등을 첨가하여 결정을 미세화함으로써 이 단점을 해결하였다.

또한, 온도계수 측면에서도 거의 순수한 TiO<sub>2</sub> 조성은 -750[ppm/°C]으로 온도보상용 캐패시터중에서는 큰편에 속한다.<sup>1)3)</sup>

최근에는 EMI 필터용 및 Microwave용 유전체로 사용 범위가 확대되고 있는 추세로 이를 위해서는 온도에 대한 안정성이 요구되어 온도계수를 0[ppm/°C] 근처로 접근 시켜야 하며, 이를 실현하기 위한 다각적인 방법이 연구되고 있다. 그중의 한 방법은 Zirconia Titanate 조성비에 변화를 주거나, 다른 산화물을 첨가하는 방법 등으로 온도계수 및 유전상수를 제어하여 특정목적의 용도로 그 이용 범위를 확대하고 있다.<sup>1), 2), 3), 4), 5)</sup>

본 고에서는 유전상수를 증가 시키고, 온도계수를 0[ppm/°C] 근처로 접근 시키기 위하여 첨가산화물로 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 선정하고 이의 첨가함량을 0~5[mol%] 까지 1[mol%]씩 변화를 주고 소결온도를 1350~1450°C 까지 25°C씩 변화를 주어 첨가함량과 소결온도가 유전특성에 미치는 영향에 대하여 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시편 제작

본 실험에 사용된 시편은 그림 1과같은 일반 세라믹 제조공정에 따라 제작하였다. ZrO<sub>2</sub> (54 mol% : 순도 98%), TiO<sub>2</sub> (46 mol% : 순도 99.9%)를 기본조성으로 하고, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

(순도 99.9%)를  $TiO_2$ 와  $x \text{ mol}\%$  ( $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ ) 치환하는 조성으로 하였다.

조성비에 따라 산화물을 전자천칭으로 평량하고 습식으로 16시간 밀링하였다. 밀링된 산화물은 항온조에서 건조 시키고  $1150^\circ\text{C}$ 의 온도에서 2시간 하소하였다. 하소된 분말은 7.5 wt%의 PVA를 첨가한 후 60 mesh로 Shiving하여 정립하였으며( $125\mu\text{m}$ ),  $2[\text{ton}/\text{cm}^2]$ 의 압력으로 원판형의 형태로 성형하였다. 성형된 시편은  $1350\sim 1450^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서  $25^\circ\text{C}$  씩 변화를 주어 120분 소결하였다. 소결시의 승온속도는  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하였으며, 상온까지는  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하강하였다. 소결된 시편은 최종적으로  $\phi = 10[\text{mm}]$ 의 원형으로 Silver Paste(Du Pont : 7095)를 도포하여 전극을 형성하였다.

Zirconium Titanate에서 성형압력, 하소 및 소결시간(6, 7)에 따른 유전특성의 변화는 선행 적정화 연구를 수행하였으므로 본 실험에서는 일정하게 하였다.

## 2.2 특성 측정

### 1) 소결밀도의 측정

소결된 시편의 소결밀도는 전자천칭(Sartorius : A120S)으로 소결밀도를 측정하였다.

### 2) 유전율 및 온도계수

시편의 유전율( $\epsilon_r$ )은 Impedance/Phase Gain Analyzer(HP 4191)를 이용하여 1MHz의 주파수 및 Oscillation Voltage  $1V_{\text{rms}}$  값으로 정전용량을 측정하고 정전용량으로부터 유전율을 산출하였다.

### 3) 온도계수

항온조를 이용하여  $25\sim 85^\circ\text{C}$  사이의 온도 범위에서 유전율 측정조건과 동일한 방법으로 정전용량을 측정하고 다음 식으로부터 산출하였다.

$$T.C.C [\text{ppm}/^\circ\text{C}] = \frac{C_{T1} - C_{T2}}{C_{T1}} \times \frac{1}{60} \times 10^6 \quad (1)$$

$C_{T1}$  :  $25^\circ\text{C}$ 에서의 정전용량

$C_{T2}$  :  $85^\circ\text{C}$ 에서의 정전용량

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 소결밀도

그림 2는  $Ta_2O_5$  첨가함량에 따른 소결밀도를 도시한 것으로  $Ta_2O_5$ 를 첨가한 경우  $5.2\sim 5.35[\text{g}/\text{cm}^3]$ 에서  $5.45\sim 5.64[\text{g}/\text{cm}^3]$ 의 값으로 소결밀도도 향상됨을 알 수 있다.

그러나, 첨가함량 증가에 따른 소결밀도의 변화는 2[mol%]의 경우로 제외하면, 소결온도에 크게 의존함을 알 수 있다. 즉 소결온도가  $1350\sim 1375^\circ\text{C}$ 의 경우  $Ta_2O_5$  첨가함량이 1~5[mol%] 첨가한 경우 거의 변화가 없으나, 소결온도가  $1400^\circ\text{C}$  이상의 경우  $Ta_2O_5$  첨가함량 증가에 따라 소결밀도도 급격히 증가함을 알 수 있다.

최대 소결밀도는  $Ta_2O_5$  첨가함량이 5[mol%], 소결온도  $1450^\circ\text{C}$ 에서  $5.64[\text{g}/\text{cm}^3]$ 이다.

이들 소결밀도 값은 K.Wakino씨 등<sup>11)</sup> 보고한  $(Zr, Sn)TiO_4$  유전체의 소결밀도인  $5[\text{g}/\text{cm}^3]$ 보다도 큰값으로 소결밀도 측면에서 우수한 결과를 나타내었다.

### 3.2 유전율

그림 3은  $Ta_2O_5$  첨가함량에 따른 유전율의 변화를 도시한 것으로 유전율의 크기는 35~50 사이의 값을 나타낸다.

$Ta_2O_5$  첨가함량이 1[mol%] 첨가한 경우 첨가하지 않은 경우 보다 오히려 감소하지만 2~3[mol%] 첨가한 경우 소결온도에 관계없이 증가하다가 4~5[mol%] 첨가시 다시 감소함을 알 수 있다.

소결온도에 따라서는  $Ta_2O_5$ 를 첨가하지 않는 경우 소결온도 증가에 따라  $1425^\circ\text{C}$ 까지는 감소하다가 증가하며, 2~3[mol%] 첨가한 경우 소결온도에는 거의 관계없이 큰값을 유지하고 있다. 따라서 유전율 측면에서  $Ta_2O_5$  첨가함량이 2~3[mol%]인 경우가 40~45 범위의 값으로 최적 첨가함량을 알 수 있다.

그림 4는  $Ta_2O_5$  첨가함량에 따른 유전손실의 변화를 도시한 것으로 첨가함량 증가에 따라 유전손실의 값이 감소하는 경향을 나타내고 있다.

### 3.3 정전용량의 온도계수

정전용량의 온도계수는 EMI 필터나 온도보상용 커패시터와 같이 정전용량의 안정된 값을 요구되는 부품에서는 중요한 특성이다.

거의 순수한 TiO<sub>2</sub> 조성의 온도계수는 -750[ppm/°C]으로 온도보상용 캐패시터중에서는 큰편에 속한다.<sup>13)</sup> 온도계수를 0[ppm/°C] 근처로 접근 시키기 위한 다각적인 방법이 연구되고 있다.

그림5는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가함량에 따른 정전용량의 온도계수를 도시한 것으로 정전용량의 온도계수 범위가 -100 ~ +70 [ppm/°C] 사이의 값을 가진다. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하지 않은 경우 소결온도에 관계없이 -값을 나타내나, 첨가함량이 증가됨에 따라 +측으로 이동하며, 소결온도에 따른 변화폭도 커짐을 알 수 있다.

따라서 적절한 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가함량 및 소결온도의 제어로 정전용량의 온도계수를 0[ppm/°C] 근처로 접근 시킬수 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

Zirconia Titanate 세라믹 유전체에 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 0~5[mol%] 첨가하고 1350~1450°C의 온도범위에서 소결밀도, 유전율, 정전용량의 온도계수 및 유전손실을 측정하여 다음의 결론을 얻었다.

1) 소결밀도의 경우 5.30~5.65[g/cm<sup>3</sup>] 범위의 값으로 우수한 소결성을 나타내었으며, 소결온도와 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가함량이 증가 할수록 소결밀도도 증가함을 알 수 있었다.

2) 유전율의 경우 35~50 범위의 값을 얻었으며, 소결온도가 증가할수록 증가되었으며, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가함량이 2~3[mol%]에서 45~50 범위의 값으로 가장 높은 값을 나타내었다.

3) 정전용량의 온도계수의 경우 -100 ~ +70[ppm/°C] 범위의 값을 나타내었으며, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가함량과 적절한 소결온도의 제어로 정전용량의 온도계수를 제어할 수 있음을 알았다.

4) 유전손실의 경우 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가함량이 증가함에 따라 급격히 감소함을 확인하였다.

#### 참 고 문 헌

1. F.H.Brown, P.Duwez, "The Zirconia-Titania System" J. Am. Ceram. Soc. 37[3], 129 (1954)
2. R.E.Newman, "Crystal Structure of ZrTiO<sub>4</sub>" J. Am. Ceram. Soc. 50[4], 216, (1967)
3. A. E. McHale, R.S.Roth, "Investigation of the Phase Transition in ZrTiO<sub>4</sub> and ZrTiO<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub> Solid Solutions" Am. Ceram. Soc. 66[2], C-18, (1983)

4. H. Ikawa, H. Shimojima, K. Urabe, O. Fukunaga, "Thermal Expansion of Solid Solutions in ZrTiO<sub>4</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO(M=Sb, Ta) System" J. Am. Ceram. Soc., 74[8], 1899 (1991)
5. G. Wolfram, H. E. Göbel, "Existence Range, Structural and Dielectric Properties of  $r_x\text{TiySn}_z\text{O}_4$  Ceramics ( $x+y+z = 2$ )" Mat. Res. Bull. 16, 1455-1463, (1981)
6. 이상석외 3인, "EMI 필터용 세라믹 유전체에서 성형압력 및 소결온도가 유전특성에 미치는 영향" 한국전자통신연구소, Tech. Memo T-팀1-12-T-91011, 1991
7. 이상석외 3인, "ZrO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> 세라믹 유전체에서 하소온도 및 소결시간이 유전특성에 미치는 영향" 한국전자통신연구소, Tech. Memo T-팀1-12-S-92001, 1992
8. A. E. McHale, R.S.Roth, "Low Temperature Phase Relationships in the System ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>" J. Am. Ceram. Soc., 69[11], 827-32, (1986)
9. H. Ikawa, A. Iwai, K. Hiruta, H. Shimojima, K. Urabe, S. Udagawa "Phase Transformation and Thermal Expansion of Zirconium and Hafnium Titanates and Their Solid Solution" J. Am. Ceram. Soc., 71[2], 120-27, (1988)
10. H. Ikawa, H. Shimojima, K. Yamata, K. Urabe, S. Udagawa, "Polymorphism in ZrTiO<sub>4</sub>" pp.509-14 in Science of Ceramics, Vol.14, Edited by D. Taylor, The Institute of Ceramics Shelton, Stoke on Trent, U.K., 1988
11. K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, "Microwave Characteristics of (Zr, Sn)TiO<sub>4</sub> and BaO-PbO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Dielectric Resonators" J. Am. Ceram. Soc., 67[4], 278-281, (1984)

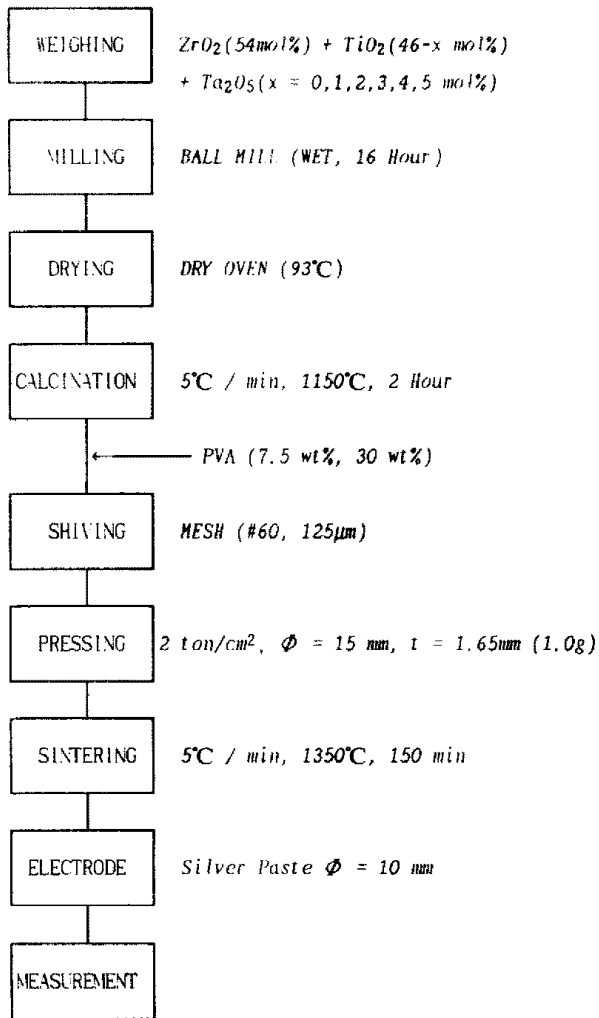


그림1. 시편 제조공정

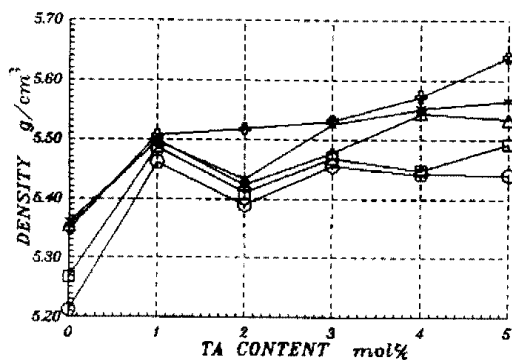


그림2. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가함량에 따른 소결밀도의 변화

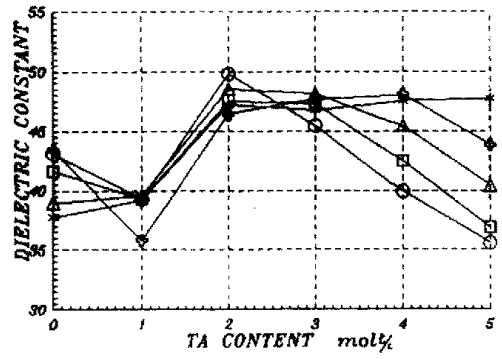


그림3. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가함량에 따른 유전율의 변화

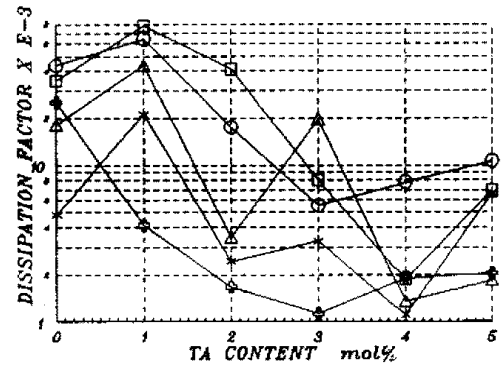


그림4. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가함량에 따른 손실계수의 변화

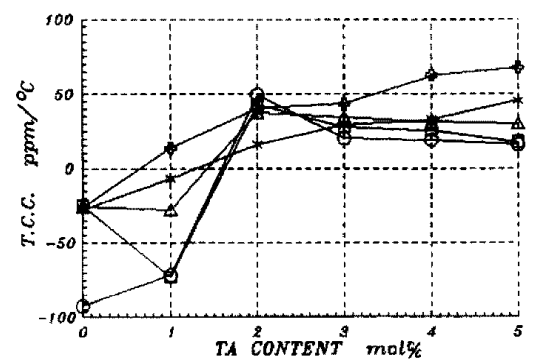


그림5. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가함량에 따른 정전용량 온도계수의 변화