

# (Zr, Sn)TiO<sub>4</sub> 세라믹스의 Sn 및 첨가제 양에 따른 고주파 유전 특성

윤 증 박<sup>1</sup>, 김 경 용<sup>2</sup>  
한국과학기술연구원 세라믹스 공정실

Microwave Dielectric Properties of (Zr, Sn)TiO<sub>4</sub> ceramics  
according to Sn and Additives.

Jung-Rag Yun, Kyung-Yong Kim  
Ceramics Processing Lab, KIST

## ABSTRACT

Microwave characteristics of the system (Zr<sub>1-x</sub>, Sn<sub>x</sub>)TiO<sub>4</sub> ceramics within composition range X between 0.2 and 0.35 were investigated at 8 GHz. For the improvement properties of (Zr<sub>1-x</sub>, Sn<sub>x</sub>)TiO<sub>4</sub> system, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and WO<sub>3</sub> addition in the range of 0.5 to 2.0wt% were investigated.

## 1. 서 론

정보화 사회의 진전과 더불어 마이크로파 통신시스템 및 인공위성 수신기등의 사회적 역할이 중요해지고 있으며 대표적인 예로는 이동통신 시스템 및 위성 통신 시스템이다. 위성 통신 시스템에서 사용되는 대표적인 유전체로는 BaO-TiO<sub>2</sub>계, Mg-TiO<sub>2</sub>계, 복합 페로브스카이트 구조를 갖는 Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)<sub>2</sub>계, (Zr, Sn)TiO<sub>4</sub>계 등이 연구되고있다. 본 연구에서는 (Zr<sub>1-x</sub>, Sn<sub>x</sub>)TiO<sub>4</sub>을 기본조성으로하고 소결조제로서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 1.0wt%로 고정시키고 유전특성 향상을 목적으로 하는 NiO를 0.5 - 1.0wt%를 첨가하여 X 및 NiO변화에 따른 고주파 유전특성과 본 실험 결과 우수한 유전특성을 보인 (Zr<sub>0.7</sub>, Sn<sub>0.3</sub>)TiO<sub>4</sub> 조성을 대상으로 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> 첨가에 따른 유전특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

기본원료로 순도 99.9%이상의 TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>를 주 성분으로 하여 몰비율 1 : 1-X : X로 변화 시켰으며 주 조성으로는 1 : 0.7 : 0.3 조성을 선택하였으며, 소결조제로 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 1.0wt% 첨가한 후 유전 특성 증진을 위하여 NiO를 중량비로 0.5 - 1.0wt% 까지 첨가하였다. 칭량된 원료분말들은 지르코니아 불을 사용하여 24시간 동안 습식 혼합과 분쇄를 한 후 감압 건조기에서 완전히 건조하였다.

혼합이 완료된 원료는 1050°C에서 4시간 동안 하소 한 후 PVA 수용액을 결합제로 미량 첨가하여 200 mesh체로 체가름하였다. 이 분말은 직경이 10mm인 금속제 mould로 1.0 ton/cm<sup>2</sup> 압력으로 가압하여 두께가 4 - 5 mm인 시편을 성형하였다. 소결조건은 예비 실험을 통하여 1390°C, 4시간을 택하였으며, 이때 유기물의 휘발을 위하여 600°C에서 2시간 유지하였으며 승온속도와 냉각속도는 300°C/hr로였다. 소결체의 유전율은 두장의 은판사이에서 TE<sub>011</sub> 공진

모드를 이용하는 Hakki와 Coleman의 방법으로 측정하였으며 (측정주파수:8GHz), Q값은 Cavity 방법으로 측정하였다.<sup>(1)</sup> 공진주파수 온도계수는 Cavity법으로 25°C - 65°C 범위에서 측정하였다. ASTM 373-72에 따라 함수법으로 밀도를 측정하였으며 SEM을 이용하여 미세구조를 관찰하였고, EDX를 이용하여 상의 원소분석을 행하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3-1. Sn 및 NiO 변화에 따른 유전 특성

Fig.1 (a)는 (Zr<sub>1-x</sub>, Sn<sub>x</sub>)TiO<sub>4</sub> 유전체 조성에서 소결조제로 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 1.0wt%로 첨가한 후 Sn 및 NiO 변화에 따른 유전율의 변화를 나타낸 것으로 Sn 증가에 따라 다소 유전율이 증가함을 볼 수 있었다. 이는 기존에 보고한 경우와 상반되는 결과로서<sup>(2)</sup> 이와 같은 결과는 제조 공정 및 첨가제 조성에 따른 것으로 생각된다. 또한 NiO 첨가량에 따른 유전율의 변화를 보면 X = 0.2 - 0.3의 범위에서는 NiO의 증가에 따라 유전율이 증가함을 볼 수 있다. 보통의 경우 첨가제나 불순물이 들어가면 유전특성이 저하되는 경향이 예상되나 본 결과에서는 이와 반대되는 결과를 볼 수 있다. Fig. 1(b)는 소결밀도의 변화로서 NiO의 증가에 따라 소결 밀도가 증가함을 볼 수 있으며 유전율의 증가와 일치하는 경향을 볼 수 있으며 NiO 증가에 따라 밀도가 증가하는 이유로는 NiO가 입성장 억제제로서 작용하여 나타나는 결과로 Fig.2의 SEM 사진으로부터 확인 할 수 있었으며 EDX를 이용하여 상의 원소분석을 한 결과 NiO rich상으로 확인된 결정립계의 석출물이 증가할 수록 결정립의 크기가 균일함을 볼 수 있다. Fig.1 (c)는 유전체 공진기의 품질계수 Q x f<sub>0</sub>로서 NiO가 증가함에 따라 결정립 내부로 확산되지 않고 주로 결정립계에 남아서 결정립 성장을 억제 시키고 균일한 결정립을 형성함으로써 결정립계에 의한 손실이 적어지므로하여 Q x f<sub>0</sub> 값이 증가되는 것으로 생각된다. 이와는 반대로 Sn = 0.35일 경우에는 NiO증가에 따라 감소하는 경향을 보인다. 이는 Sn이 증가시 NiO가 치환될 수 있는 가능성이 적어지므로하여 NiO가 증가할 수록 결정립계에 2차상이 과다하게 형성되어 결정립이 균일하지 못함으로써 나타나는 현상으로 생각되며 또한 밀도의 경우에도 NiO가 0.75wt% 이상일때부

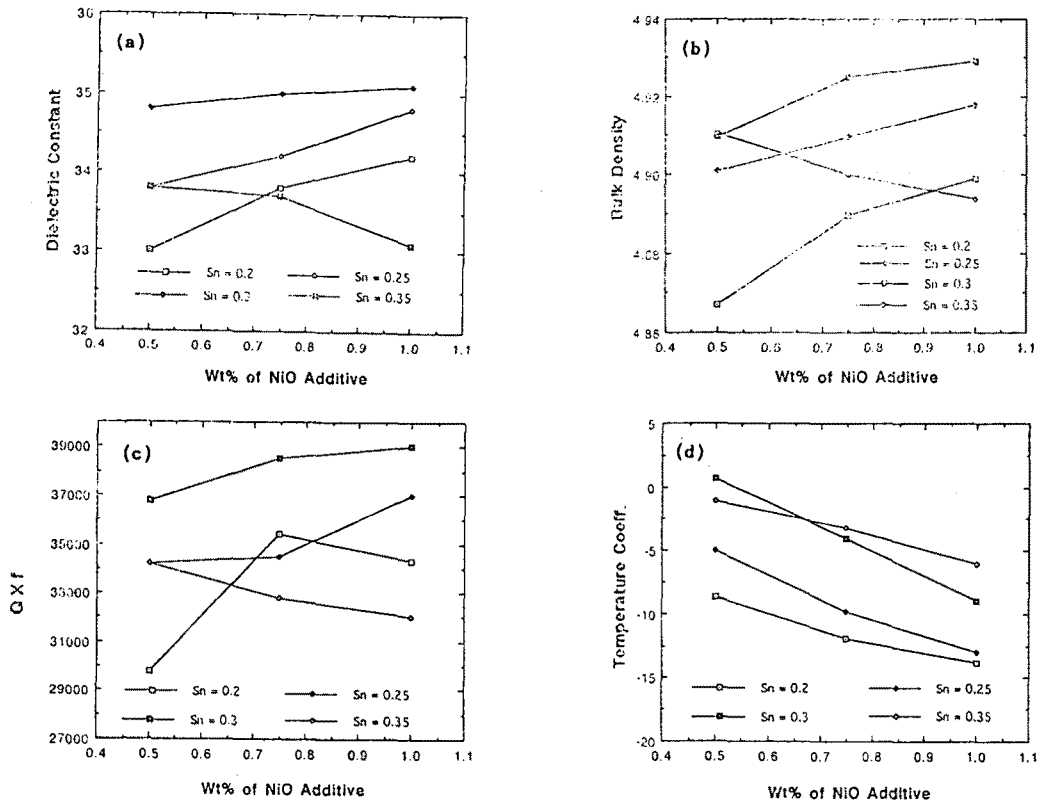


Fig. 1 Microwave characteristics  $(Zr_{1-x}Sn_x)TiO_4$  system as a function of various X and NiO additive content  
 (a) Relative dielectric constant (b) Bulk density (c)  $Q \times f_r$  Value  
 (d) Temperature coefficient of resonant frequency

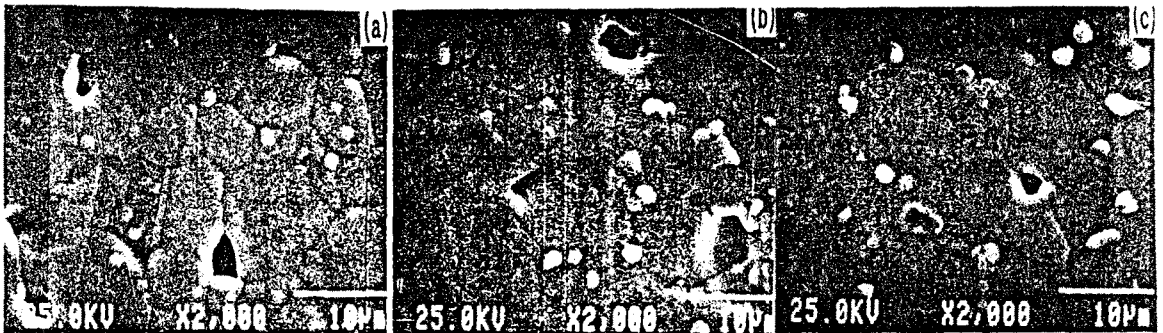


Fig. 2 SEM micrographs of  $(Zr_{0.7}Sn_{0.3})TiO_4$  system as a function of NiO additive content (a) 0.5 Wt% (b) 0.75 Wt% (c) 1.0 Wt%

터 급격히 감소함을 볼 수 있었다. Fig.1(d)는 공진 주파수의 온도계수로 Sn 양이 적을수록 (-)값으로 증가하는 경향이 나타나며 이는 기존에 보고된 경향과 일치하며<sup>(2)</sup> NiO 양이 증가함에 따라 공진주파수 온도계수가 (-)쪽으로 증가하는 경향을 보이며 이는 유전율의 증가에 공진주파수 온도계수 절대값이 증가함을 볼 수 있다.

### 3-2. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>첨가에 따른 유전특성

하소공정을 거친  $(Zr_{0.7}Sn_{0.3})TiO_4$  기본조성에 1.0wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 0.75wt% NiO 조성으로하여 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> 첨가에 따른 유전 특성을 조사하였다. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 WO<sub>3</sub>는 결정립을 균일하게하고 격자의 불균일성을 억제함으로써 Q값을 크게하는 것으로 알려져있다.<sup>(3)</sup> Fig. 3 (a)는 첨가량에 따른 유전율의 변화로서 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 경

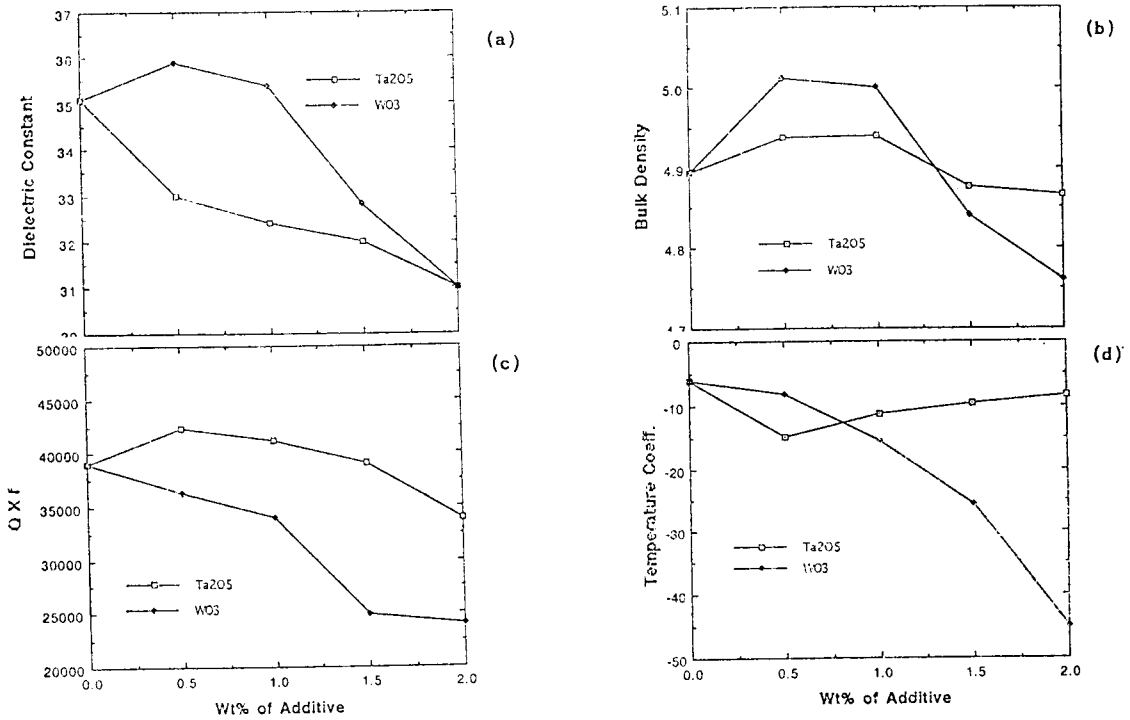


Fig. 3 Relative dielectric constant of (Zr<sub>0.7</sub>, Sn<sub>0.3</sub>)TiO<sub>4</sub> system as a function of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> additive content  
 (a) Relative dielectric constant (b) Bulk density (c) Q x f<sub>0</sub> Value  
 (d) Temperature coefficient of resonant frequency

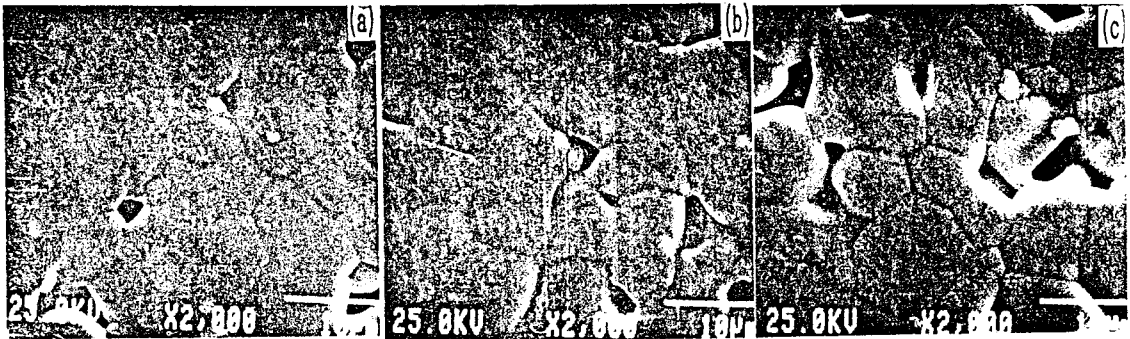


Fig. 4 SEM micrographs of (Zr<sub>0.7</sub>, Sn<sub>0.3</sub>)TiO<sub>4</sub> system as a function of various additive content  
 (a) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.5 Wt% (b) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.0 Wt% (c) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.5 Wt%

우 첨가량이 증가함에 따라 유전율이 감소하는 경향을 볼 수 있었으며 이는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 NiO와 서로 반응하여 유전율이 낮은 다른 상을 형성하여 결정립내로 들어 감으로 나타나는 현상으로 생각되며 WO<sub>3</sub>의 경우에 유전상수가 증가하는 것은 자체 유전율이 높은 WO<sub>3</sub>가 NiO와 반응하여 생성된 (Ni<sub>1/2</sub> W<sub>1/2</sub>)O<sub>2</sub>가 결정립내로 침투하여 유전율을 높이는 것으로 생각되며 1.0 Wt% 이상의 경우에는 기공에 의한 영향으로 유전율이 감소되는 것으로 생각된다. Fig. 3(b)는 첨가제에 따른 소결밀도로서 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 결정립을 제어하

는 역할을 함으로서 소결밀도가 증가됨을 볼 수 있으며 WO<sub>3</sub>의 경우에도 거의 같은 양상으로 볼 수 있다. Fig. 4의 SEM 사진에서 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>를 첨가시 결정립계에 존재하였던 NiO rich상이 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>와 서로 반응하여 결정립 내로 침투하여 NiO rich상이 없어짐을 볼 수 있으며 1.0 wt% 이상 첨가시는 고용한계를 초과하여 기공이 증가함을 볼 수 있다. Fig. 3(c)는 품질계수 Q x f<sub>0</sub> 값이 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 경우 1.0 wt%까지 증가하는 이유로서는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 결정립을 균일하게 하고 격자내에 치환되어 불균일성을 억제함으로써 Q

$x$   $f_0$ 값을 증가시키는 것으로 생각된다.  $WO_3$  첨가시  $Q \times f_0$ 값이 감소하는 이유는  $WO_3$  자체가 전도성 물질의 특징을 가지고 있으므로하여 전기 전도도가 증가하여 유전손실이 증가하여  $Q \times f_0$ 값이 감소하는 것으로 생각된다. Fig.3(d)는 공진주파수의 온도계수로  $Ta_2O_5$ 의 경우 첨가량이 증가하면 (+)방향으로 공진주파수 온도계수가 증가함을 볼 수 있으며  $WO_3$ 의 경우에 이와 반대되는 경향으로 공진주파수 온도계수가  $-50 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 로 (-)쪽으로 커짐을 볼 수 있다.

#### 4. 결론

1.  $(Zr_{1-x}, Sn_x)TiO_4$ ,  $X = 0.2 - 0.35$ 에서  $X = 0.3$ ,  $B_2O_3$  1.0 wt%, NiO 1.0 wt%에서  $\epsilon_r = 35 \pm 1$ , 품질 계수  $Q \times f_0 = 39000$ , 공진주파수 온도계수  $\tau_f = -10.2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 의 양호한 유전특성을 가진다.
2.  $(Zr_{0.7}, Sn_{0.3})TiO_4$ ,  $B_2O_3$  1.0 wt%, NiO 1.0 wt% 기본 조성에  $Ta_2O_5$ ,  $WO_3$ 을 첨가시 유전 특성은 감소하였으나  $Ta_2O_5$ 의 경우 공진주파수 온도계수가 (+)값을 가질 수 있는 가능성을 볼 수 있다.

#### 5. 참고문헌

1. 김경용, 김왕섭, 최환, 김진덕, "고주파 대역의 고유전율 유전체 공진기의 전기적 특성 측정에 관한 연구," 한국물리학회 응용물리 Vol. 4, No.3, pp. 392-399, 1991.
2. S.Hirano, T.Hayashi and A.Hattori, "Chemical processing and Microwave Characterity of  $[Zn, Sn]TiO_4$  Microwave Dielectrics," J. Am. Ceram. Soc., 74[6], pp. 1320-1324, 1991
3. U.S. Patent, No. 4,665,041 (1987)