

(Zr_{0.65} Sn_{0.35})Ti_{1.04}O₄ 세라믹스의 NiO 첨가량 및 소결온도에 따른 고주파 유전특성

° 윤중락*, 홍성용*, 이현용**, 권정열**, 김경용***

* 한국쌍신전기 연구소, ** 명지대학교, *** 한국과학기술연구원

Microwave Dielectric Properties of (Zr_{0.65}Sn_{0.35})Ti_{1.04}O₄ Ceramics according to Doped NiO and Sintering Temperature

J.R. Yun*, S.Y. Heung*, H.Y. Lee**, J.Y. Kwon**, K.Y. Kim***

* Korea Sang Shin Co., LTD., ** Myong Ji Uni., *** KIST

Abstract

(Zr_{0.65} Sn_{0.35})Ti_{1.04}O₄ system which has a dielectric constant, low dielectric loss and temperature coefficient was investigated. Temperature coefficient varied from positive to negative with increasing of NiO. For the NiO content 1.0wt%, i.e (Zr_{0.65} Sn_{0.35})Ti_{1.04}O₄, the ceramic showed very good dielectric properties such as $\epsilon = 37.8$, $Q \times f_0 = 49,000$ and $\tau_f = 4 \pm 1$ ppm/°C.

1. 서 론

정보화 사회의 진전과 더불어 이동통신, CATV, 위성방송 등 사회적 역할이 중요시 되고 있으며 유전체 공진기의 응용 분야로는 시스템으로서 TVRO(SHF TV down Converter), 도난 방지 시스템, 레이다 시스템, 다중채널 고주파 통신 시스템, 측정장치 등이 있고 회로 응용 분야로는 고주파 발진기(DRO), 고주파 집적 회로(MIC), 각종 filter 종류 등이 있다. 특히 위성 통신 시스템에 사용되고 있는 대표적인 조성물로서는 유전율 20 - 30대에서 높은 Q값 ($Q \times f = 200,000$)을 나타내는 복합 페로브스카이트형 고용체(BMT, BZT), 유전율이 30 - 40, 중간 정도의 Q 값 ($Q \times f = 50,000$)을 갖는 BaO-TiO₂계와 ZST계등이 있다. 또한, 유전체 공진기를 MMIC(Monolithic Microwave Integrated Circuit)와 함께 사용하여 고주파 발진기 제작시 MMIC 및 주변회로의 온도특성을 보상하기 위해서는 -3 - +9 ppm/°C의 온도계수를 유전체 공진기가 필요하다. (1) 따라서 본 논문에서는 β -PbO 구조를 가지며 약 1120 - 1150°C사이에서 high temperature form(HTF)에서 low temperature form(LTF)으로 전이하는 ZrTiO₄계 (2)세라믹스에 SnO₂를 첨가하여 HTF를 안정시킨 (Zr_{1-x} Sn_x)TiO₄계에서 기존의 발표된 조성이나 특허화된 조성을 피하면서도 우수한 온도 특성을 갖는 유전체를 개발하기 위하여 TiO₂를 0.04 mol 과잉첨가 하였다. 특히 기존에 소결 조제로서 사용되는 ZnO 대신 B₂O₃를 첨가하였으며 유전특성 향상을 위하여 NiO를 첨가 후 첨가량에 따른 유전특성 및 소결 특성을 조사 하였다.

2. 실험 및 측정 방법

본 실험에서는 순도 99.9% 이상의 ZrO₂SnO₂TiO₂를 주성분으로 하여 (Zr_{0.65} Sn_{0.35})Ti_{1.04}O₄의 조성식에 따라 평량 후 지르코니아 불을 사용하여 24시간 동안 습식혼합과 분쇄를 한 후 혼합이 완료된 원료를 1050°C에서 4시간 동안 하소하였다. 하소 분말에 B₂O₃, NiO와 첨가한 후 습식혼합 및 제분쇄를 행하였으며 직경이 10mm인 원통형 금형을 이용하여 1.0ton/cm² 압력으로 성형한 후 1330°C - 1420°C에서 4시간 동안 소결 하였으며 유기물의 휘발을 위하여 600°C에서 2시간 유지 하였고 승온 및 냉각 속도는 분당 5°C로 하였다. NiO 첨가량에 따른 존재상을 관찰하기 위하여 XRD 분석을 행하였으며 또한 전자 현미경을 이용하여 미세구조를 관찰 하였으며 EPMA로 정량 분석을 행하였다. 유전특성은 두 장의 은판 사이에서 TE₀₁₁ 공진 모드를 이용하는 Hakki and Coleman 방법으로 측정 하였으며 (측정 주파수 : 7.5 GHz), 공진 주파수 온도계수는 Cavity를 이용하여 25°C - 75°C의 범위에서 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1 소결 밀도의 변화

소결 조제로서 B₂O₃를 1.0wt%를 첨가 한 (Zr_{0.65} Sn_{0.35})Ti_{1.04}O₄ 계에 NiO 첨가량 및 소결 온도에 따른 밀도의 변화를 그림 1에 나타내었다. NiO 첨가량의 증가에 따라 밀도가 점차적으로 증가하며 2.0 wt%의 경우 급격히 감소 함을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 그림 3에서의 NiO 첨가에 따른 전자 현미경 사진에서도 볼 수 있듯이 NiO가 1.5wt%이하 첨가시에는 입성장 억제제로서 작용하여 결정립이 균일하게 성장함으로써 밀도를 증가시키는 반면 NiO 2.0wt% 경우 고용한계를 지나므로하여 제 2상을 형성하며 기공이 증가함을 볼 수 있다. 또한, 유전특성 향상을 위하여 첨가하는 것으로 알려진 NiO가 소결에도 큰 영향을 끼침을 볼 수 있다. 소결 온도에 따른 밀도의 변화는 NiO 첨가량이 1.0 wt% 이하에서는 온도의 증가에 따라 소결 밀도가 증진 됨을 볼 수 있으나 그 이상의 경우 소결 온도 증가에 따라 소결 밀도가 감소되는 영역이 나타나기도 한다. 이와 같은 이유로는 결정립계의 석출물로서 작

용하는 NiO rich 상이 석출물로서 표면에 나타나게 된 결과로 생각된다.

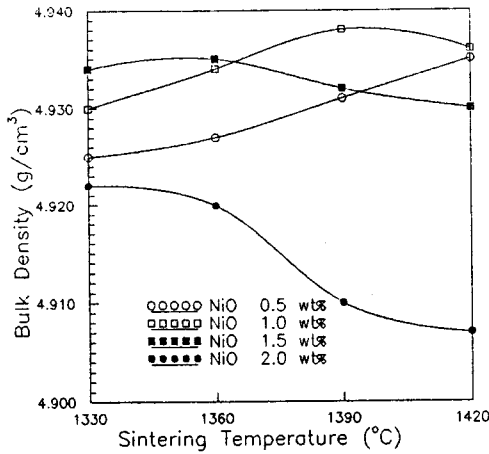


그림 1. NiO 첨가량 및 소결 온도에 따른 밀도의 변화

3-2 결정 구조 및 미세구조의 변화

그림 2는 1360°C, 4시간 소결한 시편의 NiO 첨가량에 따른 XRD 결과로서 결정상은 orthorhombic 구조를 보이며 NiO를 1.5 wt% 첨가할 때까지 특별한 회절선의 변화가 나타나지 않았으며 2.0 wt% 첨가시 2 θ 부근에서 NiTiO₃에 상되는 회절선을 볼 수 있다. 이와같은 현상은 NiO를 과량 첨가함으로써 하여 그중의 일부가 TiO₂와 반응하여 새로운 화합물인 NiTiO₃을 생성하였다고 볼 수 있다. 그림 3은 1360°C, 4시간 소결한 시편의 NiO 첨가량에 따른 전자 현미경 사진으로서 NiO 첨가량에 따라 결정립이 균일하게 성장 됨을 볼 수 있으며 이와 같은 이유로는 첨가된 NiO가 결정립 내부로 확산되지 않고 주로 결정립계에 남아 결정립 성장을 억제하기 때문이라 하였다.⁽³⁾ NiO의 증가에 따라 석출물이 많이 관찰되고 있으므로 석출물과 결정립계 내의 성분을 관찰하기 위하여 EPMA 분석을 행하였으며 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 (a)는 결정립계를 분석한 결과로서 결정립계에서는 Zr, Sn, Ti peak만 나타날 뿐 NiO는 거의 나타나지 않았다. 그림 (b)는 석출물을 분석한 결과로서 NiO와 Ti가 주 성분으로 나타남을 볼 수 있다. 따라서 본 시스템의 경우에도 기존의 보고와 거의 비슷한 결과를 나타남을 볼 수 있다.

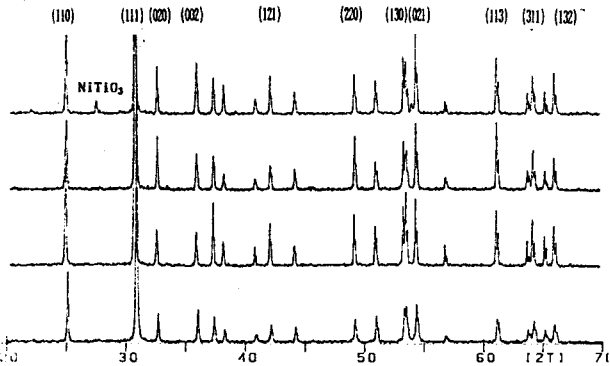


그림 2. NiO 첨가량에 따른 XRD 결과 (1360°C, 4시간 소결한 시편)

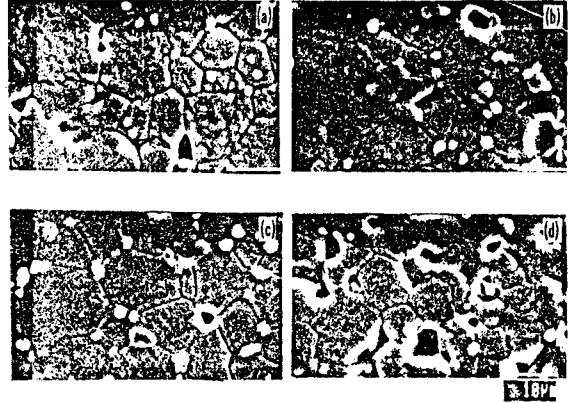


그림 3. NiO 첨가량에 따른 전자 현미경 사진

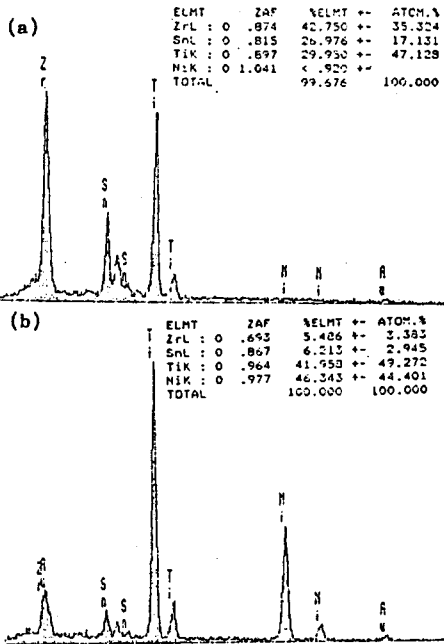


그림 4. NiO 1.0wt%, 1360°C, 4시간 소결한 시편 EPMA 결과 (a) 결정립계 (b) 석출물

3-3 (Zr_{0.65}Sn_{0.35})Ti_{1.04}O₄계 마이크로파 유전특성

그림 5는 (Zr_{0.65}Sn_{0.35})Ti_{1.04}O₄ 시편의 소결 온도 및 NiO 첨가량에 따른 시편의 소결 온도 및 NiO 첨가량에 따른 유전율의 변화로서 1330-1360°C 소결의 경우 NiO 첨가량이 1.5 wt%까지는 유전율이 증가하고 그 이상 첨가되는 경우 급격히 저하되고 있으며 1390°C까지는 소결온도가 증가할수록 유전율이 향상됨을 볼 수 있다. 이와 같은 결과를 그림 1의 소결밀도와 연관시켜 보면 본 시스템의 경우 유전율의 변화는 1.5 wt%까지는 조성보다는 소결밀도와 밀접한 관계가 있음을 볼 수 있으며 그 이상에서는 제 2상의 형성으로 유전율이 감소한다고 생각된다. 소결 온도에 따른 유전율의 변화를 보면 과소결로 인하여 NiO rich 상이 새로운 상으로 변화함으로써 유전율이 감소되는 것으로 예상된다. 그림 6는 각 소결온도에서 NiO의 첨가량에 따른 Q x f_o의 변화를 보여주는 그림으로 NiO가 1.0wt%까지는 증가하다 그 이상 첨가되면 감소함을 알 수 있다. 일반적으로 세라믹스 유전체에서의 손실은 결정립의 격자 빈자리

(vacancy), 불순물 등에 의한 점 결함과 입계, 기공, 제 2 상 등의 불균일한 미세 구조에 의하여 일어나게 된다. (1)

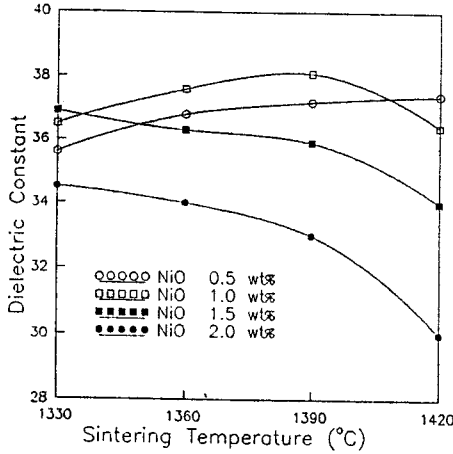


그림 5. 소결 온도 및 NiO 첨가량에 유전율의 변화

일반적으로 불순물이나 제 2상의 존재에 의하여 $Q \times f_0$ 을 감소 시키는 것으로 알려져 있으나 본 실험의 경우 기존에 보고된 ZST 값($Q \times f = 50,000$)과 큰 차이를 보이지 않은 것으로 보아 NiO rich상이 결정립계를 균일하게 함으로서 결정립계의 손실을 감소시킴으로 하여 특성을 향상 시킬 수 있으며 결정립계 존재하는 석출물에 따른 영향 보다는 입계 손실, 미세구조가 중요한 인자임을 보여 준다. 또한 소결온도가 증가 할 수록 $Q \times f_0$ 값이 감소하는 경향을 볼 수 있으며 확실한 원인을 알 수는 없지만 결정립계가 증가함으로 나타나는 결과로 생각된다. 그림 7은 NiO 첨가량에 따른 공진주파수의 온도계수의 변화로서 첨가량이 증가함에 따라 공진 주파수 온도계수가 (-)값에서 (-)로 변화함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 Kell 등이 주장한 기울어진 산소 팔면체를 가진 페로브 스키이트 구조의 물질의 경우 온도에 따라 기울어짐의 정도가 변하기 때문에 온도계수가 변한다는 보고와 Nishigaki (4)

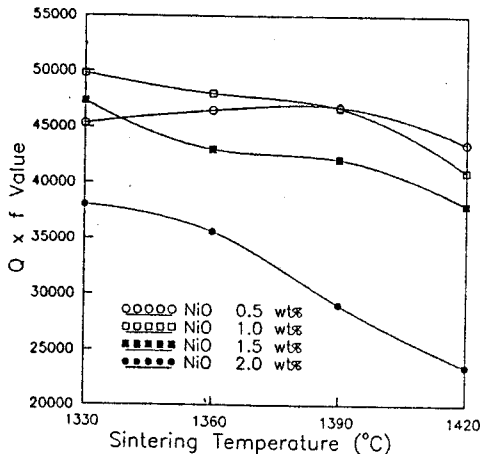


그림 6. 소결온도 및 NiO의 첨가량에 따른 $Q \times f_0$ 변화

의 연구에서와 같이 Volume Mixture Rule 따르는 경우가 있는데, 본 시스템의 경우 NiO 첨가량이 매우 적음으로 격자내로 들어간 Ni 이온에 의한 산소 팔면체의 뒤뜰림이 (-)의 온도계수를 갖는데 더 크게 작용하였다고 생각된다. 또한 소결 온도에 따라서는 감소 폭이 작아짐을 알 수 있다.

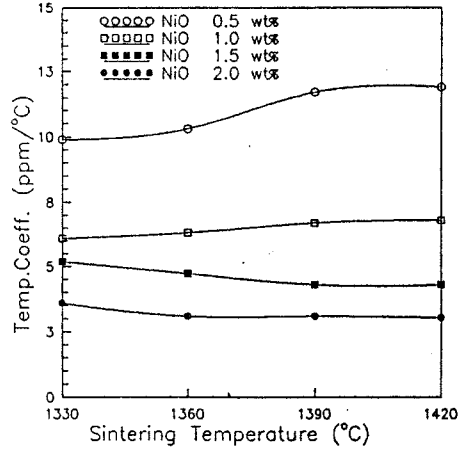


그림 7. 소결온도 및 NiO의 첨가량에 따른 공진주파수 온도계수 변화

4. 결 론

- (1) NiO 첨가량이 1.0 wt%, 소결조건 1390°C, 4시간에서 유전율이 37.8로서 양호한 값을 가진다.
- (2) $Q \times f_0$ 의 경우 첨가제에 따른 영향 보다는 소결 온도가 큰 영향을 끼침을 볼 수 있으며 NiO 1.0wt%에서 양호한 값을 나타낸다.
- (3) 공진주파수의 온도계수의 경우 NiO를 첨가함에 따라 +에서 -로 변화함으로 첨가량을 조절하여 원하는 온도계수를 얻을 수 있음을 볼 수 있다.

5. 참고 문헌

- (1) B.C.H. Steele, "Electronic Ceramics" Elsevier Applied Science, pp 93, 1991
- (2) G. Wolfram and H. E. Gobel, "Existence Range, Structural and Dielectric Properties of $Zr_xTi_ySn_zO_4$ Ceramics ($x+y+z = 2$)" Mat. Res. Bull., 16, 1455 - 1463 (1981)
- (3) K. Wakino et al., "Microwave Characteristics of $(Zr, Sn)TiO_4$ and $BaO-PbO-Nd_2O_3-TiO_2$ Ceramics," Am. Ceram. Soc. Bull., 66(9), 1405-1410 (1987).
- (4) S. Nishigaki, S. Yano, H. Kato and T. Nonomura "BaO-TiO₂-WO₃ Microwave Ceramics and Crystalline BaWO₄," J. Am. Ceram. Soc., 71 (1) C-11 (1988)