

Ni가 첨가된 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 세라믹스의 미세구조와 고주파유전성질
Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Ni-doped $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ Ceramics

이달원* 남 산 변재동
김명호

고려대학교 재료공학과
창원대학교 재료공학과

Dal-Won Lee*
Sahn Nahm Jae-Dong Byun
Myong-Ho Kim

Dept. of Materials Sci. Eng. Korea Univ.
Dept. of Materials Sci. Eng. Korea Univ.
Dept. of Materials Sci. Eng. Changwon Univ.

Abstract

The effect of NiO addition on the microstructure and microwave dielectric properties of $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ (ZST) was investigated. With the NiO addition, a dense ZST body of density higher than 95% has been achieved in the sintering temperature range of 1400 to 1500°C. Energy dispersive X-ray spectrometry (EDS) analysis of sintered specimen shows the presence of second phase at grain boundaries, which is considered to be $NiTiO_3$. Dielectric constant of the specimen is found to increase linearly with density. Q-values and TC_f decrease with increasing NiO content. The variation of dielectric properties with NiO content is discussed in term of the second phase. The ZST ceramics with small amount of additive gave $\epsilon_r = 38$, $Q = 7000$ at 7 GHz and $TC_f = -0.5$ ppm/°C, comparable with the values obtained by previous investigations.

1. 서론

Zirconium tin titanate (ZST) ceramics는 SHF band에서 상당히 좋은 고주파 성질을 가지는 재료로써, $\epsilon_r = 38$, $Q(7GHz)=7,000$, 그리고 zero TC_f 의 유전특성을

갖는다. 그러나 ZST powder는 쉽게 소결되지 않아 소결성을 향상시키고 치밀화 온도를 감소시키며, Q 값을 향상시키기 위해 사용된 다양한 소결제와 첨가제의 효과에 대한 많은 연구들이 있었다[1],[2].

앞선 연구에 따르면[3]-[6], ZST의 고주파 유전 특성들은 조성, 미세구조 그리고 이차상의 존재에 영향을 받는다. 그러므로 고주파 유전성질들을 향상시키기 위해 적절한 첨가제와 첨가제의 적정량 그리고 processing 조건을 선택하는 것이 중요한 것으로 알려졌다.

본 논문에서는 NiO의 첨가가 ZST의 미세구조와 고주파 유전특성들에 미치는 영향에 대해 고찰하였고, 또한 유전특성에 영향을 미치는 입계상에 대해서도 연구하였다. 이런 효과들을 이해하는 것이 향상된 유전특성을 가진 재료의 개발에 중요하다

2. 실험방법

ZST ceramics는 99%이상의 순도를 가진 산화물로부터 준비되었다. 0.25-2.0wt% NiO 첨가제를 가진 50mol% TiO_2 , 40mol% ZrO_2 그리고 10mol% SnO_2 의 oxide compound를 zirconia ball을 사용하여 nylon jar에서 24hr 동안 milling하였고, 5hr 동안 1150°C에서 하소하였다. 하소된 시료를 12hr 동안 remilling한 후 powder는 건조하였다. 1300-1500°C의 온도구간에서

4hr 동안 대기분위기에서 소결하였다.

소결된 disk의 결정상은 X-ray diffractometer를 사용하여 확인하였다. 시편의 미세구조는 TEM과 SEM을 사용하여 조사하였다. TEM 시편은 disk 형태로부터 절단하여 grinding후, argon을 사용하여 ion milling 하였다. 조성분석은 SEM과 TEM에 부착된 EDS system으로 하였다. 소결된 시편의 밀도는 water immersion technique으로 측정하였다. 평균 grain size는 grain들의 평균 linear intercept를 구함으로써 결정하였다.

고주파영역에서 유전성질들은 Hakki-Coleman 과 Courtney에 의해 제시된 dielectric post resonator technique에 의해서 측정하였다. 유전특성의 측정을 위해 선택된 특정 모드는 TE₀₁₁ mode이고 이 논문에서 보고된 Q-factor는 7GHz의 주파수에서 normalize된 값이다.

3. 결과 및 고찰

1400°C에서 4hr 소성한 ZST시편의 XRD data를 NiO 양에 함수로 그림 1에 나타내었다. 주 peak들은 모두 ZST의 orthorhombic unit cell에 해당된다. 한편 NiO 첨가량에 따른 격자상수의 변화는 없었다. 그러나 NiO가 많이 첨가된 시편에서는 *에서 표시된 것처럼 Ni-rich이차상이 발견되었다. 이차상의 존재를 확인하기 위해, 소결된 시편을 SEM, TEM 및 EDS 분석을 하였다. 그림 2는 NiO가 1.0 및 2.0 wt%첨가된 시편의 SEM EDS 분석 결과이다. 입계영역(그림 2의 B와 D)에서는 Ni와 Ti가 주성분인 이차상이 있음이 확인되었고, 입내(그림 2의 A와 C)에서는 Ni가 없음이 확인되었다.

그림 3(a)는 이차상의 bright field image이다. inset은 동일 지역의 회절 pattern이다. 이 그림에서 보여주는 원형 pattern은 입계상은 다결정상임을 보여준다. 그림 3(b)는 이차상의 TEM EDS 결과로서 주성분이 Ni와 Ti임을 보여준다. 위 결과를 종합해 볼 때, 이차상은 NiTiO₃상으로 간주할 수 있다. 그러나 Ni₂TiO₄와 같은 다른 화합물의 존재가능성을 배제할 수 없다.

위와 같은 해석을 확인하기 위하여, NiTiO₃ ceramics를 1330-1400°C 에서 2시간동안 소결하여, X-ray분석을 수행하였다(그림 4). 33.2°에서 나타나는 major peak은 그림 1의 *에 표시된 peak 과 일치하였다. 한편, NiTiO₃의 유전상수와 Q값은 7GHz 에서 각각 12 와 3,500으로 측정되었다. 이 값들은 ZST의 특징치보다 약간 낮은 값들이며, ZST의 유전특성을 논의할 때 다

시 언급될 것이다.

그림 5는 NiO의 첨가량과 소결온도에 따른 grain size와 밀도의 변화를 나타낸 것이다. 평균 grain size는 NiO의 양과 소결온도에 따라 증가한다. 이러한 결과는 입계에 존재하는 Ni-rich 이차상에 기인하는 것으로 생각된다. 따라서 Ni 이온은 결정성장촉진제로 작용하고 있는 것으로 생각된다.

대체로 소결된 시편의 밀도는 NiO 양에 따른 큰 변화를 보이지 않았다. 그러나 상대밀도는 소결온도에 따라 점진적인 증가를 보였다. 1300°C 이상에서 소결된 시편의 밀도는 미량의 NiO가 첨가된 시편을 제외하고는 대략 93%이상의 이론밀도를 가졌다.

그림 6(a)는 NiO 양과 소결온도에 따른 ϵ_r 의 변화를 나타낸 것이다. 모든 소결온도에서 NiO양에 따른 ϵ_r 의 변화는 밀도의 변화와 유사함을 볼 수 있다. 그림 7은 ϵ_r 을 이론밀도의 함수로 나타낸 것이다. ϵ_r 은 기대되었던 것처럼 밀도가 증가함에 따라 선형적으로 증가함을 보인다. 이로부터 상대밀도가 유전상수에 영향을 끼치는 주요 요소임을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 다른 연구자들의 보고와 일치한다.

그림 6(b)는 첨가량에 따른 Q-factor의 변화를 나타낸 것이다. 첨가량이 증가함에 따라 Q값이 약간 감소하는 경향을 보여준다. 이는 입계에 존재하는 NiTiO₃형의 이차상에 의한 것으로 여겨진다

그림 6(c)는 공진주파수의 온도계수를 NiO의 함수로 나타낸 것이다. NiO가 0.25에서 2.0wt%로 증가함에 따라 TC_r는 -0.5~-3.4 ppm/°C로 감소하였다. 이런 결과는 NiTiO₃의 boundary phase의 형성결과로 설명할 수 있다. 즉, -15.8ppm/°C로 측정된 NiTiO₃의 TC_r 값이 NiO양이 증가함에 따라 주요 factor로 작용하기 때문에 TC_r의 감소를 보이게 된다.

4. 결론

- (1) NiO를 첨가함으로써 1400°C에서 95%이상의 이론 밀도를 가진 치밀한 ZST ceramics를 얻었다.
- (2) 소량의 이차상이 입계에서 관찰되었으며, 이차상의 대부분은 NiTiO₃인 것으로 생각된다. 반면에 grain내에는 Ni이온이 존재하지 않았다.
- (3) ZST의 ϵ_r 은 NiO의 양에 거의 영향을 받지 않는다.
- (4) ZST의 Q값은 NiO 첨가량의 증가에 따라 감소하며 이는 입계에 NiTiO₃형의 이차상때문이다.
- (5) TC_r는 NiO 증가에 따라 -0.5 에서 -3.4 ppm/°C로

감소했다. 이것은 $-15.8 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 의 TC를 가진 NiTiO_3 상이 입계에 존재하기 때문이다.

References

1. K. Wakino, K. Minai, and H. Tamura, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.67, No.4, PP.278-281, 1984.
2. G. Wolfram and H.E. Gobel, *Mat. Res. Bull.*, Vol.16, PP.1455-1463, 1981.
3. R. Christoffersen and P.K. Davis, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.75, No.3, PP.563-569, 1992.
4. F.H. Dulin and D.E. Rase, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.43, No.3, PP.125-131, 1960.
5. A.E. McHale and R.S. Roth, *Com. Am. Ceram. Soc.*, Vol.2, C18-C20, 1983.
6. F. Azough and R. Freer, *British Ceramic Proceeding No.42 in Complex Microstructure* edited by R. Steileus and D. Taylor, March PP.225-232, 1989.

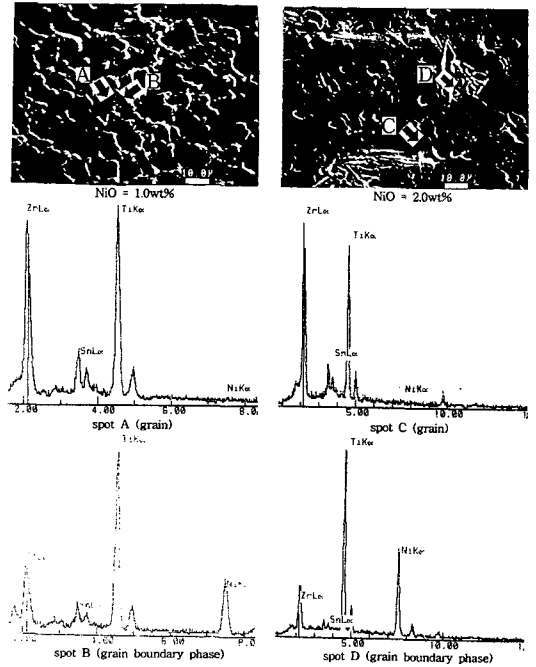


그림 2. 1.0과 2.0wt% NiO가 첨가된 ZST에서 grain 과 grain boundary phase의 SEM EDS

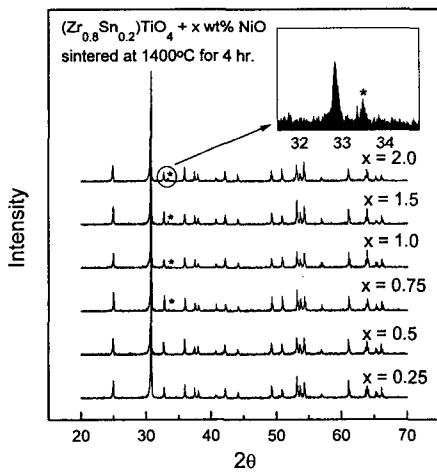


그림 1. 1400°C에서 4시간 소결한 NiO가 첨가된 ZST 의 X-ray spectra



그림 3. (a) 1.0wt% NiO가 첨가된 ZST에서 입계상의 TEM bright field image

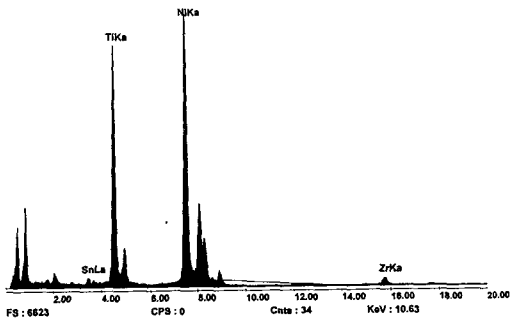


그림 3. (b) 1.0wt% NiO가 첨가된 ZST에서 입 계상의 TEM EDS

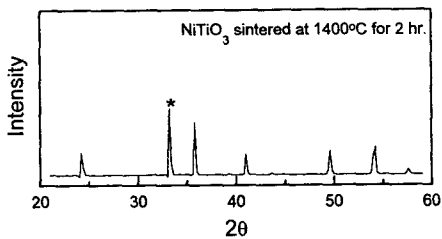


그림 4. 1400°C에서 2시간 소결한 NiTiO₃의 X-ray spectra

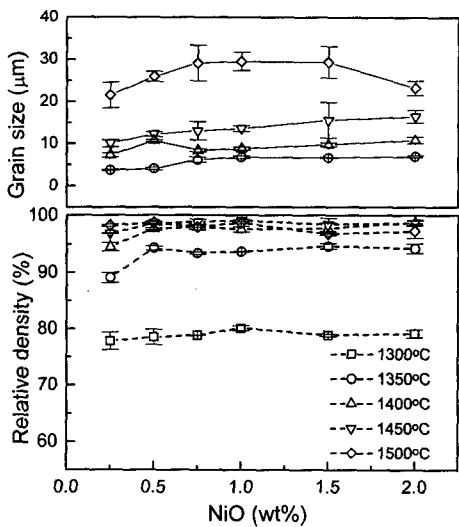


그림 5. 여러온도에서 소결한 ZST의 NiO첨가 량에 따른 grain size와 상대밀도

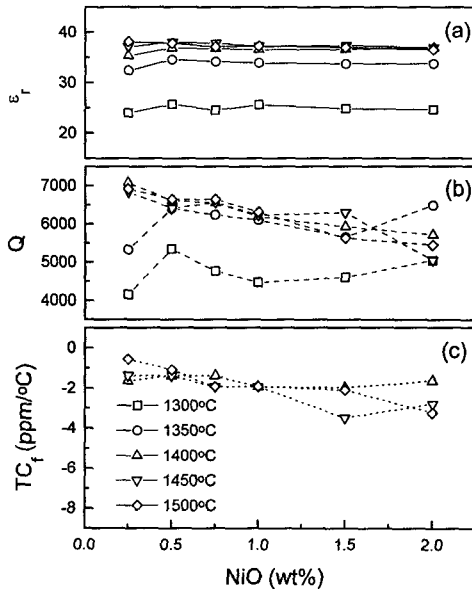


그림 6. 여러온도에서 소결한 ZST의 NiO첨가 량에 따른 (a) 유전상수 (b) unloaded Q (7GHz) (c) 공진주파수의 온도 의존성 (TC_f)

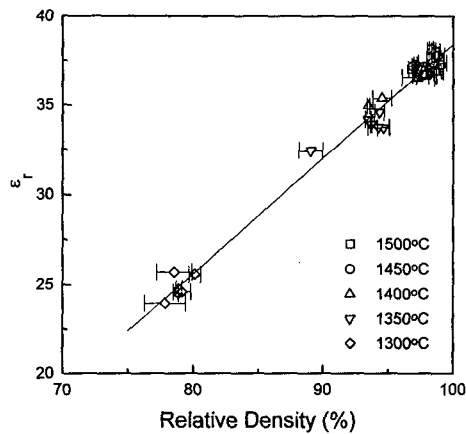


그림 7. 여러온도에서 소결한 ZST에서 유전상 수의 상대밀도의존성