

이동 통신용 ZST세라믹스의 소결조건에 따른 고주파 유전 특성

The Microwave Dielectric Properties of Sintering Condition of ZST Ceramics for Mobile Telecommunication System

서정철*, 이희영**

*영남대학교 전기전자공학부,

**영남대학교 무기재료공학과

Jung Chull Seo, Hee Young Lee,

*Department of Electrical & Electronic Engineering, Yeungnam University,

**Department of Materials Science and Engineering, Yeungnam University,

Abstract

소결온도 및 소결시간의 변화가 ZST세라믹의 유전상수 ϵ_r , 품질계수 $Q \cdot f$ 및 공진주파수의 온도계수 τ_f 에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 소결온도를 1420°C까지 올렸을 때 공진기 섭동방법으로 1.6GHz에서 측정된 품질계수 Q 가 가장 높았으나, 소결밀도 및 유전상수는 오히려 감소하였다. 소결시간의 증가에 따른 품질계수 Q 는 1300°C ~ 1380°C 온도 범위에서는 소폭 상승하였으며, 소결밀도 및 유전상수는 거의 일정하였다. 공진주파수의 온도계수 τ_f 는 소결온도 및 소결시간의 변화에는 거의 의존하지 않았다.

Key Word(중요용어): 품질계수, 공진주파수의 온도계수, 공진기 섭동방법.

1. 서 론

현대사회가 정보화 사회로 발전되어감에 따라 통신 정보량의 수요가 폭발적으로 증대되고 있으며, 마이크로파에서의 유전체 세라믹스의 이용이 급증함에 따라 마이크로파 유전체 세라믹스의 이득에 대한 요구가 증대되고 있다. 세라믹이 마이크로파 유전체로 사용되어지기 위해서는 높은 유전상수(ϵ_r)와 낮은 유전손실(또는 높은 무부하 Q 값($\approx 1/\tan \delta$)), 그리고 안정된 공진주파수의 온도계수(τ_f)를 가져야 하며, 특히 기지국(중계기)용은 높은 주파수의 품질계수($Q \cdot f$)를 요구한다. 이러한 요구조건을 만족시키기 위하여 복합페로스카이트계^{1,2)}, BaO-TiO₂계^{3,4)}, ZrSnTiO₄계⁵⁻⁸⁾, NdAlO₃-CaTiO₃계 등 많은 물질이 연구되어져 왔다. 이중 (Zr,Sn)TiO₄계 유전체 재료는 Wolfman 등⁵⁾이 ZrO₂-TiO₂의 2성분계 시스템을 기본으로 하여 ZrO₂, SnO₂, TiO₂의 몰비 변화에 따라

마이크로파 유전특성을 보고하였는데, (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄가 고용체중 높은 유전상수를 갖고, 매우 낮은 유전손실값을 가지며, 가장 안정된 공진주파수의 온도계수를 타나낸다고 하였다.

(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄는 ZrTiO₄에 Sn⁴⁺이온이 고용된 구조로서, 구조적으로 ZrTiO₄의 고온상 구조를 갖는다⁹⁾. ZrTiO₄의 고온상의 결정구조는 a -PbO₂와 유사한 사방정(orthorhombic, space group Pbcn)구조이며⁹⁾, 1130°C 부근에서 고온형에서 저온형으로의 상전이를 일으킨다고 알려져 있다¹⁰⁾. Hirano 등은 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄을 장시간 서냉(annealing)하면 서냉을 하지 않은 경우에 비하여 높은 Q 값을 얻는다고 보고하였다^{8,11)}.

본 연구에서는 Hayashi사로부터 수입한 유전율(ϵ_r)이 38, 공진주파수 온도계수(τ_f)가 0ppm/°C이라고 밝혀진 spray drying된 ZST 분말을 사용하여, 성형압과 소결온도 및 시간에 따른 시편의 특성을 측정하여 기지국(중계기)용으로 이용되는 유전체 공진기

재료의 최적 조건을 찾고자 한다.

2. 실험 절차

분말을 실린더형 금형에서 성형밀도 2.6g/cm^3 로 일축가압 성형하여 직경 41.2mm, 두께 15mm의 실린더형 시편을 제조하였다. 소결은 공기중에서 행하였으며, 300°C, 400°C, 600°C에서 각각 2시간 유지하여 결합제로 첨가된 PVA를 제거한 후, 승온속도 3°C/분으로 1300°C ~ 1420°C의 온도에서 5시간, 1380°C에서 10 ~ 20h 유지 후 900°C까지 1°C/분으로 냉각 후 노냉하였다.

소결된 시편을 분쇄한 분말에 대한 X-선 회절분석으로 소결온도 및 소결시간에 따른 결정상을 분석하였으며, 파단면을 절단해서 thermal etching한 후, 주사전자현미경으로 소결체의 미세구조를 관찰하였다.

소결온도 및 소결시간에 따른 유전상수(ϵ_r)와 품질계수 Q는 Network Analyzer를 사용하여 공진기 섭동방법으로 1.6GHz에서 TE_{018} 모드로 측정하였다. 공진주파수의 온도계수 τ_f 는 -10°C에서 80°C의 온도 범위에서 공진기 섭동방법을 사용하여 1.6GHz에서 TE_{018} 모드로 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 결정구조

Fig. 1과 Fig. 2는 소결온도와 소결시간의 변화에 따른 소결 시편의 XRD 분석결과를 나타낸 것으로서 주로 ZST에 해당하는 회절선이 나타났으며, 미미하지만 Zn_2TiO_4 의 2차상 회절선이 나타났다. 1300°C에서 1420°C에서 소결하였을 때 ZST 단일상 만이 존재하지는 않음을 알 수 있다

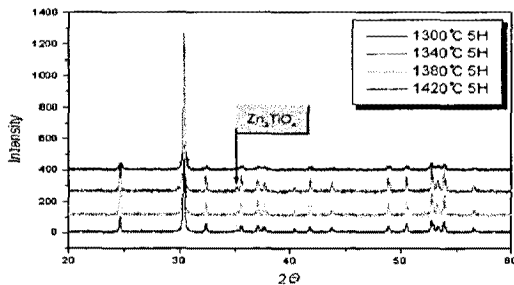


Fig. 1 XRD patterns of ZST ceramics sintered at 1300°C ~ 1420°C for 5h

3.2 미세구조

Fig. 3는 소결 온도 및 시간의 변화에 따른

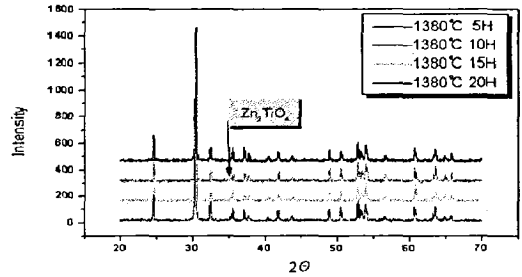


Fig. 2 XRD patterns of ZST ceramics sintered at 1380°C for 5h ~ 20h

ZST 유전체 파단면에서 관찰한 미세구조를 나타내었다. 소결 온도의 상승에 따라 결정립 크기가 증가하였으며, 소결 시간의 증가에 따라서는 결정립 크기가 크게 증가하지 않았음을 관찰할 수 있다. 이로써, 결정립 크기는 소결온도에 큰 영향을 받음을 알 수 있다.

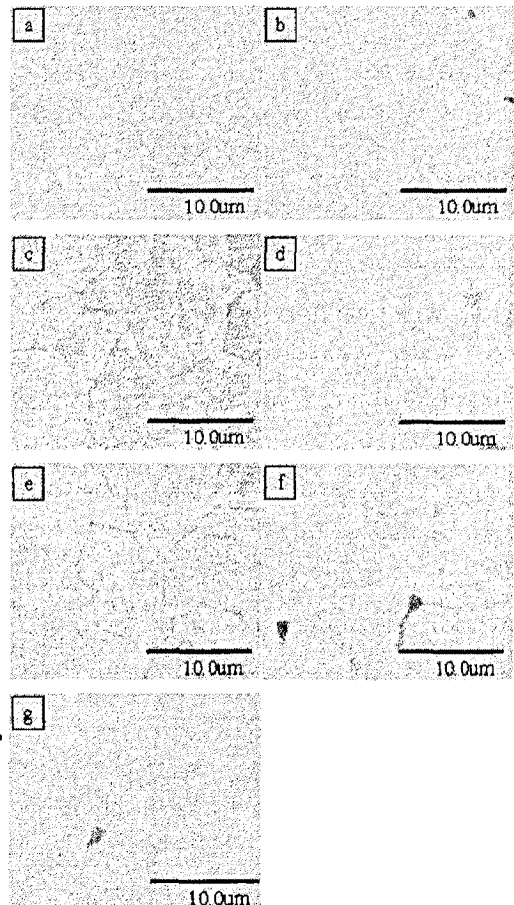


Fig. 3 SEM photographs of ZST ceramics sintered at a) 1300°C b) 1340°C c) 1380°C g) 1420°C for 5h and 1380°C for d) 10h e) 15h f) 20h

3.3 유전상수

Fig. 4는 소결 온도 및 시간의 변화에 따른 유전 상수를 나타낸 것이다. 이 때 유전상수는 공진기 섭동 방법으로 1.6GHZ에서 TE₀₁₈ 모드로 측정하였다. 측정결과 유전상수 값은 36.5정도로 소결 온도 및 시간에 따라 크게 변화하지 않았다.

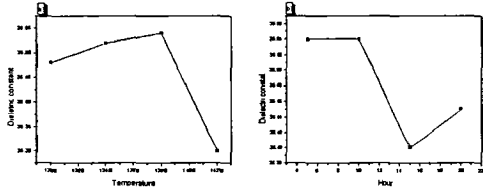


Fig. 6 Measured dielectric constant values as a function of a) sintering temperature (soaking time = 5h) and b) soaking time (sintering temperature = 1380°C) for ZST ceramics

3.4 품질계수

Fig. 7은 Network Analyzer를 사용하여 공진기 섭동방법으로 1.6GHZ에서 TE₀₁₈ 모드로 측정된 품질 계수 Q·f의 변화를 소결온도 및 소결시간에 따라 나타낸 것이며, 식 (1)은 공진주파수의 무부하 품질 계수를 계산하는 식을 나타낸 것이다.

$$Q_u = \frac{Q}{1 - 10^{-IL/20}} \quad (1)$$

(Q : 측정된 Q값, IL : 삽입손실)

온도별 값에 따르면 1420°C까지 계속 조금씩 상승하였으며, 시간별 값 역시 20시간까지 계속 상승하였고, 1380°C 15시간 소결한 것과 1420°C 5시간 소결한 시편의 측정 값이 비슷하게 됨을 알 수 있다. ZST 유전체의 품질계수 Q는 소결밀도나 결정립 크기에 무관하다고 보고되고 있는 것과 같이, 소결시간의 증가에 따른 소결밀도의 변화가 미미하여 소결 밀도가 품질계수에 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다.

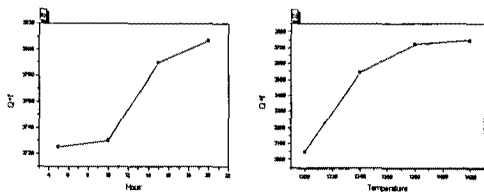


Fig. 7 Quality factor as a function of a) sintering temperature (soaking time = 5h) and b) soaking time (sintering temperature = 1380°C) for ZST ceramics

3.5 공진주파수의 온도계수

Fig. 8은 공진기 섭동방법으로 1.6GHZ에서 TE₀₁₈ 모드로 -10°C ~ 80°C에서 측정된 소결온도 및 소결 시간에 따른 ZST 유전체의 공진주파수 온도계수 τ_f 의 변화를 나타낸 것이며, 식 (2)는 온도계수를 구하는 식을 나타낸 것이다.

$$\tau_f = \frac{\Delta f}{f_0} \times \frac{1}{T-25} \quad (2)$$

측정결과 온도계수는 소결온도 및 소결시간에는 큰 영향을 받지 않으며, 온도가 높을수록 그리고 소결 시간이 길수록 0에 가까워지는 것을 확인 할 수 있었다.

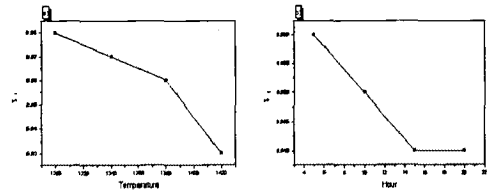


Fig. 8 Measured values τ_f of ZST ceramics with a) sintering temperature (soaking time = 5h) and b) soaking time (sintering temperature = 1380°C)

4. 결론 및 요약

XRD 분석결과 본 연구에 사용된 원료는 ZST에 ZnO를 첨가한 재료로서, 소결온도 및 소결시간에 대해서는 제 2차상이 존재하였다. 미세구조 분석결과 소결온도가 높을수록 입자의 크기가 계속 커짐을 알 수 있으며, 입자의 크기가 크다고 해서 품질계수가 무조건 커지는 것은 아니며, 어느 한계에서 아주 작은 변화만 생기는 것을 알 수 있었다. 또한, 유전상수가 1420°C에서 떨어진 것은 파소결에 의한 액상의 형상으로 인한 것으로 여겨지며, 파인소결이 되었음에도 불구하고 1420°C에서 품질계수가 아주 조금의 상승 곡선을 나타내는 것은 품질계수 값을 저하시키는 2차상인 Zn₂TiO₄가 같이 휘발하기 때문이라고 사료된다.

τ_f 는 소결 온도 및 시간에는 큰 변화가 없으며, 소결 온도가 높거나, 소결시간이 길수록 0에 가까워지는 것을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

1. K. H. Yoon, D. P. Kim and E. S. Kim. "Effect of BaWO₄ on the Microwave Dielectric

- Properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 77(4), 1062-1066 (1994).
2. P. K. Davies, J. Tong and T. Negas, "Effect of Ordering-Induced Domain Boundaries on Low-Loss $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - BaZrO_3 Perovskite Microwave Dielectrics." J. Am. Ceram. Soc., 80(7), 1727-1740 (1997).
 3. K. H. Yoon, J. B. Kim, W. S. Kim and E. S. Kim, "Effect of BaSnO_3 on the Microwave Dielectric Properties of $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$," J. Mater. Res., 11(8), 1996-2001 (1996).
 4. J. M. Wu and H. W. Wang, "Factors Affecting the Formation of $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$," J. Am. Ceram. Soc., 71(10), 869-875 (1988).
 5. G. Wolfram and H. E. Gobel, "Existence Range, Structural and Dielectric Properties of $\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{Ti}_z\text{O}_4$ Ceramics($x+y+z=2$)," Mater. Res. Bull., 16, 1455-1463 (1981).
 6. K. H. Yoon, E. S. Kim, "Dielectric Characteristics of Zirconium Tin Titanium Ceramics at Microwave Frequencies," Mater. Res. Bull., 30(7), 813-820 (1995).
 7. D. M. Iddles, A. J. Moulson, "Relationships between Dopants, Microstructure and the Microwave Dielectric Properties of ZrO_2 - TiO_2 - SnO_2 Ceramics," J. Mat. Sci., 27, 6303-6310 (1992).
 8. S. Hirano, T. Hayashi and A. Hattori, "Chemical Processing and Microwave Characteristics of $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ Microwave Dielectrics," J. Am. Ceram. Soc., 74(6), 1320-1324 (1991).
 9. R. E. Newnham, "Crystal Structure of ZrTiO_4 ," J. Am. Ceram. Soc., 50(4), 216 (1967).
 10. A. E. McHale and R. S. Roth, "Investigation of the Phase Transition In ZrTiO_4 and ZrTiO_4 - SnO_2 Solid Solution ." J. Am. Ceram. Soc., 66(2), C18-C20 (1983).
 11. Ki Hyun Yoon, Yil Seok Ahn, Woo Sup Kim and Eung Soo Kim "Microwave Dielectric Properties and Infrared reflectivity Spectra of $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ Ceramics." J. Kor. Ceram. Soc., 36(9), 915-922 (1999).