

ZnWO₄ 세라믹의 마이크로파 유전특성

Microwave Dielectric Properties of ZnWO₄ Ceramics

윤상옥*, 윤종훈*, 김대민*, 심상홍**, 강기성***

(Sang-Ok Yoon, Dae-min Kim, Sang-Heung Hong, Ki-Sung Kang)

Abstract

Microwave dielectric properties of ZnWO₄ ceramic were investigated with calcination and sintering temperatures.

The dielectric properties required for such application are high dielectric constant(ϵ_r), high $Q \times f_0$ value and low temperature coefficient of resonant frequency(τ_f). These requirement correspond to necessities for size reduction, excellent frequency selectivity, good temperature stability of devices.

ZnWO₄ ceramics could be sintered at low 1075°C, which was comparatively low temperature for microwave dielectrics.

As a result, ZnWO₄ showed the dielectric constant of 13, quality factor($Q \times f_0$ value) of 22000 and temperature coefficient of resonant frequency(τ_f) of -65 ± 5 ppm/°C.

Key Words : Microwave dielectrics, ZnWO₄, dielectric constant, $Q \times f_0$, τ_f

1. 서론

최근 개인 휴대용 통신단말기, 이동통신 및 위성 방송 등 고주파 정보통신기기의 급격한 발전으로 마이크로파(300MHz~300GHz)를 이용한 소자의 응용 및 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 1970년대부터 개발되기 시작한 마이크로파용 유전체 세라믹 물질은 일반적으로 높은 유전율, 낮은 유전손실 및 온도변화에 안정된 온도계수를 가지는 마이크로파용 유전체 세라믹스 재료의 개발로

마이크로파용 핵심부품들의 소형화에 크게 기여하고 있다.¹⁾ 이중 특히 이동 통신 단말기의 사용이 급증하고 있어 유전체를 이용한 세라믹 필터, 공진기 및 안테나등 마이크로파 수동 부품들의 수요가 증가되고 있다. $A^{2+}(B^{2+}_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$ 형 복합페로브스카이트(complex perovskite) 물질이 높은 Q값과 온도 안정성으로 실용성과 함께 학문적으로 많은 관심을 끌고 있다. 그러나 이러한 물질은 소결이 힘들어 제조하기가 쉽지 않다. 따라서 소결이 용이하고 유전 특성이 좋은 새로운 물질의 개발이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 상태도상에서 비교적 저온에서 합성이 가능할 것으로 사료되는 ZnWO₄을 고상법으로 합성하여 적절한 합성 조건 및 소결특성, 고주파 유전특성 등을 조사하였다.

* : 강릉대학교 세라믹공학과
(강릉시 지변동 210-702,
Fax: 033-640-2244
E-mail:soyoon@knusun.kangnung.ac.kr)

** : 삼척대학교 전기공학과,
*** : 강원도립대학 정보통신과

2. 실험 방법

2.1 시편제조방법

본 연구에서는 일반적인 고상법인 산화물 혼합법(Mixed Oxide Method)을 이용하여 분말을 제작하였다. 출발 원료의 순도와 제조회사는 Table. 1과 같다.

Table 1. Purity of raw materials.

Material	Purity(%)	Manufacturing Co.
ZnO	99.9	High Purity Chem.
WO ₃	99.9	"

ZnO와 WO₃를 조성에 맞게 칭량한후 탈이온수를 첨가하여 지르코니아볼(ZrO₂ ball)을 사용하여 12시간 혼합하였다. 이를 24시간 건조한 후 유발을 사용하여 분쇄한 후 알루미늄 도가니에서 650~950℃범위에 걸쳐 하소한 후 미분쇄 하였다. 성형은 직경이 15φ인 원통형 mould를 사용하여 직경과 높이의 비가 2 : 1이 되도록 Press(Carver)를 이용하였다. 소결은 1025℃~1125℃에서 2시간 동안 공기중에서 행하였고, 승온속도는 10℃/min 그리고 소결후 냉각은 로냉을 하였다.

2.2 물리적 특성 및 마이크로파 유전특성

분말합성 및 상의 생성여부를 확인하기 위해 X-선 회절분석기(MO3XHF, MAC Science, Japan)로 Cu-Kα target을 사용하였으며 Ni-filter를 이용하여 10° ~80° 범위를 4deg/min 로 조사하였다.

시편의 소결 특성은 선 수축율의 변화로써 관찰하였다. 시편의 수축율은 원래의 길이에 대한 수축된 길이를 백분율로서 나타내었다.

마이크로파 유전특성은 시편을 두 개의 평행 도체판 사이에 유전체를 넣고 Hakki-Coleman법을 사용하여 Network Analyzer(HP 8720C)로 공진 주파수 f_0 , 공진 주파수 양쪽에서 3dB 떨어진 지점에서 공진폭 Δf 와 공진주파수에서의 삽입손실을 측정하여 유전율을 계산하였다.

공진주파수의 온도계수는 Invar Cavity를 사용하여 공동 공진기법으로 측정하였으며,

$$\tau_f = \frac{1}{f_0} \frac{f_2 - f_1}{T_2 - T_1} \times 10^6 \text{ [ppm/}^\circ\text{C]}$$

의 식을 사용하였다.

본 실험에서는 세라믹스 유전체를 넣은 Cavity 공진기를 -25℃로 냉각하였을때의 공진주파수와 85℃까지 히터로 가열하였을 때의 공진주파수를 측정하여 온도 특성을 계산하였다.²⁾

3. 결과 및 고찰

2.1 ZnWO₄의 합성과 소결특성

고상반응으로 ZnO와 WO₃가 혼합된 분말 합성할 때의 적정온도를 알기 위해 600℃~850℃의 온도구간에서 2시간 동안 하소하였다. Fig. III-1은 하소온도를 달리 한 분말의 X-선회절분석 결과로서 700℃까지도 출발물질인 WO₃의 상이 존재하며 750℃이상에서는 ZnWO₄에 의한 회절선만이 관찰되어진다.

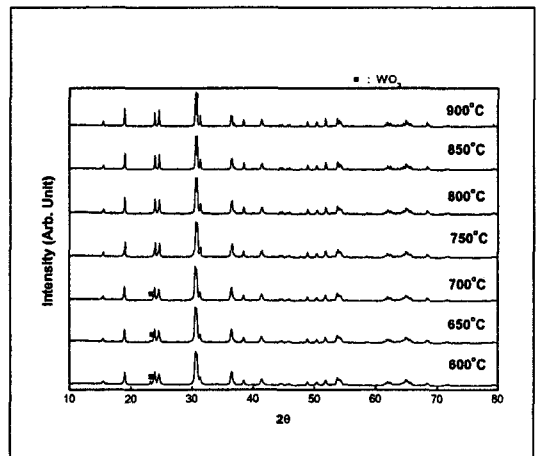


Fig. 3.1. XRD patterns of calcined powder with various temperature.

일반적으로 부적절한 하소공정중에 발생하는 제2상 또는 미반응 물질이 분체속에 존재하게 되면 실제 소결공정 후에 미세조직에서 결합으로 작용할 수 있기 때문에 적당한 하소조건을 찾는 것이 중요하다.

소결특성을 알아보기 위해 1025℃~1125℃범위에서 2시간 소결한 성형체의 선 수축율을 Fig. III-2에 나타내었다. 전체 하소온도에서 선수축율은 소결온도가 높아질수록 증가하고 있다.

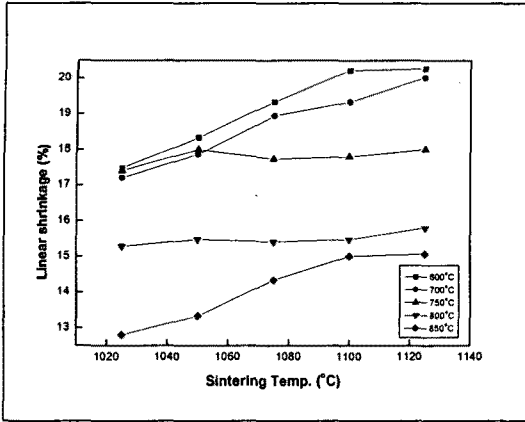


Fig. 3.2. Linear shrinkage of $ZnWO_4$ specimens as a function of sintering temperature.

상대적으로 고온에서 하소한 성형체의 선수축율이 작은 이유는 하소온도가 높아질수록 합성된 분체의 입경이 커지므로 고온에서 물리적 구동력에 의한 치밀화가 발생하여 나타난 결과인 것으로 생각된다.

3.2 $ZnWO_4$ 의 마이크로파 유전특성

여러온도에서 소성한 시편의 유전율을 Fig. III-3에 나타내었다. 유전율은 전 하소온도대에서 소결온도가 증가함에 따라 선형적으로 증가하고 있다.

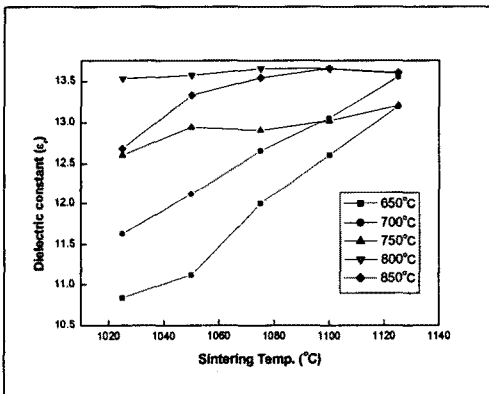


Fig. 3.3. Dielectric constant of $ZnWO_4$ as a function of sintering temperature.

일반적으로 유전체의 유전상수는 그 재료 자체의 조성에 의하여 결정되나 같은 조성에서는 재료 내부에 있는 기공은 유전율이 1이기 때문에 기공

이 소멸되고 밀도가 증가하면 유전율은 높아지게 된다. 또한 결정립의 크기 및 2차상의 존재 유무가 영향을 미치는데 여기서는 X-선 회절분석결과에서처럼 2차상은 발견되지 않았고 Fig. III-2의 수축율 그래프와 일치하여 소결온도에 따른 밀도의 증가로 유전율 또한 증가함을 보이고 있고, Fig. III-1에서의 결과와 잘 일치하여 상합성이 완전히 이루어지지 않은 750°C미만의 하소온도의 성형체의 유전율이 상대적으로 낮은 값을 나타내었다. 보고에 의하면 수백~수백kHz범위에서 tungstates의 유전율은 10에서 30정도로 알려져 있다.³⁾ 그리고 주파수가 높아지면 유전율 값이 떨어지는 경향이 있으므로 본 연구에서와 같이 13.6정도의 유전율과 잘 일치한다고 할 수 있다.

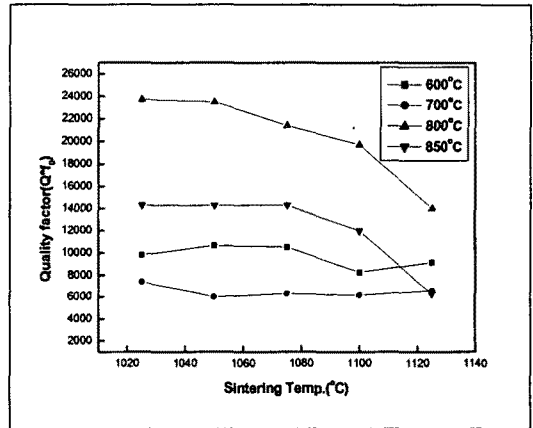


Fig. 3.4. $Q \times f_0$ value of $ZnWO_4$ as a function of sintering temperature.

Fig. III-4에 $Q \times f_0$ 값을 보였다. 소결온도가 증가하면서 품질계수는 다소 감소함을 보였다. $Q \times f_0$ 값은 밀도가 증가하면 향상되는 경우도 있지만 $(Zn_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 계에서 보고된 바와 같이 뚜렷한 상관관계를 보이지 않거나 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 계와 같이 밀도가 크게 감소하는 1600°C 이상의 온도에서 결정립의 크기가 크게 증가하면서 $Q \times f_0$ 값도 향상되었다는 보고에서 알 수 있는 것과 같이 $Q \times f_0$ 값과 기공과는 무관한 경우도 있다. 이것은 재료의 유전손실($\tan \delta = 1/Q$)을 결정하는 감쇄정수가 기본적으로 결정의 내재적 특징인 anharmonic lattice force에 의한 phonon 산란, 결정내에 존재하는 점결함(point defect), 전위(dislocation), 입경계(grain boundary)의 결함, 기공(pore), 2차상의 존재 등이

고 결정구조에서는 일반적으로 inversion center가 있는 것이 anharmonic lattice vibration이 커져 손실이 크며, 온도가 올라가면 thermal phonon에 의해서 손실이 커진다고 보고되어 있다. 이것은 완전 결정일때의 경우이며 다른 요인에 대한 손실효과에 대해서는 연구가 거의 되어 있지 않은 실정이다.⁴⁾

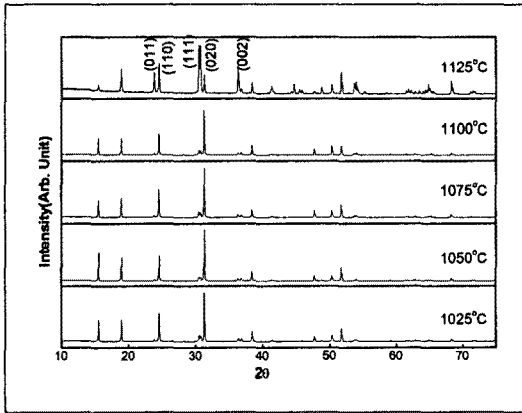


Fig. 3.5. XRD patterns of sintered specimens with various sintering temperature.

따라서 손실에 대해서는 정량적으로 알기가 힘들며 단지 제조 공정상에서 최고의 유전특성을 주는 조건을 찾아야 한다.

Fig. III-5에 소결온도에 따른 800°C 하소 분체의 X-선 회절분석 결과를 나타내었는데 1125°C에서는 회절선이 완전히 이동함을 보이고 있으며 2차상은 생성되지 않았다. 본 실험에서 ZnWO₄의 경우 소결온도가 증가함에 따라 품질계수가 감소하는 것은 온도가 증가하면서 나타난 상변화에 기인한 것으로 사료된다.

온도계수는 -65±5ppm/°C 범위를 가졌다. 이와 같이 ZnWO₄는 공진주파수의 온도계수 τ_f 가 -로 큰 값을 가지므로 이 재료 자체로는 유전체 공진기 재료로 사용할 수 없지만 800°C에서 하소한 분체를 1075°C에서 2시간 소결했을 때 $\epsilon_r=13.6$, $Q \times f_0 = 22010$ 로써 매우 우수한 유전특성을 갖고 있기 때문에 +의 τ_f 값을 갖는 유전체 세라믹스와 일정한 비율로 혼합한다면 온도계수도 높일 수 있을 것으로 생각되며, 기존 페로브스카이트구조(perovskite structure) 유전체의 소결온도가 1300°C 이상임을⁵⁾⁶⁾ 고려할 때 저온 동시 소성 소결체(LTCC)로써의 응용도 가능하리라 생각된다.

4. 결론

고상법으로 ZnWO₄를 합성하여 소결특성 및 마이크로파 유전특성을 조사하였다.

1. 고순도의 ZnO, WO₃를 원료분말을 이용하여 750°C 이상에서 ZnWO₄ 단일상의 분말을 합성할 수 있었다.
2. 합성온도가 올라갈 경우 분말의 입성장으로 인하여 소결성을 저하시켜 유전특성을 저하시켰으며 최적합성온도는 800°C였다.
3. 유전율은 소결온도에 비례하여 증가하였으며 1075°C에서 소결한 시편은 마이크로파 영역에서 $\epsilon_r=13.6$, $Q \times f_0=22000$, $\tau_f=-65 \pm 5 \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 의 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 강릉대학교 연구과제로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

- [1] K.Wakino, T. Nishikawa, Y.Ishikawa and H. Tamura, "Dielectric resonator Materials and Their Application for Mobile Communication System," Br. Ceram. Trans. J., 89, 39-43 (1990)
- [2] B.W. Hakki and P.D. Coleman. "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Ranger," IRE. Trans. on Microwave Theory Tech., MTT-8, 402-410 (1960)
- [3] R.D. Shannon, "Dielectric Polarizabilities of ionics in oxides and fluorides." J. Appl. Phys., 73(1), 1 January, 348-366 (1993)
- [4] M. Takata and K. Kageyama, "Microwave Characteristics of A(B³⁺_{1/2}B⁵⁺_{1/2})O₃ Ceramics (A=Ba, Ca, Sr; B³⁺=La, Nd, Sm, Yb; B⁵⁺=Nb, Ta), " J. Am. Ceram. Soc., 72(10), 1955-59 (1989)
- [5] F.S. Galasso. Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds. Oxford: Pergamon Press. (1969)
- [6] W. Wersing, "High Frequency Ceramic Dielectrics and their Application for Microwave Components," Electronic Ceramics, Edited by B. C. H. Steele, Elsevier Applied Science, 67-119 (1991)