

ZnO의 과잉첨가가 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 세라믹스의 마이크로파 유전특성에 미치는 영향

論文
43~4~11

Effect of Excess ZnO on Microwave Dielectric Characteristics of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics

李斗熙* · 尹錫珍** · 朴昌燁***
(Doo-Hee Lee · Seok-Jin Yoon · Chang-Yub Park)

Abstract— Dielectric properties of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃+x ZnO(x=0, 0.4, 0.8, 1.0 wt%) ceramics have been investigated at microwave frequencies. With excess ZnO, the sinterability was improved and the dielectric constant(ϵ_r) and the unloaded quality factor(Q_u) were increased. The structure changed into hexagonal from pseudocubic as being annealed at 1400°C in excess ZnO composition. Also, the temperature coefficient of the resonant frequency(τ_f) turned into (-)ppm/°C when sintered at 1550°C for 2 hours. But the specimen sintered in ZnO muffling showed increased density and ϵ_r , but lower Q_u. Among the specimen investigated, especially the composition added with 0.4wt % excess ZnO showed the most optimum dielectric values ($\epsilon_r=28$, Q_u x f=120000GHz) better than those of original Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics.

Key Words : Dielectric Resonator(유전체공진기), Quality Factor(Q), Dielectric Constant(유전율), Microwave Dielectric Characteristics(고주파유전특성), Post Resonator법, Resonant Cavity법

1. 서 론

CATV나 이동통신, 위성방송등 통신정보량의 증대에 의해 마이크로파의 응용이 민간용 기기에까지 확대되어 감에 따라 기기의 IC화에 의한 소형화, 저가격화가 진행되고 있으나, IC화가 되지 않았던 부품으로는 과거의 invar 공진기가 있었다. 그러나 높은 유전율과 온도 안정성을 가지는 유전체 재료가 개발됨에 따라 이를 대체하게 되어 마이크로파 기기의 소형화, 고성능화, 저가격화가 가능하게 되었다. 유전체 공진기는 소형,

견고함, 저가격으로, 튜닝이 가능하여 광대역 발전, 낮은 전원, 높은 온도 안정성, 낮은 phase noise 등을 장점으로하여 MMIC(Monolithic Microwave Integrated Circuit) 등에 아주 적합하다 [1].

유전체 공진기(Dielectric Resonator;DR)는 최초 1939년 Richtmyer에 의해 제시되고[2], 1960년 Okaya, Cohn등[3][4]에 의해 실험적으로 재현된 이후 지금까지 활발한 조성개발이 이루어지고 있다. 특히 유전체의 특성이 직접 공진기 특성을 좌우하므로, 통신기기로서의 소형화와 기능 향상을 위해서는 다음의 3가지 조건이 요구된다.

첫째, 높은 유전율을 가져야 하고, 둘째, 높은 Q값을 가질 것, 셋째, 공진 주파수의 온도안정성이 우수할것 등이다. 높은 유전율화에 의해 사용되는 유전체의 크기는 $1/\sqrt{\epsilon_r}$ (ϵ_r : 비유전율)에 비

*正 會 員 : 延世大 工大 電氣工學科 博士課程

**正 會 員 : KIST 材料研究團 研究員·工博

***正 會 員 : 延世大 工大 電氣工學科 教授·工博

接受日字 : 1993年 9月 28日

1 次修正 : 1994年 1月 20日

2 次修正 : 1994年 3月 12日

레하여 소형화될 수 있고, Q값은 공진기 필터의 선택도, SN비의 우열등을 좌우하게 된다. 또한 온도안정성에 관하여서도 송수신 주파수 및 전 반특성의 안정화에 직접적으로 관여하는 가장 중요한 조건이다. 그렇지만 높은 Q값을 지니는 유전체 재료는 그 온도안정성이 좋지 않게 되는 문제점이 있어 이상 세가지 조건을 갖추는 유전체 재료는 그리 많지 않다.

현재 10GHz이상의 고주파수대에서 높은 Q값을 지니는 조성으로 개발된 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃계의 경우 B site의 Zn과 Ta의 규칙화와 ZnO의 휘발에 따른 격자 비틀림의 증가에 따라 Q값이 향상된다고 보고되고 있다.

이에 본 연구에서는 이러한 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃계에서 ZnO를 과잉시켜 가며 여러 소성 조건으로 유전체 공진기를 제작함으로써 휘발되는 ZnO의 양을 보상함에 따른 소결성 향상을 꾀하고, 그에 따른 구조적 특성의 변화와 무부하 Q₀값, 유전상수, 온도 안정성등의 마이크로파 유전특성을 측정, 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서는 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃+x ZnO(x=0, 0.4, 0.8, 1.0 wt%)의 조성식에 따라 ZnO를 과잉으로 첨가시켜 소결 특성 및 마이크로파 유전 특성을 고찰하였으며, 시편의 분류는 표 2.1과 같다.

먼저 산화물 혼합법으로 시료 분말을 준비한 후 이를 400kg/Cm²의 압력으로 가성형하여 1100℃에서 2시간 하소하였고, 하소된 시료는 분쇄한 후 2ton/Cm²로 Cold isostatic press하여 성형하였다. 그리고 알루미늄 및 지르코니아 도가니에서 300℃/hr.의 승·하강속도로 소성 온도와 소성 시간을 달리하며 시편을 소결하였는데, 분위기 소결은 그림 2.1과 같이 행하였다.

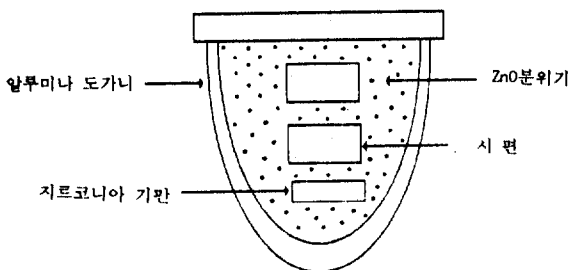


그림 2.1 분위기소결을 위한 도가니
Fig. 2.1 The crucible for atmosphere sintering

표 2.1 ZnO 과잉량과 소성조건에 따른 시편 분류

Table 2.1 Classified specimen with the excess ZnO and the sintering condition

x wt%	0	0(분위기)	0.4	0.8	1.0
시편기호	OZ	OZ'	0.4Z	0.8Z	1.0Z

한편 ZnO의 과잉과 각기 소성조건에 따른 존재상과 격자상수의 변화를 관찰하기위해, Cuka선으로 10° ≤ 2θ ≤ 120° 사이에서 X-RD 분석을 하였고, 각 시편의 표면을 미세 연마후 열 에칭(thermal etching)하여 SEM으로써 시편의 미세 구조를 관찰하였다.

그리고, 소결된 시편을 적정의 공진주파수가 나오도록 계산된 길이로 미세 연마한 후 HP 8510C Network Analyzer를 이용하여 TE₀₁₁ 공진 모드를 이용하는 Hakki and Coleman의 Post Resonator법[5][6]으로 10~13GHz의 범위에서 각각의 유전율을 측정하였고, Q₀의 값은 TE₀₁₈ 모드를 이용하는 Resonant Cavity법으로 측정하였다. 또한 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 은으로 도금된 invar 재질의 cavity를 사용하여 20℃~90℃의 범위에서 다음의 식으로 측정 계산하였다.

$$\tau_f (\text{ppm}/^\circ\text{C}) = (f_T - f_0) / [(T - T_0)f_0] \times 10^6 \quad (1)$$

이때, T : 90℃, T₀ : 20℃

f_T : 90℃에서의 공진 주파수

f₀ : 20℃에서의 공진 주파수

3. 결과 및 고찰

3.1 소결밀도의 변화

먼저 하소후 불밀링한 시료 분말의 입도를 Fritsch Particle Sizer로 측정하였는데, 그 결과 시료의 입도는 0.69~0.74μm 정도였다.

과잉된 ZnO의 각 조성과 각 소결조건에 따른 밀도의 변화를 그림 3.1에 나타내었는데, ZnO 분위기 소결을 하거나 과잉된 ZnO의 양이 증가함에 따라 점차 밀도가 증가하고 있다. 이는 그림 3.7에서 ZnO 과잉량의 증가에 따른 결정립 크기의 증가와 관련되며, 이 경우 순수 BZT의 이론 밀도인 7.953g/cm³의 95% 이상의 밀도로 균일한 소결체를 얻을 수 있었다. 분위기 소결한 OZ'의 경우 밀도는 1550℃에서 2시간 소결한 때 7.7g/cm³이었고, 1550℃에서 2시간 소결한 후 1400℃에서 20시간 소결한 때에는 7.86g/cm³이었다.

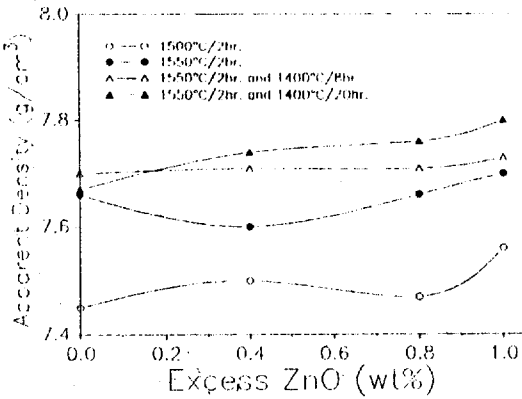


그림 3.1 각 조성과 소결조건에 따른 밀도 변화
Fig. 3.1 The density due to the composition and the sintering condition

ZnO의 알려진 용융점은 1975°C임에도 불구하고, 대기압력 1000°C 부터 ZnO가 승화되기 시작하는데[7][8], 이같은 ZnO의 휘발에 따라 Zn/Ba와 Ba/Ta의 비가 감소되어가, 1500°C에서 장시간 소결시 BaO의 과잉상이 표면에 나타나게 되고 휘발이 심한 시편의 표면과 휘발이 덜한 벌크(bulk)간의 수축 소결이 불균일하게 되므로, 결국 시편의 소결성이 감소하게된다. 그러나, 본 연구에서는 ZnO의 분위기를 사용하거나, ZnO를 시편의 조성에 과잉시킴으로써 이같은 난소결을 극복하고 균일한 소결체를 얻을 수 있었다.

3.2 결정구조의 변화

각 조성에 따른 x-선 회절 분석 결과를 그림 3.2에 보인다. 0Z 시편의 경우 ZnO의 휘발에 따

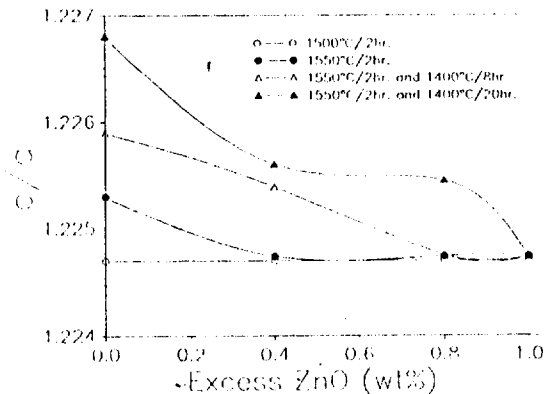


그림 3.2 X선 회절 모양
Fig. 3.2 X-RD Patterns

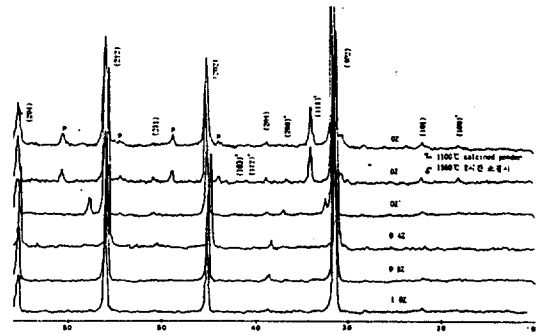


그림 3.3 각 시편의 c/a 변화
Fig. 3.3 c/a in each specimen

라 생기는 Ba_{1/2}TaO₃로 보이는 이상들[9]도 많이 보이며, B site의 Zn과 Ta가 1:2 규칙구조를 형성하여 나타내는 초격자 회절선(superstructure reflection)인 (100)*, (111)*, (200)*, (112)*, (103)*면들이 나타나고있다. 특히 (111)*면은 규칙화로 인해 형성되는 이중 입방 단위 격자(double cubic unit cell)를 가리킨다.

한편, 초격자구조의 형성에 따른 격자 비틀림(lattice distortion)의 정도를 나타내는 격자상수비 c/a값을 측정한 결과를 그림 3.3에 나타낸다. 0Z의 경우 1500°C에서 2시간 소결하는 경우 (422) (226)면의 분리가 일어나지 않고 c/a값이 $\sqrt{3/2}(=1.2247)$ 로 일정하였으나, 1550°C로 온도를 증가시키면서 (422) (226)면의 분리가 일어났고 c/a의 값은 $\sqrt{3/2}$ 에서 점차 벗어나고 있다.

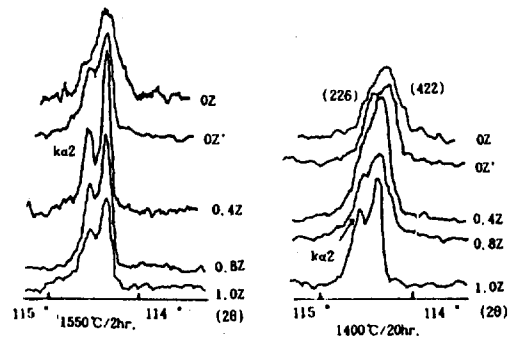


그림 3.4 조성과 소결조건에 따른 (422) (226) 변화
Fig. 3.4 (422) (226) due to the composition and the sintering conditions

그러나 0Z'의 경우 1550°C 소결시 다른 ZnO 과잉 시편들과 마찬가지로 (111)*면은 나타나지 않았고 c/a값은 $\sqrt{3/2}$ 에 거의 근접하였으며, (422) (226)면의 분리도 거의 일어나지 않았으나, 서냉한 경우에는 분리되었다.

한편, 과잉 ZnO첨가 조성에 있어서, 그림 3.4의 1550°C에서 2시간 소결시에도 (422) (226)면의 분리가 거의 일어나지 않았고 그림 3.5의 (100)면의 상대 피크강도도 최대값이 0.6 정도로 무척 낮은 편이나, 그림 3.9를 보면 0Z 조성에 비해서 이미 무부하 Q₀값은 상당히 증가하였다. 그러나, 1400°C에서 장시간 서냉할 경우 (422) (226)면의 변화가 구조 일부가 규칙화된 혼정 단계를 보임으로서 격자 비틀림 현상이 일어났으며, 이때의 무부하 Q₀값은 급격히 증가하였다.

즉, 소결시 규칙화 구조의 성장에 따라 육방정계의 단위격자가 <111> 방향으로 팽창하고 이에 수직하게 수축되어 격자비틀림이 일어나게 되고 ZnO의 휘발이 이를 가속화시키므로 결국 (422) (226)면의 분리가 일어나게 되는데[10] [11], ZnO의 휘발량을 보충해 줌에 따라 격자비틀림이 아닌 격자성장(crystallization)이 활성화 됨으로써 이러한 현상이 억제되어 c/a값은 거의 $\sqrt{3/2}$ 로 유지되고 이상이 억제된다. 이때 격자구조는 초격자 구조인 hexagonal 구조로 찌그러지기보다는 pseudo cubic 구조로 성장하게 된다.

이는 그림 3.6으로부터도 알 수 있는데, 각 조성에 따른 격자상수의 크기를 비교하기위해 각 시편의 구조를 단순 입방 구조로 가정하여 그에 따른 격자상수 a'의 크기를 계산한 값을 나타내

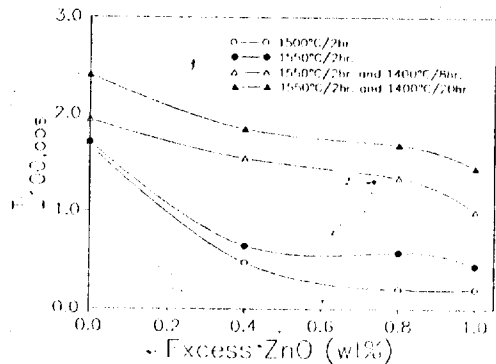


그림 3.5 각 시편의 (100) 면의 변화
Fig. 3.5 (100) peak in each specimen

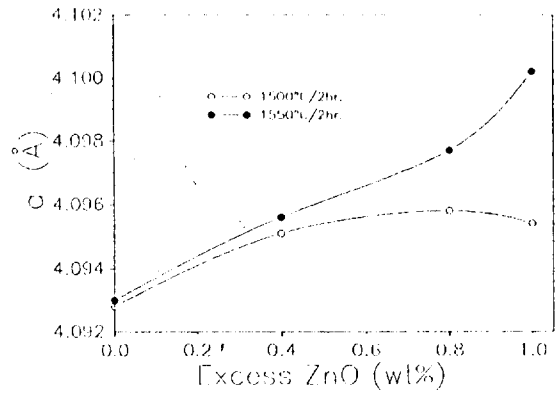


그림 3.6 각 시편의 격자상수 a'의 변화
Fig. 3.6 Lattice constant a' in each specimen

었다. 즉, ZnO의 과잉 첨가량이 증가함에 따라 격자상수의 크기가 커지고 있으며, 이는 그에 따른 소결성과 격자성장이 활성화 되었음을 뜻한다.

한편, 각각의 조성에 따른 초격자 회절선 (100)면의 I/I₀ 변화를 그림 3.5에 나타낸다. 이때 소결온도 및 서냉시간이 증가함에 따라 상대 피크 강도가 점차 증가하였으며, 각 소성조건에서 ZnO 과잉량이 증가함에 따라 상대 피크강도는 감소하였다. 이 역시 과잉 ZnO에 따른 격자비틀림의 억제에 기인하며, 이렇게 처음 완만했던 초격자 회절선이 고온에서 서냉함에 따라 점차 첨예하게 되는것은 내부에 작은 규칙화 도메

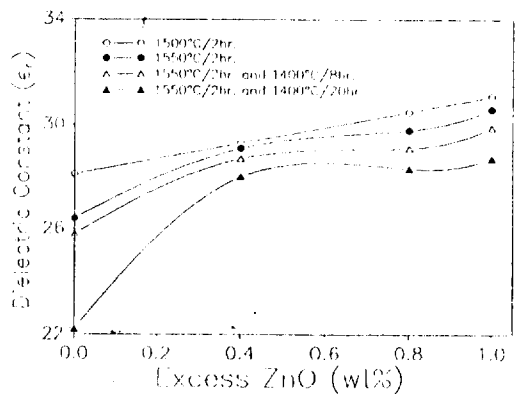
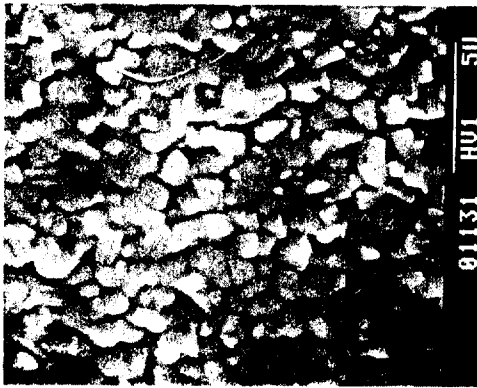
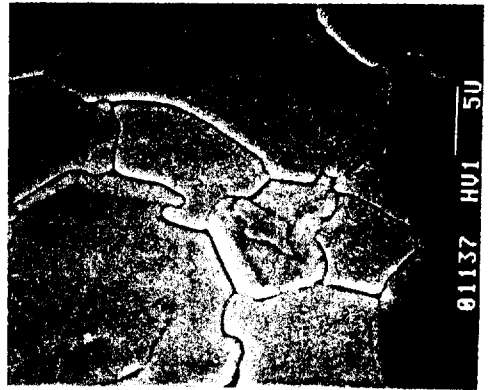


그림 3.7 각 조성의 유전율 변화
Fig. 3.7 Dielectric constant due to the composition



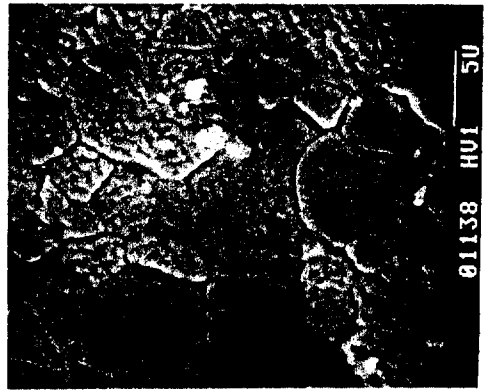
0Z x 5,000



0.8Z x 3,000



0Z' x 5,000



1.0Z x 3,000

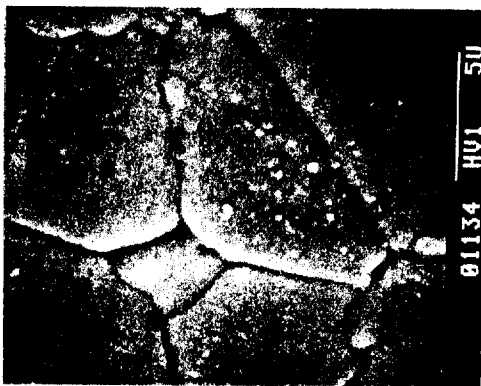
그림 3.8 1400℃에서 20시간 서냉한 시편의 미세구조

Fig. 3.8 Microstructure after annealed at 1400℃/20hr.

인(ordering domain)이 존재하여 이것이 고온에서 성장해나가기 때문이다. 한편, ZnO분위기로 소결한 0Z' 조성은 표 3.1에 나타나듯이 다른 시편들에 비하여 규칙화 정도가 무척 열등함을 보였다.

3.3 미세 구조의 변화

그림 3.7에서는 1400℃에서 20시간 서냉한 각 조성의 미세구조를 보인다. 0Z 시편에서는 이상으로 보이는 침상이 현저히 분포되어 있는데, 이는 ZnO의 휘발에 따른 것으로 보아 BaO-Ta₂O₅계의 상도[12]와 JCPDS card[9]를 참조해 본 결과 Ba_{1/2}TaO₃상이라고 생각된다.



0.4Z x 5,000

표 3.1 시편 OZ'의 규칙화 특성

Table 3.1 The ordering parameters of OZ' specimen

소성조건 지수	1550°C/2hr	1550°C/2hr. and 1400°C/20hr.
c/a	1.22474	1.22494
$I_{100,obs}$	0.642	1.149
a'(Å)	4.0951	4.0957

이러한 이상들은 소결시 보통 원 격자(mother crystal)에 용해되지 않으므로 결정립의 성장을 억제하게 되며, 만일 이때 이상이 원격자의 조성으로 전이될 야기하면 결과적으로 Q값을 열화시키게 된다. 그러나, 과잉의 ZnO를 첨가함에 따라 이같이 과다했던 침상은 사라졌으며, 또한 결정립의 성장이 크게 증가하였다. 이는 휘발되는 ZnO로 인한 손실이 첨가되는 ZnO에 의해 보충됨으로써, 이상의 발생이 억제되어 단일상의 균일한 결정립의 성장이 이루어져 치밀화가 진행되었기 때문이다.

한편 OZ' 시편의 미세구조는 오히려 이상이 더욱 많아졌는데, 이는 분위기 소결시 시편 표면에 직접 ZnO 파우더가 접촉되므로, 부분적으로 nonstoichiometry가 형성되었기 때문으로 생각된다.

3.4 시편의 마이크로파 유전특성

Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃에서 ZnO가 과잉됨에 따른 각 조성의 유전율은 그림 3.8에, Q₀ x f 값은 그림 3.9에 각각 나타낸다. OZ' 조성과 ZnO 과잉조성에서 유전율이 증가하였는데, 이는 그림 3.1과 그림 3.7에서도 보듯이 먼저 휘발되어 소실된 ZnO가 보충됨으로써 내부 공공(vacancy)이 감소하고, 소결체의 밀도와 결정립의 크기가 증가하여 기공과 결정립계가 감소하므로, 결국 여기서 발생하는 전하의 포획현상이 감소하기 때문이다. 또한, ZnO가 과잉되면서 시편의 유전 손실과 관계되는 무부하 Q인 Q₀값은 급격히 증가되었고, 특히 0.4Z에서 최대값을 가져 1550°C에서 2시간 소결 후 1400°C에서 20시간 서냉시 Q₀ x f값이 120,000 GHz이었다.

그리고 OZ'의 경우 1550°C에서 2시간 소결시 유전율은 30.7, Q₀ x f값은 5,020GHz였고, 1550°C에서 2시간 소결한 후 1400°C에서 20시간 서냉시 유전율과 Q₀ x f값은 각각 29, 7,560 GHz였다.

한편 고온에서의 서냉 시간의 증가에 따라 유전율과 유전손실이 감소하고 있으며, 대체적으로 ZnO가 과잉된 조성에서의 유전율값의 감소치는 ZnO가 과잉되지 않은 OZ 조성의 것보다 훨씬 작았다. 일단 고온에서 서냉됨에 따라 유전율이 감소하는 이유는 ZnO의 휘발에 따른 이상의 형성 때문이라고 사료된다. 즉 OZ의 경우 서냉시 이상의 생성이 많으므로

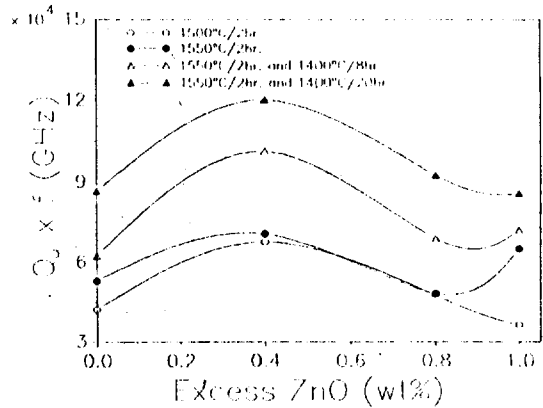


그림 3.9 각 조성의 Q₀ x f 변화
Fig. 3.9 Q₀ x f due to the composition

이에 기인한 유전율 값은 크게 열화되나 ZnO가 과잉 첨가된 조성의 경우 이상의 생성이 최대한 억제되므로 유전율의 열화는 감소하게 된다.

또한, 보통 유전손실은 각종 결함, 불순물 이상등 미세구조의 영향을 많이 받는데, 이경우 ZnO가 과잉 첨가됨으로써 격자 결함과 이상의 생성이 억제되어 유전 완화 현상이 줄고 Q₀값이 증가하게된다. 그리고 구조적으로 볼때 ZnO가 과잉됨에 따른 Q₀값 증가는 1500°C나 1550°C에서 2시간 소결한 때에는 주로 소결성 향상에 기인하는 격자성장으로, 1400°C에서 서냉됨에는 규칙화 및 ZnO의 휘발에 따른 격자 비틀림이라는 두가지 기구로 차례로 이루어 졌음을 알 수 있다.

한편, 그림 3.10에서는 1550°C에서 2시간 소결된 각 조성의 온도에 따른 공진 주파수의 온도계수(τ_f)를 나타내며, OZ의 경우 0.8ppm/°C였고, ZnO가 과잉됨에 따라 온도계수는 점차 (-) ppm/°C로 감소하였다.

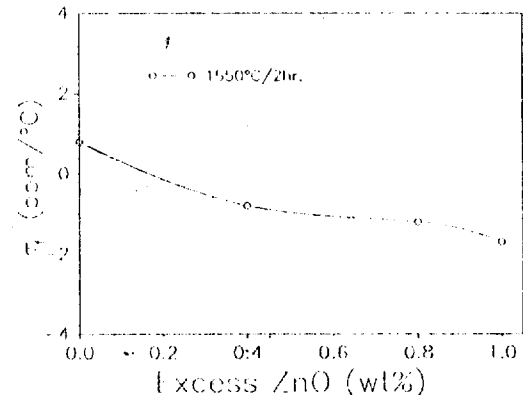


그림 3.10 각 조성의 공진주파수의 온도계수(τ_f)
Fig. 3.10 Temperature coefficient(τ_f) of resonant frequency due to the composition

4. 결 론

본 연구에서는 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃에 ZnO를 과잉 첨가한 조성으로 유전체 공진기를 제작한 후 ZnO의 과잉 첨가량 및 각 소성 조건에 따른 여러 특성을 고찰하여 다음의 결론을 얻었다.

1. Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃에서 ZnO가 과잉됨에 따라 소결성이 향상되었고, 유전율 및 Q₀ 값 등 마이크로파 유전특성이 크게 증가하여 0.4wt% 과잉 첨가시 유전율이 28, Q₀ x f = 120000 GHz 정도의 최고 특성을 얻을 수 있었다. 따라서 이는 위성방송용 주파수 대역인 10~12GHz의 고주파 영역에서 마이크로파 유전체 디바이스의 조성으로 유망하다고 사료된다.
2. Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃에 ZnO가 과잉됨에 따라 τ₁는 (-)로 감소하였다.
3. Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 조성을 ZnO 분위기 중 소성한 결과 대기 중 소성한 시편에 비하여 밀도 및 유전율 등은 증가하였으나 Q₀ 값이 크게 감소하여, 소성 조건으로는 부적합함을 알 수 있었다.

본 연구는 한국 전력 공사의 지원에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

[1] 電子技術, pp.10-13. 1992.9.
 [2] Richtmyer, "Dielectric resonators," J.Appl. Phys., vol.10, pp.391-398, 1939
 [3] Okaya, "The rutile microwave resonator," Proc.IRE., vol.48, p.1921, 1960
 [4] S.B.Cohn, "Microwave measurements of high dielectric constant materials," IEEE Trans. Microwave Theory & Techniques, vol.MTT-16, pp.218-227, 1968
 [5] B.W.Hakki, "Microwave bandpass filters containing high Q dielectric resonators," IRE Trans. Microwave Theory & Techniques, vol.MTT-8, pp.402-410, 1960

[6] W.Courtney, "Analysis and evaluation of a method of measuring the complex permittivity and permeability of microwave insulators," IEEE Trans. Microwave Theory & Techniques, vol.MTT-18, pp.476-485, 1970
 [7] H.M.Cyr et al., Comprehensive Inorganic Chemistry, vol.IV, pp.34-37
 [8] Doeltz et al., Metallurgie, vol.3, pp.212, 233, 372, 1906
 [9] BaTa₂O₆, JCPDS card, no.20-146
 [10] S.Kawashima et al., "Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics with low dielectric loss at microwave frequencies," J.Am.Ceram.Soc., vol.66, no.6, pp.421-423, 1983
 [11] S.B.Desu et al., "Microwave loss quality of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics," J.Am.Ceram.Soc., vol.68, no.10, pp.546-551, 1985
 [12] Phase Diagram for Ceramists, Am.Ceram.Soc., 1964



이두희(李斗熙)
1964년 1월 6일생. 1986년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1988년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 연세대 대학원 전기공학과 박사 과정.



윤석진(尹錫珍)
1959년 7월 3일생. 1983년 연세대학교 전기공학과 졸업. 1985년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1991년 2월 동 대학원 전기공학과(공박). 현재 한국과학기술원 재료연구단 연구원.



박창엽(朴昌燁)
1935년 2월 13일생. 1958년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1960년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1973년 동대학원 졸업(공박). 현재 연세대 공대 전기공학과 교수.