

부분 공침법에 의한 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 분말합성 및 유전특성

임경란 · 장진욱*

한국과학기술연구원 세라믹스연구부

*서울대학교 무기재료공학과

(1994년 7월 12일 접수)

Preparations of $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ Dielectric Powders by Coprecipitation of (Zr^{4+}, Ti^{4+}) -Hydroxides in the Presence of SnO_2 Particles

Kyoung R. Han and J. W. Jang*

Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology

*Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

(Received July 12, 1994)

요 약

SnO_2 입자 위에 (Zr^{4+}, Ti^{4+}) 수산화물을 침전시키는 방법으로 ZST 분말을 제조하였다. 제조된 분말을 $900^\circ C$ / 2시간 소결할 때, 분말 크기는 $0.05 \sim 0.13 \mu m$ 정도의 초미분이었다. 첨가제를 넣지 않았을 경우 $1400^\circ C$, 2시간 소결로 95% 정도의 상대밀도를 얻었으며, 이 때 품질계수, $Qxf(GHz) = 46,000$ 의 값과 유전상수, $\epsilon_r = 37.5$ 의 유전특성을 보였다. ZnO를 3 mol% 첨가하여 $1350^\circ C$, 2시간 소결시 97.5%의 상대밀도와 $Qxf(GHz) = 40,050$, $\epsilon_r = 39$ 의 특성을 보였으며 $1400^\circ C$ 로 소결온도가 높아짐에 따라 과소결 현상이 발생하여 불균일한 미세구조를 나타내었으며 유전특성도 저하되었다.

ABSTRACT

$(Zr, Sn)TiO_4$ powders were prepared in $0.05 \sim 0.13 \mu m$ by coprecipitating (Zr^{4+}, Ti^{4+}) hydroxide on SnO_2 particles and followed by calcination at $900^\circ C$ for 2 h. They sinter to 95% of relative density at $1400^\circ C$ for 2 h. and shows dielectric constant, $\epsilon_r = 37.5$ and quality factor, $Qxf(GHz) = 46,000$. With 3 mol% of ZnO it sinters to rel=97.5%, $\epsilon_r = 39$ and $Qxf(GHz) = 40,050$ at $1350^\circ C$ for 2 h., but raising sintering temperature to $1400^\circ C$ deteriorates quality factor, relative density and microstructure with developing second phase.

1. 서 론

최근 전자산업의 급격한 발달로 인하여 공진기의 수요가 급증하고 있다. 예전의 공진기는 금속을 주로 사용했으나, 근래에는 세라믹 유전체의 사용이 증대되고 있는 실정이다. 세라믹 유전체가 공진기에 사용되기 위해서는 높은 유전상수와 낮은 유전손실을 가져야 하며 공진주파수의 온도계수가 낮아야 한다. 세라믹 공진기는 BMT($Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$)¹⁾, BZT($Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$)^{2,3)} 등의 perovskite계 재료가 연구되어 왔고, complex perovskite 아닌 재료로서는 ZST($(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$)⁴⁻⁹⁾, BPNT($BaO-PbO-Nd_2O_3-TiO_2$)^{4,10)} 등이 사용되고 있다.

이중 ZST는 비교적 높은 유전상수($\epsilon_r \cong 38$)와 낮은 유전손실(높은 품질계수, $Qxf(GHz) \cong 50,000$), 낮은 온도계수($\tau_r \cong 0$)를 가지는 재료로서 3 GHz대의 주파수에서 사용되는 유전 공진기의 소재이다. ZST 유전체 원료는 주로 ZrO_2 , SnO_2 , TiO_2 의 고상반응을 통해서 제조되는데, 이 경우 하소온도가 $1100^\circ C$ 이상이며, 소결첨가제 없이 $1600^\circ C$ 이하의 온도에서는 소결이 힘든 난소결성의 물질로 알려져 있다⁷⁾.

이와 같은 재료의 소결온도를 낮추기 위해서는 분말의 입자가 초미분으로 미세하거나, 소결조제를 이용하는 방법이 있는데, 소결조제를 사용하면 소결온도를 낮추는 반면 일반적으로 c_r , Q값이 낮아진다고 알려져 있다⁷⁾.

따라서 저온소결을 위해 초미분의 균일한 분말을 유기 금속화합물이나 무기염을 이용하여 합성하려는 노력이 있어 왔다^{6,7)}. Zr^{4+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} 의 혼합 수용액을 이용한 침전방법에서는 Zr^{4+} 와 Ti^{4+} 는 pH 9~10에서 거의 정량으로 침전시킬 수 있으나, Sn^{4+} 의 수산화 침전물이 산에도, 염기에도 어느정도의 용해도를 가지기 때문에 정량 침전이 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 염기에서 정량적으로 침전될 수 없는 Sn^{4+} 를 SnO_2 분말로 사용하고, 수용액 SnO_2 슬러리에, pH 9~10에서 정량침전이 가능하다고 알려진^{11,12)} Zr^{4+} 과 Ti^{4+} (ZT)는 수산화물로 공침시킴으로써 첫째 복합 성분비의 조성을 정확히 조절할 수 있고, 둘째, $SnCl_4$ 대신 SnO_2 를 사용함으로써 세척해야 할 Cl^- 의 양이 줄어드는 잇점이 있으며, 셋째 SnO_2 가 작은 결정이므로 무정형의 ZT 수산화물의 core로 혹은 단순히 섞여 있음으로서, 세척이 쉬워진다.

이렇게 부분 공침법으로 제조된 ZST분말에 소결첨가제로 ZnO를 첨가하여 ZST 유전체 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료준비

본 연구에서 사용된 시약으로는 SnO_2 (Aldrich Chem., 99.9%), $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Aldrich, Chem., 98%), $TiCl_4$ (Alfa Prod., 98%), ZnO (Aldrich Chem., 99.9%)였다. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 와 $TiCl_4$ 수용액(ZT 수용액)을 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 의 몰비에 맞게 칭량하여 $\sim 10^{-2}$ M의 수용액을 만들고, SnO_2 를 역시 몰비에 맞추어 증류수에서 30분간 교반하여 분산한 후 적정 비이커에 넣고, 두 개의 뷰렛을 사용하여 하나에는 ZT 수용액을 넣고, 다른 뷰렛에서는 pH 11의 암모니아수를 넣어서 pH meter로 pH 9를 유지하며 ZT 침전을 SnO_2 slurry에서 시켰다. 적정이 끝난 후 한시간 쯤 교반을 계속한 다음 교반을 멈추고, 가라 앉게 방치한 후 위의 용액을 따라 버린 다음, glass filter를 이용하여 여과하였다.

이어서 침전물의 Cl^- 을 제거하기 위해 증류수로 충분히 세척을 행하고 분말의 응집을 제거하기 위하여 마지막 2번을 이소프로필알콜로 세척하였다. 세척이 끝난 후 얻어진 분말을 80℃, 120℃에서 각각 24시간 건조한 후, 10℃/분로 승온하여 900℃에서 2시간 하소하였다. ZnO를 첨가할 경우 하소된 분말에 에탄올을 분산매로 하여 불-밀링으로 혼합을 행하였다. Fig. 1에 본 실험에서의 공정도를 나타내었다.

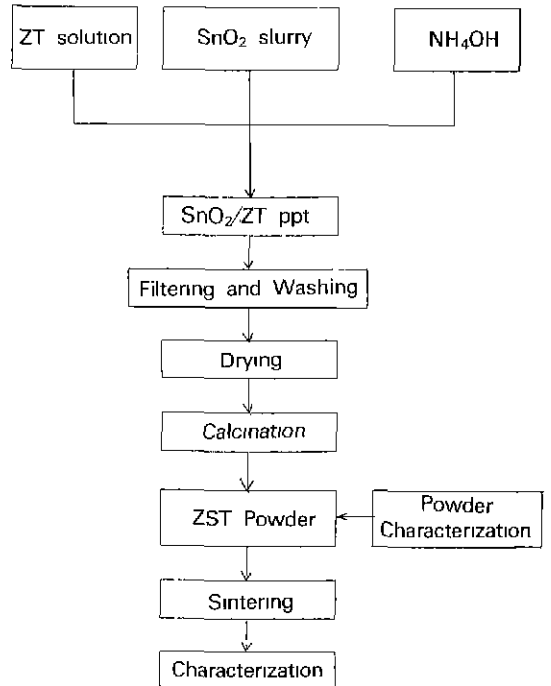


Fig. 1. Flow chart of preparation of ZST dielectric material.

2.2. 시편준비

하소된 분말을 직경 10 mm의 몰드를 사용하여 1.2 ton/cm²의 압력으로 일축 성형하여, 백금판위에 시편을 놓고 알루미늄아 뚜껑을 덮은 후 10℃/분의 승온속도로 1250~1500℃에서 2시간 소결한 후 로냉하였다.

2.3. 분석 및 측정

합성된 분말과 소결체의 상을 분석하기 위해 XRD 회절분석을 행하였다. 사용된 XRD는 Philips사 PW1820로서 $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ 구간에서 2.4°/분의 속도로 측정되었다. 또한 분말의 형상과 크기를 관찰하기 위하여 TEM (Jeol, JSM-840A) 사용하였다. 분말을 에탄올에 초음파를 이용하여 분산시킨 후 탄소올 입힌 구리 grid에 올린 후 가속전압 160 kV에서 10만배로 관측하였다. 소결체의 미세구조를 관찰하기 위해서 시편들을 #600, #1200 SiC 연마지에서 연마한 후, 3 μm과 1 μm diamond paste를 사용 연마하였다. 연마된 시편의 etching은 소결 온도보다 100℃ 낮은 온도에서 30분간 행하였다. 시편의 유전특성은 두께와 직경의 비가 40%(h/2r ≅ 0.4) 정도 되도록 가공한 후 HP8510C를 이용하여 Hakki and Co-

leman¹⁹⁾이 제안한 방법으로 유전율과 유전손실을 측정하였다. 소결밀도는 water immersion 방법으로 측정하였으며, $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 의 이론 밀도는 5.17 g/cm^3 이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 하소온도에 따른 분말의 입경 및 상형성

Fig. 2는 700°C 와 900°C 에서 2시간 열처리된 powder의 TEM 사진이다. 관찰된 분말은 밀링을 행하지 않은 상태로서, 그 형상은 각이 지지 않은, 비교적 구형으로 이루어져 있음을 알 수 있었다. $700^\circ\text{C}/2$ 시간의 조건으로 하소된 powder의 경우 1차 입자가 $\sim 0.02 \mu\text{m}$ 의 nanoscale이며 $900^\circ\text{C}/2$ 시간의 조건은 $0.05 \sim 0.13 \mu\text{m}$ 정도로서 200°C 의 하소온도 증가가 2~5배 정도의 입성장을 유발시킴을 알 수 있었다. 또한 ZST의 주회절선인 $2\theta = 30.5^\circ$ 의 (111) 피크의 반값폭도 0.801° 에서 0.466° 로 감소하였다. XRD 회절에서 입자 크기를 계산하는 Scherrer식을 이용하여 입경을 구하면, 700°C 하소시는 0.01

μm 900°C 하소시는 $0.02 \mu\text{m}$ 정도였다. 이와 같이 입경이 차이가 나는 이유는 사진과 XRD의 입경 측정기구가 다른 것에 기인한다. 사진에서는 등근 하나의 형상이 분말 크기로서 측정되고 XRD에서는 단결정 부분만이 크기로 측정되기 때문이다. 본 실험실에서는 XRD로 측정된 값이 사진보다 작은 값이 나왔는데, 그 이유는 사진상에서 보이는 개개의 분말이 단결정이 아니라 작은 결정립이 합쳐진 다결정임을 알려준다. 본 연구에서는 하소조건을 $900^\circ\text{C}/2$ 시간으로 하였는데 그 주된 이유는 상합성의 정도이었다. $700^\circ\text{C}/2$ 시간으로 하소한 분말이 입경은 작지만 Fig. 3에서 나타난 바와 같이 상합성 정도가 매우 미약함을 알 수 있다. Fig. 3(a)에서 보면 700°C 하소시에 26.6° 의 SnO_2 주 peak인 (110) peak가 강하게 검출된다. 한편 Fig. 3(b)의 $900^\circ\text{C}/2$ 시간 하소한 것의 XRD 패턴은 반응이 상당히 진행되어 SnO_2 의 (110) 피크의 회절 강도가 매우 저하된 것을 알 수 있고 소결온도 영역인 1400°C 에서는 완전한 ZST상으로 합성되었음을 알 수 있다. 또한 700°C 로 하소된 분말을 소결한 결과 수축률이 30% 이상이었다. 이는 900°C 하소분말의 수축률이 20% 미만인 점을 감안할 때 훨씬 높은 값이고 따라서 분당 10°C 로 승온하여 소결하였을 때 700°C 하소한 분말의 소결체는 표면에 crack이 생겼다. 이러한 crack은 소결조건을 변화하여 발생하지 않도록 하는 것이 가능하다. 이는 소결중 치밀화와 상형성이 동시에 수반되기 때문에 발생하는 결과로 추측되고, 또한 이같은 큰 수축률은 소자제조시에 치수제어가 힘들기 때문에, $700^\circ\text{C}/2$ 시간으로 하소한 것이 분말은 미세하지만, 상형성이 적게 일어난 상태로서, 수축률이 크기 때문에, 소결거동은 $900^\circ\text{C}/2$ 시간 하소한 분말을 사용하여 조사하였다.



Fig. 2. TEM micrographs of ZST powders calcined at: (a) $700^\circ\text{C}/2 \text{ h.}$, and (b) $900^\circ\text{C}/2 \text{ h.}$

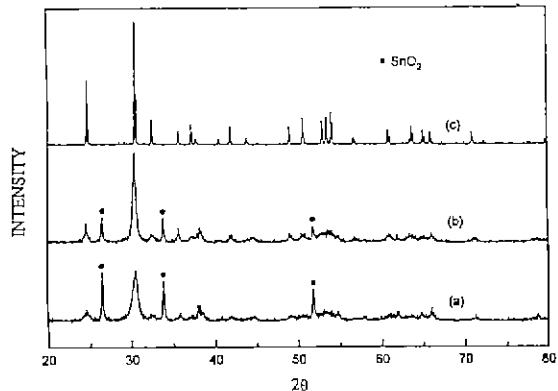


Fig. 3. XRD patterns of ZST powders heat treated at: (a) $700^\circ\text{C}/2 \text{ h.}$, (b) $900^\circ\text{C}/2 \text{ h.}$, and (c) $1400^\circ\text{C}/2 \text{ h.}$

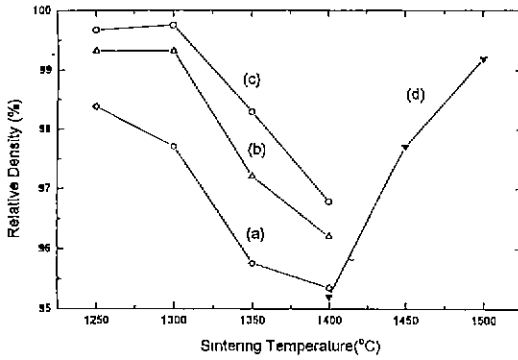


Fig. 4. Relative densities of ZST specimens as a function of temperatures at various ZnO contents; (a) 2 mole% (\diamond) (b) 3 mole% (Δ), (c) 4 mole% (\circ), and (d) no additive (\blacktriangledown).

3.2. 소결밀도 및 미세구조

Fig. 4는 소결조제가 첨가되지 않은 것과 소결조제로서 ZnO가 2~4 mol% 첨가된 것을 1250~1500°C 로 2시간 소결하였을 때의 소결밀도를 나타낸 것이다. 순수 ZST의

경우 고상법으로 분말을 합성하면 1600°C 이하에서는 소결이 힘들다고 알려져 있으나, 본 실험에서 부분 공침법으로 제조된 분말은 1400°C 에서 2시간 소결로서도, 95% 정도의 밀도를 갖는 비교적 치밀한 소결체를 얻었다. 이 때 1500°C 까지 소결온도를 높일수록 소결밀도는 증가하여 1500°C, 2시간 소결로 >99%의 상대밀도를 얻었다. 반면, 저온소결을 위해 ZnO를 첨가한 경우에는 다음과 같은 경향이 나타났다.

첫째, 1250~1400°C 의 소결온도 영역에서 ZnO 양이 2 mol%에서 4 mol%로 증가함에 따라 소결밀도가 증가하였다. ZST에 ZnO를 첨가한 소결은 액상소결이라 알려져 있는데¹⁰, ZnO의 양이 증가할수록 액상의 양이 증가하여 입자들이 쉽게 성장 및 재배치 될 수 있게 되므로 소결밀도가 증가된 것으로 생각된다.

둘째, 온도에 따른 소결밀도의 변화로서 1250~1300°C 의 경우 치밀한 소결이 이루어졌으나, 1350°C 를 지나 1400°C 로 소결온도가 높아짐에 따라 소결밀도가 감소한 것을 알 수 있는데, 이는 과소결로 인해 액상이 과다 석출되고, 입자성장이 빨리 일어나서 기공의 소멸이 어

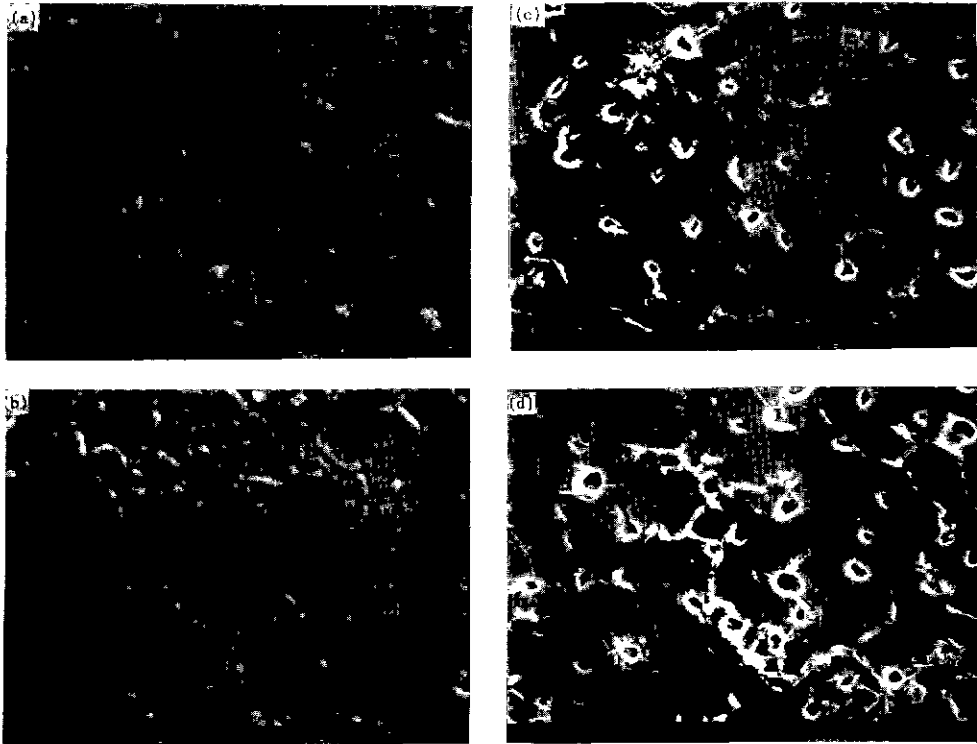


Fig. 5. SEM microstructures of ZST specimens at 3 mole% ZnO; (a) 1250°C / 2 h., (b) 1300°C / 2 h., (c) 1350°C / 2 h., and (d) 1400°C / 2 h.

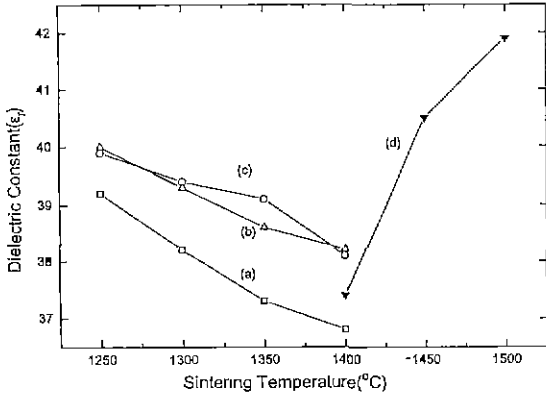


Fig. 6. Dielectric constants of ZST specimens as a function of temperatures at various ZnO contents; (a) 2 mole% (□), (b) 3 mole% (△), (c) 4 mole% (○), and (d) no additive (▼).

럽게 되었다는데 기인한다. Fig. 5에 3 mol% ZnO를 첨가한 경우 소결온도에 따른 미세구조를 보여주고 있다. 미세구조사진에서 소결온도에 따라서 grain size가 커지는 현상 이외에 다음과 같은 차이점을 발견할 수 있다. 1250°C ~ 1300°C, 1350~1400°C의 두 온도구간에서 이차상 존재여부의 차가 있다는 것이다. 전자의 경우 비교적 균일한 미세조직을 보이며 grain size도 1~4 μm으로 작았다. 1350°C의 경우는 grain junction에 2~6 μm의 큰 기공들이 생기는데 이는 일부에서 입성장들이 빨리 진행되어 10~30 μm의 grain들이 생기며 5 μm 이하의 성장하지 못한 작은 grain들이 같이 존재하게 됨에 기인하며, 1400°C로 소결온도가 더욱 높아질 때, 큰 기공들은 그대로 있으나, 1350°C에서 보이던 작은 grain들은 없어지고 좀더 균일하게 10~20 μm의 큰 grain들이 분포되어 있음을 알 수 있다. 또한 입계의 일부분에서 이차상이 형성되어 매우 불균일한 미세구조를 나타낸다.

3.3. 유전특성

Fig. 6, 7은 소결된 시편의 유전율(εr)과 품질계수(Qxf) 값을 나타낸 것이다. 유전율의 경우는 소결밀도 및 상 형성 정도와 바로 관련되어 있는 것으로 알려져 있다⁷⁾ 본 실험의 경우 ZnO의 첨가 유무에 관계없이 유전율은 소결 밀도와 비슷한 경향을 보여주고 있다. 특히 3 mol%의 ZnO를 첨가하는 경우 1250~1300°C, 1350~1400°C의 두 온도구간에서 미세구조의 차가 남에도 불구하고, 일정하게 εr이 감소하는 것으로 미루어 εr값은 소량의 2차상에 크게 관계하지 않음을 알 수 있다. 유전손실의

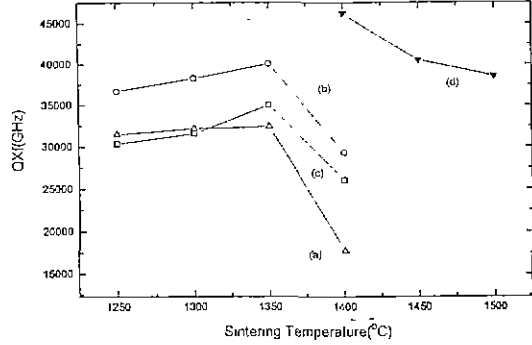


Fig. 7. Quality factors of ZST specimens as a function of temperatures at various ZnO contents; (a) 2 mole% (△), (b) 3 mole% (○), (c) 4 mole% (□), and (d) no additive (▼).

경우 첨가제를 넣지 않았을 때, 소결온도 증가에 따라 감소하는 경향을 보인다. 일반적으로 유전손실값은 매우 많은 요소에 의해 영향을 받으며, 본 실험의 경우 확실한 이유는 알 수 없으나, Hirano⁷⁾ 등이 보고한 annealing에 의한 Q값 변화 결과를 참고로 할 때 소결온도에 따른 ZST의 산소 stoichiometry 변화와 관련이 있을 것으로 추측된다. ZnO를 첨가한 경우에 그 양이 3 mol%일 때 유전손실과 유전율 값이 모두 높은 경향을 보였다. 이는 문헌⁴⁾과 일치하는 것으로서 3 mol%가 최적의 첨가량을 말해준다. 또한 소결온도에 따른 품질계수의 변화는 3가지 조성 모두 1350°C까지는 약간 증가하다가 1400°C에 이르러서 급격히 감소하는 경향을 보였다. 이는 앞의 미세구조의 설명에서 언급했듯이 2차상이 심하게 석출되는 등 불균일한 미세구조로 인하여 특성이 저하되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

SnO₂에 ZT 수산화물을 침전시켜서 ZST 분말을 합성하여, 소결하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

첨가제가 없는 순수 ZST의 경우 1400°C에서 95%의 상대밀도로 소결되었다. 이는 900°C 하소조건에서 합성된 0.05~0.13 μm의 초미분 분말이라는 특성에 기인하며, 고상법으로 합성된 분말의 소결온도보다 200°C 낮은 온도였다. 이때 εr=37.5, Qxf(GHz)=46,000의 유전특성을 보였다.

(1) SnO₂ 슬러리에 Zr⁴⁺와 Ti⁴⁺를 공침시킴으로써 정량적으로 ZST 분말을 합성하였다. 건조된 분말을 700°C /

2시간 하소로, 밀링없이 구형의 균일한 $\sim 0.02 \mu\text{m}$ 의 ZST 분말을, 900°C /2시간 하소로 $0.05\sim 0.13 \mu\text{m}$ 을 얻었다.

(2) 900°C /2시간 하소하여 얻은 ZST 분말은 1400°C /2시간 소결로 95%의 상대밀도와 $\epsilon_r=37.5$, $Qxf(\text{GHz})=46,000$ 의 유전특성을 나타냈다.

(3) 소결 조제로 ZnO가 3 mol% 첨가될 때 1350°C 소결시 97.2%의 상대밀도와 $\epsilon_r=39$, $Qxf(\text{GHz})=40,050$ 의 값을 나타내었다. 그리고 1400°C 로 온도가 높아질 경우 과소결 현상이 발생하여 2차상이 생성되고, 상대밀도는 96.3%로 감소했으며, 유전특성($\epsilon=38.7$, $Qxf(\text{GHz})=29,000$)이 저하되었다.

REFERENCES

1. S. Nomura, K. Toyama, and K. Kaneta, "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Temperature-Stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss," *Jap. J. Appl. Phys.*, **21**(10), L624-L626 (1982).
2. S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda, and H. Ouchi, "Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(6), 421-423 (1983).
3. K. Wakino, M. Murata, and H. Tamura, "Far Infrared Reflection Spectra of Ba(Zn, Ta)O₃-BaZrO₃ Dielectric Resonator Material," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(1), 34-37 (1986).
4. K. Wakino, K. Minai, and H. Tamura, "Microwave Characteristics of (Zr, Sn)TiO₄ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ Dielectric Resonators," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4), 278-281 (1984).
5. Y.C. Hezao, L. Wu, and C.C. Wei, "Microwave Dielectric Properties of (ZrSn)TiO₄ Ceramics," *Mat. Res. Bull.*, **23**, 1687-1692 (1988).

6. O. Renoult et al., "Sol-Gel Powders for Microwave Dielectric Resonators," in *Ceramic Today-Tommorrow's Ceramic* pp. 1991-98. Edited by P. Vincenzini, Elsevier Science Publishers, B.V., 1991.
7. S. Hirano, T. Hayashi, and A. Tattari, "Chemical Processing and Microwave Characteristics of (Zr, Sn)TiO₄ Microwave Dielectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(6), 1320-1324 (1991).
8. G. Wolfram and H.E. Gobel, "Existence Range, Structural and Dielectric Properties of Zr_xTi_ySn_zO₄ Ceramics (x+y+z=2)," *Mat. Res. Bull.*, **18**, 1455-1463 (1981).
9. K. Wakino, T. Nishikawa, Y. Ishikawa, and H. Tamura, "Dielectric Resonator Materials and Their Application for Mobile Communication Systems," *Br. Ceram. Trans. J.*, **89**, 39-43 (1990).
10. H. Kobayashi and Y. Hosokawa, "Dielectric Constant Characteristics of a New Composite Dielectric Material," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(6), 1774-1776 (1990).
11. J. Thomson Jr., "Chemical Preparation of PLZT Powders from Aqueous Nitrate Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**(5), 421-433 (1974).
12. M. Awano and H. Takagi, "Synthesis of PLZT Ceramics by the Coprecipitation Method and the Effect of Grinding on Synthesis and Sintering Behavior of Powders," *J. Ceram. Soc. Jap.*, **101**(1), 124-128 (1993).
13. B.W. Hakki and P.D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacitance in the Millimeter Range," *IRE Trans. Microwave Theory Techn.*, **8**, 402 (1960).
14. F. Azough and R. Freer, "The Microstructure and Low frequency Dielectric Properties of Some Zirconium Titanium Stannate(ZTS) Ceramics," *Br. Ceram. Proc.*, **36**, 225-233 (1986).