

반응표면분석법에 의한 $(Zr_{1-x}Sn_x)TiO_4$ 계 고주파 유전 특성

김왕섭 · 최 환 · 문명립 · 김경용
한국과학기술연구원, 세라믹 공정센터
(1994년 11월 29일 접수)

Microwave Dielectric Properties of $(Zr_{1-x}Sn_x)TiO_4$ Ceramics in the Response Surface Methodology

Wang Sup Kim, Hwan Choi, Myoung Lib Moon and Kyung Yong Kim
Ceramic Processing Center, Korea Institute of Science and Technology
(Received November 29, 1994)

요 약

$(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 에 소결조제로 B_2O_3 1.0 wt%, La_2O_3 0.3 wt%, $NiTa_2O_6$ 1.0 wt%를 첨가하여 소결온도, 소결시간 및 성형압이 고주파 유전특성에 미치는 영향에 대하여 반응표면분석법으로 고찰하여 가장 재현성 있는 공정변수를 결정하였다. 성형압 500~600 kg/cm², 1500~1550°C에서 2~3시간 소결 결과 유전율 35 이상, $Q \cdot f_0$ 값 55000 이상, $\tau_f = \pm 5$ ppm/°C의 유전 특성을 얻었다.

ABSTRACT

The effect of sintering temperature, sintering time and forming pressure on microwave dielectric properties of $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ ceramics containing 1.0 wt% B_2O_3 , 0.3 wt% La_2O_3 and 1.0 wt% $NiTa_2O_6$ was investigated using the response surface methodology. The optimum values of processing variables were determined based on the reproducibility. The optimum values of the dielectric constant of >35, $Q \cdot f_0$ of >55000 and $\tau_f = \pm 5$ ppm/°C could be obtained when the sample was pressed at 500~600 kg/cm² and sintered at 1500~1550°C for 2~3 hrs.

Key words: $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$, Sintering additive, Processing variables, Microwave dielectric properties, Response surface methodology

1. 서 론

고주파 유전체의 유전율 및 Q 값, 온도계수 등의 제 특성은 유전체의 조성 및 미세구조에 따라 변화한다. 여기에서 미세구조라 함은 소결밀도, 입경, 입계의 구조 및 기공의 분포 등이다. 조성이 결정된 경우라도 이와 같은 미세구조의 차이에 의해 고주파 유전체의 특성이 변화하게 되는 것에 유념해야 한다.

이와 같은 미세구조의 차이는 공정변수들에 의해 영향을 받는다. 공정변수에는 여러가지가 있지만 대표적인 것으로는 소결온도, 소결시간, 성형압을 들 수 있다.

본 연구에서는 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ (이하 ZST라 칭함)¹⁻⁴⁾에 소결조제로 B_2O_3 1.0 wt%, La_2O_3 0.3 wt%, $NiTa_2O_6$ 1.0 wt%를 첨가하여 소결온도, 소결시간 및 성형압이 고주

파 유전체의 특성에 미치는 영향과 그 정도를 고찰하여 가장 재현성 있는 공정변수를 선택하려 하였다. 또한 공정변수의 제어를 통하여 원하는 물성을 구현할 수 있는가를 조사하여 보았다.

특히 본 연구를 진행하는 데는 여러 공학분야에서 많이 사용되어 그 효과가 입증된 반응표면분석법(Response Surface Methodology)⁵⁻⁹⁾이라고 하는 통계적 방법을 사용하였다. 공정변수의 기본값은 이전의 연구를 통하여 결정된 값을 사용하여 약간의 차이를 두고 변화시켜 그 영향을 조사하였다.

반응표면분석은 여러개의 변수 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$ 가 복합적인 작용을 함으로써 어떤 반응변수 η 에 영향을 주고 있을 때, 이러한 반응의 변화가 이루는 반응표면에 대한 통계적인 분석방법이다. 일반적으로 반응표면분석법을

통하여 얻을 수 있는 정보는 다음과 같다.

1. 독립변수들($\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$)과 종속변수 η 간의 함수 관계를 데이터로부터 추정하여 독립변수들의 값의 변화에 따라서 반응량(종속변수의 값)이 어떻게 변화하는가에 대한 정보

2. 종속변수의 값을 최적화시킬 수 있는 독립변수의 값 및 범위 통상은 독립변수의 값을 선형변환하여 변수의 범위가 -1에서 1 사이에 위치하도록 새로운 독립변수(이하에서는 변환변수라 칭함)를 설정한다. 또한 회귀모형도 여러가지를 선택할 수 있으나 반응표면이 곡선으로 표시될 것이라고 예측하는 경우에는 2차 회귀모형을 많이 사용한다. 실험계획법은 중심합성계획법을 사용하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 $(Zr_{1-x}Sn_x)TiO_4$ ($x=0.2\sim0.35$) 계에서 소결소재로 B_2O_3 와 La_2O_3 를 각각 1.0 wt% 및 0.3 wt% 첨가하여 소결특성을 증진시켰으며 안정한 특성을 얻기 위하여 NiO와 Ta_2O_5 를 1:1 mol 비로 하는 trirutile 구조를 갖는 $NiTa_2O_6$ 를 합성한 후 0.3~1.0 wt% 첨가하여 고주파 유전특성에 미치는 영향을 조사하였다.

Ni 화합물을 잘 혼합한 후 1000°C에서 4시간 동안 하소하여 합성하였다. 조성에 맞게 평량된 원료분말들을 알코올과 지르코니아 불을 사용하여 24시간 동안 습식 혼합과 분쇄를 한 후 감압진조기에서 완전히 건조하였다. 혼합이 완료된 원료는 1050°C에서 6시간 하소한 후 PVA 수용액을 결합제로 미량 첨가하여 200 mesh 체로 체가름하였다. 이 분말을 직경이 10 mm인 금속제 mould에서 1.5~2 ton/cm²의 압력으로 가압하여 두께가 4~5 mm인 시편을 성형하였다. 성형시편은 전기로를 이용하여 1320~1500°C 사이에서 2~4시간 동안 소결하였다. 이때 유기물의 휘발을 위하여 600°C에서 2시간 유지하였으며 승온속도와 냉각속도는 300°C/hr였다.

유전율은 두 장의 은판 사이에서 TE₀₁₁ 공진모드를 이용한 Hakki 및 Coleman 방법으로 측정하였으며¹⁰⁾, 지름이 같고 높이가 3배인 유전체 2개를 만들어 TE₀₁₁과 TE₀₁₂ 모드를 이용하여 은판의 표면저항(R_s)을 측정하는 Kobayashi 및 Tanaka 방법으로 유전손실을 계산하여 Q 값을 얻었다^{11,12)}. 각각의 시편은 상온에서 유전율 및 Q 값을 측정하였으며 25°C와 65°C 온도범위에서 온도계수를 계산하였다¹³⁾.

반응표면분석을 행하기 위하여 변수로서 소결온도, 소결시간 및 성형압을 선택하고 다음의 식에 의해서

Table 1. Transformed Experimental Conditions

Exp. No.	Transformed Pressure (X ₁)	Transformed Temp. (X ₂)	Transformed hr. (X ₃)
1	-0.5	-0.5	-0.5
2	0.5	-0.5	-0.5
3	-0.5	-0.5	0.5
4	0.5	-0.5	0.5
5	-0.5	0.5	-0.5
6	0.5	0.5	-0.5
7	-0.5	0.5	0.5
8	0.5	0.5	0.5
9	-1	0	0
10	0	0	0
11	1	0	0
12	0	0	-1
13	0	0	1
14	0	-1	0
15	0	1	0

변환하였다.

$$\text{변환온도} = \frac{(\text{소결온도} - 1500)}{50}$$

$$\text{변환시간} = \frac{(\text{소결시간} - 4)}{2}$$

$$\text{변환압력} = \frac{(\text{성형력} - 900)}{200}$$

Table 1에 나타낸 것은 이와 같이 변환된 실험조건이다. 각 실험조건마다 3개씩의 시편을 제조하여 그 평균 값과 표준편차를 분석에 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정구조 및 미세구조 변화

Fig. 1과 2는 B_2O_3 와 La_2O_3 를 각각 1.0 wt%와 0.3 wt% 첨가시킨 $(Zr_{1-x}Sn_x)TiO_4 + y NiTa_2O_6$ 을 1500°C에서 4시간 동안 소결시킨 시편의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 SnO_2 의 양이 증가함에 따라 치환에 따른 일부면의 회절 peak의 강도변화 외에는 다른 제 2상에 의한 회절 peak의 생성은 관찰되지 않는다.

R. Christofferson 등에 의하면 $ZrTiO_4$ 는 orthorhombic

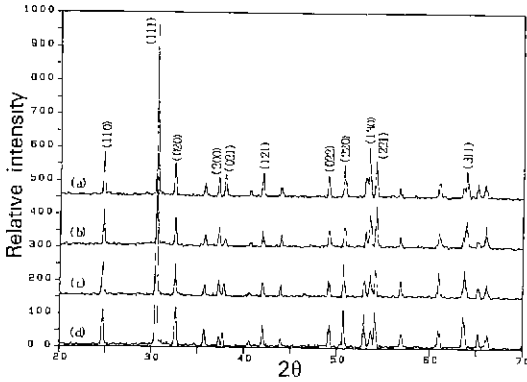


Fig. 1. XRD profiles of $(Zr_{1-x}Sn_x)TiO_4 + y NiTa_2O_6$ ($y = 1.0$ wt%) sintered at $1500^\circ C$ for 2 hrs with variation of SnO_2 contents
(a) $SnO_2 = 0.35$ mol%, (b) $SnO_2 = 0.3$ mol%, (c) $SnO_2 = 0.25$ mol%, (d) $SnO_2 = 0.2$ mol%

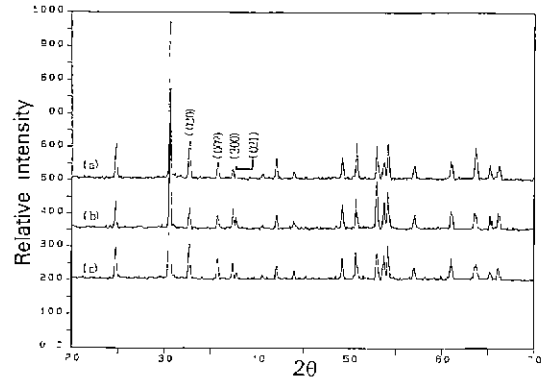


Fig. 2. XRD profiles of $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4 + y NiTa_2O_6$ sintered at $1500^\circ C$ for 2 hrs with variation of $Ni_2Ta_2O_7$ contents
(a) $NiTa_2O_6 = 1.0$ wt%, (b) $NiTa_2O_6 = 0.6$ wt%, (c) $NiTa_2O_6 = 0.3$ wt%

구조이며 Zr^{4+} 에 Sn^{2+} 이온이 치환되어 들어감에 따라 a축의 격자상수는 감소하는 반면 c축의 격자상수는 크게 증가된다고 보고하였다¹⁴⁾. 본 실험의 결과에서도 SnO_2 의 치환에 따른 회절 peak의 이동이 관찰되며 c축 방향의 면에 대한 peak 강도의 증가와 a축 방향의 면에 대한 peak 강도 감소현상을 볼 수 있다. Fig. 2에서도 $NiTa_2O_6$ 의 첨가에 따른 제 2상의 생성 peak는 볼 수 없으며 peak의 강도가 일부 변화되는 것은 회절면에 위치한 원자의 치환에 의하여 종류 및 수가 바뀌어 발생하는 것으로 첨가된 $NiTa_2O_6$ 이 $(Zr, Sn)TiO_4$ 격자에 대부분 고용되어 들어가는 것으로 판단된다. 이렇게 치환될 경우 $(Ni_{1/3}Ta_{2/3})^{+4}$ 형태로 만이 가능하며 평균이온 크기가 0.657 \AA 으로 Sn^{2+} 이온의 크기(0.69 \AA)와 비슷하므로 Sn^{2+} 이온에 대한 치환효과와 유사한 경향을 나타낸다.

한편 Fig. 3은 $(Zr_{1-x}Sn_x)TiO_4 + y NiTa_2O_6$ 을 $1500^\circ C$ 4 시간 소결시킨 시편의 미세구조를 보여주는 것으로 Fig. 3에서 Sn이 0.2 mol 치환된 경우 $NiTa_2O_6$ 의 양이 증가함에 따라 0.6 wt%까지는 결정립의 크기가 증가되고 균질해지고 있으나 1 wt% 첨가시 불균일한 결정립의 분포를 관찰할 수 있다. 본 실험에 의한 $(Zr_{1-x}Sn_x)TiO_4$ 세라믹스는 B_2O_3 를 1 wt% 첨가하여 액상소결에 의해 치밀화 시킨 것으로 grain의 형상이 둥글게 형성됨을 알 수 있으나 $NiTa_2O_6$ 이 첨가됨에 따라 결정립과 입계에 작은 입자들이 생성되어 분포하고 있으며 그 크기가 증가됨을 볼 수 있다. 또한 Sn의 첨가량이 증가함에 따라 Sn이 0.3 mol까지 결정립의 크기는 감소하고 균질해짐을 볼 수 있으나 0.35 mol에서는 다시 거대한 비정상 결정

립이 형성됨을 알 수 있다. 이러한 결과들을 앞서 설명한 X-선 분석결과와 함께 고찰해 보면 첨가된 $NiTa_2O_6$ 은 소결 과정에서 결정내에 고용되어 들어가지만 일부분 석출되어 결정립과 입계에 존재하여 물성에 영향을 미치는 것으로 사료된다. 즉 소결과정을 통해 tri-lutite 구조의 $NiTa_2O_6$ 형태로 주로 고용되는 반면 잉여의 NiO는 석출되어 결정립의 크기와 분포를 조절하는 것으로 생각된다. K. Wakino 등에 의하면 $(Zr, Sn)TiO_4$ 에 NiO가 첨가되면 입계에 존재하여 입자성장을 억제함으로써 품질계수를 크게 향상시킨다고 보고하였다²⁾. Fig 3의 (a), (b), (c)에서 석자에 치환되지 못한 잉여의 Ni^{2+} 이온이 입계에 석출되어 존재하고 있으며 $NiTa_2O_6$ 의 양이 증가됨에 따라 더욱 크고 많은 입자들이 관찰되고 있다. 또한 SnO_2 의 양에 따라서 $NiTa_2O_6$ 의 고용은 크게 영향을 받으며 0.3 mol 첨가될 경우 매우 균질한 결정립과 제 2상의 분포를 관찰할 수 있다. Sn이 0.35 mol 이상의 경우 기본 구조의 왜곡 현상¹⁵⁾에 의해 $NiTa_2O_6$ 의 고용이 크게 제한을 받음에 따라 매우 불균일한 미세구조를 나타내는 것으로 생각된다 Fig. 4에는 Fig. 3(c)의 EDS 결과를 나타낸 것으로 위에서 설명한 것과 같이 NiO가 석출됨을 보여주고 있다.

3.2. 반응표면 분석법에 의한 공정변수의 고주파 유전특성에 미치는 영향 고찰

반응표면 분석법에 사용한 조성은 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 에 B_2O_3 1.0 wt%, La_2O_3 0.3 wt%, $NiTa_2O_6$ 1.0 wt% 첨가한 것으로 Fig. 5와 6은 위 조성을 $1475^\circ C$ 에서 4시간 소결한

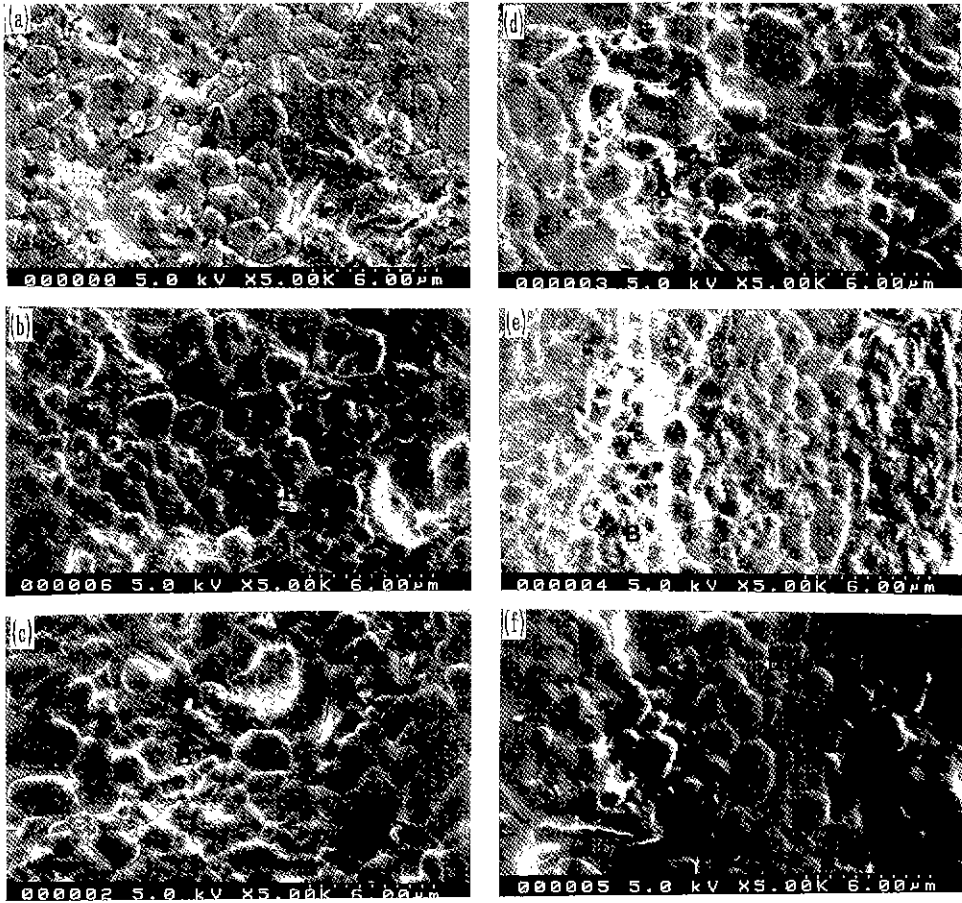


Fig. 3. Scanning electron micrographs of $(Zr_{1-x}Sn_x)TiO_4 + y NiTa_2O_6$ sintered at $1500^\circ C$ for 4 hrs with variation of $NiTa_2O_6$ and SnO_2 contents
 (a) $Sn=0.2$ mol, $NiTa_2O_6=0.3$ wt%, (d) $Sn=0.25$ mol, $NiTa_2O_6=1.0$ wt%, (b) $Sn=0.2$ mol, $NiTa_2O_6=0.6$ wt%, (e) $Sn=0.3$ mol, $NiTa_2O_6=1.0$ wt%, (c) $Sn=0.2$ mol, $NiTa_2O_6=1.0$ wt%. (f) $Sn=0.35$ mol, $NiTa_2O_6=1.0$ wt%

시편을 측정의 재현성을 조사하기 위하여 1개 시편을 10회 반복 측정한 결과를 나타낸 것이다. 소결 후 시편의 크기를 측정한 결과 시편의 상하면 직경이 $0.05 \sim 0.1$ mm 정도의 편차가 있음이 발견되었다. 유전율과 Q 값을 계산할 때는 평균값을 사용하였으며 시편의 상하면을 바꿔가면서 측정을 하였다. 그림에서 흰원으로 표시된 값은 작은 쪽을 위로 하여 측정한 것이고 검은 원은 그 반대이다. 유전율의 경우는 시편의 형상에 무관하며 측정치가 33.44 ± 0.04 로서 0.1%의 범위 이하의 편차를 나타내는 우수한 신뢰성을 얻을 수 있었다

Q 값의 경우는 형상에 약간의 영향을 받지만 한방향으로 시편 위치를 고정하였을 경우 측정치가 각각 8824

± 109 , 8606 ± 110 로서($f_0 = 6.3$ GHz) 약 2.5% 이내의 편차를 나타냈으며 형상을 고려하지 않았을 경우라도 5% 이내의 편차를 나타내었다.

Table 2는 Table 1에 나타낸 실험조건에 의한 시편의 물성치를 나타낸 것이다.

반응표면분석법으로 변수와 유전율, Q의 관계를 분석한 결과 회귀계수(Regression Coefficient)가 0.97로서 아주 잘 일치하고 있으며 유전율, Q와 변환변수와의 관계는 다음과 같은 식으로 표현됨을 알았다.

$$\begin{aligned} \text{유전율} = & 34.257 + 0.2062 X_1 + 2.3084 X_2 - 0.4687 X_3 - \\ & 0.4037 X_1^2 + 1.9250 X_1 X_2 + 0.3164 X_1 X_3 + \\ & 0.8712 X_2^2 - 1.5250 X_2 X_3 + 1.4712 X_3^2 \end{aligned}$$

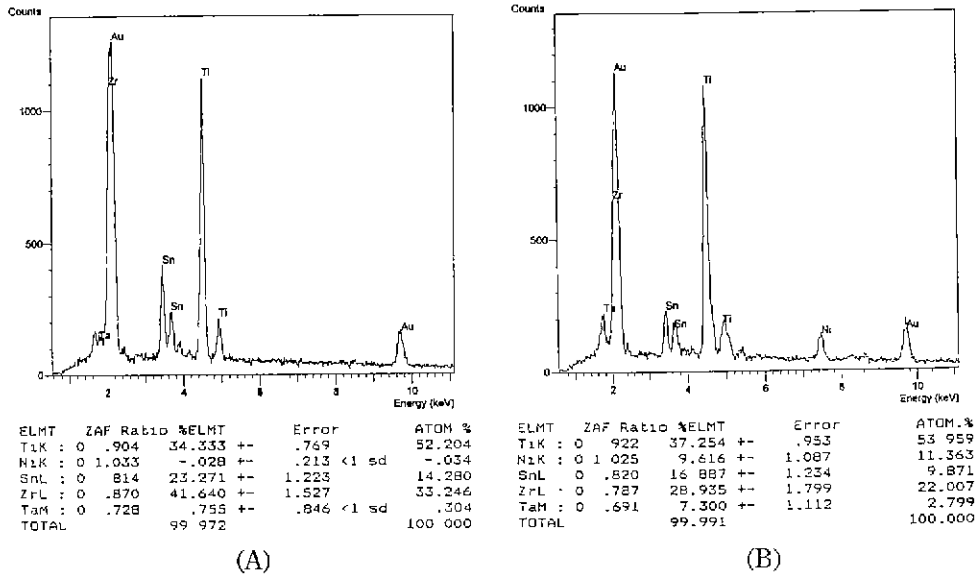


Fig. 4. EDS spectra of phases (A) A and (B) B in Fig. 3(C).

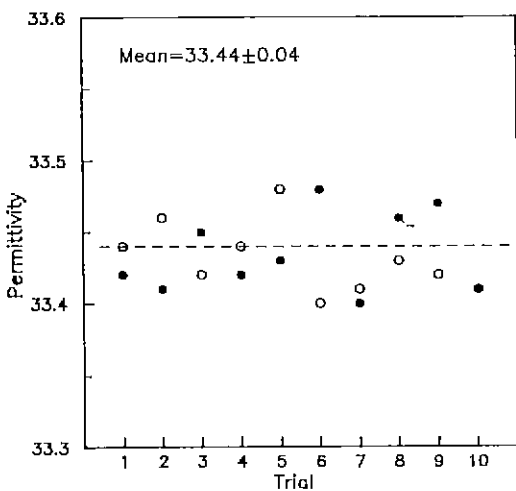


Fig. 5. Error range of the permittivity measurement.

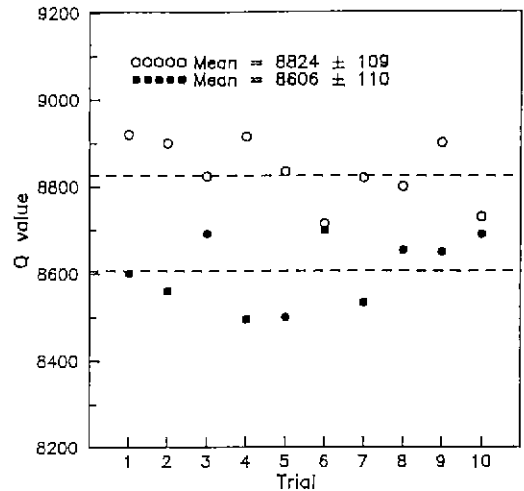


Fig. 6. Error range of the Q value measurement.

$$Q = 8756 - 436 X_1 - 318 X_2 - 920 X_3 + 36 X_1^2 - 739 X_1 X_2 - 1531 X_1 X_3 - 195 X_2^3 - 1053 X_2 X_3 + 151 X_3^2$$

위 식에서도 알 수 있듯이 변환변수(실험변수)가 유전율, Q에 영향을 미치는 형태는 second order polynomial 방정식으로 표시되기 때문에 몹시 다양하여 통상의 방법으로는 분석이 불가능하며 또한 각 변수들 간의 상호작용을 알아낼 수가 없다. 이러한 경우 반응표면분

석법이 유용한 도구로 활용될 수 있다. Fig. 7은 실험조건 중에서 성형압이 400 kg/cm² 일 때 소결온도와 시간에 따른 유전율의 등고선 곡선이며 Fig. 8은 Q·f₀의 등고선 곡선이다. 이 성형조건 하에서 소결온도가 1475°C 이하에서는 소결시간의 변화에 따른 유전율의 큰 변화는 발견되지 않았다. 그러나 1500°C에서 4~5시간 소결한 경우 유전율은 최소값을 나타내고 그 이상의 온도에서는 소결시간 증가에 따라 유전율이 감소하는 경향을 나타

Table 2. Properties of Microwave Dielectric with Variation of Experimental Condition for Table 1.

Exp. No.	f_0 (GHz)	Dielectric Constant	Q ($Q \cdot f_0$)
1	6.530	33.90	8346(54499)
2	6.541	32.98	9045(59163)
3	6.403	34.03	9546(61123)
4	6.412	33.44	8715(55880)
5	6.138	36.01	8925(54781)
6	6.213	37.02	8885(55202)
7	6.251	34.62	9071(56702)
8	6.272	35.94	7501(47046)
9	6.291	33.65	9228(58053)
10	6.321	34.26	8756(55346)
11	6.468	34.06	8357(54053)
12	6.189	36.20	8999(55694)
13	6.442	35.26	8815(56786)
14	6.399	32.82	8879(56816)
15	6.312	37.44	8244(52036)

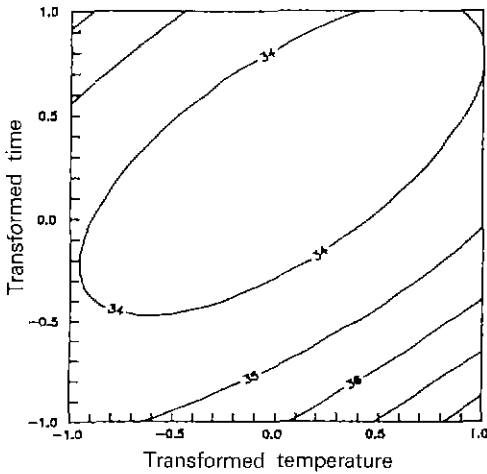


Fig. 7. Response surface of the permittivity as a function of the sintering temperature and time at forming pressure of 400 kg/cm².

내었다. 이것은 고온에서 너무 장시간 유지할 경우 물질의 휘발에 따른 조성변화가 그 원인이라고 판단된다. 그리고 소결시간이 4시간 이하인 경우에는 소결온도가 증가하면서 유전율이 증가하는 경향이 나타났다. $Q \cdot f_0$ 의 경우는 소결온도 및 시간이 증가할 수록 증가하는 경향을 나타내었다. 등고선 곡선에서 간격이 좁을 수록 변화가

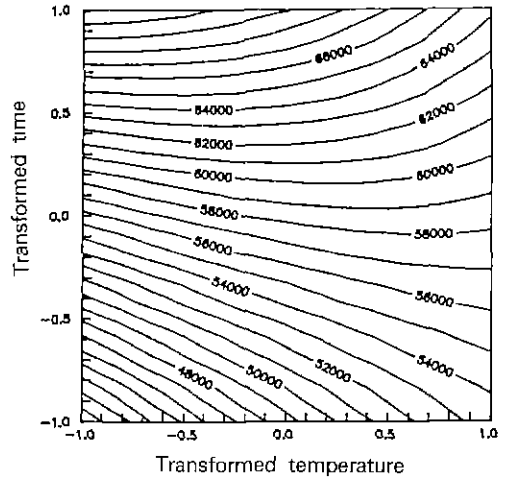


Fig. 8. Response surface of the $Q \cdot f_0$ value as a function of the sintering temperature and time at forming pressure of 400 kg/cm².

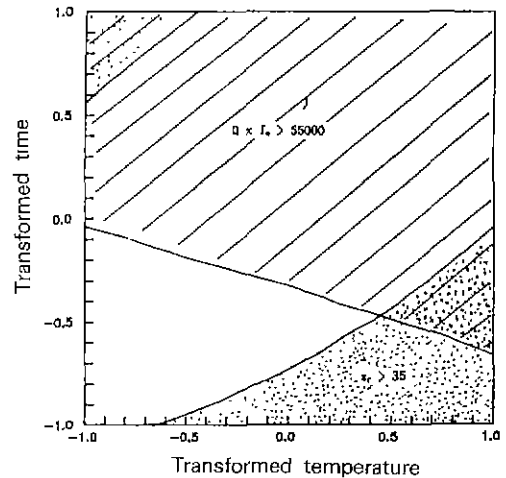


Fig. 9. Regions of the sintering temperature and the time for the required permittivity and $Q \cdot f_0$ value at forming pressure of 400 kg/cm².

급격한 경향을 나타내는 것으로서 소결온도에 대한 영향보다 소결시간에 대한 의존도가 큼도 알 수 있다. 소결시간이 3시간 이하인 경우에는 소결온도가 증가함에 따라 $Q \cdot f_0$ 값이 약 45000에서 55000 정도까지 증가한다. Fig. 9는 이 성형조건에서 유전율 35 이상(점 영역), $Q \cdot f_0$ 값이 55000 이상(사선 영역) 구현될 수 있는 영역을 표시한 것이다. 따라서 이 성형조건 하에서 이와 같은 물성을 구현하기 위해서는 소결온도 1525~1550°C에서 3~4시간 소결하거나 1450~1475°C에서 5~6시간 소결

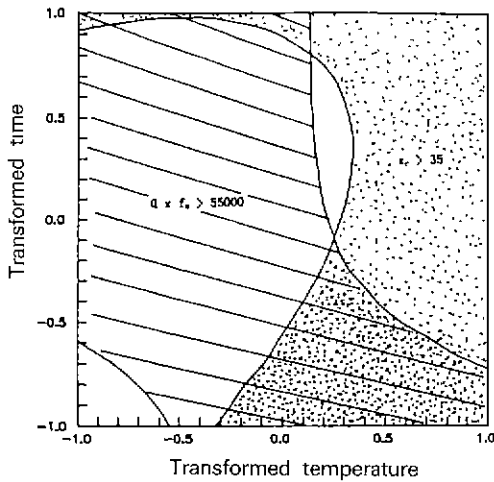


Fig. 10. Regions of the sintering temperature and the time for the required permittivity and $Q \cdot f_0$ value at forming pressure of 500 kg/cm^2 .

시켜야 함을 알 수 있다.

Fig. 10은 실험조건 중에서 성형압이 500 kg/cm^2 일 때 소결온도와 시간에 따른 유전율 35 이상(점 영역)과 $Q \cdot f_0$ 이 55000 이상(사선 영역)을 나타낸 것이다. 이 경우에도 전술한 조건과 마찬가지로 유전율 변화에 미치는 소결온도의 영향이 소결시간의 영향보다 크며 고온에서 너무 장시간 유지시키면 오히려 유전율이 감소하는 경향을 나타낸다. 그러나 유전율이 최소값을 나타내는 변수범위가 전술한 조건보다 저온 및 단시간 쪽으로 이동되어 있어서 성형압력이 400 kg/cm^2 인 경우에 비하여 전체적으로 유전율이 증가되어 있는 경향을 나타낸다. 따라서 유전율을 증가시키기 위해서는 성형압력을 증가시키는 것이 유리하다고 말할 수 있다. $Q \cdot f_0$ 값의 경우에는 양상이 매우 복잡하여 일정한 법칙을 밝혀낼 수는 없지만 저온에서 장시간 소결시키는 것이 $Q \cdot f_0$ 값 증가에는 유리하다고 말할 수 있다. 또한 $Q \cdot f_0$ 값에 미치는 소결시간의 영향이 성형압력 400 kg/cm^2 의 경우에 비하여 큼을 알 수 있다. 따라서 이 성형조건 하에서 이와같은 물성을 구현하기 위해서는 소결온도 $1500 \sim 1550^\circ\text{C}$ 에서 2~3시간 소결하거나 $1450 \sim 1500^\circ\text{C}$ 에서 6시간 이상 소결시켜야 함을 알 수 있다.

Fig. 11은 실험조건 중에서 성형압이 600 kg/cm^2 일 때 소결온도와 시간에 따른 유전율 35 이상(점 영역)과 $Q \cdot f_0$ 이 55000 이상(사선 영역)을 나타낸 것으로 성형압 500 kg/cm^2 의 경우와 거의 같은 경향을 보이지만 소결시간에 의한 영향의 정도가 더욱 작아지고 소결온도에 따른

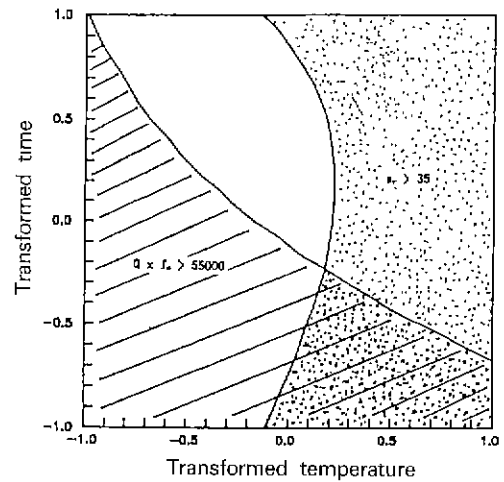


Fig. 11. Regions of the sintering temperature and the time for the required permittivity and $Q \cdot f_0$ value at forming pressure of 600 kg/cm^2 .

유전율 변화는 더욱 커지는 경향을 나타내고 있다. $Q \cdot f_0$ 은 전술한 성형조건들과는 달리 소결온도와 시간이 증가할 수록 $Q \cdot f_0$ 값은 감소하는 경향을 나타내고 있다. 특히 이와 같은 경향은 소결온도보다는 소결시간에 의해 크게 영향을 받는다. 이 성형조건에서 유전율 35 이상, $Q \cdot f_0$ 값이 55000 이상 구현될 수 있는 영역은 성형압 500 kg/cm^2 의 범위와 유사하여 소결온도 $1500 \sim 1550^\circ\text{C}$ 에서 2~3시간 소결하여야 함을 알 수 있다.

또한 Fig. 12는 첨가제의 양에 따른 공진주파수의 온도계수의 변화를 보여주는 그림으로 $NiTa_2O_6$ 을 첨가할 경우 온도계수는 거의 일정하게 $-1 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ 를 나타내며 Sn의 양이 증가될수록 온도계수는 음(-) 쪽으로 낮아진다.

이상의 결과로부터 각 성형조건 하에서 유전율 35 이상(점 영역), $Q \cdot f_0$ 값이 55000 이상(사선 영역) 구현될 수 있는 영역을 선택할 수가 있는데 $1500 \sim 1550^\circ\text{C}$ 에서 2~3시간 소결할 경우 성형압이 $400 \sim 600 \text{ kg/cm}^2$ 사이에서 어떤 성형조건을 선택하더라도 같은 물성을 구현할 수 있다. 이것은 다시 말하면 성형압의 변동(성형조건 변화)이 생겨도 물성에 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다. 그러나 전술한 바와 같이 등고선의 간격이 좁은 영역은 변수의 약간의 변화에 의해서 물성변화가 심한 영역이기 때문에 유전율 등고선 곡선의 간격이 비교적 넓은 500 kg/cm^2 성형조건이 물성의 재현성이란 측면에서는 더욱 우수할 수 있으며 $Q \cdot f_0$ 값을 크게 하기 위해서는 성형압 600 kg/cm^2 의 조건이 더욱 유리할 수도

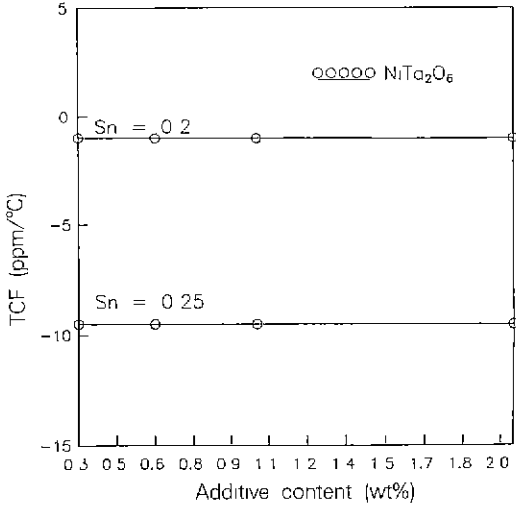


Fig. 12. Temperature coefficient of resonant frequency (TCF) of $(Zr_{1-x}Sn_x)TiO_4$ sintered at $1500^\circ C$ for 2 hrs with variation of additive contents.

있다.

4. 결 론

1. 조성이 고정되어 있는 경우 유전체의 물성은 소결 온도, 소결시간 및 성형압에 의해 영향을 받는데 그 관계가 second order polynomial 방정식으로 표현될 정도로 복잡하여 통상적인 방법으로는 전체 경향을 파악하기 어렵지만 반응표면분석법을 사용하였을 경우 이와 같은 것이 가능하다.

2. 각 공정변수 중의 변화, 예를 들어 노내의 온도분포 차이에 기인한 소결온도 및 시간의 미세 변동이나 성형압의 미세변동과 같은 효과를 최소화하여 물성의 재현성을 극대화 할 수 있는 방법이 있음을 알았다.

3. 유전율 35 이상(점 영역), Q·f. 값이 55000 이상(사선 영역) 구현될 수 있는 영역을 각 성형조건 하에서 실험할 수가 있는데 $1500\sim 1550^\circ C$ 에서 2~3시간 소결할 경우 성형압이 $400\sim 600\text{ kg/cm}^2$ 사이에서 어떤 성형조건을 선택하여도 같은 물성을 구현할 수 있다.

4. 등고선의 간격이 좁은 영역은 변수의 약간의 변화에 의해서 물성변화가 심한 영역이기 때문에 유전을 등고선 곡선의 간격이 비교적 넓은 500 kg/cm^2 성형조건이 물성의 재현성이란 측면에서는 더욱 우수할 수 있으며 Q·f. 값을 크게 하기 위하여는 성형압 600 kg/cm^2 의 조건이 더욱 유리할 수도 있다.

REFERENCES

1. W. Wersing, "High Frequency Ceramic Dielectrics and their Application for Microwave Components," *Electronic Ceramics* (ed. by B.C.H. Steele), Elsevier Sci. Pub. Co., New York 67-69 (1991).
2. K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, "Microwave Characteristics of $(Zr, Sn)TiO_4$ and $BaO-PbO-Nd_2O_3-TiO_2$ Dielectric Resonators," *J. Am Ceram Soc.*, **67**(4), 278-281 (1983).
3. Y. Higuchi and M. Katsube, "United States Patent," No. 4,665,041, May 12, (1987).
4. D.M. Iddles, A.J. Bell and A.J. Moulson, "Microwave Properties of $ZrO_2-TiO_2-SnO_2$ Ceramics," *Proceedings of the First European Ceramics Society Conference*, II **2**, 166 (1989).
5. G.E.P. Box and J.S. Hunter, "Multifactor Experimental Design for Exploring Response Surfaces," *Annals of Mathematical Statistics*, **28**, 195-242 (1957).
6. J.A. Cornell, "Experiments with Mixture," *Technometrics*, **21**, 95-106 (1979).
7. Draper, N.R., "Ridge Analysis of Response Surface," *Technometrics*, **5**, 469-479 (1963)
8. S.A. Frenkel, "Statistical Design of Experiments for Process Development of MBT," *Rubber Age*, **89**, 453-460 (1961).
9. S.H. Park, "An Application of Response Surface Experiments to Control the Quality of Industrial Products: Model Fitting and Prediction of Responses," *Proc. Inter. Conf. on Quality Control*. Tokyo (1978).
10. B.W. Hakki and P.D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacitance in the Millimeter Range," *IRE Tran. Microwave Theory Techn*, **8**, 402-410 (1960).
11. Y. Kobayashi and S. Tanaka, "Measurement of Complex Dielectric Constant by Columnar Dielectric Resonator," (in Japanese), Institute of Electron & Communication Engineers of Japan, CPM 72-33 (1972).
12. K.Y. Kim, W.S. Kim, H. Choi and J.D. Kim, "A study on the Measurement for Electrical Characteristics of High Permittivity Dielectric Resonator at High Frequency Range," *Korean Applied Physics*, **4**(3), 392-399 (1991).
13. K.Y. Kim, W.S. Kim and H. Choi, "Study on the Microwave Dielectric Properties in the Dielectric Rod Resonator Method," *The Korea Institute of Telematics and Electronics*, in press (1995).
14. R. Christofferson, P.K. Davies and X. Wei, "Effect of Sn Substitution on Cation Ordering in $(Zr_{1-x}Sn_x)TiO_4$ Microwave Dielectric Ceramics," *J Am. Ceram. Soc.*, **77**(6), 1441-1450 (1994).