

(Zr_{0.65},Sn_{0.35})Ti_{1.04}O_{4.04} 세라믹스의 NiO 첨가에 따른 고주파 유전 특성

논문
8-5-8

Microwave Dielectric Properties According to the Additions of NiO to (Zr_{0.65},Sn_{0.35})Ti_{1.04}O_{4.04} Ceramics

윤 중락*, 권 정 열*, 이 현 용*, 김 경 용**

(Jung-Rag Yoon, Jung-Youl Kwon, Heun-Yong Lee, Kyung-Yong Kim)

Abstract

Dielectric properties at microwave frequencies of (Zr_{0.65},Sn_{0.35})Ti_{1.04}O_{4.04} ceramics with additives, NiO as an agent to improve dielectric properties and B₂O₃ as a firing agent were investigated. When 0.5 ~ 1.5 wt% of NiO is add, the grain growth is inhibited and the shape of the grain is uniformed, Dielectric constant(ϵ_r) and bulk density are increased with raising amount of NiO at sintering temperature of 1330 ~ 1360°C, but the temperature coefficient of resonant frequency(τ_f) decreased gradually as the NiO content increased. The value of Qxf_0 was increased as the amount of NiO was increased in the range of 0.5 to 1.0 wt% and the Qxf_0 was decreased slightly with raising sintering temperature. With NiO of 1.0 wt% and at sintering temperature of 1360°C, this ceramics was found to have excellent microwave properties of $\epsilon_r = 37.8$, $Qxf_0 = 48.600$ and $\tau_f = 7$ ppm/°C.

Key Words(중요용어) : Microwave frequency (고주파), Dielectric constant (유전율), Temperature coefficient of resonant frequency (공진주파수 온도계수) Qxf_0 (품질계수와 공진주파수의 곱)

1. 서 론

최근 마이크로파를 이용한 이동통신, 위성통신 및 위성방송 시스템의 급속한 발전과 더불어 고주파 유전체가 대역통과 필터, 공진기 소자 또는 마이크로파 집적회로등에 많이 응용되고 있다. 이러한 고주파 유전체가 마이크로파 통신기에 사용되기 위해서는 유전상수와 품질계수가 커야하며 공진주파수의 온도 의존도가 작아야한다. 종래에 개발된 재료에 의하면 유전상수가 20~30 정도인 A(B₁²⁺B₂⁵⁺)O₃의 복합 페로브스카이트 구조를 갖는 저유전율 재료와 유전상수가 70 ~ 90정도인 혼합상을 갖는 MO(M=알루미늄 원소) - R₂O₃ (R=희토류 원소) - TiO₂계의 고유전율 재료가 있으

며, (Zr,Sn)TiO₄와 같이 유전상수가 30 ~ 40대로 Qxf_0 가 45000이상을 갖는 단순 고용체가 있다.¹⁾ 특히, α -PbO 구조를 가며 약 1100 ~ 1150°C 사이에서 고온상에서 저온상으로 전이하는 ZrTiO₄계에 Sn을 첨가하여 저온상의 출현을 억제하여 양이온의 규칙화 현상을 감소시킨 Zr_xSn_yTi_zO₄ (x+y+z=2: ZST)계의 경우 소결온도가 매우 높은 단점이 있다.²⁾

따라서, 기존 보고에는 소결성을 증진을 위하여 ZnO 또는 Bi₂O₃를 소량 첨가하여 소결 온도 저하시켰다. 그러나, 소결특성의 증진을 위하여 첨가된 ZnO와 Bi₂O₃는 유전체의 소결온도를 150 ~ 200°C정도 낮추어 소결성을 크게 증진시켜주는 반면 소결중에 높은 휘발특성으로 인해 소결 상황에 따라 유전체의 색과 특성의 변화를 일으키는 문제를 안고 있다.^{3,4)} 따라서, 본 연구에서는 소결조제로서 용융온도가 낮으며 휘발이 적은 화합물로 알려진 B₂O₃를 1.0 wt% 첨가하였다. 또한, 기존에 발표된 조성이나 특허화된 조성을 피하면서도 우

* : 명지대학교 전기공학과 전기전자재료연구소

** : 한국과학기술원 세라믹스공정연구소

접수일자 : 1995년 3월 6일

심사완료 : 1995년 5월 19일

수한 온도특성을 갖는 유전체를 얻기위하여 기본 조성으로는 (Zr_{0.65},Sn_{0.35})Ti_{1.04}O_{4.04} 로 하였으며 첨가제로서 NiO를 첨가하여 동 첨가물의 첨가량과 소성온도에 따른 밀도 및 유전 특성의 변화를 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 기본 원료는 순도 99% 이상인 ZrO₂(TOYOSODA 사), SnO₂(고순도 화학연구소)와 TiO₂(MERCK 사)를 사용하였으며 첨가물로는 고순도 화학 연구소의 순도 99.9%인 B₂O₃와 NiO를 사용하였다. 원료의 혼합은 일반적인 세라믹 공정에 의해 (Zr_{0.65},Sn_{0.35})Ti_{1.04}O_{4.04} (이하 ZST라 약칭) 조성의 분말을 제조하였다. 제조공정을 간략히 설명하면, 먼저 ZrO₂,SnO₂,TiO₂를 화학 정량비에 맞게 칭량하고, 알콜을 매체로 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 동안 혼합하였다. 혼합 분말을 1050°C에서 4시간 동안 하소한 후, ZST 조성에 대해 소결 조제로서 B₂O₃를 1.0 wt% 첨가하였으며 NiO를 0.5 ~ 2.0 wt%로 하여, 각 조성별로 다시 24시간 동안 혼합, 분쇄한 후 건조하였다. 성형성을 높이기 위하여 결합제로서 PVA 5 wt% 수용액을 5 wt% 첨가하여 200mesh 체로 체가름 하였다. 각 조성의 분말은 직경이 10mm인 금속틀을 사용하여 1 ton/cm²의 압력을 가하여 성형한 후 1330°C~1420°C의 범위에서 4시간 동안 소결하였다. 소결시편은 ASTM 규격에 준하여 소결밀도를 구하였고, 1100°C에서 30분간 열부식시킨 후 EPMA를 이용하여 미세구조 및 EDS분석을 하였으며, XRD 분석 결과로 부터 소결체의 상 변화 및 최소자승법을 이용하여 격자상수를 측정하였다. 한편, 유전율 및 품질계수는 TE₀₁₁ 공진 모드를 이용하는 Hakki-Coleman⁽⁵⁾에 의해 제시되고 Kobayashi-Tanaka⁽⁶⁾가 보정한 유전체 공진기법을 이용하여 공진주파수 (f₀) 7.0 ~ 7.5GHz 범위에서 소결 시편의 유전 특성을 측정하였으며 공진주파수의 온도계수 τ_f는 25°C 및 65°C에서 공진주파수 (f₀)를 측정하여 다음식으로 부터 구하였다.

$$\tau_f = \frac{\Delta f_0}{f_0 \Delta T} \cdot 10^4 [\text{ppm}/^\circ\text{C}]$$

여기서 Δf₀는 온도변화 ΔT에 의해 발생하는 공진주파수 f₀의 이동량이다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1360°C에서 4시간 소성한 시편의 NiO 첨가량에 따른 XRD 패턴의 변화를 나타낸 것으로 결정상은 사방정계 구조로서 첨가량 1.5 wt%까지는 회절선의 특별한 변화는 볼 수 없으며 첨가량이 증가함에 따라 주 피크가 고각도에서 저각도로 이동함을 볼 수 있다. 또한, 2.0wt% 첨가한 경우 2θ = 27° 부근에 Ni₂TiO₄로 생각되는 회절선을 볼 수 있다.⁷⁾

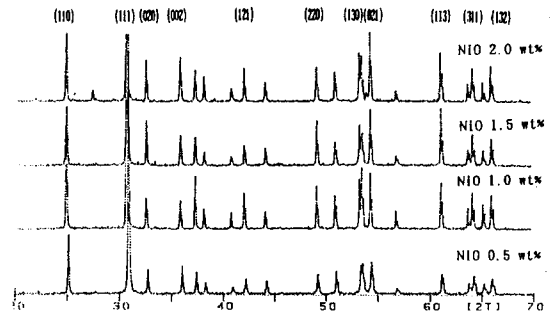


그림 1. 1360°C에서 4시간 소성한 (Zr_{0.65},Sn_{0.35})Ti_{1.04}O_{4.04} 세라믹스 NiO 첨가에 따른 XRD pattern
Fig. 1. The XRD patterns of NiO added (Zr_{0.65},Sn_{0.35})Ti_{1.04}O_{4.04} ceramics sintered at 1360°C for 4hr

그림 2는 그림 1의 XRD 패턴 결과를 최소 자승법을 이용하여 계산한 격자상수의 변화로서 첨가량 1.0 wt%까지는 a축, b축은 증가하고 c축은 감소하는 경향을 보이나 그 이상 첨가시에는 변화하는 양상이 뚜렷이 보이지 않는 것으로 보아 첨가량 1.0 wt%까지가 고용 범위임을 보여주고 있다. 이와 같은 격자상수의 변화는 Ni²⁺ 이온 반경 (0.72Å)이 4가의 양이온 (Zr⁴⁺ = 0.86Å, Sn⁴⁺ = 0.785Å, Ti⁴⁺ = 0.83Å)⁽⁸⁾ 보다 작기 때문에 첨가량이 증가함에 따라 단위정 체적이 감소하기 때문이라고 생각된다.

그림 3은 NiO 첨가량 및 소결온도에 따른 소결 밀도의 변화를 나타낸 것이며 그림 4는 1360°C에서 4시간 소성한 시편의 첨가량에 따른 미세 구조의 변화를 보여주고 있다. 소결밀도를 보면 첨가량 1.5 wt%까지는 첨가량이 증가함에 따라 밀도가 증가하는 양상을 보이나 그 이상 첨가시 감소하는 현상을 볼 수 있다.

이와 같은 결과는 첨가량 1.5 wt%까지는 Ni가 ZST에 고용되면서 첨가제 대부분이 결정립계에 적절히 편석되어 결정립 이동을 억제하여 결정

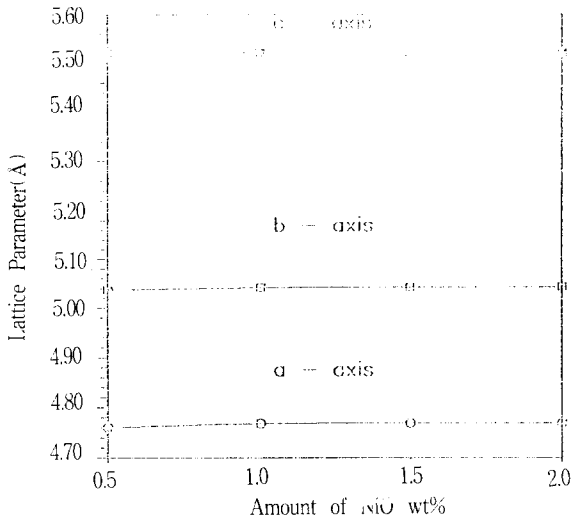


그림 2. 1360°C에서 4시간 소성한 $(Zr_{0.65},Sn_{0.35})Ti_{1.04}O_{4.04}$ 세라믹스 NiO 첨가에 따른 격자 상수

Fig. 2. The lattic constant of NiO added $(Zr_{0.65},Sn_{0.35})Ti_{1.04}O_{4.04}$ ceramics sintered at 1360°C for 4hr

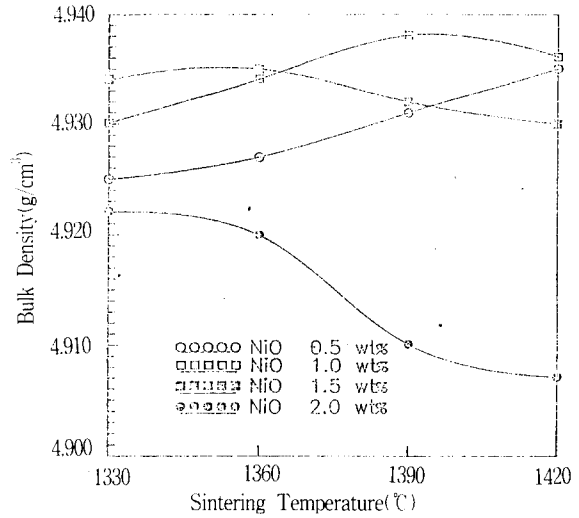


그림 3. $(Zr_{0.65},Sn_{0.35})Ti_{1.04}O_{4.04}$ 세라믹스에서 소결 온도 변화 및

Fig. 3. Densities as a function of NiO contents for various sintering temperature in $(Zr_{0.65},Sn_{0.35})Ti_{1.04}O_{4.04}$ ceramics

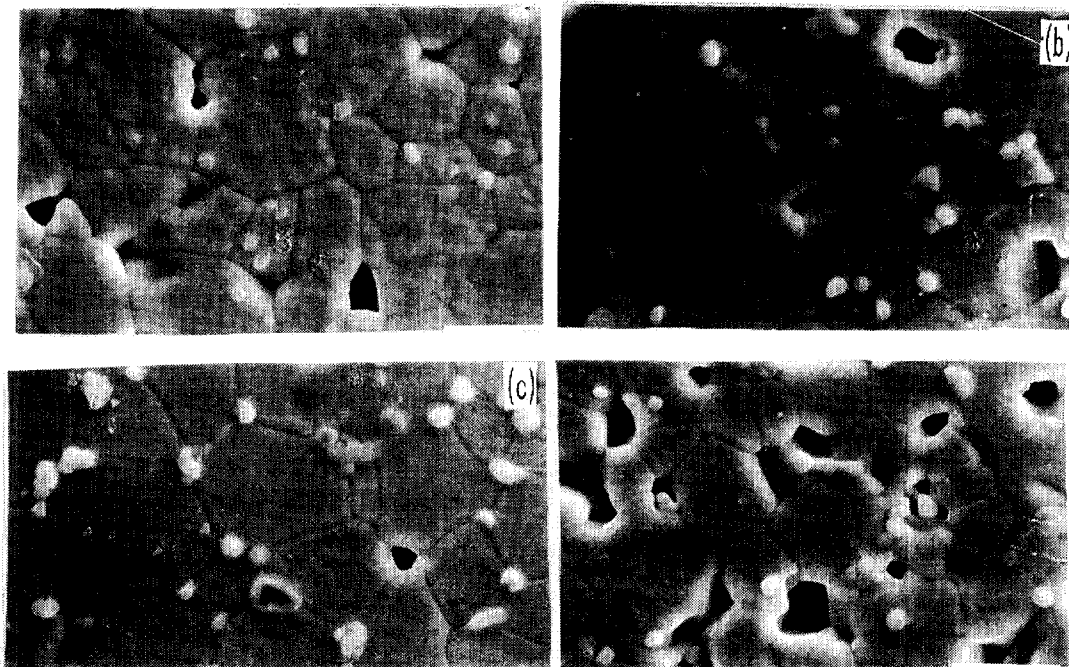


그림 4. 1360°C에서 4시간 소성한 $(Zr_{0.65},Sn_{0.35})Ti_{1.04}O_{4.04}$ 세라믹스 NiO 첨가에 따른 전자 현미경 사진 (a)NiO 0.5wt% (b)NiO 1.0wt% (c)NiO 1.5wt% (d)2.0wt%

Fig. 4. The SEM photographs of NiO added $(Zr_{0.65},Sn_{0.35})Ti_{1.04}O_{4.04}$ ceramics sintered at 1360°C for 4hr (a)NiO 0.5wt% (b)NiO 1.0wt% (c)NiO 1.5wt% (d)2.0wt%

립을 균일하게 하므로써 소결밀도가 증가되는 것으로 생각되며 그 이상 첨가시 고용 한계를 넘어 액상이 형성됨으로서 크기가 불균일한 크고 작은 결정립의 생성과 함께 기공이 입자속에 포함되는 이른바 abnormal grain growth³⁾에 의해 소결밀도가 감소된 것으로 보인다. 소결온도에 따른 밀도는 첨가량 1.0 wt% 이하에서 온도가 증가하면 밀도가 증가하여 NiO 1.0 wt%, 1390°C 4시간 소결 시편의 경우 소결밀도가 4.938 g/cm³으로 최대가 되고 그 이후에는 약간 감소하는 경향을 나타내며 NiO 첨가량이 1.0 wt% 이상 첨가시 소결온도의 증가에 따른 소결밀도의 급격한 감소는 NiO의 고용 한계와 과잉 소결에 의한 결과로 생각된다.

그림 5에 NiO 1.0 wt%, 1360°C 4시간 소결한 시편의 결정립과 석출물에 대한 EDS 분석 결과이다. 결정립내에서는 Ni의 존재를 거의 감지 할 수

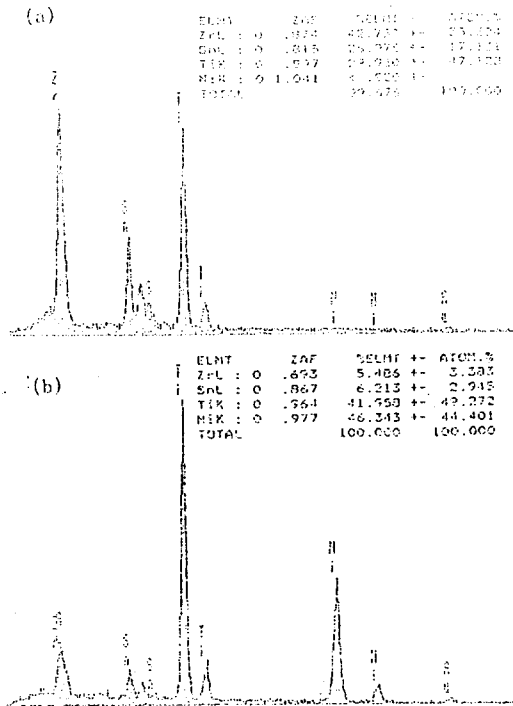


그림 5. NiO 1.0wt% 첨가하여 1360°C에서 4시간 소성한 $(Zr_{0.65}, Sn_{0.35})Ti_{1.04}O_{4.04}$ 세라믹 EDS 결과

Fig. 5. The EDS results of NiO 1.0wt% added $(Zr_{0.65}, Sn_{0.35})Ti_{1.04}O_{4.04}$ ceramics sintered at 1360°C for 4hr

없었으나 Sn/Ti비는 0.35/1.04과 근사적인 조성을 보여주고 있으며 석출물에서는 Ni와 Ti가 주된 상을 이루며 Zr과 Sn이 미량 존재하고 있음을 볼 수 있다. 또한, 석출물의 경우 Ni/Ti비가 49/44로서 $NiTiO_3$ 로 예상되는 2차상임을 알 수 있으며 석출물의 경우 기존의 보고와 일치함을 볼 수 있다.³⁾

그림 6은 소결온도 및 NiO 첨가량에 따른 유전율의 변화로서 소결온도 범위가 1330 ~ 1390°C에서 첨가량이 1.0 wt% 까지는 유전율이 증가하며 그 이상에서는 다소 감소함을 볼 수 있다.

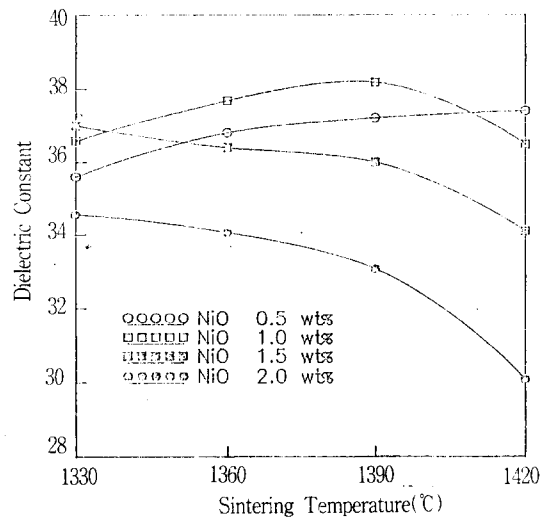


그림 6. $(Zr_{0.65}, Sn_{0.35})Ti_{1.04}O_{4.04}$ 세라믹스에서 소결 온도 변화 및 NiO 첨가에 따른 유전율

Fig. 6. The Dielectric constants as a function of NiO contents for various sintering temperature in $(Zr_{0.65}, Sn_{0.35})Ti_{1.04}O_{4.04}$ ceramics

유전율은 유전체 재료 자체의 물성이기는 하나, 결정립의 크기와 소결밀도에 밀접한 관계가 있음을 볼 수 있다. 본 실험에서 첨가량이 1.0 wt% 이하의 경우 첨가물이 결정립계의 이동을 억제하여 결정립의 크기가 일정하므로 내부응력의 증가하고 기공(유전율 = 1)이 감소됨으로 하여 유전율이 증가되는 것으로 생각된다. 또한, 소결온도에 따른 소결밀도와 유전율의 관계를 보면 소결밀도가 증가 할수록 유전율이 증가함을 볼 수 있다. 그림 7은 소결온도 및 NiO 첨가량에 따른 $Q \times f_0$ 의 변화로서 1330°C 4시간 소결시 첨가량 1.0 wt% 까지는 증가 하지만 소결온도와 첨가량이 증가함에 따라 $Q \times f_0$ 가 감소함을 볼 수 있다.

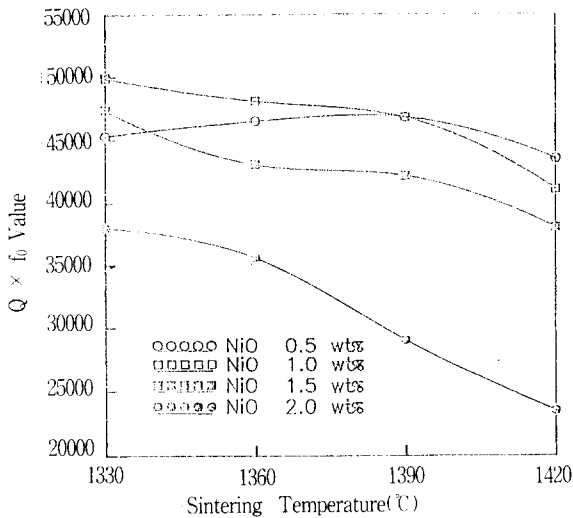


그림 7. $(Zr_{0.65}, Sn_{0.35})Ti_{1.04}O_{4.04}$ 세라믹스에서 소결 온도 변화 및 NiO 첨가에 따른 품질계수 ($Q \times f_0$)

Fig. 7. The quality factor ($Q \times f_0$) as a function of NiO contents for various sintering temperature in $(Zr_{0.65}, Sn_{0.35})Ti_{1.04}O_{4.04}$ Ceramics.

$Q \times f_0$ 는 밀도가 증가하면 향상되는 경우도 있지만 기존 $(Zr_{0.2}Sn_{0.8})TiO_4$ 계^{4,10)}에서 보고된 바와 같이 시편의 밀도가 90% 이상이면 뚜렷한 상관관계를 보이지 않거나 $Ba(Zn_{1/2}Ta_{2/3})O_3$ ¹¹⁾계와 같이 밀도가 크게 감소하는 1600°C 이상의 온도에서 결정립의 크기가 크게 증가하면서 $Q \times f_0$ 값도 향상되었다는 보고와 같이 소결밀도와 기공에 무관한 경우도 있다. 이것은 재료의 유전손실을 결정하는 감쇄 정수가 격자의 비조화 진동에 의해 결정되지만 다결정 세라믹스는 이밖에도 여러가지 격자결함이나 결정입계, 제 2차상, 불순물등이 존재하고 이런 것들이 복합적으로 감쇄 정수를 크게하기 때문에 유전손실을 어떤 한가지로 나타내기 어렵다.¹²⁾ 본 실험의 경우 Wakino등의³⁾보고와 같이 1330°C, NiO 1.0 wt%까지는 석출물인 NiO rich상이 결정립계를 균일하게 함으로서 결정립계 손실을 감소시켜 $Q \times f_0$ 가 증가하나 그 이상 첨가시 감소하는 현상은 2차상 증가로 인한 계면 손실 효과의 증가나 첨가량에 따른 격자상수 변화 때문으로 생각되지만 앞으로 더 연구되어야 할 과제이다.

그림 8은 NiO 첨가량에 따른 소결 온도별 공진주파수의 온도계수 변화를 나타낸 것으로 NiO 첨가량이 증가함에 따라 공진주파수 온도계수는 (-) 방향으로 증가 함을 볼 수 있다.

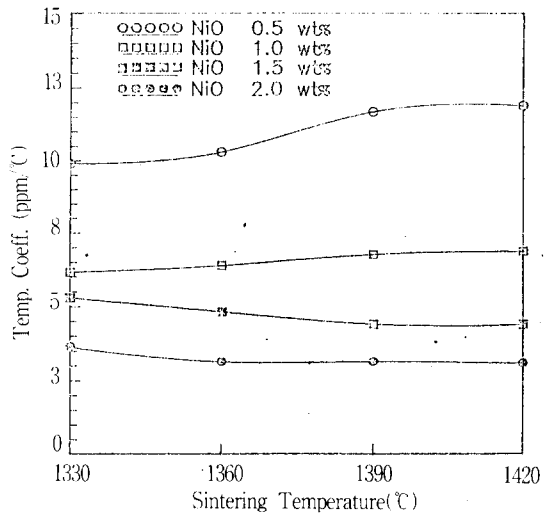


그림 8. $(Zr_{0.65}, Sn_{0.35})Ti_{1.04}O_{4.04}$ 세라믹스에서 소결 온도 변화 및 NiO 첨가에 따른 공진주파수의 온도계수

Fig. 8. The temperature coefficient of resonant frequency as a function of NiO contents for various sintering temperature in $(Zr_{0.65}, Sn_{0.35})Ti_{1.04}O_{4.04}$ ceramics

공진주파수 온도계수(τ_f)와 유전상수 온도계수(τ_ϵ), 선 열팽창 계수(α)는 다음의 관계식을 가지며

$$\tau_f = -\tau_\epsilon/2 - \alpha$$

유전상수 온도계수는 다음과 같이 주어진다.¹³⁾

$$d\epsilon/\epsilon dT = A + 0.05\tan\delta + \alpha\epsilon$$

위식에서 볼 수 보듯이 이온의 상호 진동에 의한 분극의 온도계수 A가 유전상수의 온도계수에 영향을 미침을 볼 수 있으며 이로 인하여 공진주파수 온도계수가 변화함을 볼 수 있다. 특히, 사방정계 구조 물질의 경우 온도 변화에 따라 페로브스카이트 구조에서 산소 팔면체의 기울어짐이 변화되어 그에 따라 분극의 온도계수 A에 변화가 생겨 유전상수 온도 계수가 변화됨을 보고하였다.¹⁴⁾ 본 조성의 경우 NiO 첨가에 의한 새로운 상의 형성으로 공진주파수 온도계수가 변화하였다기 보다는 격자내로 들어간 Ni이온이 산소 팔면체를 기울임으로서 유전상수가 양의 온도계수를 갖는 데 더 크게 작용하였다고 생각되며 이는 $CaZrO_3, SrZrO_3$ 의 물질에 대한 연구^{13,14)}와 일치함을 볼 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 $(Zr_{0.65}, Sn_{0.35})Ti_{1.04}O_{4.04}$ 를 기본 조

성으로하여 첨가량 및 소결온도가 미세구조 및 유전 특성에 미치는 영향을 EPMA, XRD 분석과 유전율, Qxf₀, 공진주파수 온도계수, 소결밀도 등의 측정을 통하여 규명하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) (Zr_{0.65}, Sn_{0.35})Ti_{1.04}O_{4.04}계에 NiO를 첨가할 경우 석출물로서 Ni rich상이 존재하지만 첨가량 1.0 wt%까지는 소결밀도, 유전율 및 Qxf₀의 값이 증진됨 볼 수 있었다.

2) 유전율은 소결밀도가 높아짐에 따라 증가하였고 Qxf₀는 입계 손실에 영향을 받으며 공진주파수 온도계수는 산소괄면체 기울어짐에 따른 영향으로 생각된다.

3) 본 실험 결과 1330°C - 1390°C의 소결 온도 범위에서 NiO 첨가량에 따라 공진주파수 온도계수 조절이 가능하고 NiO 1.0 wt%, 1360°C 4시간에서 ε_r = 37.8, Qxf₀ = 48,600, τ_f = 7 ppm/°C의 우수한 고주파 유전특성을 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. H. Ouchi and S. Kawashima, " Dielectric Ceramics for Microwave Application," Jpn. J. Appl. Phys., 24(suppl.24-2), pp.60 - 64, 1985
2. G. Wolfram and H. E. Goebel, " Existence Range Structural and Dielectric Properties of Zr_xTi_ySn_z eramics (x+y+z = 2)," Mater. Res. Bull., 16 [11], pp.1455 - 1463, 1981
3. K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, "Microwave Characteristics of (Zr,Sn)TiO₄ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ Dielectric Constant and Low Microwave Frequencies," J. Am. Ceram. Soc., 66[6] pp.421 - 423, 1983
4. Y. Fang, Z. Xu, A. Hu and D.A. Payne "Microstruture and Dielectric quality for Mn doped (Zr_{0.8} Sn_{0.2})TiO₄ Ceramics," Ferroelectrics, Vol.58[11], pp.135 - 136, 1992
5. B.W.Hakki and P.D.Coleman, "Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacitance in The Millimeter Range." IRE Trans. Microwave Theory Tech., 8, pp.402 - 410, 1960.
6. Y. Kobayashi and S. Tanaka, " Measurement of Complex Dielectric Constant by Columnar Dielectric Resonator." Institute of Eletro and Communication Engineers of Japan, CPM 72-93, pp.408 - 411, 1972.
7. JCPDS card 8. D. Shannon and C. T. Prewitt, "Effective Ionic Radill in Oxides and Fluorides," Acta Crystallogr., B25, pp 925 - 928, 1969
9. Detiev F.K. Hennings et al " Control of Liquid - Phase - Enhanced Discontinuous Grain Growth in Barium Titanate", J. Am. Ceram. Soc., 70 (1) pp. 23 - 27, 1987
10. D.M. Iddles, A. J. Bell, and A.J. Moulson "Microwave Properties of ZrO₂-TiO₂-SnO₂ Ceramics", J. Mater. sci., 27, pp. 6303 - 6310, 1992
11. S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda and H. Ouchi, "Ba(Zn_{1/2}Ta_{2/3})O₃ Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequency" J. Am Ceram. Soc., Vol.66, No.6, pp 421 - 423, 1983
12. B. C. H. Steele, "Electronic Cermics", Elsevier Applied science, pp 93 - 102, 1991
13. R.C. Kell, E. E. Riches, P.B. Briggins, G.C. E. Pids, A.J. Thomas and D. F. Rendle " Novel Temperature Stable Ceramics for Microwave Dielectric Reasonators and Microstrip Substrates", IEEE. Electron, Lett., 6(19) pp. 614 - 619, 1970
14. R. C. Kell, A. C. Greenham and G. C. E. Olds, "High-Permittivity- Temperature Stable Ceramic Dielectrics with Low Microwave Loss", J. Am. Ceram. Soc., 56(7), pp.352 - 357, 1973

저자소개

윤중락



1965년 9월 18일생. 1993년 명지대 공대 전기공학과 졸업(석사). 1992년 8월 - 1993년 12월 한국과학기술원 세라믹 공정실 근무. 1994년 - 현재 한국쌍신전기(주) 선임연구원, 명지대학교 전기공학과 박사과정 재학중.

이현용



1949년 7월 25일생. 1977년 고려대 공대 전기공학과 졸업(석사). 1983년 고려대 공대 전기공학과 졸업(박사). 1992년 9월 - 1994년 7월 영국 Univ. of sheffield 교환교수. 1979년 - 현재 명지대학교 전기공학과 교수.

권정열



1963년 5월 17일생. 1993년 명지대 공대 전기공학과 졸업(석사). 1993년 - 현재 충남전문대 전기공학과 시간강사. 1994 - 현재 명지대학교 전기공학과 박사과정 재학중.

김경용



1951년 5월 19일생. 1976년 고려대 공대 재료공학과 졸업(석사). 1983년 노스캐로라이나 주립대 재료공학과 졸업(박사). 1984년 플로리다 주립대 Post. Dr. 1985년 - 현재 한국과학기술연구원 세라믹스 공정연구실 책임연구원.