

WO₃ 첨가가 Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO₄ 세라믹스의 마이크로파 유전특성에 미치는 영향

이정준 · 박종관 · 오태성

홍익대학교 공과대학 금속·재료공학과
(1995년 9월 11일 접수)

Effects of WO₃ Addition on the Microwave Dielectric Properties of Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO₄ Ceramics

Jung-June Lee, Jong-Gwan Park and Tae Sung Oh

Dept. of Metallurgy and Mater. Sci., Hong Ik Univ

(Received September 11, 1995)

요 약

WO₃ 첨가가 Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO₄ (ZST) 세라믹스의 유전상수 ϵ_r , 품질계수 Q 및 공진주파수의 온도계수 τ_f 에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. WO₃를 0.5 mol%까지 첨가한 ZST의 유전상수는 38로 WO₃ 첨가량에 따라 거의 변하지 않았으나, 그 이상 첨가시에는 WO₃ 첨가량에 따라 감소하였다. WO₃ 첨가량에 따른 ZST의 유전상수는 소질밀도의 변화 거동과 잘 일치하였다. 1390°C에서 32시간 소결시 5.5 GHz에서 측정된 ZST의 품질계수 Q는 0.5 mol% WO₃ 첨가에 의해 6800에서 8500으로 증가하였다. ZST의 τ_f 는 0.3 mol%까지의 WO₃ 첨가량 증가에 따라 0 ppm/°C에서 -4.2 ppm/°C까지 음의 값으로 직선적으로 감소하였으나, 그 이상 첨가시에는 거의 변하지 않았다.

ABSTRACT

Effects of WO₃ addition on dielectric constant ϵ_r , quality factor Q and τ_f of Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO₄ (ZST) ceramics have been investigated. Up to 0.5 mol% WO₃ addition, dielectric constant of ZST was about 38, and was not changed with the amount of WO₃. However, dielectric constant was decreased with further addition of WO₃. Variation of dielectric constant of ZST with the amount of WO₃ dopant showed the almost same behavior as the sintering density. Q value of ZST, sintered at 1390°C for 32 hours, could be improved from 6800 to 8500 at 5.5 GHz with addition of 0.5 mol% WO₃. Up to 0.3 mol% WO₃ addition, τ_f of ZST was linearly decreased from 0 ppm/°C to -4.2 ppm/°C, and then was not changed with further addition of WO₃.

Key words: Microwave dielectrics, Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO₄, WO₃ dopant

1. 서 론

미지의 지역에서 개인의 위치를 정확하게 표시하여 줄 수 있는 GPS는 미국방부에 의해 특수 군사용으로 개발되었으나, 최근 상업적 중요성이 크게 부각되어 자동차 운전 유도 시스템이나 지안유지 시스템 및 레저산업 등의 민간용으로 활용하기 위한 연구 개발이 활발히 진행되고 있다¹⁾.

위성통신을 주파수 대역으로 분류하면 통신위성을 이용한 상업용 위성방송 및 위성통신이 10 GHz 이상의 주파수 대역에서 이루어지고 있는 반면에, 지구상 20,000

km 상공에서 돌고 있는 인공위성에서 주기적으로 발사되는 신호를 수신하여 작동되는 GPS에서는 10 GHz 이하의 마이크로파가 이용되고 있다²⁾. GPS 공진기용 재료로는 이 주파수 대역에서 유전특성이 우수하며 또한 저가로 제조가 가능한 (Zr,Sn)TiO₄와 Ba₂Ti₉O₂₀ 등의 마이크로파 유전체가 사용되고 있으며, 이 중에서 (Zr,Sn)TiO₄ 유전체가 Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO₄ 부근 조성에서 Ba₂Ti₉O₂₀보다 우수한 마이크로파 유전특성을 나타낸다고 보고되고 있다^{2,3)}.

정전용량의 온도계수가 매우 작은 캐패시터로 사용하기 위해 연구된 ZrO₂-TiO₂-SnO₂ 고용체는 Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO₄

조성의 세라믹스가 마이크로파 주파수 대역에서 높은 유전상수 ϵ_r , 높은 품질계수 Q 와 함께 낮은 공진주파수의 온도계수 τ_f 를 갖고 있음이 밝혀짐에 따라 마이크로파 공진기로 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다⁴⁻⁶⁾. (Zr,Sn)TiO₄ 유전체의 품질계수는 Fe₂O₃ 또는 Al₂O₃와 같은 acceptor 불순물에 의해 급격히 저하하는 반면에 donor dopant인 Nb₂O₅를 첨가함으로써 acceptor 불순물에 의해 형성된 산소 공극자의 수를 감소시켜 품질계수가 향상되었다고 보고되었다⁷⁾.

본 연구에서는 (Zr,Sn)TiO₄계 마이크로파 유전체에서 가장 특성이 우수하다고 알려져 있는 Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO₄ 유전체 조성을 선택하여 donor dopant인 WO₃ 첨가가 Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO₄ 유전체의 유전상수 ϵ_r , 품질계수 Q 및 공진주파수의 온도계수 τ_f 등의 마이크로파 유전특성에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험 방법

산화물 혼합법을 사용하여 WO₃ 첨가 Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO₄ 마이크로파 유전체를 제조하였다. 순도 99.9%의 ZrO₂, SnO₂ 및 TiO₂ 원료분말을 Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO₄ (ZST) 조성에 맞게 칭량 후, 소결조제로서 ZnO를 1 wt%, donor dopant로서 WO₃를 2.0 mol% 범위에서 첨가하여 플라스틱 jar에 분산매인 증류수 및 지르코니아 불과 함께 넣어 16시간 습식으로 혼합한 후 건조하였다.

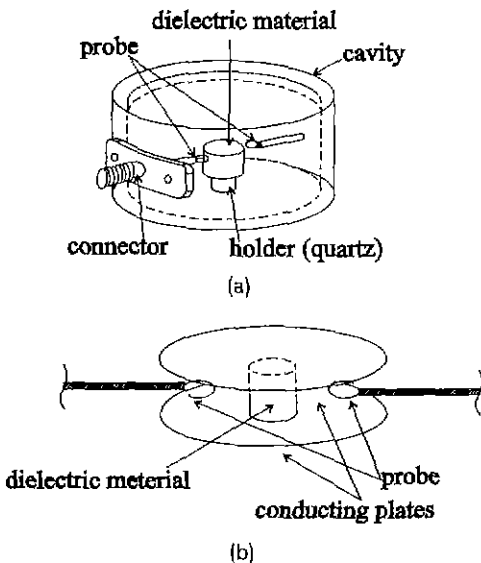


Fig. 1. Schematic illustrations of (a) resonant cavity method and (b) dielectric resonator method.

건조된 분말을 300°C/hr의 승온속도로 1050°C의 온도에서 2시간 하소하였다. 하소한 분말은 플라스틱 jar에 증류수와 지르코니아 불과 함께 넣은 후 성형조제로서 1% PVA 수용액을 소량 가하여 24시간 습식으로 분쇄한 후 건조하였다. 건조된 분말을 원통형 금형에서 70 MPa의 압력으로 일축가압 성형하여 직경 12 mm, 두께 6 mm의 원통형 시편을 제조하였다. 소결은 공기중에서 행하였으며, 600°C의 온도에서 1시간 유지하여 바인더로 첨가한 PVA를 태운 후 승온속도 300°C/hr로 1390°C의 온도에서 4시간에서 32시간 범위에서 유지 후 노냉하였다.

소결된 시편의 밀도는 Archimedes 법을 사용하여 측정하였다. 소결시편을 분쇄한 분말에 대한 X-선 회절분석으로 조성 및 소결 시간에 따른 ZST의 결정상과 격자상수를 분석하였으며, 주사전자현미경으로 소결미세구조를 관찰하였다.

WO₃ 첨가 ZST의 유전상수 ϵ_r 과 품질계수 Q 는 공동 공진기를 이용한 투과법으로 5.5 GHz에서 TE₀₁₈ 모드로 측정하였으며, 또한 유전체 공진기법으로 7 GHz에서 TE₀₁₁ 모드로 측정하였다. Fig. 1에 공동 공진기와 유전체 공진기의 형상을 비교하였다. 공진주파수의 온도계수 τ_f 는 -10°C에서 50°C의 온도 범위에서 10°C 간격으로 공동 공진기를 이용한 투과법을 사용하여 5.5 GHz에서 TE₀₁₈ 모드로 측정하였다.

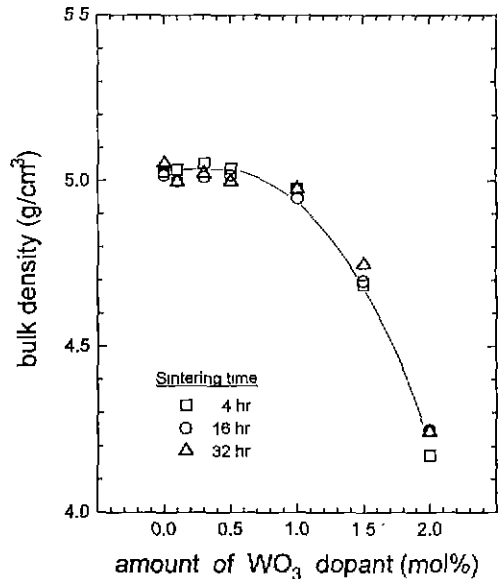


Fig. 2. Bulk density of WO₃ doped ZST ceramics, sintered at 1390°C for 4 hours, 16 hours and 32 hours.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결밀도 및 격자상수

Fig. 2에 1390°C에서 4시간, 16시간 및 32시간 소결한 ZST 유전체의 WO₃ 첨가량에 따른 소결밀도를 나타내었다. WO₃ 0.5 mol%까지 첨가한 유전체의 소결밀도는 5.0 g/cm³ 이상으로 WO₃ 첨가량 및 소결시간에 따라 거의 변하지 않았다. 그러나 WO₃를 0.5 mol% 이상 첨가한 조성의 유전체에서는 소결시간에 무관하게 WO₃의 첨가량이 증가함에 따라 소결밀도가 저하하였다.

Fig. 3에 32시간 소결한 WO₃ 첨가 ZST 유전체의 파단면에서 관찰한 미세구조를 나타내었다. WO₃ 첨가량이 증가함에 따라 결정립 크기가 감소하였으며, Fig. 4와 같이 결정립계에 작은 구형의 입자가 형성됨을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 작은 구형 입자의 크기는 2.0 mol%

WO₃ 첨가 조성에서 급격히 감소하였다. 1390°C에서 4시간 및 16시간 소결한 ZST에서도 32시간 소결한 유전체에서와 같은 미세구조의 변화 거동을 관찰할 수 있다. X-선 회절분석 결과 ZST 유전체는 2.0 mol% WO₃ 첨가 범위에서 조성 및 소결시간에 관계없이 사방정 구조의 단일상을 이루고 있었으며, 사용한 X-선 회절장치 오차범위내에서 이차상은 관찰되지 않았다.

WO₃ 첨가량에 따른 ZST 유전체의 격자상수의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. WO₃를 첨가하지 않은 ZST 유전체의 격자상수는 a 축은 0.4778 nm, b 축은 0.5043 nm, c 축은 0.5516 nm로 기준에 보고된 값과 잘 일치하였다¹⁾. WO₃ 첨가량이 0.5 mol%까지 증가함에 따라 ZST의 a 축의 격자상수는 감소하고 c 축의 격자상수는 증가하며, b 축의 격자상수는 일정한 값을 유지하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 격자상수의 변화는 W⁶⁺ 이온이 격

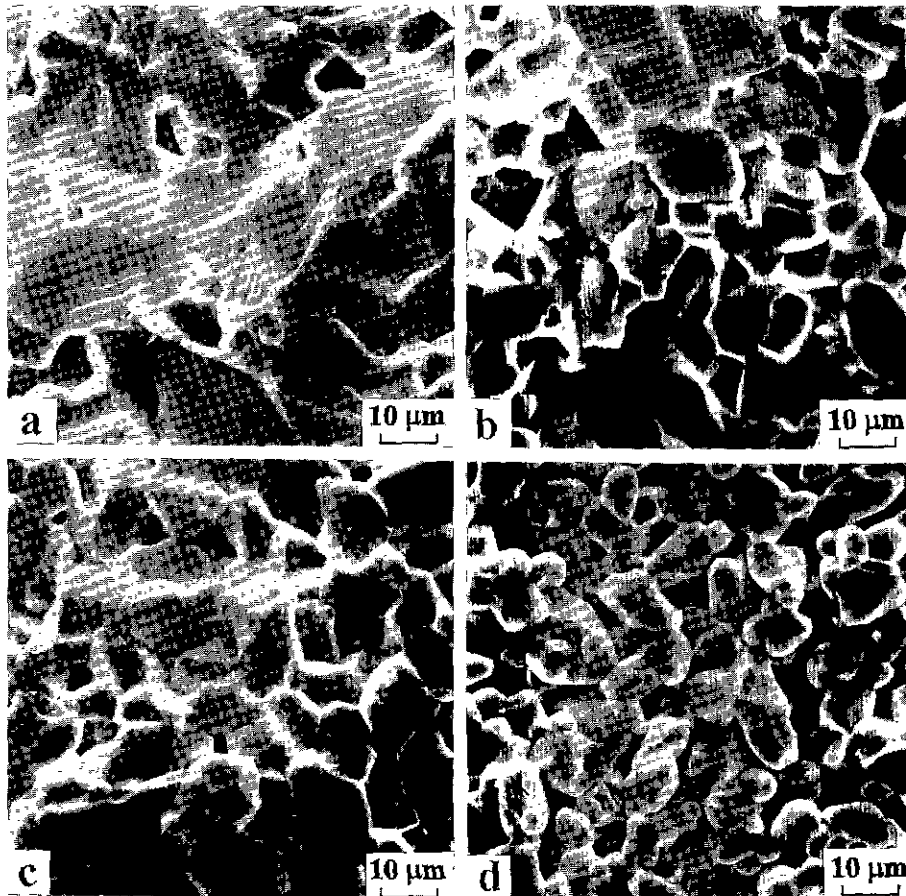


Fig. 3. SEM micrographs on the fracture surface of ZST ceramics, sintered at 1390°C for 32 hours, with (a) 0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol% and (d) 2.0 mol% WO₃.

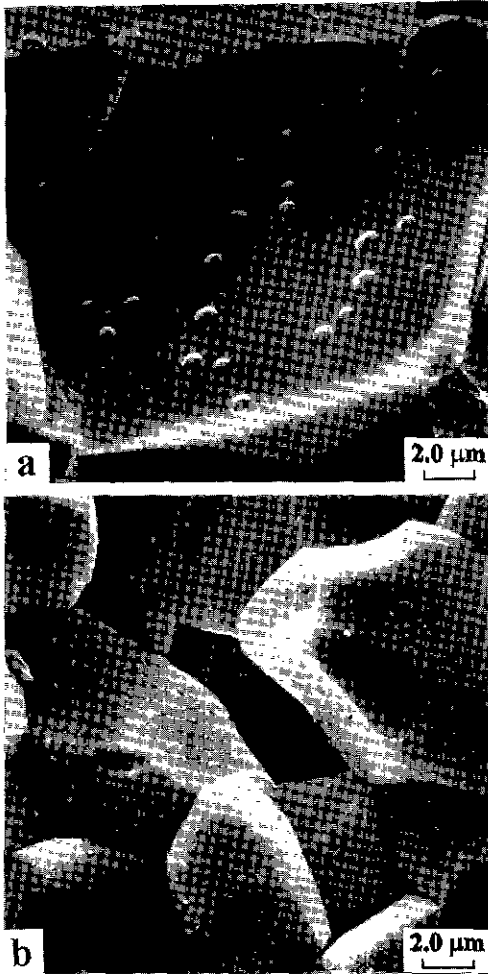


Fig. 4. High magnification SEM micrographs of ZST ceramics with (a) 1.0 mol% and (b) 2.0 mol% WO₃.

자네 Ti⁴⁺, Zr⁴⁺ 및 Sn⁴⁺ 양이온을 치환하면서 이온 반경의 차이에 의해 산소팔면체의 찌그러짐이 조장되는데 기인하는 것⁴⁾으로 판단된다. WO₃를 0.5 mol% 이상 첨가시에는 ZST의 격자상수의 변화가 미미하였다.

3.2. 유전상수

ZST 유전체의 WO₃ 첨가량에 따른 유전상수의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 이 때 유전상수는 공동 공진기를 이용한 투과법으로 5.5 GHz에서 TE₀₁₈ 모드로 측정하였다. WO₃를 0.5 mol%까지 첨가한 조성의 유전상수는 38 정도로 WO₃ 첨가량 및 소결시간에 따라 크게 변화하지 않았다. WO₃를 0.5 mol% 이상 첨가시에는 소결시간에

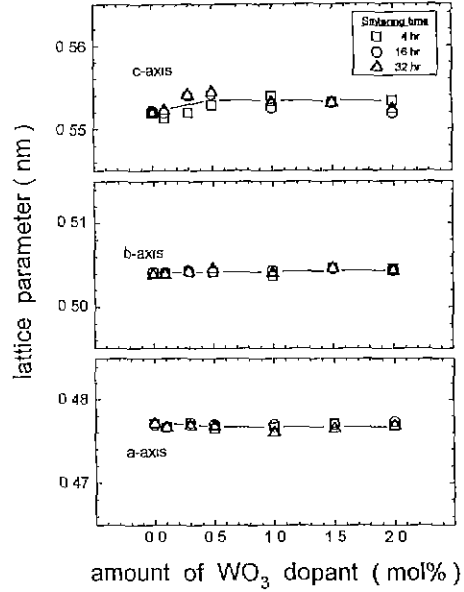


Fig. 5. Lattice parameters of WO₃ doped ZST ceramics, sintered at 1390°C for 4 hours, 16 hours and 32 hours.

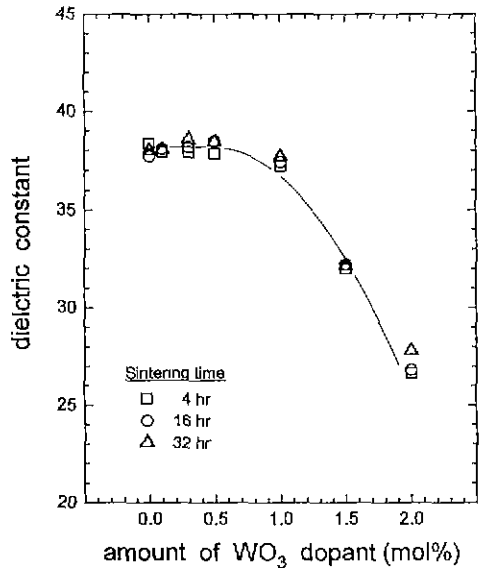


Fig. 6. Dielectric constant of WO₃ doped ZST ceramics, sintered at 1390°C for 4 hours, 16 hours and 32 hours.

무관하게 WO₃ 첨가량의 증가에 따라 유전상수가 감소하였다. ZST 유전체의 마이크로파 대역에서의 유전상수는 결정립의 크기에는 영향을 받지 않으나 소결체의 밀도 증가에 따라 향상된다고 보고된 것과 같이^{6,7)}, WO₃

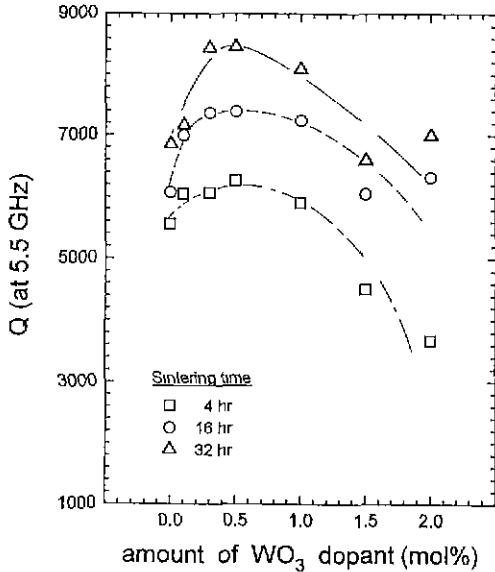


Fig. 7. Q value of WO₃ doped ZST ceramics at 5.5 GHz, sintered at 1390°C for 4 hours, 16 hours and 32 hours.

첨가량에 따른 ZST 세라믹스의 유전상수의 변화 거동은 Fig. 2에 나타낸 소결밀도의 변화와 잘 일치하였다.

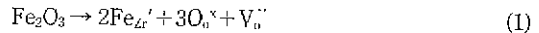
3.3. 품질계수 Q

공동 공진기를 이용한 투과법으로 5.5 GHz에서 TE₀₁₆ 모드로 측정된 WO₃ 첨가량에 따른 ZST 유전체의 품질계수 Q의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. WO₃를 첨가하지 않은 조성의 품질계수 Q는 소결시간의 증가에 따라 향상되어, 4시간 소결시 5500에서 32시간 소결에 의해 6800 까지 증가하였다. ZST 유전체의 품질계수 Q는 소결밀도나 결정립 크기에 무관하다고 보고되고 있는 것과 같이⁶⁷⁾, 소결시간의 증가에 따른 소결밀도의 변화가 미미하여(Fig. 2) 소결밀도가 품질계수에 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다.

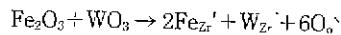
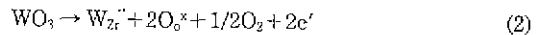
ZST 유전체는 고상확산에 의한 소결이 잘 이루어지지 않기 때문에⁶⁸⁾, 본 연구에서는 액상 소결조제로서 ZnO를 1wt% 첨가하였다. ZnO는 소결시 TiO₂와 반응하여 결정립계에 액상 생성물인 Zn₂TiO₄ 이차상을 형성하며, 1 MHz에서 Zn₂TiO₄의 유전손실 tan δ는 0.1로 결정입계에 다량 존재시 품질계수의 저하를 일으킬 수 있다고 보고되었다⁶⁷⁾. 따라서 Fig. 7과 같이 WO₃를 첨가하지 않은 ZST 조성에서 소결시간의 증가에 따른 품질계수의 향상은 장시간 소결시 ZnO의 휘발에 의해 결정립계에 존재하는 Zn₂TiO₄ 이차상의 양이 감소하는데 기인하는

것으로 판단된다. Fig. 7과 같이 ZST 유전체의 품질계수 Q는 초기에는 donor dopant인 WO₃의 첨가에 의해 향상되었으나 WO₃를 0.5 mol% 이상 첨가시에는 다시 저하되었다. WO₃를 0.5 mol% 첨가한 조성을 1390°C에서 32시간 소결하므로써 8500의 최적 품질계수 Q를 얻을 수 있었다.

ZST 유전체의 품질계수 Q는 유전상수와는 달리 유전체의 소결밀도에 의존하기 보다는, 결정격자내 산소 결함에 기인한 격자 결함의 발생에 의해 감소된다고 보고되었다⁶⁷⁾. ZST 유전체에는 일반적으로 미량의 Fe₂O₃나 Al₂O₃가 원료분말에 함유되어 있거나 또는 제조공정 중에 혼입되어 불순물로 존재하며, 이 불순물 이온들이 소결중 ZST 유전체의 양이온의 일부를 치환하여 acceptor로 작용하므로써 식 (1)과 같이 격자 결함인 산소 공격자를 형성한다고 보고되었다⁶⁷⁾.



Donor dopant로서 Nb₂O₅를 첨가한 Zr_{0.875}Ti_{0.675}Sn_{0.25}O₄ 유전체에서 보고된 것과 같이⁷⁾, ZST 유전체에 donor dopant로 WO₃를 첨가시 식 (2)와 같이 W⁶⁺ 이온이 4가 양이온의 일부를 치환하여 acceptor 불순물 이온에 의해 형성된 산소 공격자의 농도를 감소시키므로써 품질계수가 향상된다. 그러나 donor dopant인 WO₃를 과량 첨가시에는 acceptor 불순물에 의해 형성된 산소 공격자를 보상하고 남은 전자 농도의 증가에 기인하여 마이크로파 대역에서의 품질계수 Q가 저하되는 것으로 판단된다.



3.4. 공진주파수의 온도계수

Fig. 8에 ZST 유전체를 1390°C에서 32시간 소결시 WO₃ 첨가량에 따른 공진주파수의 온도계수 τ_r를 나타내었다. 본 연구에서 공진주파수의 온도계수 τ_r는 공동 공진기를 이용한 투과법으로 측정하였다. 보고된 것¹⁾과 같이 WO₃를 첨가하지 않은 ZST의 τ_r는 0 ppm/°C이었으나, 0.3 mol%까지의 WO₃ 첨가량 증가에 따라 -4.2 ppm/°C까지 직선적으로 음의 값으로 감소하였으며 0.3 mol% 이상 첨가시에는 거의 변하지 않았다. 이와 같은 WO₃ 첨가량에 따른 공진주파수의 온도계수 τ_r의 변화는 ZST 세라믹스에 대한 W⁶⁺ 이온의 고용 한도와 관계되는 것으로 판단된다.

ZST에 BaWO₄를 5 mol%까지 첨가하여 1400~1450°C에서 소결한 유전체의 τ_r는 BaWO₄ 첨가량에 따라 -14

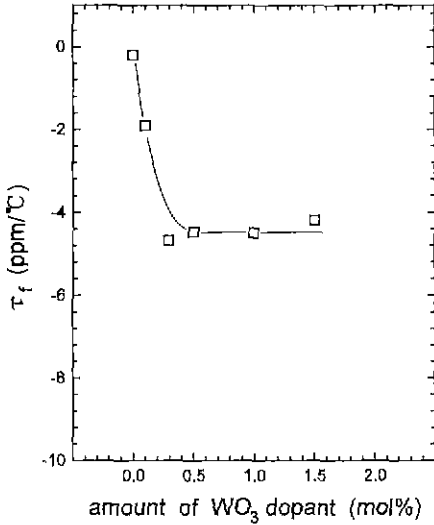


Fig. 8. τ_f of WO_3 doped ZST ceramics, sintered at 1390°C for 32 hours.

정도까지 감소하며, 이는 ZST와 이차상으로 존재하는 BaWO_4 의 부피혼합률로 설명할 수 있다고 보고되었다¹⁰⁾. 그러나 본 연구에서는 Fig. 8과 같이 WO_3 를 0.3 mol% 이상 첨가시 ZST의 τ_f 가 거의 변하지 않았으며, 또한 사용한 X-선 회절장치의 오차 범위내에서 이차상은 관찰되지 않았다. 따라서 본 연구에서 2.0 mol%까지의 WO_3 를 첨가한 ZST 조성에서 이차상의 형성 정도는 τ_f 에 영향을 미치지 않을 정도로 미미할 것으로 생각된다. 세라믹 유전체를 마이크로파 공진기에 사용하기 위해서는 ± 10 ppm/°C 이내의 τ_f 가 요구되며²⁾, 최적 품질계수를 나타내는 WO_3 첨가 조성에서의 τ_f 는 -4.2 ppm/°C이므로 이와 같은 요구특성을 만족한다. 또한 ZST 세라믹스의 τ_f 는 Mn 첨가에 의해 음의 값에서 양의 값으로 변화된다고 보고되었으므로²⁾, 유전체 조성에 Mn을 첨가하므로써 τ_f 의 조절이 가능할 것으로 생각된다.

3.5. 측정방법에 따른 ZST의 유전특성

마이크로파 유전체의 유전상수 ϵ_r , 품질계수 Q 및 공진주파수의 온도계수 τ_f 의 측정 방법은 마이크로파 영역에서의 사용 주파수에 따라 선택할 수 있으나, 10 GHz 이하의 주파수 영역에서는 공동 공진기법과 Hakki와 Coleman에 의해 제시된 유전체 공진기법이 주로 사용되고 있다¹¹⁻¹³⁾.

본 연구에서는 WO_3 첨가 ZST 유전체의 유전상수 ϵ_r 과 $Q \times f$ (품질계수 \times 공진주파수)를 공동 공진기를 이용한 투과법으로 5.5 GHz에서 TE_{010} 모드로 측정하여, 이를

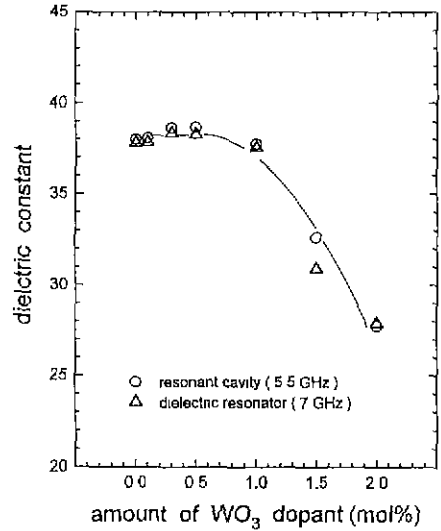


Fig. 9. Dielectric constant of WO_3 doped ZST ceramics, measured with resonant cavity method and dielectric resonator method (sintered at 1390°C for 32 hours).

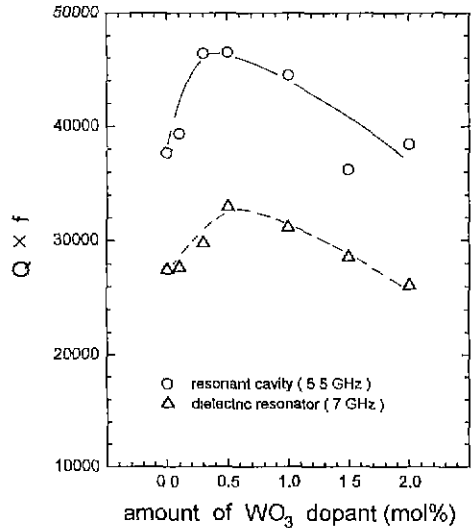


Fig. 10. $Q \times f$ values of WO_3 doped ZST ceramics, measured with resonant cavity method and dielectric resonator method (sintered at 1390°C for 32 hours).

유전체 공진기법으로 7 GHz에서 TE_{011} 모드로 측정된 값과 비교하였다. Fig. 9과 같이 1390°C 에서 32시간 소결한 ZST 세라믹스의 유전상수는 측정 방법에 따라 변하지 않음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 10과 같이 $Q \times f$ 는

유전체 공진기법으로 측정된 값이 공동 공진기법으로 측정된 값 보다 낮게 나타났다. 이와 같이 ZST 세라믹스의 품질계수 Q가 측정 방법에 따라 차이를 나타내는 것은 유전체 공진기법(Fig. 1)에서 사용한 도체판 표면의 산화에 의한 면저항의 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 그러나, Fig. 10에서와 같이 ZST 세라믹스의 WO₃ 첨가량에 따른 Q×f 값의 변화거동은 두 측정 방법에서 서로 잘 일치하였다.

3.6. Fe₂O₃ 첨가 영향

WO₃ 첨가에 의한 ZST 세라믹스의 Q 값 향상에 대한 원인으로 donor dopant인 WO₃의 acceptor 불순물에 대한 보상 효과를 확인하기 위하여, WO₃를 0 mol%, 0.5 mol% 및 1.5 mol% 첨가한 ZST 조성에 acceptor로서 Fe₂O₃를 2.6 mol% 범위에서 첨가하였다. WO₃ 첨가량에 따른 품질계수 Q의 변화 거동은 Fig. 7에서 0.5 mol%까지의 WO₃ 첨가시에는 품질계수가 증가하였으나, 그 이상 첨가시에는 다시 감소하였다. 따라서 0 mol% WO₃ 첨가 조성은 원료 또는 공정중 혼입된 acceptor 불순물이 함유되어 있는 조성⁷⁾, 0.5 mol% WO₃를 첨가한 조성은 원료 또는 공정중 혼입된 acceptor 불순물과 donor dopant인 WO₃가 최적으로 상호 보상된 조성, 1.5 mol% WO₃를 첨가한 조성은 원료 또는 공정중 혼입된 acceptor 불순물을 보상하고 남은 WO₃가 donor 불순물로 작용하는 조성으로

판단할 수 있다.

1390°C에서 32시간 소결시 Fe₂O₃ 첨가량에 따른 ZST 세라믹스의 유전상수를 Fig. 11에 나타내었다. 이 때 유전상수는 유전체 공진기법을 사용하여 7 GHz에서 TE₀₁₁ 모드로 측정하였다. WO₃를 첨가하지 않은 ZST의 유전상수는 Fe₂O₃ 첨가량이 2.6 mol%까지 증가함에 따라 37.4에서 35로 감소하였으며, WO₃ 0.5 mol% 첨가 조성에서는 유전상수가 38에서 37로 약간 감소하는 경향을 나타내었다. WO₃ 1.5 mol% 첨가 조성의 유전상수는 Fe₂O₃를 첨가하지 않을 경우 33이었으나, 0.65 mol% Fe₂O₃ 첨가에 의해 37로 향상되었다. 이와 같은 Fe₂O₃ 첨가량에 따른 유전상수의 변화는 Fig. 12에 나타낸 소결밀도의 변화 거동과 잘 일치하였다.

1390°C에서 32시간 소결시 Fe₂O₃ 첨가량에 따른 ZST 유전체의 품질계수 Q를 Fig. 13에 나타내었다. 이때 품질계수 Q는 유전체 공진기법으로 7 GHz에서 TE₀₁₁ 모드로 측정하였다. 0 mol% 및 0.5 mol% WO₃ 첨가 조성에서는 Fe₂O₃ 첨가량의 증가에 따라 품질계수 Q 값이 감소하였다. 그러나, 1.5 mol% WO₃ 첨가 조성에서는 Fe₂O₃ 첨가에 의해 품질계수 Q가 증가하여 0.65 mol% Fe₂O₃ 첨가시 최대 품질계수를 나타내었으며, 그 이상 Fe₂O₃를 첨가시에는 첨가량의 증가에 따라 Q 값이 저하되었다. 0 mol% WO₃ 첨가 조성은 원료 또는 공정중 혼입된 acceptor 불순물이 함유되어 있는 조성이며⁷⁾, 0.5 mol%

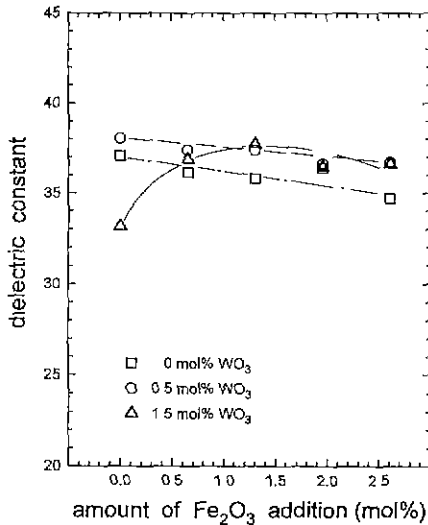


Fig. 11. Dielectric constant of ZST ceramics, doped with 0 mol%, 0.5 mol% and 1.5 mol% WO₃, with the amount of Fe₂O₃ addition (sintered at 1390°C for 32 hours).

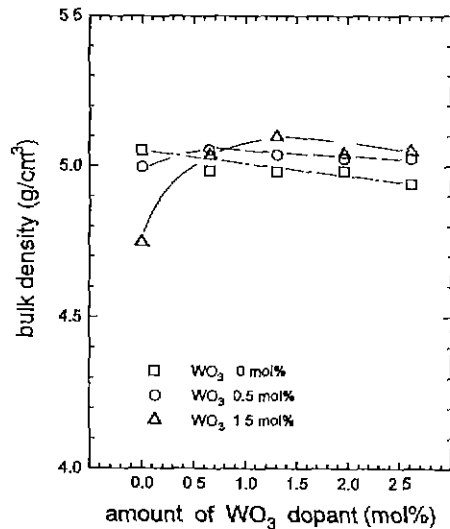


Fig. 12. Bulk density of ZST ceramics, doped with 0 mol%, 0.5 mol% and 1.5 mol% WO₃, with the amount of Fe₂O₃ addition (sintered at 1390°C for 32 hours).

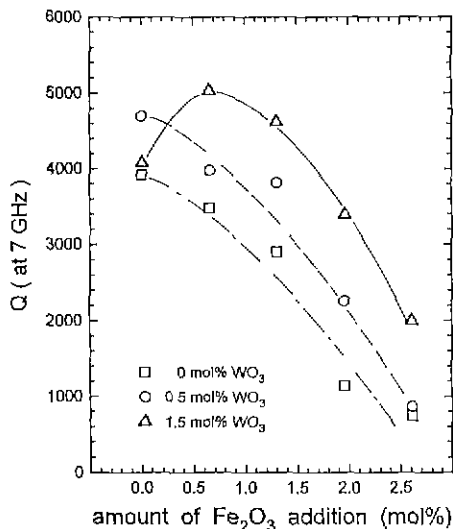


Fig. 13. Q value of ZST ceramics at 7 GHz, doped with 0 mol%, 0.5 mol% and 1.5 mol% WO₃, with the amount of Fe₂O₃ addition (sintered at 1390°C for 32 hours).

WO₃를 첨가한 조성은 원료 또는 공정중 혼입된 acceptor 불순물과 donor dopant인 WO₃가 최적으로 상호 보상된 조성이다. 따라서 이들 조성에서는 acceptor 불순물인 Fe₂O₃ 첨가시 산소 공격자의 농도 증가에 기인하여 품질계수 Q가 감소하였다. 0 mol% 및 0.5 mol% WO₃ 조성과는 달리 1.5 mol% WO₃ 첨가 조성에는 acceptor 불순물을 보상하고 남은 WO₃가 donor 불순물로 남아 있다. 따라서 1.5 mol% WO₃ 첨가 조성에서 Fe₂O₃ 첨가에 의한 품질계수 Q의 향상은 acceptor Fe³⁺ 이온이 donor 불순물로 잔류하는 W⁶⁺ 이온을 보상하여 전자농도가 감소하는데 기인하는 것으로 판단된다. Fe₂O₃를 0.65 mol% 첨가시에는 1.5 mol% WO₃와의 최적 보상에 의해 최대 품질계수를 얻을 수 있었으며, 그 이상 Fe₂O₃를 첨가시에는 과잉의 Fe₂O₃가 acceptor로 작용하여 산소 공격자의 농도를 증가시킴에 따라 품질계수 Q가 감소하였다.

4. 결 론

1. WO₃를 0.5 mol%까지 첨가한 ZST 유전체의 유전상수는 38 정도로 WO₃ 첨가량 및 소결시간의 증가에 의해 거의 변하지 않았으나, WO₃를 0.5 mol% 이상 첨가시 소결시간에 무관하게 WO₃ 첨가량의 증가에 따라 유전상수가 감소하였다. WO₃ 첨가량에 따른 ZST의 유전상수의 변화는 소결밀도의 변화 거동과 잘 일치하였

다.

2. WO₃ 첨가시 W⁶⁺ 이온이 ZST 격자내 4가 양이온의 일부를 치환하여 acceptor 불순물 이온에 의해 형성된 산소 공격자의 농도를 감소시키므로써 품질계수 Q가 향상되었다. 그러나 WO₃를 0.5 mol% 이상 첨가시에는 acceptor 불순물에 의해 형성된 산소 공격자를 보상하고 남은 전자 농도의 증가에 기인하여 품질계수 Q가 저하되었다.

3. WO₃를 첨가하지 않은 ZST 조성 및 acceptor 불순물과 donor dopant인 WO₃가 최적으로 상호 보상된 0.5 mol% WO₃ 첨가 ZST 세라믹스의 품질계수는 acceptor인 Fe₂O₃의 첨가량 증가에 따라 감소하였다. 그러나 WO₃가 donor 불순물로 작용하는 1.5 mol% WO₃ 첨가 조성에서는 Fe₂O₃ 첨가에 의해 품질계수 Q가 증가하여 0.65 mol% Fe₂O₃ 첨가시 최대 품질계수를 나타내었으며, 그 이상 Fe₂O₃를 첨가시에는 과잉의 Fe₂O₃가 acceptor로 작용하여 산소 공격자의 농도를 증가시킴에 따라 Q 값이 저하되었다.

4. ZST의 τ_c 는 0.3 mol%까지의 WO₃ 첨가량 증가에 따라 0 ppm/°C에서 -4.2 ppm/°C까지 직선적으로 음의 값으로 감소하였으나, 0.3 mol% 이상 첨가시에는 거의 변하지 않았다.

5. 공동 공진기법과 유전체 공진기법으로 측정된 WO₃ 첨가 ZST 유전체의 유전상수는 서로 잘 일치하였다. 그러나 $Q \times f$ 는 유전체 공진기법으로 측정된 값이 도체관의 산화에 의한 면저항의 증가에 기인하여 공동 공진기법으로 측정된 값 보다 낮게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원의 지원 및 1995년 교육부 기초기술연구소 지원(과제번호: BSRI-95-2528)에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 박선호, "GPS와 네비게이션 시스템," 전자과학, **4**, 185 (1984).
2. 小西 良弘, "衛星放送および地上SHF放送におけるエレクトロニク・セラミックスの應用," エレクトロニク・セラミックス, 春號, 33 (1979).
3. H. Ohuchi and Kawashima, "Dielectric Ceramics for Microwave Application," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24-2**, 60 (1985).
4. G. Wolfram and H.E. Goebel, "Existence Range, Stru-

- ctural and Dielectric Properties of Zr_xTi_ySn_zO₄ Ceramics (x+y+z=2)," *Mat. Res. Bull.*, **16**, 1455 (1981).
5. 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 (1984).
 6. S. Hirano, T. Hayashi, and A. Hattori, "Chemical Processing and Microwave Characteristics of (Zr,Sn)TiO₄ Microwave Dielectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(6), 1320 (1991).
 7. D.M. Iddles, A.J. Bell, and A.J. Moulson, "Microwave Properties of ZrO₂-TiO₂-SnO₂ Ceramics," *Proc. 1st European Ceram. Soc. Conf.*, **2**, 166 (1989).
 8. Y. Fang, Z. Xu, A. Hu and H. Ichimura, "Microstructure and Dielectric Quality for Mn-Doped (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ Ceramics," *Ferroelectrics*, **135**, 139 (1992).
 9. G. Willson and F.P. Glasser, "Solid Solution in the ZrO₂-SnO₂-TiO₂ System," *J. Br. Ceram. Trans.*, **88**, 69 (1989).
 10. K.H. Yoon, C.H. Lee, and E.S. Kim, "Effect of BaWO₄ and MnWO₄ on the Microwave Dielectric Properties of (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ Ceramics," Abstract Book of the 97th Annual Meeting of American Ceramic Society, p.112, American Ceramic Society (1995).
 11. 河島俊一郎, 江口 和弘, 大内 宏, "マイクロ波誘電体の評価方法," *エレクトロニク・セラミクス*, **1**, 50 (1986).
 12. B.W. Hakki and P.D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacitance in the Millimeter Range," *IRE Trans. Microwave Theory and Technique*, **MITT-8**, 402 (1960).
 13. Y. Kobayashi and S. Tanaka, "Measurement of Complex Dielectric Constant by Columnar Dielectric Resonator," Tech. Rept. CPM 72-33, Institute of Electron and Communication Engineers of Japan (1972).