

BZN-SZN계 세라믹스의 마이크로파 유전 특성에 미치는 ZrO₂의 영향

윤석규[†] · 박우정 · 양우석 · 윤대호

성균관대학교 신소재공학과

(2001년 10월 19일 접수; 2001년 10월 19일 승인)^{††}

Effect of ZrO₂ Addition on the Microwave Dielectric Properties of BZN-SZN System Ceramics

Seok Gyu Yoon[†], Woo Jung Park, Woo Seok Yang and Dae Ho Yoon

Department of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received October 19, 2001; Accepted October 19, 2001)^{††}

초 록

Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃계에 대하여 소결 온도 변화와 ZrO₂ 첨가량에 따른 마이크로파 유전특성을 조사하였다. 동일 조성에서 소결 온도가 증가함에 따라 밀도가 향상되고 공진 주파수의 온도계수(τ_f)는 감소하는 경향을 보였으나, 유전상수(K)와 품질계수(Q×f)는 커다란 변화가 없었다. 또한 ZrO₂ 첨가량이 증가함에 따라 소결 시편의 밀도가 향상되었고 더불어 유전상수, 품질계수가 증가하는 경향을 보였으며, 공진 주파수의 온도계수가 감소하는 우수한 특성이 나타났다. 특히, 소결온도 1575°C, 0.6 wt% ZrO₂를 첨가했을 때 유전상수가 최대($\epsilon_r=41$)로 나타났으며, 공진 주파수의 온도계수는 1.0 wt% ZrO₂를 첨가했을 때 최소($\tau_f=+0.8$ ppm/°C)로서 양호한 값을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

Microwave dielectric properties of Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (BZN-SZN) system were investigated as a function of sintering temperature and ZrO₂ content. Density was increased and the temperature coefficient of resonant frequency (TCF, τ_f) decreased with increasing sintering temperature. However dielectric constant (K) and Q×f value did not change markedly with the sintering temperature. For the samples sintered at the same temperature, density, dielectric constant, and Q×f value were increased and TCF was decreased with increasing ZrO₂ concentration. Especially, the dielectric constant of the sample increased with x and exhibited the maximum value ($\epsilon_r=41$) when x=0.6 at 1575°C sintered. TCF decreased with x and exhibited the minimum value ($\tau_f=+0.8$ ppm/°C) when x=1.0.

Key words : BZN-SZN, ZrO₂, Microwave, Dielectric properties, TCF

1. 서 론

최근 이동통신, 위성통신 등의 통신분야 및 고속 무선 LAN 시스템의 구축으로, 마이크로파/밀리파의 응용이 점점 활성화되고 있는 가운데 특히, 마이크로파 회로에 있어서 핵심 요소로 널리 사용되고 있는 유전체 필터는 SAW 필터나 strip line 필터에 비해 적은 삽입손실, 높은 온도 안정성 등 우수한 특징을 가지고 있다. 일반적으로, 마이크로파 수동소자는 소형이고 저전력 손실과 높은 온도안정성이 요구된다. 따라서 유전체 재료에는 고유전율, 저유전 손실, 작은 공진 주파수 온도의존성(TCF)이 요구된다.¹⁾

마이크로파 유전체에 대한 연구는 최초로 TiO₂에 대해 시작된 이래 많은 연구가 수행되어졌다. 이러한 연구로 인하여

현재 사용되고 있는 마이크로파 유전체 세라믹스는 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ (BMT), Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ (BZT), Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (BZN) 등과 같은 복합 페로브스카이트 구조의 화합물이다.²⁻⁷⁾ 이러한 복합 페로브스카이트 구조의 유전체는 유전율이 20~40 정도로 크지 않으나 Q×f가 커서 가장 널리 사용되고 있는 조성이다. 특히 구조가 간단하며 서로 간의 고용체 형성을 통하여 구현 가능한 조성의 개수가 거의 무한대이기 때문에 이들 화합물의 마이크로파 유전 특성에 대한 연구가 가장 활발히 진행되고 있다. 또한 BaO-TiO₂계를 비롯하여 (Pb,Ca)ZrO₃의 시스템등 많은 물질이 연구 개발되어 왔다.⁸⁻¹⁰⁾ 그러나 이들 복합 페로브스카이트에 대한 연구는 특성 개발에만 중점을 둔 뿐 조성이 복잡하여 근본적인 유전 특성의 분석에 대해서는 별로 행하여진 바가 없었다. 복합 페로브스카이트에 대한 마이크로파 유전특성에 대한 연구는 I. Bunget이 BMT, BZT에 Zr 또는 Sn을 첨가함으로써 유전손실을 줄일 수 있다고 보고하였다.¹¹⁾ 이 이

[†]Corresponding author : irisyun76@hanmail.net

^{††}This paper was accepted as an on-site paper at the submitted 2001 fall technical meeting of the Korean Ceramic Society.

론에서 Zr, Sn은 비교적 큰 이온 반경임에도 불구하고 BMT, BZN에 치환되어 이온들간의 간격을 줄임으로써 이온들간의 불일치 상호 작용을 감소시켜 Q×f를 개선한다고 보고되었다.

본 연구에서는 온도 변화에 따른 공진 주파수의 안정을 위하여 공진 주파수의 온도계수가 양인 BZN($\tau_f=+28 \text{ ppm}^\circ\text{C}$)¹²⁾에 공진 주파수의 온도계수가 음인 SZN을 첨가하여 합성된 BZN-SZN계에 소결 온도(1500~1600°C)와 ZrO₂ 첨가량(0~1.0 wt%)에 따른 유전특성의 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 출발원료로 3N의 BaCO₃, ZnO, Nb₂O₅, SrCO₃, ZrO₂ 파우더를 사용하였고, 시편의 제조는 일반적인 산화물 혼합법을 사용하였다. 초기 조성이 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃와 Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃가 되도록 원료 파우더를 칭량하였다. 예비실험을 통하여 합성된 파우더를 지름이 10 mm인 ZrO₂ 불과 에틸알콜을 용매로 하여 24시간 습식 혼합한 후, 혼합된 슬러리 상태의 파우더가 건조 중 증발차에 의해 분리되는 것을 방지하기 위하여 Rotary Evaporator로 건조하였다. 건조한 분말은 전기로를 이용하여 일정한 승온 속도(5°C/min)로 공기 중에서 1000~1200°C인 온도범위에서 6시간동안 하소하여 생성된 분말을 다시 24시간동안 습식 분쇄한 후 건조하였다. 건조를 마친 미세 분말에 유기 결합제를 섞은 후, 체가를 하여 직경 15 mm인 몰드를 사용하여 1 ton/cm²의 하중으로 디스크 형태로 성형하였다. 성형된 시편을 1500~1600°C 온도범위에서 6시간동안 소결 하여 유전특성을 관찰하였다.

하소된 분말의 상 합성과, 미반응 물질, 2차상의 생성여부를 확인하기 위해 알루미나 유발 분쇄 후 X-Ray Diffractometer(XRD, Mac Science Co.)를 이용하여 확인하였다. 이때 XRD 분석은 CuK α 선으로 20~80°까지 측정하였으며, 소결체의 밀도를 측정하기 위해 Archimedes법을 이용하여 측정하였다. 마이크로파 유전특성을 측정하기 위하여 Hakki와 Coleman에 의해 제시된 Hakki-Coleman방식¹³⁾을 이용한 평행도체판법으로 유전율을 측정하였고, 품질계수는 cavity법¹⁴⁾으로 측정하였으며, 공진 주파수의 온도계수는 cavity법으로 25~80°C 온도 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 0.3Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.7Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (0.3BZN-0.7SZN)계의 ZrO₂ 첨가량에 따른 1100°C에서 6시간 하소 한 시편의 X선 회절분석 결과이다. ZrO₂ 첨가량(0~1.0 wt%)에 따라 ZrO₂ 피크가 나타나지 않았고 모든 시편에서 다른 제2상의 형성이 없었으며, 단일상의 페로브스카이트 구조를 형성하였다. 따라서 0.3BZN-0.7SZN에 0~1.0 wt%

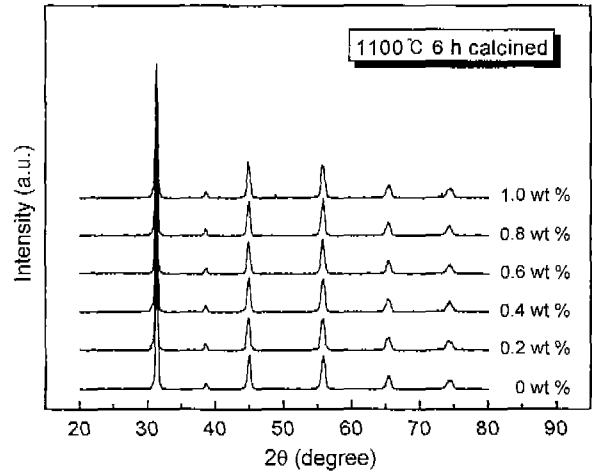


Fig. 1. XRD pattern of the 0.3Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.7Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃+x wt% ZrO₂ calcined at 1100°C for 6 h (x=0 ~ 1.0).

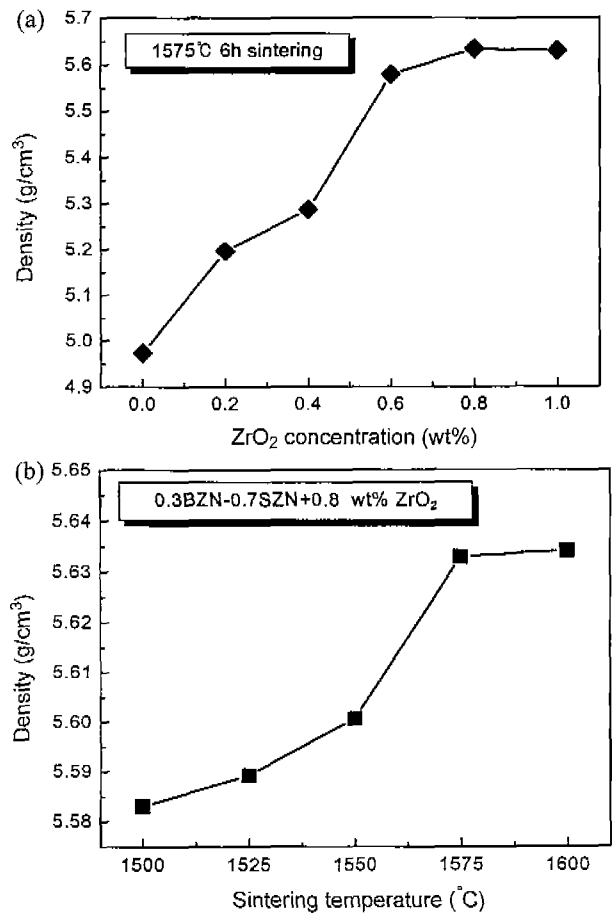


Fig. 2. Density of sintering samples as a function of (a) ZrO₂ concentration and (b) sintering temperature, 0.3BZN-0.7SZN+0.8 wt% ZrO₂ samples.

ZrO₂ 첨가했을 때, ZrO₂는 0.3BZN-0.7SZN에 모두 고용됨을 알 수 있다.

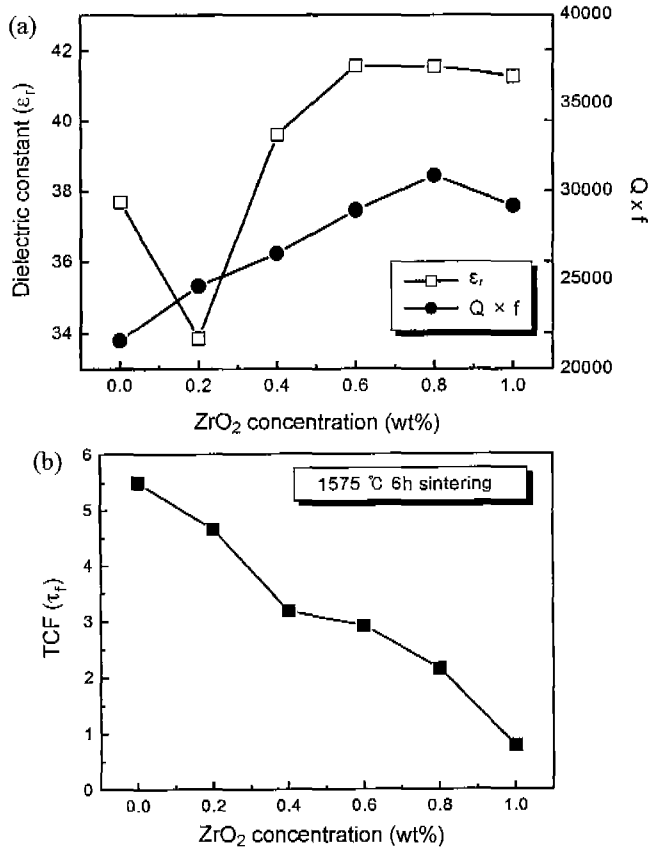


Fig. 3. Dielectric properties as a function of ZrO₂ concentration, 0.3BZN-0.7SZN samples sintered at 1575 °C for 6 h.

Fig. 2(a)는 1575 °C에서 6시간 소결한 0.3Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.7Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃+x wt% ZrO₂ 조성의 x가 증가함에 따른 소결 밀도 변화를 나타내고 있다. ZrO₂의 첨가량이 증가됨에 따라 소결 밀도가 증가하여 x=0.8에서 최대(5.63 g/cm³)로 나타났으며 x=1.0에서 밀도는 더 이상 증가하지 않았다. Fig. 2(b)는 0.3BZN-0.7SZN+0.8 wt% ZrO₂ 조성의 시편을 소결 온도 변화(1500~1600 °C)에 따른 밀도 변화를 나타내고 있는데, 일반적인 세라믹스와 같이 소결 온도가 증가함에 따라 소결 밀도가 증가하였고 1575 °C 이상에서는 큰 변화가 없었다. 이러한 이유는 0.3BZN-0.7SZN계에 소결 온도 증가와 ZrO₂가 고용됨에 있어 x=0.8에서 이론밀도의 96% 이상으로 더 이상 치밀화가 이루어지지 않은 것으로 사료된다.

Fig. 3은 1575 °C에서 6시간 소결한 0.3BZN-0.7SZN 시편의 ZrO₂ 첨가량에 따른 (a) 유전상수와 품질계수의 변화 (b) 공진 주파수의 온도계수 변화를 나타내었다. ZrO₂ 첨가량이 증가함에 따라 유전상수와 품질계수는 각각 증가하기 시작하여 유전상수는 x=0.6에서 최대(ε_r=42), 품질계수는 x=0.8에서 최대(Q×f=32,000)로 나타났으며, 그 이상의 ZrO₂ 첨가량에서는 유전상수, 품질계수 모두 서서히 감소하였다. 또한 공진 주파수의 온도계수는 x=0에서 τ_f=+5.5

ppm/°C부터 x가 증가함에 따라 선형적으로 감소하여 x=1.0에서는 τ_f=+0.8 ppm/°C로 감소하였다. 유전상수와 공진주파수의 온도계수는 Clausius-Mosotti식으로 식(1)과 같은 관계식으로 나타낼 수 있는데, 여기서 ε₀는 진공에서의 유전율, N은 단위 체적당 입자수, α는 분극(polarization)을 나타낸다.

$$\frac{N\alpha}{3\epsilon_0} = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \quad (1)$$

따라서 단위 체적당 입자수가 같다고 가정하면, 결국 유전율과 공진 주파수의 온도계수는 결정구조와 분극에 의해 영향을 받게 된다고 할 수 있다.¹⁵⁾ 그러나 모든 시편의 결정구조가 페로브스카이트 구조로 같기 때문에 결정구조적인 요인을 무시하면, 분극에 의한 영향으로 해석할 수 있다. 즉, 0.3BZN-0.7SZN계에 ZrO₂가 첨가됨에 따라 ABO₃의 페로브스카이트 구조에 Zr 이온이 B-site로 치환됨에 따라 B-site인 Zr 이온과 A-site의 Ba, Sr 이온, O 이온간의 상호 전기적 분극 변화로 인하여 유전상수가 증가 또는 감소하는 것으로 판단된다. 품질계수의 경우 ABO₃인 복합 페로브스카이트 구조에서 ZrO₂가 첨가됨에 따라 Nb, Zn 이온보다 평균 이온 반경이 큰 Zr 이온이 ABO₃의 B-site로 치

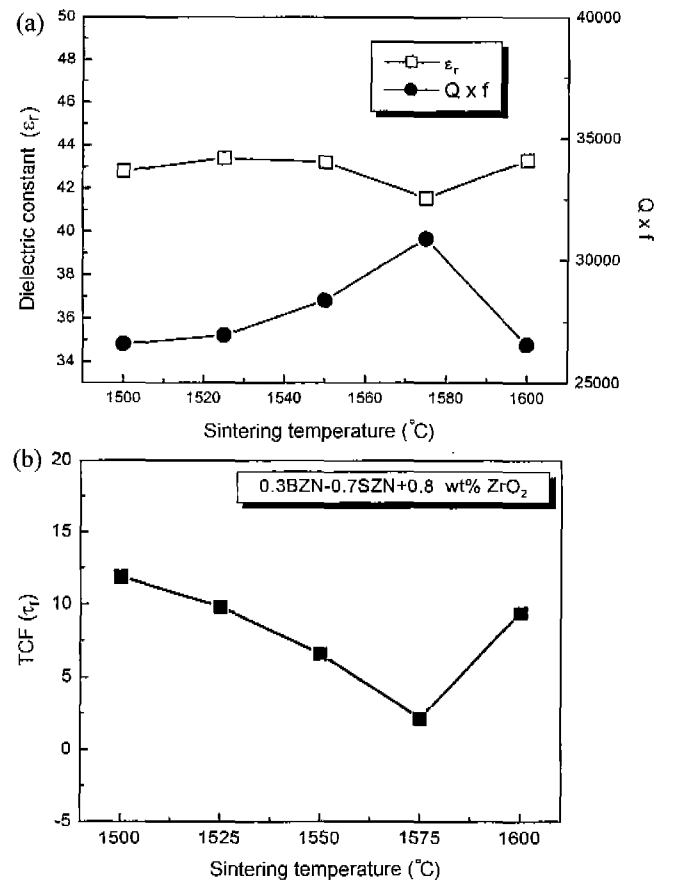


Fig. 4. Dielectric properties as a function of sintering temperature, 0.3BZN-0.7SZN+0.8 wt% ZrO₂ samples.

환되어 두이온(B-site:양이온, O:음이온)간의 간격을 줄여 이온간의 상호 불일치효과를 감소시킴으로써 품질계수를 증가시킨 것으로, 이러한 결과는 Jwo-Shiun Sun¹⁷⁾이 발표한 ABO₃인 페로브스카이트 구조에서 Sn, Zr등을 첨가하여 유전특성(Q×f)을 개선한 결과와도 일치한다.

Fig. 4는 0.3BZN-0.7SZN+0.8 wt% ZrO₂ 조성의 시편을 소결 온도 변화(1500~1600°C)에 따른 (a) 유전상수와 품질계수의 변화와 (b) 공진 주파수의 온도계수 변화를 나타내었다. Fig. 4(a)는 소결 온도가 증가함에 따라 유전상수는 크게 영향을 받지 않는 것으로 보여지나 품질계수는 증가하여 1575°C에서 최대값을 가지고 그 이상에서는 서서히 감소하는 것을 알 수 있다. Fig. 4(b)는 소결 온도에 따른 0.3BZN-0.7SZN+0.8 wt% ZrO₂ 조성의 공진 주파수의 온도계수를 나타내었다. 소결 온도 1500°C에서 $\tau_f=+13.6 \text{ ppm}^\circ\text{C}$ 부터 소결 온도가 증가함에 따라 소결 온도 1575°C에서는 $\tau_f=+2.36 \text{ ppm}^\circ\text{C}$ 로 가장 양호한 값을 나타냈으며, 1600°C 소결에서는 다시 증가하는 경향을 보였다. 이는 일반적인 유전체 세라믹스에서 볼 수 있듯이 소결 온도에 따라 유전상수의 변화는 시편의 기공의 양에 영향을 받으므로 소결 온도에 따라 약간의 차이는 보이나 이는 기공율을 환산해 보면 거의 같은 값을 가진다. 또한, 품질계수는 재료 고유의 성질 뿐 만 아니라 외적인 요인, 즉 결정립계나 공공 또는 불순물 같은 점결함 등에 영향을 받기 때문에 소결 온도가 증가함에 따라 밀도가 향상되고, 이렇게 소결 밀도가 큰 경우에는 공공 등의 결함이 작아지므로 유전손실이 작아지게 된다.¹⁶⁾ 그러나, ZrO₂ 첨가량이 1.0 wt%인 경우에는 유전율과 품질계수가 약간 감소하는 경향을 보였는데, 이는 과 소결로 인하여 유전상수와 품질계수가 감소되어진 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서 BZN-SZN계 세라믹스의 소결 온도 변화와 ZrO₂ 첨가량에 따른 마이크로파 유전특성에 관하여 고찰하였다. 0.3BZN-0.7SZN+x wt% ZrO₂에서 x가 0~1.0인 범위에서 모든 시편들은 ZrO₂를 고용하여 ZrO₂ 첨가량에 무관하게 제2상의 형성 없이 단일상의 페로브스카이트 구조를 형성하였다. 0.3BZN-0.7SZN계에 ZrO₂ 첨가에 의하여 유전율($\epsilon_r=42$)은 상승하였고 공진 주파수의 온도계수($\tau_f=2.36 \text{ ppm}^\circ\text{C}$)가 감소하는 우수한 특성을 나타내었다. 소결 온도와 ZrO₂ 첨가에 의한 품질계수는 0.3BZN-0.7SZN+0.8 wt% ZrO₂ 조성의 세라믹스에서 소결 온도가 증가함에 따라 소결 시편내의 공공 등의 결함의 감소와 ABO₃(페로브스카이트)구조에 B와 O 이온간의 거리를 줄여 이온간의 상호 불일치 효과를 감소시킴으로써 품질계수(Q×f=32,000)가 상승하였다. 본 연구에서는 1575°C에서 6시간 소결한 0.3BZN-0.7SZN+0.8 wt% ZrO₂ 조성에서 Q×f=32,000, $\epsilon_r=42$, $\tau_f=+2.36 \text{ ppm}^\circ\text{C}$ 로 가장 우수한 특성을 나타내었다.

REFERENCES

1. B. G. Lee, "고주파용 유전체 세라믹필터의 수요와 개발," 68 (1997).
2. 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," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(10), 624-628 (1982).
3. 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), 421-426 (1983).
4. S. B. Desu and H. M. O'byan, "Microwave Loss Quality of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3}) Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(10), 546-551 (1985).
5. P. K. Davise, J. Tong and T. Negas, "Effect of Ordering-Induced Domain Boundaries on Low-loss Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-BaZrO₃ Perovskite Microwave Dielectric," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(7), 1727-1740 (1997).
6. S. Kawashima, et al., "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).
7. K. S. Hong, I. T. Kim and C. D. Kim, "Order-disorder Phase Formation in the Complex Perovskite Compounds Ba(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ and Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(12), 3218-3224 (1996).
8. K. H. Yoon, J. B. Kim, W. S. Kim and E. S. Kim, "Effect of BaSnO₃ on the Microwave Dielectric Properties of Ba₂Ti₉O₂₀," *J. Mater. Res.*, **11**(8), 1996-2001 (1996).
9. J. M. Wu and H. W. Wang, "Factors Affecting the Formation of Ba₂Ti₉O₂₀," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10), 869-875 (1988).
10. S. Y. Yoon, H. Choi and Y. K. Kim, "Microwave Dielectric Properties of CaO Added (Ba,Pb)O-Nd₂O₃-TiO₂ Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30**(2), 101-106 (1993).
11. I. Bunget and M. Popescu, in "Physics of Solid Dielectrics," Elsevier Science, New York, 217-222 (1984).
12. M. Onoda, J. Kuwata, K. Kaneta, K. Toyama and S. Nomura, "Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Solid Liquid Solution Ceramics with Temperature-Stable High Dielectric Constant Low Microwave Loss," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(12), 1707-1710 (1982).
13. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Method of Measuring Inductive Capacitance in the Millimeter Range," *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, **8**, 402-410 (1960).
14. T. Nishikawa, K. Wakino, H. Tanaka and Y. Ishikawa, "Precise Measurement Method for Temperature Coefficient of Microwave Dielectric Resonator Material," *IEEE MTT-S Digest*, 277-280 (1987).
15. I. M. Reaney, E. L. Colla and N. Setter, "Dielectric and Structure Characteristics of Ba and Sr based Complex Perovskites as a function of Tolerance Factor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(7A), 3984-3990 (1994).
16. W. S. Kim, E. S. Kim and K. Y. Yoon, "Effects of SM³⁺ Substitution on Dielectric Properties of Ca_{1-x}Sm_{2x/3}TiO₃ Ceramics at the Microwave Frequencies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(8), 2111-2115 (1976).
17. J. S. Sun, J. J. Yu, J. C. You and C. C. Wei, "Microwave Dielectric Properties of Ba(Sn_xZn_{(1-x)/3}Nb_{(1-x)2/3})O₃ (0<x<0.32) Ceramics," *J. Mat. Sci.*, **28**, 2163-2168 (1993).