

V₂O₅의 첨가가 (Zr_{0.8}, Sn_{0.2})TiO₄의 마이크로파 유전특성에 미치는 영향

이경호

순천향대학교 신소재 · 화학공학부

Effect of V₂O₅ Addition on Microwave Dielectric Properties of (Zr_{0.8}, Sn_{0.2})TiO₄

Kyoung-Ho Lee

Division of Materials and Chemical Engineering, Soonchunhyang University

초 록: (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄의 소결온도를 저하시키고 품질계수 향상의 목적으로 첨가한 V₂O₅가 다른 donor형태의 화합물과 달리 품질계수의 저하를 가져오는 원인을 Ta₂O₅가 첨가된 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄와 미세 구조변화, 전기전도도, 산화상태의 관점에서 비교 분석하였다. 일반적으로 donor 형태의 화합물의 첨가는 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄의 산소공공의 농도를 감소시켜 품질계수의 증가를 가져오는 것으로 알려져 있다. V₂O₅의 첨가의 경우는 액상소결에 의한 결정입계상 존재, 섬유상 형태의 V₂O₅-TiO₂ rich 이차상 형성 및 Vanadium 이온의 산화상태 불안정에서 기인된 산소공공의 농도 증가가 복합적으로 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄의 품질계수 저하 요인으로 작용하였다.

Abstract: The effect of V₂O₅, a donor-type dopant on the degradation of quality factor of (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ was compared with Ta₂O₅ doped (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ in terms of microstructure, electrical conductivity, and oxidation state of the dopant. It is well known that the addition of the donor type species such as Ta₂O₅, Nb₂O₅, Sb₂O₅, WO₃, increases the quality factor of (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ due to decrease the oxygen vacancy concentration. Unlike other dopants, however, the addition of V₂O₅ decreased the quality factor. The degradation of quality factor of (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ was resulted from the formation of grain boundary phase and V₂O₅-TiO₂ rich fiber shaped secondary phase, and the increasing the oxygen vacancy concentration due to instability of oxidation state of vanadium ions in (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ ceramic.

1. 서 론

최근 들어 PCS(personal communication system), GPS(global positioning system)등 개인 휴대 통신기기의 수요가 폭발적으로 증가함에 따라 통신주파수 대역의 고주파화와 통신기기의 소형경량화가 중요한 요소가 되고 있다. 공진기의 크기는 유전상수의 제곱근에 반비례하므로 공진기의 소형화를 위해서는 유전상수가 커야하고, 마이크로파대역에서 유전손실이 작은 유전체를 이용하면 회로의 삽입손실(insertion loss)을 최소화 시킬뿐만 아니라 주어진 주파수 대역에 많은 channel을 부여할 수 있으며 공진주파수의 온도계수가 작아야 온도안정한 공진기를 제작할 수 있다. 이와 같은 조건을 만족하

는 유전체로는 Perovskite구조^{1~2)}를 갖는 BMT, BZT, 90대의 유전율을 갖는 BPNT³⁾, 그리고, 유전율이 30~40대인 ZST^{3~17)}, Ba₂Ti₉O₂₀¹⁸⁾등이 있다. 이중 (Zr, Sn)TiO₄는 원래 온도보상용 콘덴서 재료였으나 SnO₂가 첨가됨에 따라 유전특성이 우수한 것이 입증되어 많은 연구개발이 이루어져 왔으며 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄(이하 ZST)의 조성에서 가장 안정한 공진주파수의 온도계수($\tau_f=0$)를 가지며 현재 GPS용 공진기로 사용되고 있다.

ZST의 특성을 현재 알려진 수준으로 개선한 연구가 Wakino 등³⁾에 의해 행해졌는데 이들은 ZST 유전체에 1.5 wt%의 ZnO를 첨가했을 때 유전율(ϵ_r) 38, 품질계수($Q \times f_0$) 49000, 온도계수(τ_f) 0 ppm/°C의 우수한 마이크로파 특성을 얻었으며, Fe₂O₃가 품질계수에 악영향을 미

치므로 NiO를 첨가하여 결정립계에 NiO와 Fe₂O₃의 화합물을 만들어 Fe이온이 결정립내로 확산하는 것을 방지하여 품질계수를 향상시킬 수 있음을 보고하였다. ZST에 첨가되는 첨가제의 이온상태 역시 중요한 인자로 작용하는데 Iddless 등⁸⁾은 소결조제로 ZnO를 첨가하고 La₂O₃, Nb₂O₅를 첨가하여 소결한 결과 acceptor로 작용되는 trivalent의 La 이온은 결정립내로 확산하여 산소공공을 증대시켜 품질계수를 낮추는 반면 donor로 작용되는 pentavalent인 Nb 이온은 산소공공의 수를 감소시켜 품질계수를 향상시킬 수 있다고 보고하였으며, 이 등⁹⁾도 역시 donor인 WO₃를 첨가하여 전하보상에 의해 품질계수를 향상시킬 수 있다고 보고하였다.

즉, ZST유전체의 품질계수를 향상시킬 수 있는 연구는 출발원료 중 불순물로 존재하는 Fe₂O₃, 혹은 Al₂O₃가 결정립내로 확산하는 것을 방지하는 NiO의 첨가와 donor역할을 하는 dopant를 첨가하여 결정립내에 존재하는 산소공공을 제거시키는 두 가지로 연구되어져 왔다. 두 방법 중에서 공통적으로 donor 형태의 첨가물의 첨가는 ZST의 품질계수를 변화시키고 있는 바 이는 첨가물에 의해 ZST에 존재하는 산소공공의 농도를 감소시키기 때문이다.

본 연구에서는 지금까지 연구된 품질계수 향상을 위한 donor 형태의 이온들(Ta⁺⁵, Nb⁺⁵, Sb⁺⁵, W⁺⁶)이외에 V⁺⁵를 선택하여 저융점을 갖는 V₂O₅의 첨가에 따른 소결온도저하 및 ZST의 품질계수 향상을 시도하였으나 V⁺⁵ 이온의 경우 다른 donor 이온들과는 달리 품질계수의 저하를 가져왔다. 본 연구에서는 이와 같은 품질계수 저하의 원인을 V₂O₅ 첨가에 따른 미세구조의 변화, 전기전도도 변화, vanadium 이온의 산화상태 변화를 Ta⁵⁺ 이온이 첨가된 시편과 비교, 분석하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 reagent급의 ZrO₂(Z-tech, U.S.A.), SnO₂(Keeling & Walker, U.S.A.), TiO₂(Ferro, U.S.A.)를 사용하여 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄의 조성비로 칭량 하였으며 여기에 소결조제로 1 wt% ZnO(High Purity Chem. Lab., Japan) 그리고 품질계수 변화분석을 위한 목적으로 Ta₂O₅ 및 V₂O₅를 0.5~2.0 mol% 첨가하여 지름이 10 mm 인 지르코니아 불꽃 이소프로필알코올을 사용하여 24시간 습식 혼합한 후 건조하였다. 건조된 분말은 1150°C에서 5시간 하소하였고 다시 24시간 습식 분쇄후 건조하였다. 얻어진 분말은 지름 15 mm의 금속몰드를 사용하여 300 MPa의 압력으로 일축가압성형 하였으며 성형한 시편은 V₂O₅ 첨가의 경우는 1230°C에서 Ta₂O₅가 첨가된

경우는 1360°C에서 2시간동안 대기중에서 소결하였다.

소결된 시편의 유전특성은 5 GHz에서 Network Analyzer(HP8753D, U.S.A.)를 이용하여 평행도체판법(post resonator method)으로 측정하였다.¹⁹⁾

V₂O₅의 첨가에 따른 ZST의 품질계수 저하 요인을 Ta₂O₅가 첨가된 시편과 함께 미세구조, 2차상의 유무, 첨가물의 산화상태 및 전기전도도 차이를 분석하여 행하였다. 첨가제에 따른 2차상의 유무 및 종류 분석은 X-선 회절기(Rigaku Co., Japan) 및 EDS(Oxford ISIS, England)를 이용하였고, 미세조직관찰은 SiC 연마지(#1200)와 diamond paste로 연마한 후 1300°C에서 10분간 thermal etching한 시편을 SEM(Jeol 5310, Japan)으로 관찰하였다. ZST내에서의 첨가물의 산화상태를 XPS(Surface Science Instrument, U.S.A.)를 통하여 분석하였고 첨가물에 따른 ZST의 전기전도도 변화를 시편에 Pt전극을 8 mm의 크기로 스크린 프린팅 후 600~300°C의 온도구간에서 25V의 전압을 인가하여 비저항 측정장치(HP2339A, USA)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. V₂O₅ 첨가에 따른 미세구조 변화

ZST에 V₂O₅ 및 Ta₂O₅를 첨가한 시편의 미세구조를 Fig 1 및 2에 보였다. 모든 시편의 소결밀도는 95% 이상이었다. Ta₂O₅를 첨가한 시편의 경우는 순수한 ZST와 같이 결정립은 Bimodal 형태를 보이고 있으며 Ta₂O₅의 첨가량에 따른 뚜렷한 변화를 보이지 않고 있다. 또한 국부적으로 침상형의 이차상이 보이는데 EDS 분석결과 ZnO와 TiO₂의 화합물임을 알 수 있었고 이는 Wakino 등의 보고와 일치하는 결과이다.³⁾ 한편, V₂O₅가 첨가된 ZST 유전체의 경우는 Ta₂O₅의 경우와는 다른 양상을 나타내는데 V₂O₅의 첨가량이 증가할수록 결정립이 각형에서 둥글게 변해가고 있음을 알 수 있다. 특히, 1.5 mol%의 경우에는 결정립들이 전형적인 액상소결기구에 의한 둥근 결정립들로 이루어진 미세조직을 보이고 있다. 또한 순수 ZST 및 Ta₂O₅가 첨가된 시편에서 관찰되는 섬유상의 이차상 이외에 aspect 비가 매우 큰 섬유상의 다른 이차상이 추가로 관찰되어졌는데 이는 EDS 분석 결과 V₂TiO₅임을 알 수 있었다. V₂O₅는 저 융점(675°C)의 물질로 ZST의 소결온도는 1230°C이므로 소결온도에 다다르기 전에 액상을 형성하여 소결체를 치밀화하면서 ZST의 TiO₂와 반응하여 섬유상의 이차상을 형성하는 것으로 사료된다.

3.2. V₂O₅ 첨가에 따른 품질계수의 변화

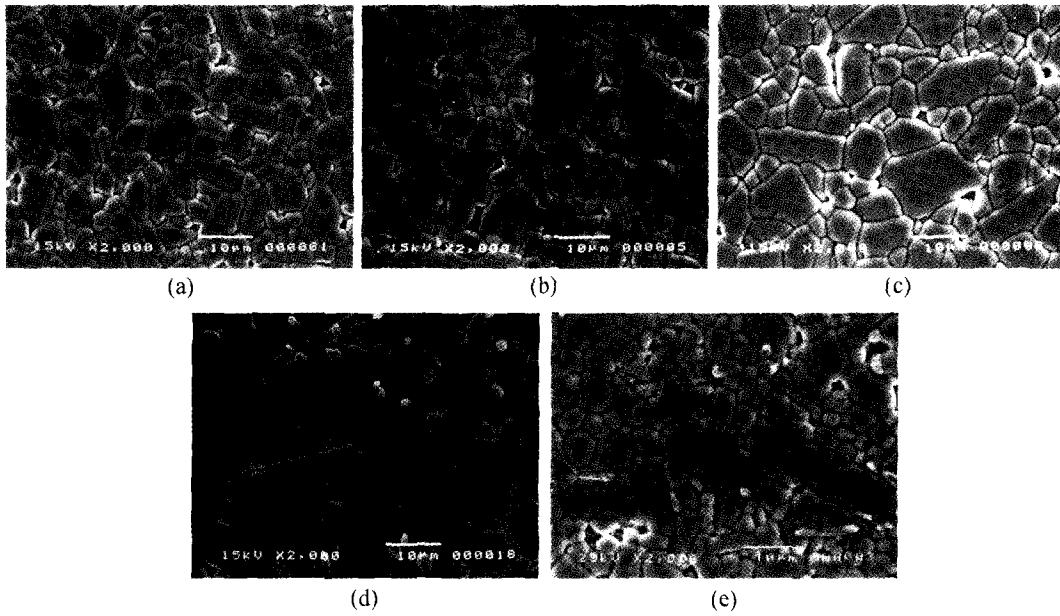


Fig. 1. SEM micrographs of Ta₂O₅ doped ZST; (a) 0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, (d) 1.5 mol%, and (e) 2.0 mol%.

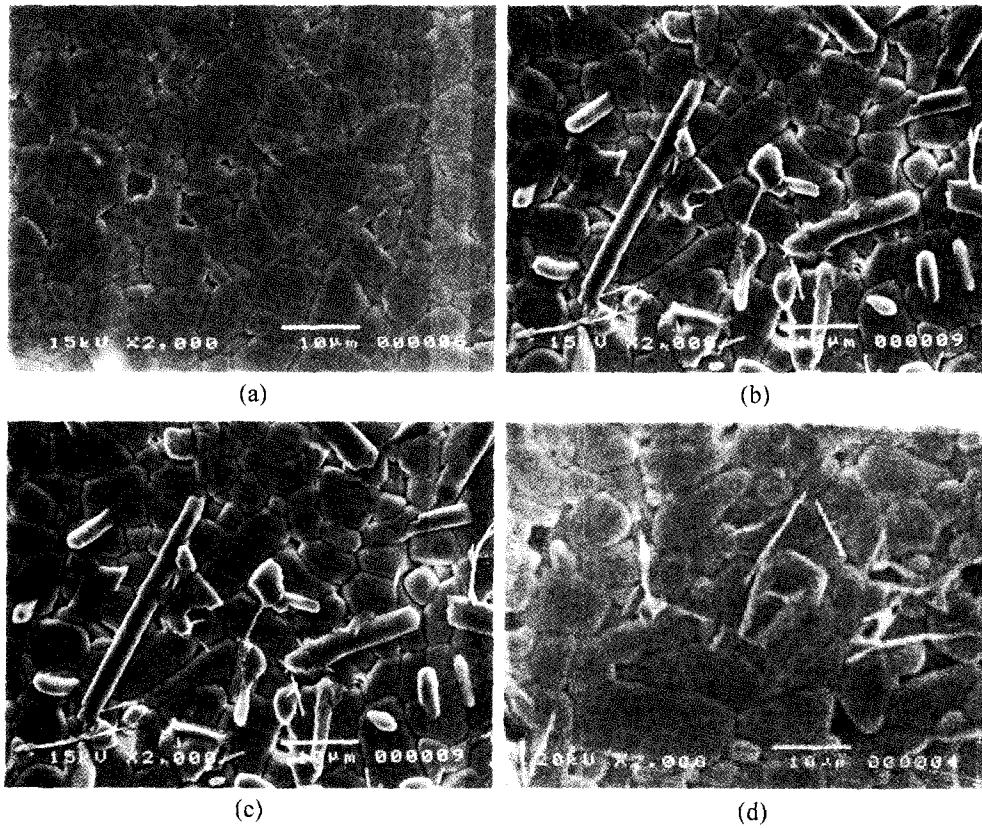


Fig. 2. SEM micrographs of V₂O₅ doped ZST; (a) 0.5 mol%, (b) 1.05 mol%, (c) 1.5 mol% and (d) 2.0 mol%.

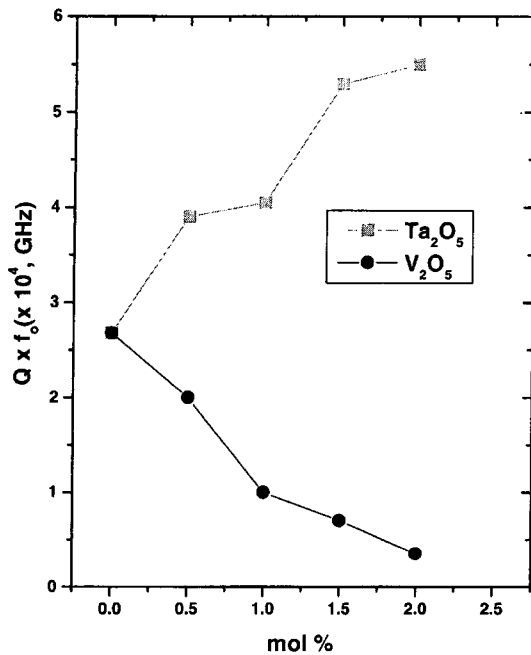


Fig. 3. $Q \times f_0$ changes of ZST as functions of donor types and amounts.

Fig. 3에 첨가물에 따른 품질계수($Q \times f_0$)변화를 보였다. 첨가물을 첨가하지 않은 ZST의 경우 품질계수의 값은 26,000으로 문헌상의 ZST의 품질계수값(40,000)보다 낮은 값을 보였다. 이는 상용화된 ZST와는 달리, 본 연구에서는 NiO를 첨가하지 않아 ZST에 분순물로 존재하는 Fe_2O_3 및 Al_2O_3 의 입자내로의 확산을 막지 못하고 또한 소결조제의 사용에 따른 품질계수가 낮은 V_2TiO_5 이차상의 석출로 인한 결과라 보여진다.

Ta_2O_5 의 경우 첨가량의 증가에 따라 품질계수가 증가함을 보이고 있으나 V_2O_5 첨가의 경우는 첨가량의 증가에 따라 품질계수의 감소를 보인다. 일반적으로 유전체의 품질계수는 이상적인 결정인 경우, 격자의 비조화진동(anharmonic oscillation)에 의해 영향을 받지만, 실제 결정일 경우 상대밀도, 유전체 내부의 기공, 입계, 이차상, 격자결함(공공 및 전하불균형)에 의해 영향을 받는다.^{20~22)} V_2O_5 첨가에 따른 ZST의 품질계수의 저하는 위에 열거한 여러 가지 요인중에서 생각할 수 있다.

먼저 밀도의 변화를 생각할 수 있는데 ZST유전체의 경우 품질계수는 상대밀도 90%이상에서는 밀도에 영향을 받지 않는다는 Iddles 등⁸⁾의 결과로부터 밀도의 영향은 배제하였다. 또한 결정립 크기의 변화 요인도 dopant의 종류와 첨가량에 따라 비슷한 경향을 보이고 있었으며 따라서 ZST 경우 결정립크기와 $Q \times f_0$ 와는 크게 연관성이 없다는 Heiao 등⁹⁾의 보고와 같이 $Q \times f_0$ 의 변화거동

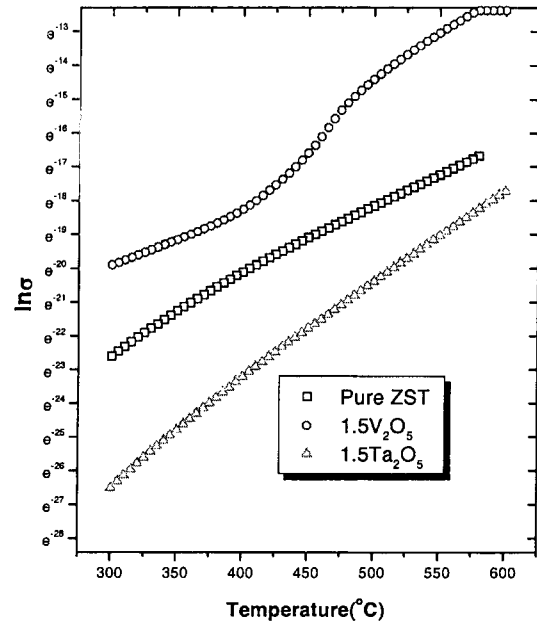


Fig. 4. Effect of dopants on the conductivity of ZST at various temperatures.

과의 상관관계를 얻지 못하였다. 따라서 밀도와 결정립 크기는 소결이 어느 정도 이루어진 후에는 품질계수를 변화시키는 주요한 요인이 될 수 없다고 보여진다.

이차상은 재료내의 감쇄정수를 변화시켜 품질계수를 크게 변화시킬 수 있다. V_2O_5 시편에서 검출된 V_2O_5 와 TiO_2 로 이루어진 이차상들에 의한 미세구조의 불균질성이 재료의 감쇄정수를 증가시켜 $Q \times f_0$ 가 감소하는 원인 중 하나라고 생각된다.

V_2O_5 의 첨가에 의한 품질계수의 감소는 이러한 이차상 이외에 산소공공의 생성을 들 수 있겠다. V_2O_5 첨가에 의한 산소공공 농도변화에 대한 분석을 순수 ZST 및 V_2O_5 와 Ta_2O_5 가 첨가된 ZST 시편들에 대한 전기전도도 측정을 통해 간접적으로 알아보았고 그 결과를 Fig. 4에 보였다. ZST는 상유전성을 갖는 물질로 주 전기전도기구는 이온전도이다. 따라서, 격자에 존재하는 공공의 농도가 전도에 기여한다. 일반적으로, 공공농도의 증가는 전기전도의 증가를 가져오고 또한 품질계수의 감소를 가져온다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 순수한 ZST에 비해 V_2O_5 를 첨가한 경우는 측정온도구간에서 상대적으로 높은 전기전도도를 보이고 있으며 반면, Ta_2O_5 를 첨가한 시편의 경우는 상대적으로 낮은 전기전도도를 보이고 있다. 또한 V_2O_5 가 첨가된 경우 고온으로 갈수록 전도도 기울기가 변화됨을 볼 수 있는데 이는 고온에서의 전기전도는 V_2O_5 의 첨가 시편의 소결시 입계에 존재하는 액

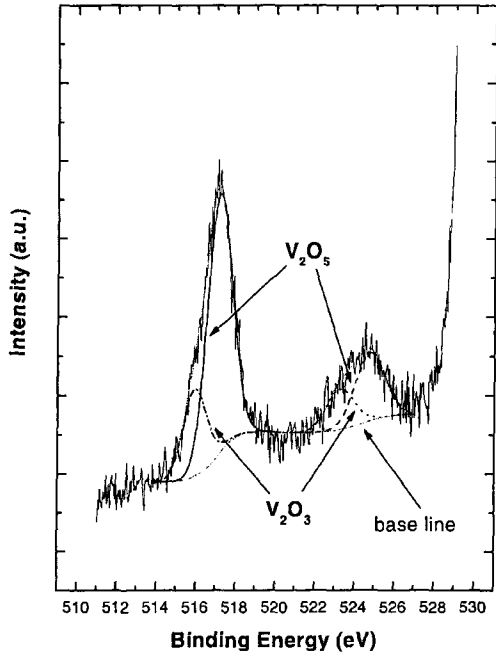
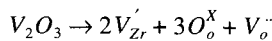


Fig. 5. XPS result showing the oxidation state of vanadium ions in the ZST ceramic.

상을 통한 전도에 기인한 것으로 보여진다. 저온에서의 전기전도도의 차이는 산소공공의 농도차에 의한 것으로 Ta₂O₅를 첨가한 경우 일반적으로 알려진 바와 같이 산소공공의 제거에 의해 charge carrier가 감소한 것에 기인한 것이다.⁸⁻⁹⁾

반면, V₂O₅의 경우는 미량 첨가부터 품질계수가 큰 폭으로 감소하였다 이는 V₂O₃가 오히려 산소공공의 농도를 증가시키는 효과에 기인한 것으로 생각할 수 있다. 이것은 V₂O₅의 첨가시 Vanadium이온의 산화상태가 +5에서 +3으로 변할 때 가능하다. 이를 증명하기 위해 Vanadium 이온의 ZST 내에서의 산화 상태를 XPS 분석을 통해 알아보았고 그 결과를 Fig. 5에 보였다. XPS 결과에서 알 수 있듯이 vanadium 이온의 경우 첨가시에는 pentavalent 형태이었으나 소결과정에서 trivalent 상태로도 존재함을 알 수 있었고 아래의 식과 같이 산소공공을 오히려 제거하기보다는 생성시키는 역할을 하는 것으로 보여진다.



결과적으로, Ta₂O₅를 첨가한 경우에는 전기전도도 측정에서 나타났듯이 소결중에 새로운 격자결함을 발생시키지 않고 상유전체의 전도기구인 산소공공을 제거함으로써 품질계수를 향상시킬 수 있었으며 V₂O₅를 첨가한

경우에는 Vanadium 이온이 소결시 다양한 산화상태(+5 및 +3)로 존재함으로써 불순물에 의해 생성된 산소공공을 오히려 증가시켜 품질계수를 감소시켰다고 판단된다.

4. 결 론

(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄(ZST)에 donor 형태의 V₂O₅를 첨가시켜 품질계수 변화를 살펴본 결과 다음의 결론을 얻었다.

V₂O₅의 첨가는 다른 donor 형태의 화합물들 처럼 ZST 결정립 크기 및 분포에 영향을 미치지 않았다. 그러나 V₂O₅가 첨가된 경우 다른 첨가물과는 달리 액상소결기구에 의한 소결이 두드러졌으며 또한 섬유상 형태의 V₂TiO₅ 이차상이 검출되었다.

밀도 및 미세구조가 일정한 2.0 mol% 이하의 첨가에서 품질계수의 감소는 ZST에 존재하는 격자결함, 특히 산소공공의 증가가 주요한 요인이다. V₂O₅의 경우 이차상의 형성, 결정립계 유리상, 및 Vanadium 이온의 산화상태의 불안정에 따른 격자결함농도의 증가에 의한 복합적인 요인들에 의해 품질계수가 낮아지는 결과를 가져왔다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 순천향대학교 학술연구조성비 자유공모과제로 지원을 받아 수행한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. Nomura, K. Toyoma, 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), L624-6 (1982)
2. K. 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), 421-3 (1983)
3. K. Wakino, K. Minai, and H. Tamura, "Microwave Characteristics of (ZrSn)TiO₄ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ Dielectric Resonators," *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(4), 278-81 (1984)
4. T. C. Heiao, L. Wu, and C. C. Wei "Microwave Dielectric Properties of (ZrSn)TiO₄ Ceramics." *Mat. Res. Bull.* 23, 1687-92 (1988)
5. S. Hirano, T. Hayashi, and A. Tottari. "Chemical Processing and Microwave Characteristics of (ZrSn)TiO₄

- Microwave Dielectrics," J. Am. Ceram. Soc. 74(6), 1320-4 (1991)
6. G. Wolfman and H. E. Gobel, "Existence Range, Structure and Dielectric Properties of $Zr_xTi_ySn_zO_4$ Ceramics ($x+y+z=2$)," Mat. Res. Bull., 18, 1455-63 (1981)
 7. H. Konayashi and Y. Hosokawa, "Dielectric Constant Characteristics of a New Composite Dielectric Materials," J. Am. Ceram. Soc., 73(6), 1774-6 (1990)
 8. D.M. Iddles, A.J. Bell, and A.J. Moulson, "Microwave Properties of ZrO_2 - TiO_2 - SnO_2 Ceramics," Proc. 1st European Ceram. Soc. Conf., 2, 166 (1989).
 9. J.J. Lee, J.G. Park, and T.S. Oh, "Effects of WO_3 Addition on the Microwave Dielectric Properties of $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$ Ceramics," J. Kor. Ceram. Soc., 33(1), 65-73 (1996)
 10. N. Michiura, T. Tatekawa, Y. Higuchi and H. Tamura, "Role of Donor and Acceptor Ions the Dielectric Loss Tangent of $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ Dielectric Resonator Material" J. Am. Ceram. Soc., 78(3), 793-96 (1995)
 11. 임경란, 장진옥 "부분공침법에 의한 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 분말합성 및 유전특성." J. Kor. Ceram. Soc. 31(11), 1293-98 (1994)
 12. 임경란, 장진옥, 홍국선, 박순자 "Zn(NO₃)₂의 첨가공정이 부분공침법으로 제조된 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 유전체의 특성에 미치는 영향" J. Kor. Ceram. Soc. 32(6), 719-25 (1995)
 13. H. Sreemoolanadhan, R. Ratheesh, M. T. Sebastian, Nelson Rodrigues, and J. Phillip. "The Synthesis, characterization and properties of Hf-Substitued $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ dielectric ceramics." J. Phys. Appl. 30 (1997)
 14. D. W. Lee, S. Nahm, M. H. Kim, and J. D. Byun. "Microstructure and Dielectric Properties of Ni-doped $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$ Ceramics." J. Kor. Ceram. Soc. 2(3), 162-66 (1996)
 15. T. Takada, S. F. Wang, S. Yoshikawa, S. J. Jang, and R. E. Newnham. "Effects of Glass Additions on $(Zr, Sn)TiO_4$ for Microwave Applications" J. Am. Ceram. Soc. 77(9), 2485-88 (1994)
 16. Rajiv Kudesia et al. "Effects of La_2O_3/ZnO Additives on Microstructure and Microwave Dielectric Properties of $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$ Ceramics." J. Am. Ceram. Soc., 77(12), 3215-20 (1994)
 17. 윤기현, 안일석, 김우섭, 김응수 "(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 세라믹스의 마이크로파 유전특성 및 Infrared Reflectivity Spectra 특성", J. Kor. Ceram. Soc., 36(9), 915-922 (1999)
 18. J. K. Plourde, D. F. Linn, H. M. O'Bryan. Jr and J. Thomson. Jr., " $Ba_2Ti_9O_{20}$ as a Microwave Dielectric Resonator," J. Am. Ceram. Soc., 58, 418-20 (1975)
 19. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Multilayer Wave Range," IRE Microwave Theor. Tech., MTT-8 402-10 (1960)
 20. A. A. Maradudin and A. E. Fein, "Scattering of Neutron by an Anharmonic Crystal," Phys. Rev., 128(6), 2589-2608 (1962)
 21. E. Schl mann. "Dielectric Losses in Ionic Crystals with Disordered Charge Distribution." Phys. Rev., 135(2A), A413-19 (1964)
 22. D. A. Sogala and S. Nambu. "Microscopic Calculation of Dielectric Loss at Microwave Frequencies for Complex Perovskite $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ " J. Am. Ceram. Soc., 75(9), 2573-75 (1992)