

Zn_{2-2x}Si_{1+x}O₄ 세라믹스의 소결 및 마이크로파 유전 특성

윤상옥^{1,3}, 김윤한¹, 김소정², 조소라³, 김 신^{4,a}

¹ 강릉원주대학교 대학원 재료공학과

² 한중대학교 전기전자공학과

³ 강릉원주대학교 세라믹신소재공학과

⁴ (주)하슬라

Sintering and Microwave Dielectric Properties of Zn_{2-2x}Si_{1+x}O₄ Ceramics

Sang-Ok Yoon^{1,3}, Yun-Han Kim¹, So-Jung Kim², So-Ra Jo³, and Shin Kim^{4,a}

¹ Department of Materials Engineering, Graduate School, Gangneung-Wonju National University, Gangneung 210-702, Korea

² Department of Electrical and Electronic Engineering, Hanzhong University, Donghae 240-713, Korea

³ Department of Advanced Ceramic Materials Engineering, Gangneung-Wonju National University, Gangneung 210-702, Korea

⁴ Hasla Co., Ltd., Gangneung 210-340, Korea

(Received May 29, 2015; Revised June 24, 2015; Accepted June 24, 2015)

Abstract: Sintering and microwave dielectric properties of Zn_{2-2x}Si_{1+x}O₄ (x=0~0.10) ceramics were investigated. The secondary phase of ZnO was observed in the specimen for x=0 whereas SiO₂ was detected in that for x=0.05. The composition of Zn₂SiO₄ might be close to x=0.02, i.e., Zn_{1.96}Si_{1.02}O₄; the ratio of Zn/Si is 1.922. The insufficient grain growth was observed in the specimen of x=0. For the specimens of x≥0.05, the grain growth sufficiently occurred through the liquid phase sintering. The value of quality factor of all specimens was dependent on the x value, i.e., the ratio of Zn/Si, whereas that of dielectric constant was independent. Relative density, dielectric constant, and quality factor (Q×f) of the specimen for x=0.05, i.e., Zn_{1.9}Si_{1.05}O₄, sintered at 1,400°C were 96.5%, 6.43, and 115,166 GHz, respectively.

Keywords: Zn₂SiO₄, Liquid phase sintering, Grain growth, Dielectric constant, Quality factor

1. 서 론

최근, 무선통신산업의 급격한 발달에 따라서 휴대전화, 무선 LAN (local area network), GPS (global position satellite), 군용 radar시스템, 지능교통시스템 (intelligent transport system, ITS) 등에 사용되

는 마이크로파 유전체 세라믹스에 대한 연구·개발이 활발하게 이루어지고 있다 [1-3]. 마이크로파 영역에서 사용되는 유전체 세라믹스 중에서 마이크로파 집적회로 (microwave integrated circuit, MIC) 등에 응용되는 기판재료에는 낮은 유전율, 높은 품질계수(낮은 유전손실), 및 0에 가까운 공진주파수 온도계수가 요구된다 [4]. 낮은 유전율과 높은 품질계수를 나타내는 세라믹스로는 Al₂O₃, Mg₂SiO₄, Zn₂SiO₄ 등에 대한 보고가 있다 [2-4]. Guo 등은 고상반응법으로 합성하고 1,340°C에서 소결한 Zn₂SiO₄ 소결체의 유전율 및 품질계수가 각각 6.6 및 219,000 GHz이며, TiO₂를 첨가한

a. Corresponding author; perovskite@empas.com

소결체는 유전율이 9.3으로 상승하고, 품질계수가 113,000 GHz로 낮아지지만, 0에 가까운 공진주파수 온도계수를 나타낸다고 보고하였다 [4]. Dong 등도 sol-gel법으로 제조한 $Zn_2SiO_2-TiO_2$ 세라믹스가 유사한 유전 특성을 나타냄을 보고하고, 밀리미터파 영역에서 응용이 가능하다고 하였다 [5].

본 연구에서는 Zn/Si비를 변화시킨 $Zn_{2-2x}Si_{1+x}O_4$ 의 소결 및 마이크로파 유전 특성을 평가하고 결과에 대해서 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 일본 고순도화학연구소(Kojundo Chem. Lab. Co., Ltd) ZnO(순도 99.9%) 및 SiO_2 (순도 99.9%) 분말을 출발원료로 사용하였다. $Zn_{2-2x}Si_{1+x}O_4$, $x=0\sim 0.10$ 조성에 해당하는 분말, 지르코니아 볼 및 에틸 알코올을 폴리에틸렌 용기에 넣고 24시간 ball milling하였다. 혼합된 분말은 건조 후 1,150 또는 1,200°C에서 10시간 하소하였으며, 하소된 분말에서 입자생장이 관찰되지 않았다. 건식으로 분쇄된 하소분말을 직경 15 mm의 금속재질 몰드에 넣고 50 MPa의 압력으로 1축 가압 성형하였다. 성형체를 1,350~1,425°C에서 2시간 동안 소결하였다. 승온 속도는 10°C/min이었으며, 자연 냉각하였다. Archimedes법으로 소결체의 부피밀도를 측정하였으며, 소결체를 분쇄하여 얻은 분말에 대해서 X-선 회절분석(D/MAX-2500 V/PC, Rigaku, Japan)을 하였다. 또한, 소결체의 표면을 연마 후 FE-SEM (field emission scanning electron microscope, S-4200, Hitachi, Japan)으로 미세구조를 관찰하였다. 마이크로파 유전 특성은 network analyzer(HP8720ES, Agilent, U.S.A.)을 이용하여 Hakki-Coleman법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

$Zn_{2-2x}Si_{1+x}O_4$ 의 $x=0$ 조성의 하소 및 소결 후 분말에 대한 X-선 회절분석 결과를 그림 1에 나타내었으며, 하소온도는 1,150°C 및 1,200°C이었고, 소결온도는 1,350°C 및 1,400°C이었다. 또한, $x=0.05$ 조성을 같은 조건에서 하소 및 소결한 결과를 그림 2에 나타내었다. 두 조성 모두 Zn_2SiO_4 (ICDD file number 70-1235)외에 2차상이 관찰되었다. $x=0$ 조성에서는

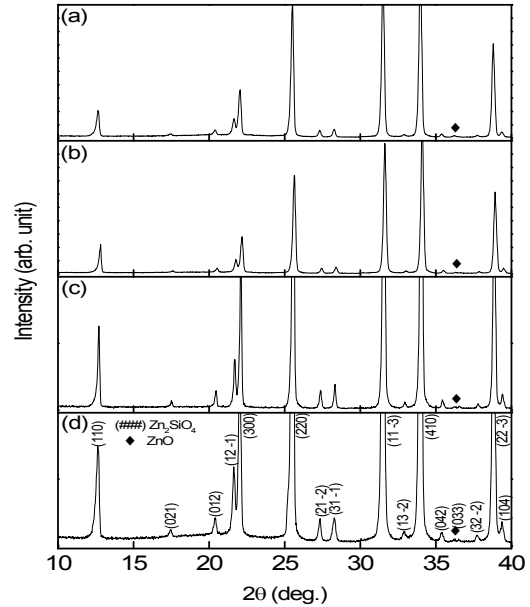


Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns for the specimen of $x=0$ in $Zn_{2-2x}Si_{1+x}O_4$ ceramics; (a) calcined at 1,150°C, (b) calcined at 1,200°C, (c) sintered at 1,350°C, and (d) sintered at 1,400°C.

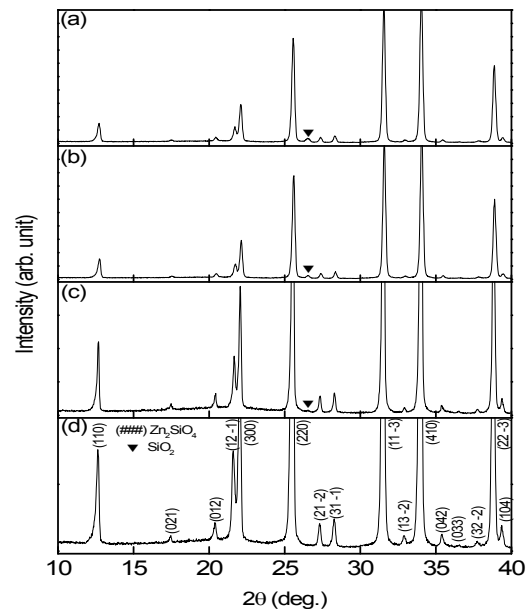


Fig. 2. Powder X-ray diffraction patterns for the specimen of $x=0.05$ in $Zn_{2-2x}Si_{1+x}O_4$ ceramics; (a) calcined at 1,150°C, (b) calcined at 1,200°C, (c) sintered at 1,350°C, and (d) sintered at 1,400°C.

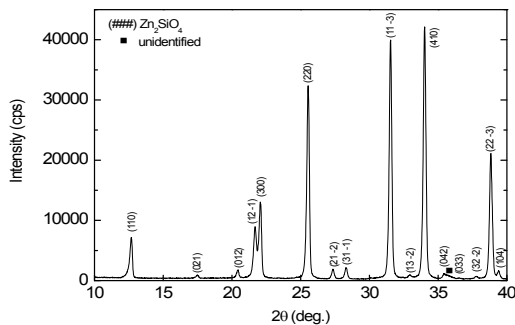


Fig. 3. Powder X-ray diffraction patterns for the specimen of $x=0.02$ in $Zn_{2-2x}Si_{1+x}O_4$ ceramics sintered at $1,400^\circ\text{C}$.

ZnO (ICDD file number 36-1451)가 하소분말 및 소결체에서 모두 관찰되었다. 화학양론 조성 Zn_2SiO_4 에서 ZnO가 생성되는 결과는 이전부터 보고되고 있다 [6-8]. Eidem 등은 화학양론 조성을 950°C 에서 열처리한 경우, Zn_2SiO_4 외에 ZnO가 생성됨을 보고하였다 [6]. Tanaka 등도 $1,250^\circ\text{C}$ 에서 Zn_2SiO_4 를 합성한 경우, ZnO가 생성됨을 보고하였다 [7].

또한, 소결온도 $1,300^\circ\text{C}$ 의 소결체에서도 ZnO의 생성에 대한 보고가 있으며, Nguyen 등은 소결체의 낮은 Qxf값이 ZnO 2차상의 생성에 의한 것으로 추정하였다 [8]. $x=0.05$ 조성에서는 SiO_2 (ICDD file number 46-1045)가 하소분말 및 소결온도 $1,350^\circ\text{C}$ 의 소결체에서 관찰되었으나, $1,400^\circ\text{C}$ 의 소결체에서는 관찰되지 않았다. Nguyen 등도 $Zn_{1.5}SiO_{3.5}$ 세라믹스에서 SiO_2 가 생성됨을 보고한 바 있다 [8]. $x=0.02$ 조성을

$1,400^\circ\text{C}$ 에서 소결한 소결체의 분말 X-선 회절분석 결과를 그림 3에 나타내었다. 확인되지 않은 피크(■)가 관찰되었지만, ZnO 및 SiO_2 가 관찰되지 않은 결과로부터 Zn_2SiO_4 의 조성은 $x=0.02(Zn_{1.96}Si_{1.02}O_4, Zn/Si=1.922)$ 와 유사할 것으로 생각된다.

$1,350^\circ\text{C}$ 및 $1,400^\circ\text{C}$ 에서 소결한 소결체의 미세구조 사진을 그림 4에 나타내었다. $x=0$ 조성은 입계가 불분명한 결과로부터, 치밀화는 이루어졌으나 입자성장이 일어나지는 않은 것으로 보인다. 이러한 결과는 같은 조성을 $1,300^\circ\text{C}$ 에서 소결한 소결체의 평균 입경이 $3.0\ \mu\text{m}$ 이었다는 Nguyen 등의 보고와는 다른 결과이다 [8].

이러한 결과는 Zn_2SiO_4 의 소결 및 치밀화 과정은 조성 및 소결조건에 매우 민감하다는 것을 시사한다. $x=0.05$ 이상의 조성을 $1,350^\circ\text{C}$ 에서 소결한 경우에는 $x=0$ 조성과 달리 입계가 명확하며 입자성장이 일어난 것을 관찰할 수 있다. 또한, $x=0.05$ 및 0.08 조성을 $1,400^\circ\text{C}$ 에서 소결한 소결체는 전형적인 액상소결의 미세구조를 나타내었으며, 매우 큰 입자가 관찰된 결과로부터 입자성장이 빠르게 일어난 것으로 생각된다.

Nguyen 등도 Zn_2SiO_4 의 소결기구를 액상소결로 보고한 바 있다 [8]. $x=0.1$ 조성의 입자성장은 $x=0.05$ 및 0.08 조성에 비해서 상대적으로 늦게 일어나며, 이는 2차상인 SiO_2 로 인해서 입자성장이 방해를 받은 것으로 판단된다. 한편, Fig. 4에서 화살표로 표시한 것처럼 $x=0.05$ 이상의 조성에서는 상대적으로 어두운 입자가 관찰되었다. FE-SEM에서는 가벼운 원소로 이루어진 입자가 상대적으로 어둡게 나타나며, Zn_2SiO_4 에서 양이온은 Zn 및 Si뿐이므로, 어두운 입자는 가벼운 Si를 더 많이 포함하고 있는 것으로 판단된다.

Table 1. Linear shrinkage, bulk density, dielectric constant, and quality factor of $Zn_{2-2x}Si_{1+x}O_4$ ceramics.

Sintering temperature ($^\circ\text{C}$)	x	Linear shrinkage (%)	Bulk density (g/cm^3)	Dielectric constant	Qxf (GHz)
1,350	0	17.1	3.82	5.96	24,959
	0.02	20.1	3.87	6.07	92,481
	0.05	19.7	4.03	6.27	104,323
	0.08	19.2	3.86	6.04	101,484
	0.10	18.9	3.60	5.96	72,889
1,400	0	18.3	4.08	6.39	51,634
	0.02	20.5	3.96	6.20	104,987
	0.05	20.5	4.10	6.43	115,166
	0.08	20.5	4.07	6.38	111,459
	0.10	19.9	4.01	6.34	89,383
1,425	0	18.3	4.11	6.55	13,359
	0.02	20.0	3.88	6.11	84,451
	0.05	19.5	4.09	6.45	90,215
	0.08	19.5	4.05	6.32	79,381
	0.10	18.9	3.98	6.24	71,014

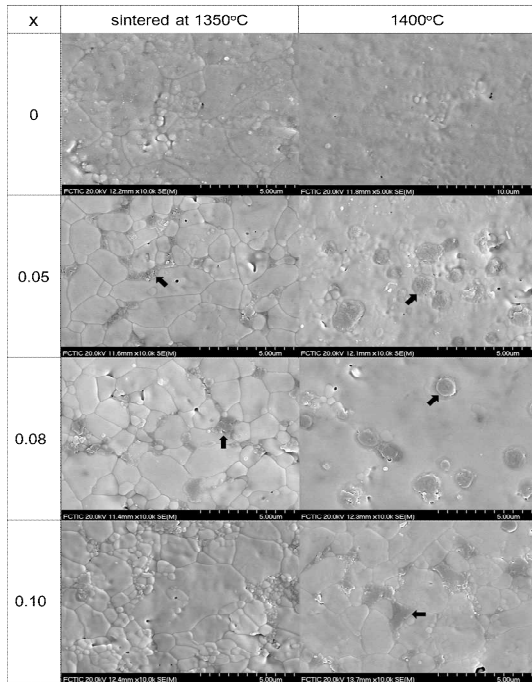


Fig. 4. Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) images of $Zn_{2-2x}Si_{1+x}O_4$ ceramics.

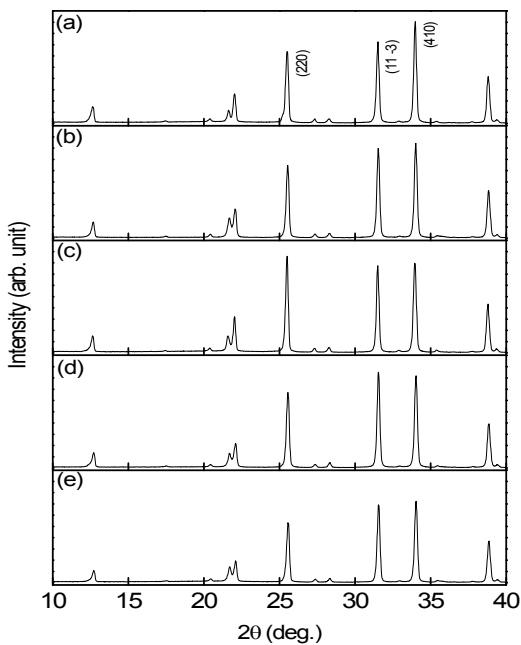


Fig. 5. Powder X-ray diffraction patterns for the specimens of $Zn_{2-2x}Si_{1+x}O_4$ ceramics sintered at 1,400°C; (a) $x=0$, (b) $x=0.02$, (c) $x=0.05$, (d) $x=0.08$, and (e) $x=0.10$.

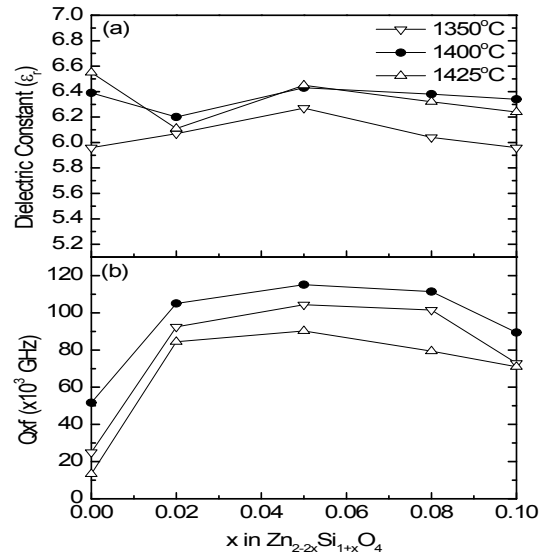


Fig. 6. Dielectric constant and quality factor ($Q \times f$) of $Zn_{2-2x}Si_{1+x}O_4$ ceramics.

Zn_2SiO_4 는 $ZnO-SiO_2$ 2성분계에서 유일한 안정상이며 [6], zincite (ZnO) 및 Zn_2SiO_4 사이의 공융온도는 $1,507^\circ C$ 또는 $1,505 \pm 5^\circ C$ 로, Zn_2SiO_4 및 tridymite (SiO_2) 사이의 공융온도는 $1,432^\circ C$ 또는 $1,448 \pm 5^\circ C$ 로 보고되었다 [9,10]. 즉, $ZnO-SiO_2$ 2성분계에서 액상이 생성되는 가장 낮은 온도는 $1,432^\circ C$ 이며, 이는 본 연구의 소결온도보다 높은 온도이다. 한편, Xue 등은 $ZnGa_2O_4$ spinel 세라믹스에 대한 연구에서 $1,360^\circ C$ 이상의 온도에서 급격한 입자성장이 일어나며, 이는 고온에서 휘발된 Zn 가 $ZnGa_2O_4$ 에 의해서 액체 Zn 이 되어서 입자성장의 촉매 역할을 한다고 제안하였다 [11]. 그러나 본 연구에서는 이러한 제안을 뒷받침할 결과를 얻지 못하였으며, 향후 Zn_2SiO_4 에서의 액상생성의 원인에 대한 체계적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

$1,400^\circ C$ 에서 소결한 소결체의 분말 X-선 회절분석 결과를 그림 5에 나타내었다. $x=0.05$ 조성의 (200)피크 (그림 5(c)) 및 $x=0.08$ 조성의 (11 $\bar{3}$)피크 (그림 5(d))가 가장 강한 회절강도를 나타내었다. 이 두 조성은 그림 4에서 나타낸 것과 같이 입자성장이 활발히 일어난 조성과 일치하며, 이들 조성에서는 빠른 입자성장과 함께 특정면으로의 우선 배향(preferred orientation)이 일어난 것으로 판단된다.

표 1 및 그림 6에 소결온도 및 조성에 따른 선수축률, 부피밀도, 유전상수 및 품질계수(Q×f)를 나타내었다. 모든 소결온도에서 유전상수는 x값에 무관하게 5.96~6.55의 값을 나타내는 반면, 품질계수는 x값이 증가함에 따라서 크게 증가하다가 x=0.05 조성 이후에는 다소 감소하는 경향을 나타내었다. x값의 변화에 따른 입자성장 발현이 품질계수에 영향을 미치는 것으로 판단된다. x=0.05 조성 ($Zn_{1.9}Si_{1.05}O_4$)을 1,400°C에서 소결한 소결체의 부피밀도, 유전상수 및 품질계수는 각각 4.10 g/cm³ (상대밀도: 96.5%, 이론밀도: 4.25 g/cm³ [12]), 6.43 및 115,166 GHz를 나타내었다.

4. 결론

$Zn_{2-2x}Si_{1+x}O_4$ (x=0~0.10) 세라믹스의 소결 및 마이크로파 유전 특성에 대해서 연구하였다. x=0 조성에서는 하소분말 및 소결체 모두에서 2차상으로 ZnO가, x=0.05 조성에서는 SiO₂가 관찰되었다. x=0.02 조성을 1,400°C에서 소결한 소결체에서는 ZnO 및 SiO₂가 관찰되지 않은 결과로부터 Zn_2SiO_4 의 조성은 x=0.02 조성 ($Zn_{1.96}Si_{1.02}O_4$, Zn/Si=1.922)과 유사할 것으로 생각된다. x=0 조성은 입계가 불분명한 미세구조를 나타내었으며, 치밀화는 이루어졌으나 입자성장이 일어나지는 않은 것으로 보인다. x=0.05 이상의 조성을 1,350°C에서 소결한 경우에는, 입계가 명확하며 입자성장이 일어난 것을 관찰할 수 있었다. x=0.05 및 0.08 조성을 1,400°C에서 소결한 소결체는 전형적인 액상소결의 미세구조를 나타내었으며, 매우 큰 입자가 관찰된 결과로부터 입자성장이 빠르게 일어난 것으로 판단된다.

모든 소결온도에서 유전상수는 x값에 무관하게 5.96~6.55의 값을 나타내는 반면, 품질계수(Q×f)는 x값이 증가함에 따라서 크게 증가하다가 x=0.05 조성 이후에는 다소 감소하는 경향을 나타내었다.

x=0.05 조성 ($Zn_{1.9}Si_{1.05}O_4$)을 1,400°C에서 소결한 소결체의 부피밀도, 유전상수 및 품질계수는 각각 4.10 g/cm³ (상대밀도: 96.5%), 6.43 및 115,166 GHz를 나타내었다.

REFERENCES

- [1] I. M. Reaney and D. Iddles, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 2063 (2006).
- [2] H. Ohsato, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **113**, 703 (2005).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj.113.703>]
- [3] S. B. Narang and S. Bahel, *J. Ceram. Process. Res.*, **11**, 316 (2010).
- [4] Y. Guo, H. Ohsato, and K. I. Kakimoto, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 1827 (2006).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.09.008>]
- [5] M. Dong, Z. Yue, H. Zhuang, S. Meng, and L. Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 3981 (2008).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02814.x>]
- [6] M. A. Eidem, B. R. Orton, and A. Whitaker, *J. Mater. Sci.*, **22**, 4139 (1987). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF01133370>]
- [7] N. Tanaka, T. Iseki, L. Ling, R. Shimpo, and O. Ogawa, *Shigen-to-Sozai*, **114**, 567 (1998).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.2473/shigentozozai.114.567>]
- [8] N. H. Nguyen, J. B. Lim, S. Nahm, J. H. Paik, and J. H. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 3127 (2007).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01891.x>]
- [9] *Phase Diagrams for Ceramists, Figure number 302, the ZnO-SiO₂ System, The American Ceramic Society, Inc.* (1964).
- [10] R. Hansson, B. Zhao, P. C. Hayes, and E. Jak, *Metall. Mater. Trans. B*, **36B**, 187 (2005).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11663-005-0019-y>]
- [11] J. Xue, S. Wu, and J. Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**, 2481 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/jace.12331>]
- [12] J. L. Zou, Q. L. Zhang, H. Yang, and H. P. Sun, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 4143 (2006).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.45.4143>]