

$x\text{ZnO}+(1-x)\text{TiO}_2$ 계 세라믹의 마이크로파 유전특성

Microwave Dielectric Properties of $x\text{ZnO}+(1-x)\text{TiO}_2$ Ceramic Systems

심우성, 방재철

(Woo-Sung Sim, Jae-cheol Bang)

Abstract

In order to improve the microwave dielectric properties of $\text{ZnO}+\text{TiO}_2$ ceramic systems, we studied the relations among microstructures, phases, and microwave dielectric properties at various mole ratio and sintering temperatures. The optimum composition was found to be $0.2\text{ZnO}+0.8\text{TiO}_2$ when sintered at 1100°C , at which we could obtain following results: $Qxf_0 = 22,500$ GHz, $\epsilon_r = 73$, and $\tau_f = +210$ ppm/ $^\circ\text{C}$.

Key Words : $\text{ZnO}+\text{TiO}_2$ ceramic systems, microwave dielectric properties, sintering

1. 서 론

최근 정보통신의 발달로 인하여 이동통신이나 위성방송 등의 정보통신 분야에서 각종 시스템기 부품에 적합한 마이크로파용 유전체 세라믹 소재에 대한 요구가 증대되고 있다. 마이크로파용 유전체 세라믹소재는 주로 공진기, 필터, 발진기, 안테나 등의 수동소자로 상용화되고 있는데, 최근에는 부품의 소형화, 경량화, 고성능화 추세에 따라 유전상수가 크면서, 비교적 저온에서 소결이 가능한 마이크로파용 유전체에 대한 관심이 높아지고 있다.[1-5,14]

따라서, 본 연구에서는 유전상수가 높으면서 비교적 저온에서 소결이 가능한 $\text{ZnO}+\text{TiO}_2$ 계 세라믹을 선택하여[6-8], ZnO 와 TiO_2 의 상대적 조성비 변화에 따른 마이크로파 유전특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

$x\text{ZnO}+(1-x)\text{TiO}_2$ 계 세라믹 유전체를 제조하기 위해 출발원료로 99.9% 이상의 순도를 가지는 ZnO (고순도화학연구소, Japan)와 TiO_2 (rutile, 고순도화학연구소, Japan)분말을 선택하여, x 가 0.2mol.~0.8mol.비가 되게 칭량한 후, 탈이온수(DI water)와 지르코니아불을 이용하여 24시간 습식혼합을 하였다. 혼합물을 건조시킨 후, $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 700°C 에서 2시간 하소하였다. 하소한 분말을 전기오븐에서 건조한 후, 바인더로서 1 wt.%의 PVA를 첨가하여 혼합하였다.

혼합분말을 과립화(granulation)한 후, 원주형 몰드에 넣고 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 일축가압성형하여 직경 15mm, 두께 6.75mm의 종횡비 0.45로 성형한 다음, 전기로에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 1100°C 에서 1300°C 의 온도에서 5시간 소결하였다. 소결된 각 조성별 시편의 소결밀도는 아르키메데스법(ASTM 373-72)으로 측정하였고, Network Analyzer(8720ES, Agilent, USA)를 이용하여

순천향대학교 신소재화학공부
(충남 아산시 신창면 읍내리 646,
Fax: 041-530-1379
E-mail : bangj@sch.ac.kr)

Hakki와 Coleman[9-12]에 의해 제시되고 Kobayashi[13]등이 보정한 평행판법(parallel plate method)을 이용하여 상대유전상수(ϵ_r)과 품질계수($Q \times f_0$)를 측정하였으며, 개방공진기법(open cavity method)으로 공진주파수 온도계수(τ_f)를 측정하였다.

각 조성별 소결시편의 결정상은 XRD (D/Max-2200PC, Rigaku, Japan)로 분석을 하였으며, 미세구조는 전자주사현미경(Jeol, JSM-5310)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

x ZnO+(1- x)TiO₂계 세라믹을 mol.비에 따라서 각각 1100°C에서 1300°C의 온도범위에서 5시간 소결하고 측정된 소결밀도, 상대유전상수(ϵ_r), 품질계수($Q \times f_0$), 공진주파수 온도계수(τ_f)를 Fig. 1에 나타내었다

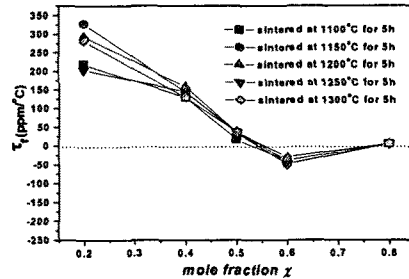
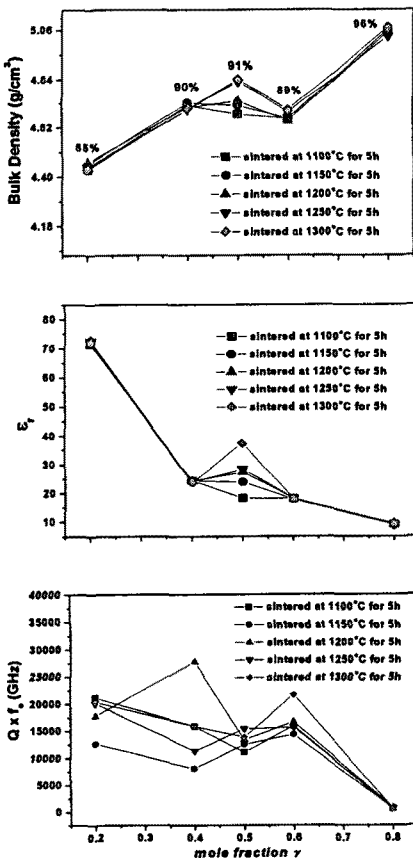
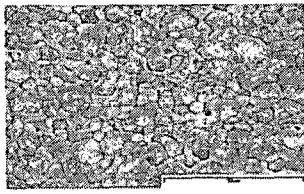


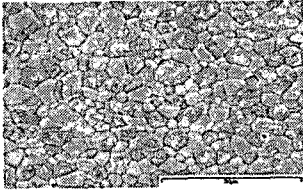
Fig. 1. Microwave dielectric properties of x ZnO + (1- x)TiO₂ ceramic systems.

전 소결온도 범위에서 상대밀도 ~85% 이상의 소결체가 얻어졌으며, $x=0.5$ mol. 에서는 소결온도에 따라 밀도가 다소 증가하는 것으로 나타났지만, 전반적으로는 소결온도에 따라 큰 밀도변화는 없었다. 한편, TiO₂양의 증가(x 의 감소)에 따라서는 소결밀도가 감소하는 경향이 뚜렷이 나타났는데, 이는 Fig. 2의 미세조직 관찰결과에서도 나타난 바와 같이 TiO₂가 치밀화를 위한 입자성장을 저해한 결과라 사료된다. TiO₂양의 증가에 따라 상대유전상수는 크게 증가하였으며, 이는 시편 내에 높은 상대유전상수($\epsilon_r \sim 100$)를 갖는 rutile상의 증가에 따른 결과이다. 한편, 품질계수($Q \times f_0$)는 2,000 GHz에서 20,000 GHz 범위의 값을 나타냈으며, 소결온도와는 특별한 관계를 보이지 않았으나, 전반적으로 TiO₂의 첨가량 따라 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 유전손실이 큰 Zn₂TiO₄($Q \times f_0 \sim 5,000$ GHz)에 비하여 상대적으로 유전손실이 작은 rutile상($Q \times f_0 \sim 40,000$ GHz)의 증가에 기인하는 것으로 판단되어지며, 또한 τ_f 도 소결온도와는 큰 관련이 없으며, TiO₂의 양이 증가할수록 음에서 양의 값으로 증가하는 경향을 볼 수 있었다. TiO₂의 τ_f 가 +430ppm/°C인 점을 고려할 때, TiO₂의 증가에 따른 양의 값으로의 τ_f 증가도 TiO₂상의 기여에 의한 것으로 판단 된다.

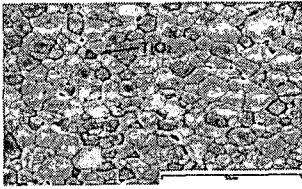
Fig. 2에는 x ZnO+(1- x)TiO₂ ($x=0.2 \sim 0.8$)계의 조성에 따른 존재상과 미세구조와의 상관관계를 분석하기 위하여, 1200°C에서 5시간 소결한 미세구조를 나타내었다. x 의 증가(TiO₂양의 감소)에 따라 입자성장 경향이 두드러지는 것을 관찰할 수 있었으며, 이에 따라 TiO₂가 Zn₂TiO₄상의 입자성장을 억제함을 알 수 있었다.



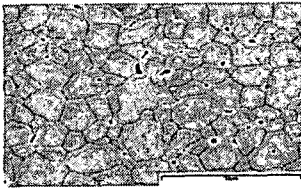
(a) $x=0.2\text{mol}$.



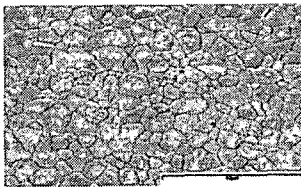
(b) $x=0.4\text{mol}$.



(c) $x=0.5\text{mol}$.



(d) $x=0.6\text{mol}$.

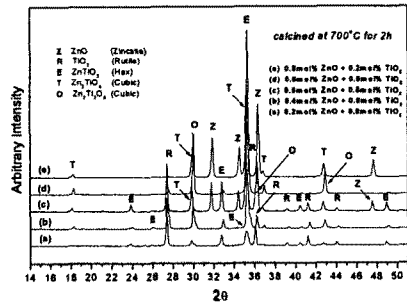


(e) $x=0.8\text{mol}$.

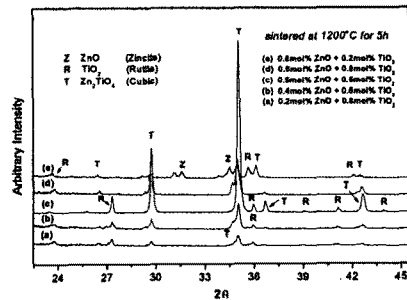
Fig. 2. SEM micrographs of $x\text{ZnO}+(1-x)\text{TiO}_2$ sintered at 1200°C for 5h.

한편, ZnO와 TiO_2 간의 상대적 몰비 변화에 따른 상분석을 위하여 $x\text{ZnO}+(1-x)\text{TiO}_2$ 시편의 X-

선 회절분석을 행하였으며, 이를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 (a)는 700°C 에서 2시간 하소한 시편의 X-선회절 분석 결과로써, hexagonal구조의 ZnTiO_3 상, cubic구조의 Zn_2TiO_4 상, $\text{Zn}_2\text{Ti}_4\text{O}_8$ 상 및 미반응상인 ZnO, TiO_2 상이 존재하는 것으로 나타났다. Fig. 3의 (b)는 각 조성의 시편을 1200°C 에서 5시간 소결한 X-선 회절분석 결과로써, $x=0.2\sim 0.6$ 의 조성범위에서는 cubic구조인 Zn_2TiO_4 상과 TiO_2 (rutile)상만이 관찰되었으며, $x=0.8$ 인 조성에서는 ZnO상도 관찰되었다. 전 조성범위에서의 잔류 TiO_2 상의 피크강도가 TiO_2 의 첨가량에 비례하여 증가하는 것으로 나타났으며, 또한 ZnO와 TiO_2 간의 몰비 변화에 따라 존재하는 상의 상대적 양에는 변화가 있지만, 존재상의 종류는 동일하였다. 한편, 품질계수가 우수한 ZnTiO_3 상은 전 소결 온도범위에서 존재하지 않았는데, 이는 ZnTiO_3 상이 Zn_2TiO_4 상과 TiO_2 (rutile)상으로 완전히 분해되었음을 나타낸다. 즉, 소결조제의 첨가에 의하여 소결 온도를 저하시키면, 품질계수의 추가 상승이 기대됨을 예측할 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 3. XRD patterns of $x\text{ZnO}+(1-x)\text{TiO}_2$;
(a) Calcined at 700°C for 5h and
(b) Sintered at 1200°C for 5h.

χ ZnO+(1- χ)TiO₂계 세라믹에서 ZnO와 TiO₂간의 상대적 몰비에 따른 상합성 결과로부터, 고유전상수와 고품질계수를 동시에 고려하면, $\chi=0.2$ 조성을 선정할 수 있다. 즉, 이 조성으로 1100℃에서 소결시, Qxf₀ = 22,500 GHz, $\epsilon_r = 73$, $\tau_f = +210$ ppm/℃의 우수한 고유전율계 마이크로파 유전특성이 나타남을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 χ ZnO+(1- χ)TiO₂세라믹 유전체의 마이크로파 유전특성을 향상시키기 위해서 ZnO와 TiO₂의 몰비를 조절하면서 소결온도에 따른 마이크로파 유전특성을 연구하였다. $\chi=0.2$ 조성을 1100℃에서 소결할 때, $\epsilon_r = 73$, Qxf₀ = 22,500 GHz, $\tau_f = +210$ ppm/℃의 우수한 고유전율계 마이크로파 유전특성을 보임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초 연구비(과제번호:R01-2000-00299)에 의해 수행되었음.

참고 문헌

- [1] W. Wersing, "High Frequency Ceramic Dielectrics and Their Applications or Microwave Components", in Electronic Ceramics, edited by B. C. H. steel, Elsevier Science Pub. Ltd., Ch. 4, pp. 67-119 (1991)
- [2] 구기덕, 오근호, "SiO₂-TiO₂-RO(RO: BaO, CaO, SrO)계 고유전율 유리 제조 및 글라스/세라믹스의 소결 거동에 관한 연구". 한국 결정성장학회지 8권 4호, pp. 626-633, 1998
- [3] J. Plourde and C. L. Ren, "Application of Dielectric Resonators in Microwave Components", IEE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-2e, pp. 754-70 (1981)
- [4] A. Okaya, "The Rutile Microwave Resonators," Proc. IRE, 48, 1921, (1960)
- [5] S. B. Cohn, "Microwave Band Pass Filters Containing High-Q Dielectric Resonators", IEEE Trans., Microwave Theory Tech., MTT-16, [4], 218 (1968)
- [6] H. T. Kim, Y. H. Kim and J. D. Byun, "Phase Transformation and Thermal Stability in Zinc Magnesium Titanates", J. Korean Phy. Soc., 32[2] S159-S161, 1998.
- [7] H. T. Kim, Y. H. Kim and J. D. Byun, "Microwave Dielectric Properties of Magnesium-Modified Zinc Titanates", J. Korean Phy. Soc., 32[2] S346-S348, 1998.
- [8] H. T. Kim, Y. H. Kim and J. D. Byun, "Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Modified Zinc Titanates(I)", Mater. Res. Bull., 33[6] pp.963-73, 1998.
- [9] H. T. Kim, Y. H. Kim and J. D. Byun, "Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Modified Zinc Titanates(II)", Mater. Res. Bull., 33[6] pp.975-86, 1998.
- [10] B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacitance in the Millimeter Range", IRE Tran. on Microwave Theory and Technique, Vol. MTT-24, No.10, 1960.
- [11] D. C. Dube, "Dielectric Measurements on High-Q Ceramics in the Microwave Region", J. Am. Ceram. Soc., 80[5] pp. 1095-1100, 1997.
- [12] 김준철, 이형규, 방규석, "고주파 유전체 재료의 특성 측정방법", 전기전자재료학회지, 11권 5호, pp. 412-416, 1998.
- [13] Y. Kobayashi et al., "Microwave Measurement of Dielectric Properties of Low-Loss Materials by the Dielectric Rod Resonator Method", IEE Trans. on Microwave Theory and Techniques, Vol. MTT-33, No.7, 1985.
- [14] 이지형, 방재철, "ZnTiO₃계 마이크로파용 유전체 세라믹스의 저온소결에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 15권 1호, pp.30-36, 2002.