

Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO₄ 요업체에서 열처리 온도에 따른 확산유기 입계이동

김억곤 · 김정주 · 김남경 · 조상희
경북대학교 무기재료공학과
(1999년 8월 23일 접수)

Diffusion Induced Grain-Boundary Migration with Heat Treatment Temperature of Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO₄ Ceramics

Uk-Gon Kim, Jeong-Joo Kim, Nam-Kyoung Kim and Sang-Hee Cho
Dept. Inorganic Materials Engineering, Kyungpook Nat.¹ Univ., Taegu, 702-701
(Received August 23, 1999)

초 록

마이크로파 유전체로 널리 사용되는 Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO₄(ZST)계에서 열처리 온도에 따른 확산유기 입계이동을 관찰하였다. 치밀화를 위해 1~9 wt% La₂O₃를 첨가한 ZST를 1400°C에서 2시간 소결하여 시편을 제조하였다. 이들 시편을 휘발성이 강한 SnO₂ 분위기에서 1350°C에서 열처리할 경우 SnO₂ 성분이 ZST의 입계를 따라 확산해 들어가면서 입계가 곡률 중심의 반대 방향으로 이동하는 확산유기 입계이동 현상이 관찰되었다. 반면 1400°C에서 열처리할 경우 이러한 입계이동이 관찰되지 않았다. 이것은 높은 열처리 조건에서는 상대적으로 체확산이 입계확산보다 우세하여 이동하는 입계 앞쪽에 형성되는 확산층에서 정합상태가 파괴되기 때문으로 추정하였다.

ABSTRACT

Behaviors of diffusion induced grain-boundary migration (DIGM) in ZST ceramics, which have been used as microwave dielectrics, were investigated as a function of heat treatment temperature. The specimens were sintered for 2 h at 1400°C with the addition of 1~9 wt% La₂O₃. When the specimens were heat-treated in SnO₂ atmosphere at 1350°C, the grain-boundaries migrated away from their centers of curvature leaving behind an SnO₂ rich solid solution. On the contrary, when the specimens were heat-treated in SnO₂ atmosphere at 1400°C, DIGM did not occur. The coherency breaking at thin diffusion zone ahead of the migrating grain-boundary be expected to occur due to fast bulk diffusion at high temperature.

Key words : ZST, DIGM, Heat treatment, Microwave dielectrics

1. 서 론

최근 통신 정보량의 증가와 더불어 위성방송, 위성통신 및 휴대용전화기 등과 같은 마이크로파 (주파수 대역 300 MHz부터 300 GHz)를 이용한 통신 시스템이 현저하게 발전하고 있으며 이러한 통신시스템의 부품인 공진기, 대역통과(저지) 필터 및 마이크로파 직접회로 등에 마이크로파용 세라믹 유전체의 응용이 크게 증대되고 있다. 이와 같은 마이크로파 유전체 재료는 다양하게 있지만 그 중에서 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄(이하 ZST로 표기함)는 유전율 (ϵ_r) 38, 품질계수 ($Q \cdot f$) 50000, 그리고 공진주파수 온도계수 (τ_f) ± 3 ppm/°C의 우수한 마이크로파 유전특성을 가지고 있어 현재 통신시스템에 마이크로파 유전체재료로 널리 사용되고 있다.¹⁻³⁾

마이크로파 유전체의 경우 그 유전특성이 치밀화 및

미세조직 특성과 상관관계가 있는 것으로 알려져 있다.³⁻⁶⁾ ZST계의 경우 치밀화가 낮을수록 유전율이 감소하고, 특히 기공이나 입계들이 마이크로파의 산란원으로 작용하여 품질계수를 저하시키기 때문에 ZST 제조에서는 치밀화 및 계면을 줄이기 위해 입자성장을 촉진하는 것이 중요하다.⁷⁾ 이에 따라 ZST의 유전특성 향상을 위한 지금까지의 연구는 첫째 순수한 ZST에 ZnO나 La₂O₃ 등과 같은 소결조제를 첨가하여 치밀화를 도모하는 것,⁷⁻¹⁰⁾ 둘째 Alkoxide법, 공침법, 또는 sol-gel법과 같은 분체 합성법을 이용하여 원료 분말특성을 제어하는 것,¹¹⁻¹³⁾ 그리고 셋째 열처리 조건을 조절함으로써 1100°C~1200°C 정도에 존재하는 order-disorder 상전이를 제어하는 이 세 방향으로 이루어져 왔다.^{14,15)}

한편 ZST계는 α -PbO₂ 구조를 가지는데 이를 구성하는 성분중 SnO₂는 휘발성이 매우 큰 것으로 알려져 있

다.¹⁶⁻¹⁸⁾ SnO₂의 경우 1100°C 이상에서 증기압이 상당히 크기 때문에 ZST계에서도 소결도중 SnO₂의 휘발성으로 인한 문제가 발생할 수 있지만 현재까지 이에 대한 연구는 없는 실정이다. 특히 ZST계 제조공정 중 SnO₂ 성분의 휘발과 동시에 입계를 따라 SnO₂ 성분변화가 유발되는 경우 확산유기 입계이동(DIGM)이 유발될 가능성도 있다. 즉 일반적으로 소결도중 입계는 곡률 중심방향으로 입계에너지를 줄이기 위해 이동하며 입성장이 일어나게 되지만 용질원자가 입계를 통해서 빠르게 확산하여 정합 확산층을 형성하는 경우 양쪽의 변형에너지 차에 의해서 입계는 어느 한 방향으로 이동하게 되는데, 이 경우 입계는 새로운 고용층을 남기며 곡률 중심의 반대 방향으로 이동할 수가 있다. 물론 이 때 전체 계면의 면적은 증가하게 되는데 이 경우의 입계이동 구동력은 이동하는 입계 앞부분에 형성된 확산층의 정합변형 에너지로 알려져 있다.^{19,20)}

이와 같이 용질원자 침투에 의한 조성변화로 입계가 이동하는 DIGM현상은 이미 여러 연구자들에 의해 많은 시스템에서 발견되었다. 용질원자가 고상형태로 고용되어 질 때는 W-Cr과 같은 금속계와 SrTiO₃-BaTiO₃, CaTiO₃와 같은 세라믹계에서 관찰되었으며,²¹⁻²⁴⁾ 용질원자가 액상형태로 공급할 경우는 W-Ni계, ZrO₂-Y₂O₃ 등이 있고,^{25,27)} 그리고 기상을 통한 조성변화는 Cu-Zn, PLZT, 그리고 Al₂O₃ 등에서 관찰되었다.^{28,34)} 이 DIGM현상은 용질원자가 모상에 고용가능하며, 용질원자의 조성변화가 입계를 통해서 일어나는 경우 쉽게 발생하는 일반적인 현상으로 고려된다.

동시에 이런 확산유기 입계이동을 유발시키기 위해서는 이동하는 계면의 앞부분에 형성되는 확산층이 모상과 정합상태를 유지하여야 하는데 이를 위해서는 체확산 속도가 입계확산 속도보다 상대적으로 늦어야만 한다. 즉 체확산 속도가 입계확산 속도보다 큰 경우는 이동하는 입계 앞쪽에 형성되는 고용층의 두께가 상대적으로 두꺼워지게 되고 이에 따라 확산층과 모상간에 정합변형이 파괴되어 정합변형 에너지가 소실되고 이에 따라 확산유기 입계이동의 구동력을 상실하게 되어 입계이동이 멈추게 된다. 그런데 재료에서 체확산 속도와 입계확산 속도는 열처리 온도에 따라 결정되는데 고온에서는 상대적으로 체확산 속도가 크게 증가하게 되어 확산유기 입계이동에 불리하게 작용할 수 있다.

본 실험에서는 입계확산 속도와 체확산 속도에 영향을 미치는 온도변수인 열처리 온도를 제어함으로써 ZST계에서 확산유기 입계이동현상을 조사하였고 이에 따른 마이크로파 유전특성을 동시에 조사하였다. 특히 앞에서도 언급한바와 같이 ZST계에서는 SnO₂의 고용이 가능할 뿐 아니라 동시에 SnO₂의 높은 휘발성으로 인하여 기상형

테로 시편내부로 용질을 공급할 수 있는 게이프로 보다 용이하게 확산유기 입계이동을 관찰할 수 있을 것으로 생각하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 원료분체는 ZrO₂(Tosoh, 99.9%), SnO₂(Aldrich, 99.9%), TiO₂(Toho Titanium co, 99.9%), 그리고 La₂O₃(Yakuri, Japan, 99.9%)였다. 제조공정은 일반적인 산화물 혼합법(mixed oxide method)으로 시편을 제조하였으며, 시편의 조성은 Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO₄가 되도록 칭량한 다음 이들 혼합분체를 지르코니아 불을 이용하여 12시간 동안 에칭 알콜에서 습식으로 혼합 및 분쇄를 행하였다. 건조 후 1250°C에서 2시간 동안 하소하여 ZST를 합성하였다. 하소한 분체를 알루미늄나 유발에서 분쇄 후 소결조제로 La₂O₃를 1에서 9 wt%까지 첨가하여 혼합 및 분쇄를 동시에 행하였으며 이때의 조건은 위와 동일하다. 이때 La₂O₃를 소결조제로 선택한 이유는 ZST계 소결시 소결온도를 낮추고 높은 치밀화 거동을 보이는 것으로 알려져 있기 때문이다.⁸⁾ La₂O₃를 첨가한 하소 분체에 결합제로 PVA 10 wt% 수용액을 5 wt% 첨가한 다음 60 mesh 체를 이용하여 과립을 제조하였다. 이들 과립형태의 원료를 원통형으로 1차 성형한 후 100 MPa에서 냉간정수압성형을 행하였다. 성형된 시편을 1400°C에서 2시간 동안 소결하였으며, 그 후 노냉하였다. 소결된 시편은 SnO₂ 분위기 속에서 1350°C 및 1400°C에서 각각 5분 그리고 10시간까지 열처리하였다.

미세구조 관찰을 위해서 시편을 세로로 절단한 면을 400, 800, 1200, 그리고 2,000번의 SiC 연마지와 12,000, 20,000번의 diamond paste로 순차적으로 연마한 후, 시편의 열처리조건과 같은 상태로 5분 동안 열부식을 행한 다음 주사전자현미경(JEOL, JSM, 5400)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 또한 미세조직의 모상과 입계의 조성분석은 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy [EDX: Tetea lmk Oxford]을 이용하였고 X-선회절분석[MAC science, MO3-XHF]을 이용하여 소결체의 상등정을 동시에 행하였다. 마이크로파 유전특성 변화는 Network analyzer[HP8510C]를 이용하여 Hakki & Colemann 방법으로 조사하였다.³⁵⁾

3. 결과 및 토의

Fig. 1에는 La₂O₃ 첨가량에 따른 ZST시편의 겉보기 밀도변화를 나타내었다. 이 경우 모든 시편들은 1400°C에서 2시간 동안 공기중에서 소결하였다. La₂O₃가 첨가되지 않은 시편의 경우 밀도값이 2.83±0.01 g/cm³로 나

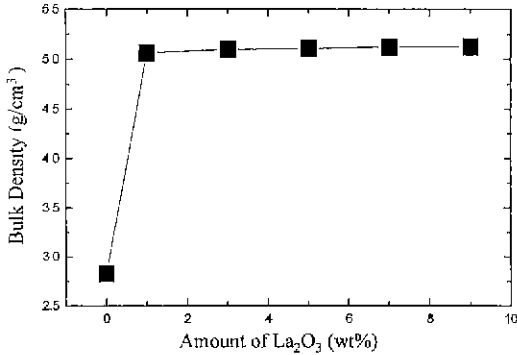


Fig. 1. Variation of bulk density of ZST specimens as a function of amount of La₂O₃. The specimens were sintered at 1400°C for 2 h in air.

타나 ZST의 이론밀도가 5.17 g/cm³임을 고려하면¹⁵⁾ 상대밀도가 55%에 해당되는데, 이를 시편의 성형밀도가 52% 정도인 것을 고려할 때 거의 소결이 진행되지 않음을 알 수 있다. 일반적으로 순수한 ZST의 경우 소결온도는 1600°C 부근으로 알려져 있으며,¹⁶⁾ 본 실험에서 행한 소결온도인 1400°C에서는 소결이 불가능한 것으로 나타났다. 반면 La₂O₃ 1 wt%가 첨가된 시편은 소결밀도가 5.06±0.01 g/cm³으로 나타나 97%이상의 상대밀도를 갖게 되어 높은 치밀화 경향을 나타내었다. 또한 그 이상의 La₂O₃량을 증가시키는 경우에도 치밀화정도는 이와 유사한 것으로 나타났다.

Fig. 2에는 ZST시편에 La₂O₃ 첨가량을 변화시킨 경우의 X-선 회절분석결과를 나타낸 것이다. La₂O₃이 3 wt%이상 첨가된 조성에서 La₄Ti₉O₂₄의 제이상의 피이크가 관찰되었고 첨가량이 증가할수록 피이크의 강도가 증가함으로 제이상의 양이 증가함을 알 수가 있었다. 그러나 1 wt% 첨가된 경우 La₄Ti₉O₂₄와 같은 제이상의 피이크는 관찰되지 않았고, ZST의 단일상만 관찰되었다.

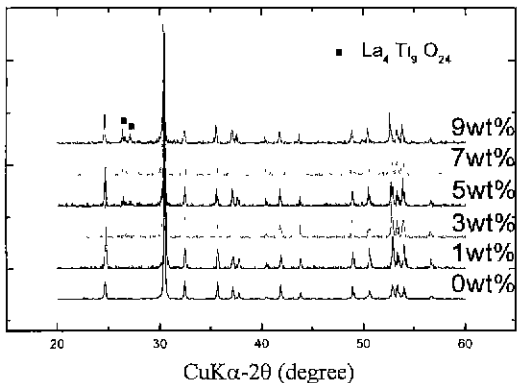


Fig. 2. XRD patterns of ZST specimens with various amount of La₂O₃.

X-선 회절분석에 따르면 ZST계에는 La₂O₃가 1 wt%이하의 조성까지에서 고용가능한 것으로 판단되었다.

Fig. 3에는 La₂O₃첨가량에 따른 ZST의 유전상수 및 품질계수의 변화를 나타내었다. La₂O₃가 첨가되지 않은 순수한 ZST의 조성은 Fig. 1에서 나타난 바와 같이 치밀화가 이루어지지 못하였기 때문에 유전상수 및 품질계수 값은 일반적으로 알려진 값[유전상수: 38, 품질계수: 50000¹⁷⁾]에 비해 모두 낮은 값을 나타내고 있다. 반면 1 wt%이상 La₂O₃가 첨가된 경우 ZST시편의 경우 치밀화와 동시에 유전상수와 품질계수 값의 증가를 나타내었다. 그런데 La₂O₃량이 증가할수록 Fig. 1에서 나타난 바와 같이 치밀화정도가 비슷함에도 불구하고 품질계수값은 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 품질계수의 감소는 X-선회절 분석에서 나타난 2차상의 증가가 원인인 것으로 보여진다. 한편 이 경우 유전상수 값은 큰 변화 없이 일정하였다.

Fig. 4는 ZST에 La₂O₃를 각각 0, 1, 그리고 9 wt% 첨가하여 1400°C에서 2시간 소결한 시편의 미세조직 사진들이다. La₂O₃가 첨가되지 않은 시편의 경우[Fig. 4의 a)] 성형체와 유사한 형태로 소결이 전혀 이루어지지 않은 모습을 보여주고 있다. 1 wt% 첨가된 시편의 경우 [Fig. 4의 b)] 일부 기공이 관찰되지만 전형적인 단일상의 미세구조를 보여주고 있다. 반면 La₂O₃를 9 wt%를 첨가한 시편의 경우[Fig. 4의 c)]는 b)에 나타난 1 wt% 첨가한 시편과 유사한 미세조직을 갖지만 화살표(→)로 표시된 바와 같이 이차상이 침상으로 분포하고 있음을 알 수 있다.

Table 1에는 이들 이차상의 조성을 확인하기 위해 EDX 분석을 나타내었다. 그런데 실제적으로 EDX 분석 시 전자빔의 크기가 1 μm 정도로 크고, 또한 코팅한 금과 Zr의 피이크가 겹쳐서 Zr 성분의 정량분석이 어려웠

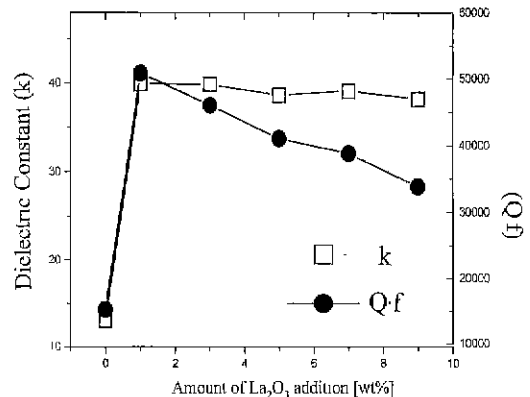


Fig. 3. Variation of dielectric constant (k) and quality factor (Q · f) of ZST specimens as a function of amount of La₂O₃.

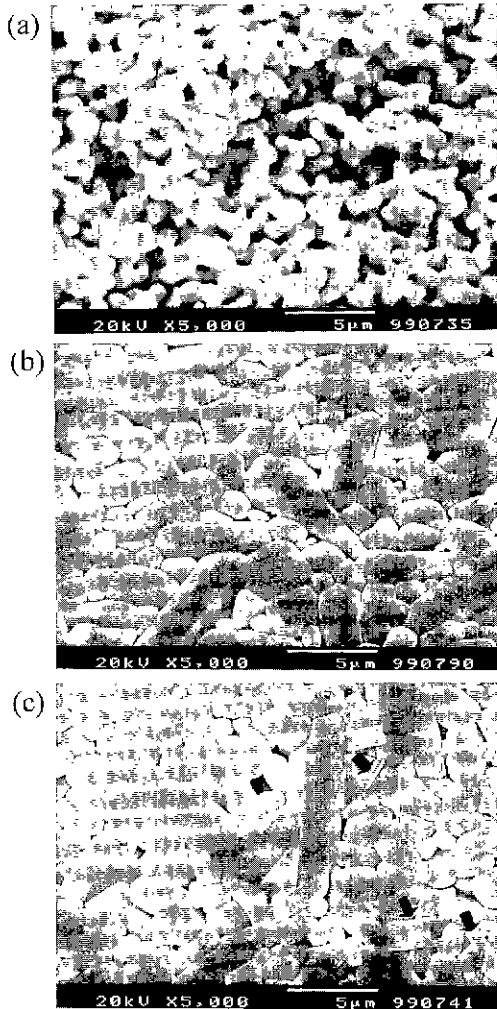


Fig. 4. SEM photographs of ZST specimens with a) 0, b) 1, and c) 9 wt% La₂O₃ addition. The samples were sintered at 1400°C for 2 h in air.

Table. 1 EDX [Energy dispersive X-ray spectroscopy] Analysis of Matrix and Second Phase for Ti, Sn and La at % in 9 wt% La₂O₃ Doped ZST The Specimen Was Sintered at 1400°C for 2 h in Air.

| atom \ region | Matrix | Second Phase |
|---------------|------------|--------------|
| Ti | 83.46±0.05 | 75.79±0.05 |
| Sn | 14.39±0.04 | 9.82±0.05 |
| La | 2.12±0.05 | 14.49±0.04 |

기 때문에 이차상 및 모상의 정확한 조성분석을 할 수 없었다. 그러나 이차상에서 La 성분의 함량이 모상보다 상대적으로 높고 동시에 Ti와 Sn 비가 모상에서 (1 :

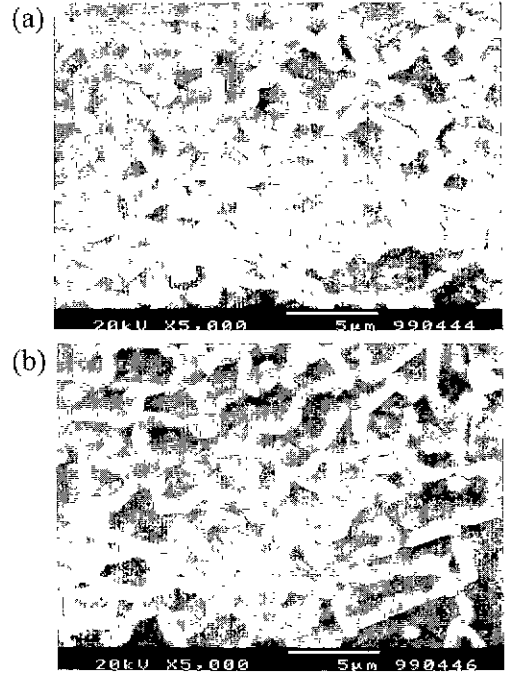


Fig. 5. SEM photographs of ZST specimens with 1 wt% La₂O₃. The samples were heat-treated at 1350°C for a) 5 min and b) 10 h in SnO₂ atmosphere.

0.17) 그리고 이차상에서 (1 : 0.13)을 나타내어 이차상의 경우 Sn함량이 상대적으로 낮은 것을 고려할 때 이들 이차상은 La 및 Ti 성분이 주성분인 것으로 평가되며 Fig 3에서 나타낸 X-선 회절분석결과를 동시에 고려 할 때 La₄Ti₉O₂₄인 것으로 생각되었다. 결과적으로 ZST에 1 wt% La₂O₃ 첨가된 ZST 시편의 경우 첫째 높은 치밀화 거동과 동시에 전형적인 단일상 미세구조를 보이고, 둘째 La₄Ti₉O₂₄ 등의 제이상이 없으며 마지막으로 마이크로 파 유전특성 또한 상대적으로 우수하기 때문에 앞으로의 확산유기 입계이동현상 실험은 모두 이 조성의 시편에서 행하였다.

Fig. 5은 ZST에 1 wt% La₂O₃ 첨가한 ZST시편을 1400°C에서 2시간 소결하고 SnO₂분위기로 1350°C에서 5분 및 10시간 동안 열처리한 시편의 미세구조 사진이다. 모든 시편에서 확산유기 입계 이동이 유발된 것을 볼 수 있다. 특히 이동한 입계 뒤쪽에는 모상과 다르게 밝게 나타나는 영역을 볼 수 있는데 이는 열처리도중 SnO₂의 침투에 의해 Sn 과량의 ZST가 형성된 것을 암시하고 있다. 즉 ZST에서는 Sn의 경우 가장 원자량이 무겁기 때문에 주사전자현미경상 산란정도가 상대적으로 커서 밝은 상으로 나타난 것으로 추정하였다. 한편 이 경우 열처리 시간에 관계없이 확산유기 입계이동 정도는 비슷

한 것으로 평가되었는데 이는 매우 빠른 시간에 입계 이동이 일어남을 암시하고 있다. 그런데 일반적인 경우 확산용 입계이동이 멈추는 경우 계면에너지에 의해 입계가 곡률의 중심부분으로 다시 이동하게 되어 초생달 형태의 미세조직을 갖는 것으로 알려져 있는데²⁵⁾ 본 실험에서는 이러한 것을 관찰할 수 없었고 그 이유에 대하여서는 현재 불분명한 상태이다.

한편 Table 2에는 이들 시편에서 입계이동영역과 모상에서의 Sn함량을 EDX 분석을 이용하여 측정한 결과를 나타내었다. 시편의 밝은 부분 즉 입계가 이동한 지역과 어두운 부분인 모상 부분의 Ti와 Sn의 비를 조사하였다. 입계이동지역에서 Ti와 Sn의 비는 84.7 : 15.3 즉 1 : 0.18, 모상은 88.5 : 11.5 즉 1 : 0.12이다. 따라서 입계 이동지역의 Sn의 농도가 모상에 비해 높은 것을 알 수 있다. 이것은 SnO₂ 분위기에서 열처리될 때 SnO₂가 높은 휘발성의 영향으로 입계로 확산해 들어와 조성변화를 발생시킨 것으로 고려되었다. 한편, 모상지역의 Ti와 Sn의 at% 비(1 : 0.12)가 처음 출발물질의 비 (1 : 0.20)를 고려할 때 상당히 낮은 값을 보이는데 이것은 하소, 소결과정을 거치면서 상당량의 SnO₂가 휘발하였기 때문으로 추정된다. 이 경우에도 Table 1에서 언급한 바와 같이 금과 Zr의 피크가 겹치기 때문에 Zr성분의 분석이 불가능하였는데 Zr성분이 열처리도중 휘발할 가능성이 없는 것을 고려할 때 Ti와 Sn의 비만으로도 Sn성분의 변화거동을 추정하는데는 무리가 없을 것으로 믿어진다.

Fig. 6은 동일한 시편을 1400°C에서 5분과 10시간동안 열처리한 경우의 미세조직 사진이다. 1350°C에서 열처리하였을 경우 나타난 입계이동은 관찰되지 않고 소결체의 미세조직과 동일하였다. 다만 10시간 열처리한 경우에는 열처리중 입자성장에 의해 입자의 크기만 1.83±0.04 μm에서 2.79±0.06 μm으로 증가한 것으로 나타났다.

Fig. 7에서는 1350°C 및 1400°C에서 열처리하여 각각 입계이동을 유발시킨 시편 및 입계이동이 유발되지 않은 시편의 파단면을 나타내었다. 이들 시편의 파단면은 입내파괴 및 입계파괴가 동시에 유발된 것으로 나타났다. 한편 PLZT 계의 경우 입계이동이 유발된 시편은 입계면적이 증가하기 때문에 입내파괴 그리고 입계이동이 일어

Table. 2 EDX [Energy dispersive X-ray spectroscopy] Analysis of Grain-Boundary Migration Region and Matrix for Sn and Ti at %. The Specimens Were Heat-Treated at 1350°C for 10 h in SnO₂ Atmosphere

| atom \ region | Migreation region | Matrix |
|---------------|-------------------|----------|
| Ti | 84.7±0.5 | 88.5±0.4 |
| Sn | 15.3±0.5 | 11.5±0.4 |

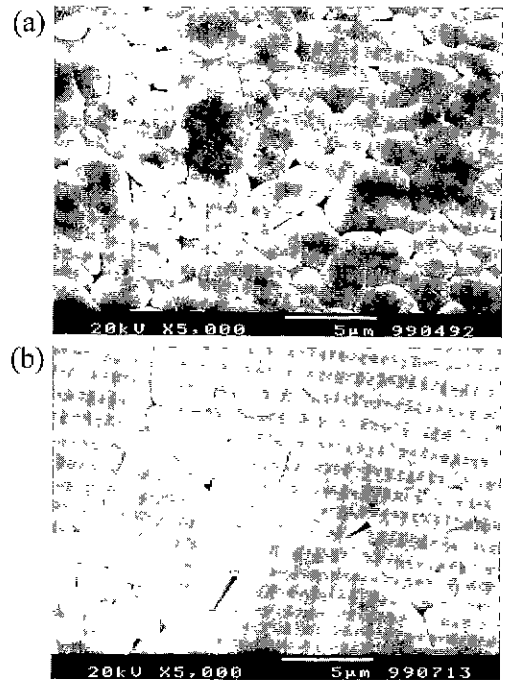


Fig. 6. SEM photographs of ZST specimens with 1 wt% La₂O₃ addition. The samples were heat-treated at 1400°C for a) 5min and b) 10 h in SnO₂ atmosphere.

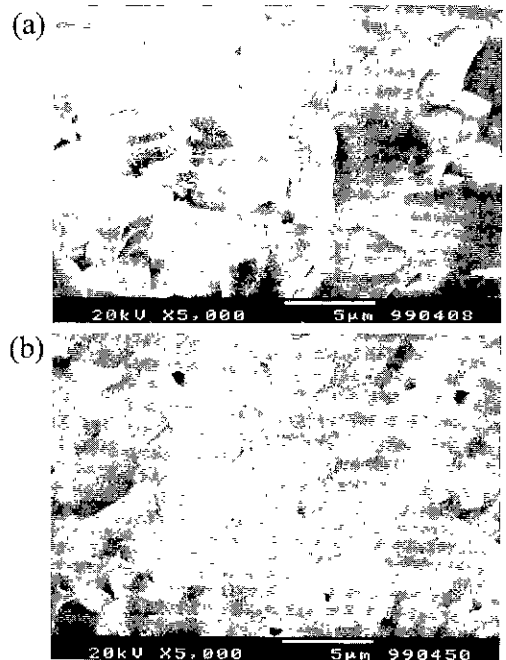


Fig. 7. SEM fractographs of ZST specimens with 1 wt% La₂O₃. The specimens were heat-treated at a) 1350°C and b) 1400°C for 10 h in SnO₂ atmosphere.

나지 않은 시편은 입계파괴가 유발된 것이 보고되었다.³⁷⁾ 하지만 본 실험에서의 ZST계는 확산유기 입계이동이 일어나지 않는 시편에서도 입내파괴가 일어나 입계형태에 따른 파괴거동의 차이점을 관찰할 수 없었다

한편 Fig 8에는 이동하는 입계 앞쪽에 형성되는 정합층의 거동을 열처리온도 즉 체확산 및 입계확산의 상호 크기에 따라 모식적으로 나타내었다 a)에는 체확산보다 입계확산이 우세한 경우로 본 실험의 경우 낮은 열처리 온도조건에 해당된다. 왜냐하면 일반적으로 체확산 및 입계확산에서 각각의 활성화에너지 값이 체확산의 경우 상대적으로 크기 때문에 저온의 경우 입계확산이, 그리고 고온의 경우에는 체확산이 상대적으로 우세하게 된다.³⁸⁾ a)에 나타난 바와 같이 입계확산이 큰 경우는 먼저 용질 원자가 입계쪽에서 공급되어질 때 입계 양쪽에 얇고 모상과 격자상수가 다른 확산층을 형성하여 정합변형이 발생한다. 결정방위에 따라 높은 정합변형에너지를 갖는 오른쪽입계에서 물질이동이 일어나 반대편 입계로 확산하여 두꺼운 확산층을 형성한다. 그 결과 모상과 부정합을 이루어 정합변형에너지를 상실하게 된다. 반면 오른쪽 입계에 형성된 확산층은 계속적으로 정합에너지를 보유하

므로 입계 뒤쪽에 고용층을 남기고 계속적으로 입계이동이 유발될 수 있다. 그러나 (b)에 나타난 바와 같이 고온에서 열처리하여 용질원자의 체확산속도가 상대적으로 빠른 경우 결과적으로 입계 양쪽으로 두꺼운 확산층을 형성하게 되고 이와 같이 확산층이 두꺼워지는 경우 정합변형에너지가 증가하게 되며 두꺼워진 확산층과 모상 사이에 부정합(coherent breaking)이 발생하게 되어 정합변형에너지를 해소하게 된다. 이 경우 확산유기 입계이동의 구동력을 상실하게 되어 확산유기 입계이동은 멈추게 된다 결과적으로 고온에서 열처리한 경우는 상대적으로 체확산속도가 크기 때문에 확산유기 입계이동현상은 관찰할 수 없는 것으로 여겨진다.

Table 3에는 1400°C에서 2 시간 소결한 ZST시편, 그리고 1350°C 및 1400°C에서 SnO₂ 분위기에서 10 시간 열처리한 시편의 유전율 및 품질계수를 각각 나타내었다. 1400°C에서 2 시간동안 소결한 행한 ZST시편의 유전율은 40, 그리고 품질계수값은 46900을 각각 나타내었는데 이는 일반적인 ZST 시편의 마이크로파 유전물성치와 유사하다.³⁴⁾ 한편 1400°C에서 열처리하여 확산유기 입계이동이 유발되지 않은 시편의 경우 유전율 및 품질

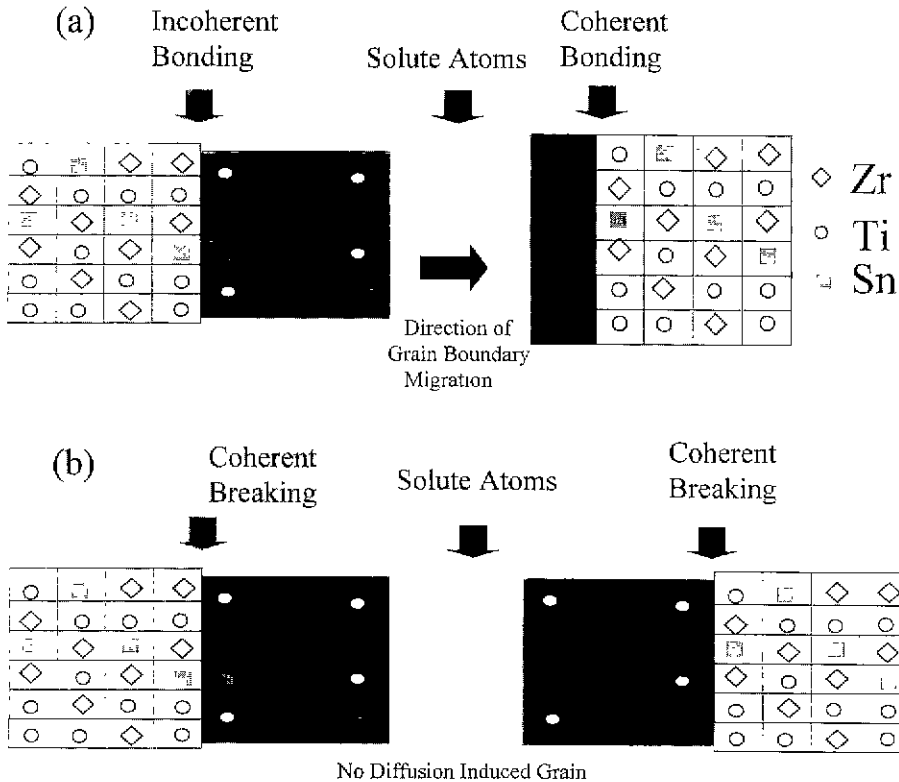


Fig. 8. Schematics of grain-boundary migration by coherent strain a) grain-boundary diffusion>bulk diffusion (low heat treatment temperature), b) grain-boundary diffusion<bulk diffusion (high heat treatment temperature)

Table. 3 Variation of Dielectric Constant and Quality Factor As a Function of Heat Treatment Temperature

| Specimens | Dielectric constant (ϵ_r) | Quality factor ($Q \cdot f$) |
|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| Sintered | 40 | 46900 |
| Heat treated for 10 h at 1350°C | 40 | 10500 |
| Heat treated for 10 h at 1400°C | 39 | 37600 |

계수값이 각각 39, 그리고 37600을 나타내어 품질계수값이 약간 저하하였지만 유전을 및 품질계수값 모두가 소결시편과 두드러진 차이를 나타내고 있지는 않다. 반면 열처리온도를 1350°C로 하여 확산유기 입계이동을 유발시킨 시편의 경우 유전율은 40, 그리고 품질계수값은 10500을 나타내어 유전율의 경우 큰 변화는 없지만 품질계수값은 1/4이상으로 저하된 것을 알 수 있다. 일반적으로 재료의 품질계수는 재료 내에 포함되는 입계, 기공, 점결함, 조성의 불균일성 등에 따라 크게 저하되는 것으로 알려져 있다.³⁰⁾ 이를 고려할 때 확산유기 입계이동이 유발되는 경우 급격히 품질계수값이 저하된 것은 입계이동에 의한 입계 면적증가와 더불어 입계이동 후 생성된 고용층과 모상의 Sn 함량차이가 발생하여 시편전체를 통해 조성의 불균일성이 유발된 결과로 추정하고 있다.

4. 결 론

마이크로파 유전체로 사용도가 큰 ZST시편을 SnO₂ 분위기에서 1350°C에서 열처리했을 경우 입계가 폭넓은 중심의 반대방향으로 이동하는 확산유기 입계이동현상이 유발되었고 또한 조성분석을 통해 SnO₂의 침투에 의한 입계이동임을 확인하였다. 한편 1400°C의 상대적으로 고온에서 열처리하는 경우 입계확산 속도보다 체확산 속도가 빨라 이동하는 입계 앞쪽의 정합변형이 부정합상태로 변화하는 정합과피가 상대적으로 쉽게 유발되기 때문에 확산유기 입계이동현상은 관찰되지 않는 것으로 추정하였다. 특히 저온에서 열처리하여 확산유기 입계이동을 유발시킨 경우 ZST 마이크로파 유전체의 품질계수값이 급격히 저하되었는데 이는 입계이동 후 형성된 새로운 확산층과 모상과의 조성차 등으로 시편전체를 통해 조성의 불균일성이 유발되었기 때문으로 해석하였다.

감사의 글

이 논문은 (1988)년 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었음.

REFERENCES

1. K. Wakino, T. Nishikawa, Y. Ishikawa and H. Tamura, "Dielectric Resonator Materials and Their Applications for Mobile Communication Systems," *Br. Ceram. Trans. J.*, **89**, 39-43 (1990).
2. H. Ouchi and S. Kawashima, "Dielectric Ceramics for Microwave Application," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**(2) 60-64 (1985).
3. 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) 278-281 (1984).
4. S. I. Hirano, T. Hayashi and A. Hattori, "Chemical Processing and Microwave Characteristics of (Zr,Sn) TiO₄ Microwave Dielectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(6) 1320-1324(1994).
5. D. M. Iddles, A. J. Bell and A. J. Moulson, "Investigation of the Phase Composition in Sintered Lanthanadoped (Zr,Sn)TiO₄ Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **29**, 3337-3341 (1994).
6. H. Tamura, "Microwave Loss Quality of (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **73**(10) 92-95 (1994).
7. F. Azough and R. Freer, "The Microstructures and Low Frequency Dielectric Properties of Some Zirconium Titanium Stannate (ZST) Ceramics," *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **42** 225-233 (1989).
8. Y. C. Heuao L. Wu and C. C. Wei, "Microstructure Dielectric Properties of (Zr,Sn)TiO₄ Ceramics," *Mat. Res. Bull.*, **23**, 1687-1692 (1988).
9. T. Takada, S. F. Wang, S. Yoshikawa, S. J. Jang and R. E. Newnham, "Effects of Glass Additions of (Zr,Sn)TiO₄ for Microwave Application," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(9) 2485-2488 (1994).
10. S. I. Hirano, T. Hayashi and A. Hattori, "Chemical Processing and Microwave Characteristics of (Zr,Sn) TiO₄ Microwave Dielectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(6) 1320-1324 (1991).
11. R. Kudesia, A. E. McHale and R. L. Snyder, "Effects of La₂O₃/ZnO Additives on Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO₄ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(12) 3215-3220 (1994).
12. 임경관, 장진욱, "부분 공침법에 의한 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 분말합성 및 유전특성," 한국요업학회, **31**(11) 1293-1298 (1994).
13. 임경관, 장진욱, 홍국선, 박순자, "Zn(NO₃)₂의 첨가공정이 부분 공침법으로 제조된 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 유전체의 특성에 미치는 영향," 한국요업학회, **32**(6) 719-725 (1995).
14. A. E. McHale and R. S. Roth, "Investigation of the Phase Transition in ZrTiO₄ and ZrTiO₄-SnO₂ Solid Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(2) C18-C20 (1983).
15. G. Wolfram and H. E. Gobel, "Existence Range, Structural and Dielectric Properties of Zr_xTi_{1-x}Sn₂O₄

- Ceramics ($x+y+z=2$)," *Mat. Res. Bull.*, **16**, 1455 (1981).
16. T. Quadir and D. W. Readey, "Microstructure Evolution in SnO₂ and CdO in Reducing Atmosphere". *Mat. Sci. Res.*, **16**, 159-169 (1984).
 17. R. Christofferson, P. K. Davies and X. Wei, "Effect of Sn Substitution on Cation Ordering in (Zr_{1-x}Sn_x)TiO₄ Microwave Dielectric Ceramics." *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 1441-1450 (1994).
 18. Y. Zhang and P. K. Davies, "Stabilization of Ordered Zirconium Titanates through the Chemical Substitution of Ti⁴⁺ by Al³⁺/Ta⁵⁺," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 743-748 (1994)
 19. J. W. Jeong, D. N. Yoon and D. Y. Kim, "Chemically Induced Instability at Interface of Cubic ZrO₂-Y₂O₃ Grains in a Liquid Matrix." *Acta Metall. Mater.*, **39**, 1275-1279 (1991)
 20. K. J. Yoon and S. J. L. Kang, "Chemical Control of the Grain Boundary Migration of SrTiO₃ in the SrTiO₃-BaTiO₃-CaTiO₃ System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1641-1644 (1993).
 21. K. Tashiro and G. R. Purdy, "The Role of Volume Diffusion in DIGM, A Reappraisal." *Scripta Metall.*, **17**, 455-458 (1983)
 22. R. S. Hay and B. Evans, "Chemically Induced Migration in Low and High Angle Calcite Grain Boundaries," *Acta metall.*, **35**(8) 2049-2062 (1987).
 23. B. Evans, R. S. Hay, and N. Shimizu, "Diffusion Induced Grain-Boundary Migration in Calcite." *Geology*, **14**(1) 60-63 (1986).
 24. D. N. Yoon and W. J. Huppmann "Chemically Driven Growth of Tungsten Grains During Sintering in Liquid Nickel," *Acta Metall.*, **27**(6) 973-977 (1979).
 25. Y. J. Baik and D. N. Yoon, "Migration of Liquid Film and Grain Boundary in Mo-Ni Induced by Temperature Change." *Acta Metall.*, **33**(10) 1911-17 (1985).
 26. E. P. Butler and A. H. Heuer, "Grain-Boundary Phase Transformation During Aging of a Partially Stabilized ZrO₂-A Liquid Phase Analogue of Diffusion Induced Grain-Boundary Migration." *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(4) 192-202 (1985).
 27. R. Cham, A. H. Heuer and D. G. Brandon, "Phase Equilibrium in ZrO₂-Y₂O₃ Alloys by Liquid-Film Migration," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3) 243-248 (1986)
 28. T. J. Piccone, D. B. Butrymowicz, D. E. Newbury, J. R. Manning and J. W. Cahn, "Diffusion Induced Grain-Boundary Migration in the Cu-Zn System," *Scripta Metall.*, **16** 839-843 (1982)
 29. L. Chongmo and M. Hillert., "Diffusion Induced Grain-Boundary Migration in the Cu-Zn," *Acta Metall.*, **30**(6), 1133-1145 (1982).
 30. K. Tashiro and G. R. Purdy "The Role of Volume Diffusion in DIGM. A Reappraisal," *Scripta Metall.* **17**, 455-458 (1983).
 31. T. A. Parthasarathy and P. G. Shewmon, "Diffusion Induced Grain-Boundary Migration in the Ni-C Alloys," *Scripta Metall.*, **17**, 943-946 (1983).
 32. T. A. Parthasarathy and P. G. Shewmon, "DIGM or DIR in CoO." *Scripta Metall.*, **18**, 811-812 (1984).
 33. T. A. Parthasarathy and P. G. Shewmon, "Diffusion Induced Recrystallization of NiO," *Acta Metall.*, **32**(1) 29-33 (1984)
 34. D. B. Butrymowicz, J. W. Cahn, J. R. Manning, D. E. Newbury and T. J. Piccone, "Diffusion Induced Grain-Boundary Migration," *J. Am. Ceram. Soc.*, **6**, 202-212 (1983).
 35. B. W. Hakki and P. D. Colemann, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range," *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, **MTT-8**, 402-410 (1960).
 36. F. Vasiliu and S. Moisa, "Investigation of the Phase Composition in Sintered Lanthana-doped (Zr,Sn)TiO₄ Ceramics." *J. Mat. Sci.*, **9**, 3337-3341 (1994).
 37. J. J. Kim and D. Y. Kim, "Change in the Fracture Mode of PLZT Ceramics by Chemically Induced Grain-Boundary Migration," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(5), C288-C299 (1988).
 38. D. N. Yoon and W. J. Huppmann, "Chemically Driven Growth of Tungsten Grains During Sintering in Liquid Nickel," *Acta Metall.*, **27**, 973-977 (1979).
 39. H. Tamura, "Microwave Loss Quality of (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **73**(10), 92-95 (1994).