

(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 세라믹스의 마이크로파 유전특성에 미치는 (B₂O₃ · Li₂O)의 영향

안일석 · 윤기현 · 김응수*

연세대학교 세라믹공학과

*경기대학교 재료공학과

Effect of (B₂O₃ · Li₂O) on the Microwave Dielectric Properties of the (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ Ceramics

Yil Seok Ahn, Ki Hyun Yoon and Eung Soo Kim*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749

*Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760

(1999년 7월 23일 받음, 1999년 8월 31일 최종수정본 받음)

초 록 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 세라믹스의 소결조제로서 (B₂O₃ · Li₂O)의 첨가에 따른 마이크로파 유전특성 및 미세구조에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 1.0 mol.% Sb₂O₃를 첨가하고 1300°C에서 5시간 소결한 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 세라믹스의 경우 (B₂O₃ · Li₂O) 첨가량 증가에 따라 치밀화 및 결정립 성장에 의해 유전상수와 Q · f값은 증가하여 첨가량이 0.35 wt.%에서 최대값인 38과 59,000을 각각 나타내었으며, 0.50 wt.% 이상 첨가한 경우에는 제 2상의 생성으로 인하여 감소하였다. 1.0 mol.% Sb₂O₃와 0.35 wt.% (B₂O₃ · Li₂O)를 첨가한 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 세라믹스를 1250°C와 1350°C에서 5시간 소결한 경우에는 각각 미반응 TiO₂의 존재와 과대입자성장에 의한 결정립내기공의 생성으로 인하여 마이크로파 유전특성은 저하되었다.

Abstract Effect of (B₂O₃ · Li₂O) as a sintering aid on the microwave dielectric properties and the microstructure of the (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ ceramics were investigated. When the (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ ceramics doped with 1.0 mol.% Sb₂O₃ were sintered at 1300°C for 5 h, the dielectric constant and the Q · f values were enhanced with an increase of the amount of (B₂O₃ · Li₂O) up to 0.35 wt.% due to the densification and the grain growth, and reached the maximum values of 38 and 59,000, respectively. However, those properties were decreased above 0.50 wt.% due to the formation of the secondary phase. When the (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ ceramics with 1.0 mol.% Sb₂O₃ and 0.35 wt.% (B₂O₃ · Li₂O) were sintered at 1250°C and 1350°C for 5 h, the microwave dielectric properties were deteriorated by the presence of the unreacted TiO₂ phase and by the formation of the intragranular pores resulting from the abnormal grain growth, respectively.

1. 서 론

위성통신과 이동통신의 주파수 대역이 점차 높아지고 있고 회로의 고집적화와 고성능화로 인하여 마이크로파 영역에서 낮은 유전손실을 갖는 재료가 요구되고 있으며 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 세라믹스는 이러한 요구를 충족시키는 물질로 기대되고 있다. (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 세라믹스는 ZrTiO₄에 Sn⁴⁺ 이온이 고용된 구조로서, 구조적으로 ZrTiO₄의 고온상 구조를 갖는다.¹⁾ ZrTiO₄의 고온상의 결정구조는 α-PbO₂ 구조와 유사한 사방정 (orthorhombic, space group Pbcn) 구조이고,²⁾ 산소팔면체 사이에 금속 양이온들이 불규칙 (random) 하게 분포되어 있다. Wolfram 등¹⁾은 ZrO₂-TiO₂의 2성분계 시스템³⁾을 기본으로 하여 ZrO₂, SnO₂, TiO₂의 몰비 변화에 따라 Zr_xTi_ySn_zO₄ (x+y+z=2) 계 유전체 재료의 마이크로파 유전특성을 보고하였는데, x=0.8, y=1, z=0.2인 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄가 고용체중 높은 유전상수를 갖고, 매우 낮은 유전손실값을 가지며, 가장 안정된 공진주파수의 온도계수를 나타낸다고 보고하였다. (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄

세라믹스는 유전상수가 37이상, Q · f가 40,000이상, 그리고 공진주파수의 온도계수가 ±3ppm/°C 이하로서 우수한 특성을 가지고 있는 반면, 산화물혼합법으로 합성할 경우 적절한 소결조제 (sintering aid)를 사용하여 치밀화시킬 수 있다는 문제점을 가지고 있다.

이와 같은 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 세라믹스의 첨가제에 대한 연구는 크게 두가지 방향으로 진행되었는데, 그 중 하나는 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 세라믹스의 소결성을 향상시키기 위하여 소결조제 ZnO, La₂O₃, Nb₂O₅, NiO 또는 MnO₂ 등의 첨가^{4~6)}가 소결온도의 저하에 미치는 영향에 대한 연구로서, 소결조제는 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 세라믹스의 밀도, 미세구조, 및 결합구조에 영향을 미쳐 결과적으로는 마이크로파 유전특성을 변화시키게 되므로, 마이크로파 유전체의 가장 중요한 특성인 Q · f값을 증진시키기 위해서는 적절한 소결조제의 선택, 적정량의 소결조제, 그리고 최적의 공정조건의 확립이 중요하다.^{7,8)}

또한 다른 하나는 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 세라믹스의 마이크로파 유전특성 특히 Q · f값을 향상시키기 위한 연구로서 도

너(donor)나 억셉터(acceptor) 등의 첨가제^{4,6,9)}에 대한 연구가 진행되어 왔다. Iddles⁴⁾ 등은 Nb⁵⁺ 등과 같은 도너 이온(donor ions)은 산소공공의 수를 감소시켜 유전손실을 감소시키는 효과가 있는 반면, La³⁺와 같은 억셉터이온(acceptor ions)은 전자의 수를 증가시켜 유전손실을 증가시킨다고 보고하였다. Yoon^{10,11)} 등은 ZnO를 소결조제로 하여 Nb⁵⁺, Sb⁵⁺, Ta⁵⁺ 등과 같은 5가 양이온을 첨가하여 도너이온에 의한 유전손실의 감소효과에 대하여 보고 한 바 있다.

(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 세라믹스는 고유의 마이크로파 유전특성을 유지하면서 소결온도를 낮추기 위한 연구가 여러 연구자들에 의하여 행하여져 왔다. Kudesia 등¹²⁾은 공침법을 사용하여 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 분말을 합성하고 La₂O₃와 ZnO를 소결조제로 첨가하여 1325°C 16시간 소결함으로써 양호한 물성을 나타낸 반면 Takada 등¹³⁾은 산화물혼합법으로 제조한 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 분말에 ZnO와 B₂O₃가 주성분인 glass frit을 첨가하여 소결온도를 1100°C까지 낮출 수 있었지만 마이크로파 유전특성은 저하되었다.

(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 세라믹스를 산화물혼합법으로 합성할 경우 지금까지의 보고에서 나타난 바와 같이 소결조제로 ZnO를 사용할 경우 1400°C 미만에서는 소결치밀화가 어렵기 때문에 본 연구에서는 1400°C 미만에서 소결치밀화가 가능한 소결조제로서, B₂O₃-Li₂O계¹⁴⁾에서 B₂O₃와 Li₂O의 몰비가 1:1이며 합치용융점(congruent melting point)이 849±2°C로서 가장 낮은 (B₂O₃·Li₂O)를 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 세라믹스에 첨가하고, 첨가량 및 소결온도의 변화가 마이크로파 유전특성 및 미세구조에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 출발물질로서 고순도(99.0% 이상)의 ZrO₂, TiO₂, SnO₂ 및 Sb₂O₅를 사용하였으며, 시편의 제조는 일반적인 산화물 혼합법으로 행하였다. 분말을 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄의 조성비로 칭량하였으며, 본 연구실에서 이미 보고한 바와 같이^{10,11)} (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 향상시키기 위하여 5가 첨가제로 Sb₂O₅를 1.0 mol.% 첨가하였다. 칭량한 각 조성의 분말은 에틸 알코올을 용매로 하여 지름이 10mm인 지르코니아 구석을 사용하여 24시간동안 습식 혼합한 후 건조하였다. 건조한 분말을 전기로를 이용하여 알루미늄 도가니에서 200°C/h의 승온속도로 공기중에서 1150°C에서 5시간 동안 하소하였다.

소결조제로서 (B₂O₃·Li₂O) 화합물을 사용하였는데 고순도(99.0% 이상)의 B₂O₃와 Li₂CO₃의 몰비를 1:1로 칭량한 후 에틸 알코올을 용매로 하여 지름이 10mm인 지르코니아 구석을 사용하여 24시간 동안 습식 혼합, 건조한 다음 (B₂O₃·Li₂O) 화합물이 용융되지 않는 온도인 570°C에서 1시간 하소하여 합성하였다. 하소한 분말에 소결조제로서 (B₂O₃·Li₂O) 화합물을 0.15~1.0 wt.% 범위내에서 변화시키며 첨가한 후 다시 24시간 동안 습식 분쇄한 후 건조하였다. 건조시킨 분말은 80mesh체로 체가름한 후 지름이

12mm인 몰드를 사용하여 700kg/cm²으로 1차 성형한 후 1450kg/cm²로 등압성형하여, 200°C/h의 승온속도로 1250, 1300, 및 1350°C에서 5시간 동안 소결하였다.

소결 후 존재상 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석(Rigaku Co., Japan)을 행하였다. 소결 시편을 SiC 연마지(#800, 1000, 1200)로 순차적으로 연마한 다음 0.05 μm의 γ-Al₂O₃ 분말로 최종 연마하고 초음파 세척기로 세척한 후 열에칭(thermal etching)하였다. 소결 시편의 결정립 크기와 2차상의 생성 여부 등을 관찰하기 위해서 연마면에 대하여 SEM (Jeol, JSM 820, Japan)을 이용하여 미세 구조를 관찰하였다. Hakki와 Coleman¹⁵⁾에 의해 제시되고 Kobayashi와 Tanaka¹⁶⁾가 보정한 post resonant method를 사용하여 7GHz, 25~85°C의 온도범위에서 마이크로파 유전 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Sb₂O₅의 첨가량을 1.0 mol.%로 고정하고 (B₂O₃·Li₂O)의 첨가량을 변화시키면서 1300°C에서 5시간 소결한 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 세라믹스의 X-선 회절분석 결과이다. Sb₂O₅의 첨가량을 1.0 mol.%로 고정한 이유는 본 연구실에서 이미 보고한 바와 같이^{10,11)} (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 세라믹스에 5가 첨가제로 Sb₂O₅를 첨가하였을 때 1.0 mol.%에서 마이크로파 유전특성이 가장 우수하였기 때문이다. (B₂O₃·Li₂O)의 첨가량이 0.35 wt.%일 때까지는 순수한 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 조성의 피크가 관찰되었으나 0.5 wt.% 이상에서는 TiO₂ 피크가 제 2상으로 검출되었다.

1300°C에서 5시간 소결한 (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ 세라믹스의 (B₂O₃·Li₂O)의 첨가량 변화에 따른 미세구조 변화를 그림 2에 나타내었다. 사진에서 확인할 수 있듯이 (B₂O₃·Li₂O)

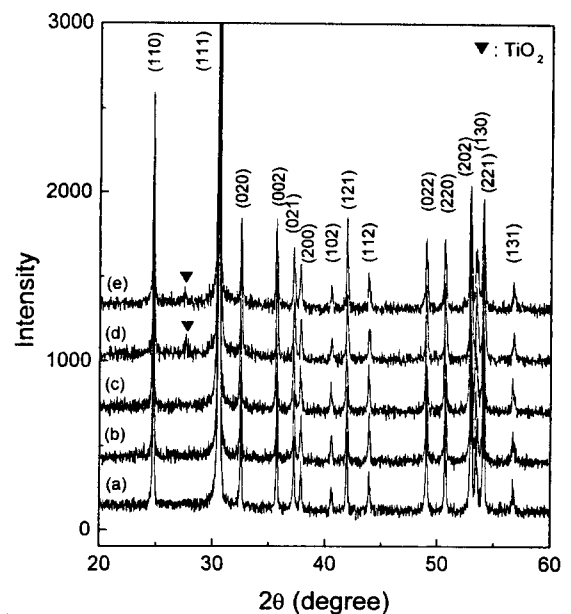


Fig. 1. XRD patterns of (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ specimens, doped with 1.0 mol.% Sb₂O₅ and sintered at 1300°C for 5 h, as a function of the amount of (B₂O₃·Li₂O) of; a) 0.15, b) 0.25, c) 0.35, d) 0.50, e) 1.00 wt.%.

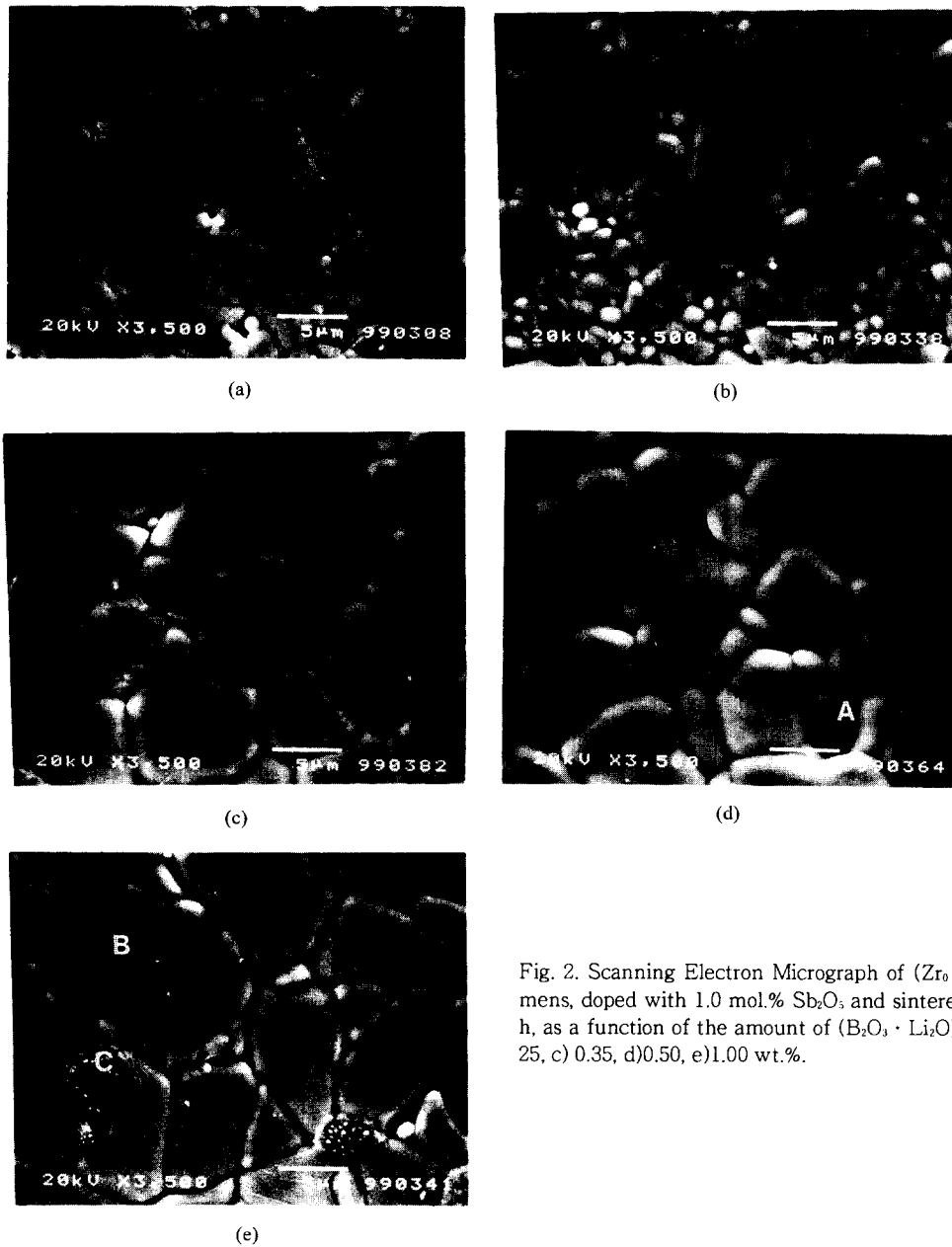


Fig. 2. Scanning Electron Micrograph of $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ specimens, doped with 1.0 mol.% Sb_2O_3 and sintered at $1300^\circ C$ for 5 h, as a function of the amount of $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$ of; a) 0.15, b) 0.25, c) 0.35, d) 0.50, e) 1.00 wt.%.

의 첨가량이 0.35 wt.% 일 때까지 결정립 크기가 증가하다가 0.5 wt.% 이상에서는 결정립 크기의 증가가 거의 없고 검은 색의 제 2상(그림 2(d) - A, (e) - C)이 관찰되었다. $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$ 첨가량이 0.35 wt.%까지는 소결조제로서 액상소결을 촉진시켜 결정립 크기를 증가시키지만 그 이상의 첨가에서는 입계에서 과량의 액상을 형성하여 제 2상을 생성시키는 것으로 나타났다. 이와 같은 제 2상의 생성을 확인하기 위하여 그림 2(e)의 미세구조에 나타난 결정립과 검은 색의 제 2상의 성분을 보기 위하여 EDS 분석을 행한 결과는 그림 3과 같다. 정량분석 결과로부터 결정립(그림 2(e) - B)에서는 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 의 조성으로 분석된 반면, 제 2상(그림 2(e) - C)에서는 Ti가 존재함을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 세라믹스에 첨가제의 과량 첨가에 따라 Ti가 함유된 제 2상이 생성되었다는 이전에 발표한 연구결과^{6, 12, 17)}와도 일치하고 있으며 이렇게 Ti가 함유된 제 2상의 존재는 그림 1의 X-선 회절분석결과와 일치하

고 있음을 알 수 있다.

그림 4는 $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$ 의 첨가량 변화에 따른 $1300^\circ C$ 에서 5시간 소결한 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 세라믹스의 상대밀도, 유전상수, $Q \cdot f$ 값의 변화를 나타내고 있다. 상대밀도 변화를 보면 $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$ 의 첨가량 증가에 따라 밀도는 증가하여 0.35 wt.%에서 최대값을 나타낸 후 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 그림 2의 미세구조로부터 $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$ 의 첨가량 증가에 따라 결정립이 성장하면서 치밀화 되는 과정을 거치게 되나 0.50 wt.% 이상에서는 결정립성장이 둔화되고 Ti가 함유된 제 2상이 생성되는데 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 의 밀도($5.23g/cm^3$)보다는 TiO_2 의 밀도($4.17g/cm^3$)가 낮으므로¹⁸⁾ 제 2상 생성에 의한 밀도 저하를 설명할 수 있다. 유전상수는 상대밀도와 유사한 경향을 나타내었는데 이는 Kudesia 등¹²⁾과 Osbond 등¹⁹⁾의 보고와 같이 유전상수가 상대밀도의 영향을 많이 받기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 또한 $Q \cdot f$ 값은 $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$ 첨가량이 0.35 wt.%까

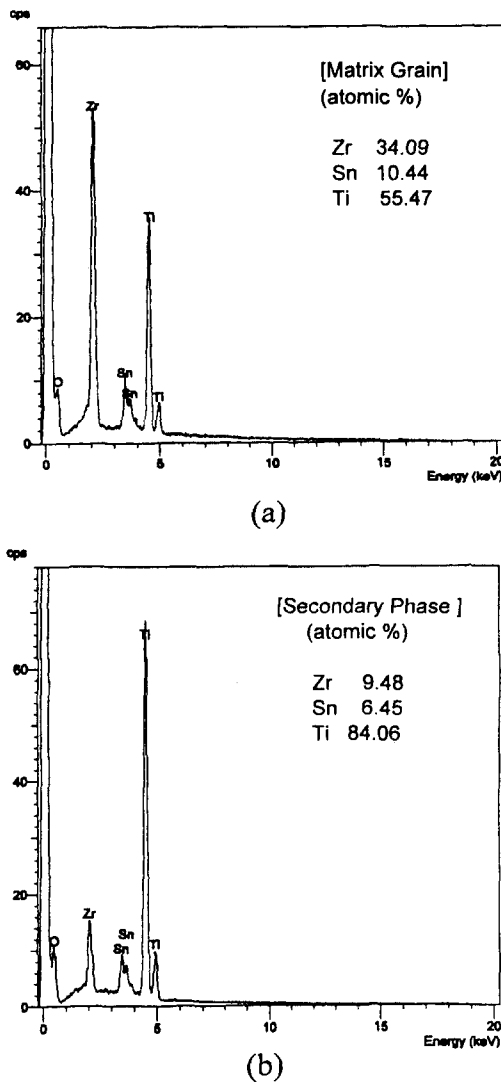


Fig. 3. EDS Spectra of the (a) matrix grain and (b) the secondary phase of the sintered $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ specimens with 1.0 mol.% Sb_2O_5 and 1.0 wt.% $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$.

지는 증가하여 최대치에 도달 후 0.50 wt.% 이상 첨가한 경우에는 감소함을 할 수 있었다. 여기에서는 $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$ 의 첨가량이 0.35 wt.%까지 증가됨에 따라서는 그림 2의 미세구조에서 확인할 수 있듯이 결정립 크기는 증가하여 유전손실이 큰 입계면적이 감소하므로 $Q \cdot f$ 값이 증가하는 것을 설명할 수 있고, 0.50 wt.% 이상 첨가할 경우에는 결정립 성장이 둔화되고 Ti가 함유된 제 2상의 생성량이 증가되어 $Q \cdot f$ 값은 감소되었다. 이와 같은 결과는 Wakino 등⁷⁾과 Kudesia¹²⁾ 등이 입계에 존재하는 유전손실이 큰 제 2상으로 인해 $Q \cdot f$ 값이 저하될 수 있다고 보고한 연구결과와도 일치한다. 이 결과를 1.0 wt.% ZnO를 첨가한 이전의 연구 보고^{4,10,11)}와 비교해 볼 때 $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$ 는 ZnO보다 적은 양으로 저온에서의 소결을 가능케 하는 소결조제임을 확인할 수 있었다.

그림 5는 Sb_2O_5 를 1.0 mol.% 첨가하여 1150°C에서 5시간 하소한 시편과, $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$ 을 0.35 wt.% 첨가한 후 1250, 1300, 및 1350°C에서 5시간 소결한 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 세라믹스의 X-선 회절 분석결과이다. 본 연구에서는 이전

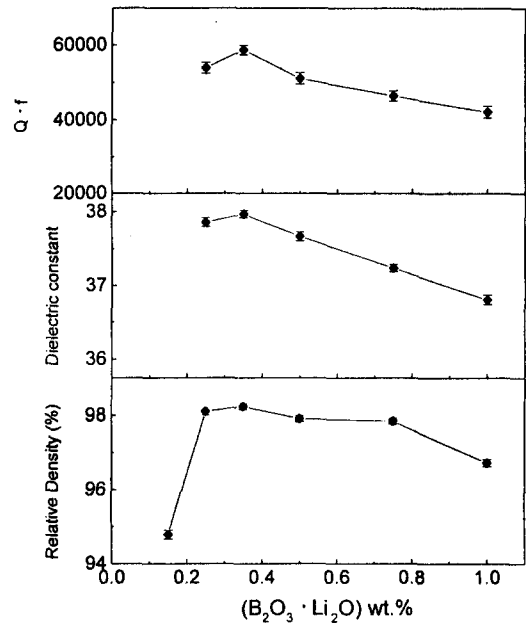


Fig. 4. Relative density, dielectric constant, and $Q \cdot f$ of $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ specimens, doped with 1.0 mol.% Sb_2O_5 and sintered at 1300°C for 5 h, as a function of the amount of $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$.

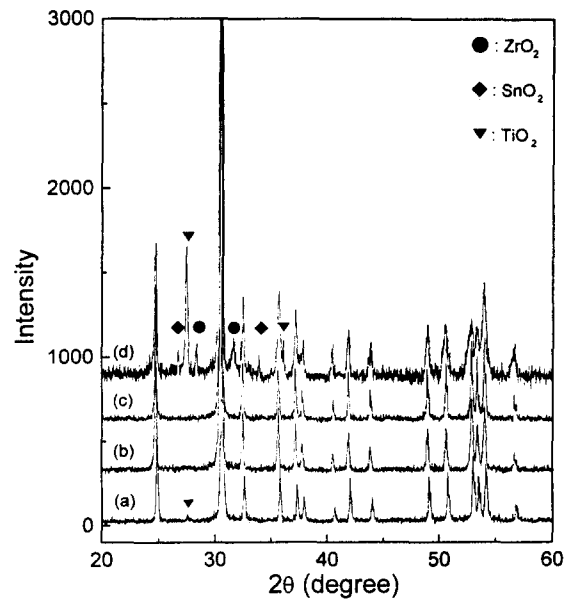


Fig. 5. XRD patterns of sintered $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ specimens with 1.0 mol.% Sb_2O_5 and 0.35 wt.% $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$ sintered at (a) 1250, (b) 1300, and (c) 1350°C for 5 h, and (d) calcined powder doped with 1.0 mol.% Sb_2O_5 , calcined at 1150°C for 5 h.

의 연구에서와는 달리 하소하기 전에 소결조제인 ZnO를 첨가하지 않았고 하소 후 소결조제인 $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$ 를 첨가했기 때문에 하소한 시편의 X-선 회절분석결과를 보면 ZrO_2 , SnO_2 , 및 TiO_2 등의 미반응 산화물이 잔류하고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 미반응 산화물들은 소결조제인 $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$ 를 첨가하고 1300°C 이상에서 소결하면 완전히 소멸하여 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 단일상을 나타냄을 알 수 있다. Han 등²⁰⁾은 하소 후에 미반응 산화물이 남아있는 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})$

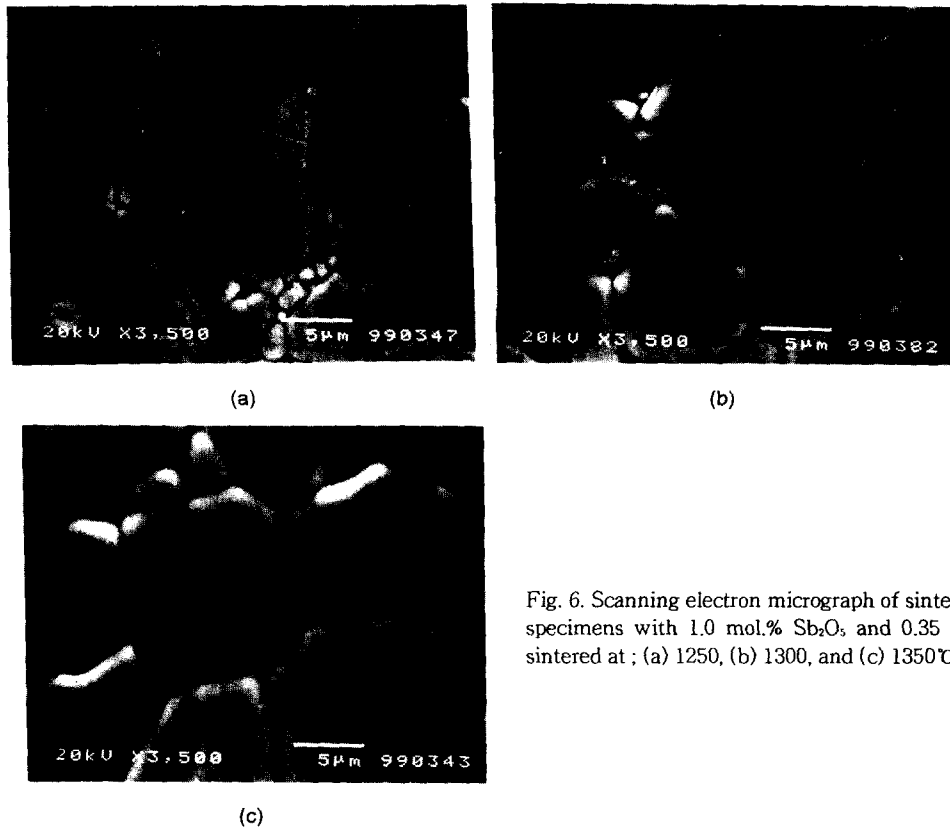


Fig. 6. Scanning electron micrograph of sintered $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ specimens with 1.0 mol.% Sb_2O_5 and 0.35 wt.% $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$ sintered at : (a) 1250, (b) 1300, and (c) 1350°C for 5 h.

TiO_4 는 단일상으로 합성된 경우에 비하여 입자크기가 더 작다고 보고하였고, Heiao 등⁹⁾은 하소온도가 높을 경우 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 단일상으로서의 합성은 이루어지나 입자크기가 증가하여 결국 기공율이 증가한다고 보고한 바 있다. 소결온도의 변화에 따른 경향을 보면 1250°C에서 소결한 시편의 경우 TiO_2 가 제 2상으로 나타났으며 1300°C 이상에서는 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 의 단일상이 관찰되었다.

그림 6는 Sb_2O_5 를 1.0 mol.% 첨가하고, $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$ 를 0.35 wt.% 첨가한 경우 1250, 1300, 및 1350°C에서 각각 5시간 소결한 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 세라믹스의 미세구조 사진이다. 소결온도 1250°C에서는 결정립크기가 작고 검은 색의 제 2상이 발견되었으며 이는 그림 5의 X-선 회절 분석결과와 일치하고 있다. 1250°C에서 소결한 시편에 존재하는 제 2상은 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 단일상으로서의 소결이 완전히 이루어지지 않았기 때문이며, 1300°C에서 소결한 경우에는 제 2상인 TiO_2 가 소멸되고 결정립 성장이 일어나 소결이 완전히 진행되었음을 알 수 있다. 반면 소결온도 1350°C에서는 입간기공(intergranular pore)과 더불어 결정립내기공(intragranular pore)이 관찰되었다. 특히 결정립내 기공은 소결온도가 1350°C인 경우에서만 관찰되었는데 이는 높은 소결온도로 인한 과대입자성장이 일어났기 때문이다.

그림 7은 Sb_2O_5 를 1.0 mol.% 첨가하고, $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$ 를 0.35 wt.% 첨가한 경우 소결온도 변화에 따른 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 세라믹스의 상대밀도, 유전상수, $Q \cdot f$ 값의 변화를 나타낸 것이다. 상대밀도는 1300°C에서 최대값을 나타낸 후 감소하였는데 이것은 그림 6의 미세구조에서 확인할 수 있듯이 1300°C까지는 결정립성장에 의하여 밀도가 증가하지

만 1350°C에서는 과대입자성장에 의한 결정립내기공(intragranular pore)으로 인하여 기공율이 증가하기 때문이다. 유전상수는 상대밀도의 영향을 많이 받음^{12,19)}으로 인하여 상대밀도와 유사한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. $Q \cdot f$ 값은 1250°C에서 1300°C까지는 증가하다 1350°C에서 감소하는 경향을 보이고 있는데 1300°C까지 증가하는 이유는 결정립크기가 증가하고 미세구조가 균일해지기 때문인 것으로 보이며 1350°C에서 감소하는 이유는 결정립크기는 증가하나 미세구조에서 확인할 수 있듯이 입간기공(intergranular pore)과 더불어 과대입자성장에 의한 결정립내기공(intragranular pore)이 생성되고 이러한 결함들로 인하여 $Q \cdot f$ 값이 감소했다고 생각되어진다.

그림 8은 Sb_2O_5 첨가량이 1.0 mol.%인 경우, 소결조제 $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$ 의 첨가량의 변화에 따른 1300°C 5시간 소결한 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 세라믹스의 TCF (temperature coefficient of resonant frequency, 공진주파수의 온도계수) 변화이다. $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$ 첨가량의 증가에 따라 TCF는 완만하게 양의 방향으로 변화하고 있음을 알 수 있다. 이것은 Kudesia 등¹²⁾이 La_2O_3 와 ZnO 를 소결조제로 사용하였을 때와 같은 경향을 나타내고 있다.

4. 결 론

1) 1.0 mol.% Sb_2O_5 를 첨가한 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 세라믹스에 $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$ 를 소결조제로 사용하여 소결온도를 1300°C까지 낮출 수 있었고, $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$ 의 첨가량 증가에 따라서 치밀화 및 결정립 성장에 의해 유전상수와 $Q \cdot f$ 값은 증가하여 0.35 wt.%에서 각각 최대값인 38과 59,000

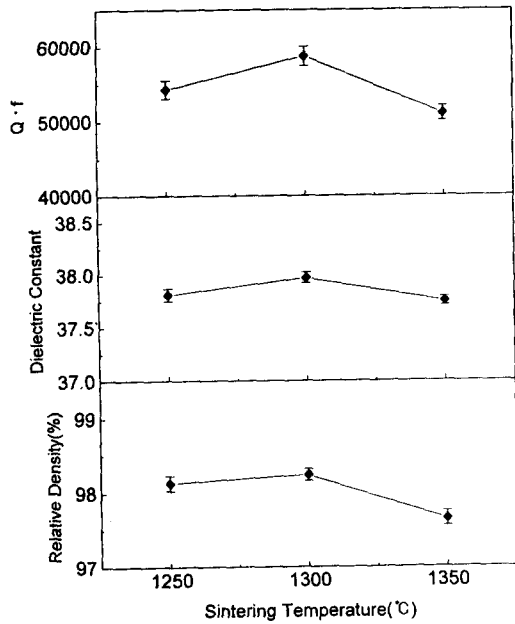


Fig. 7. Relative density, dielectric constant, and $Q \cdot f$ of $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ specimens with 1.0 mol.% Sb_2O_5 and 0.35 wt.% $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$ as a function of sintering temperature.

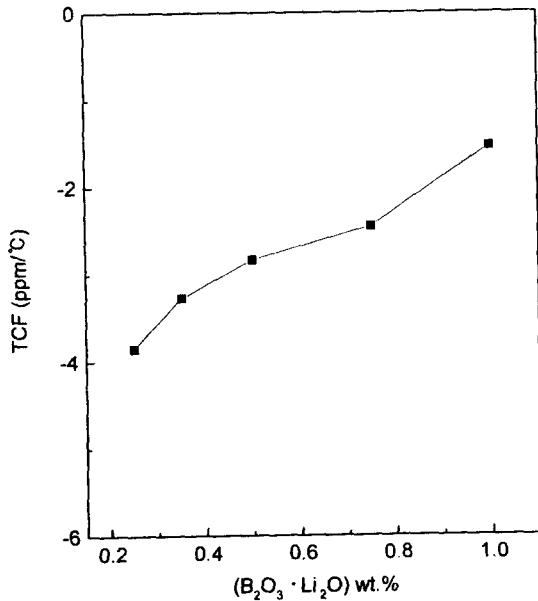


Fig. 8. Temperature coefficient of resonant frequency of $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ specimens doped with 1.0 mol.% Sb_2O_5 sintered at 1300 °C for 5 h as a function of the amount of $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$.

에 도달하였으며, 이보다 과량 첨가하는 경우에는 제 2상의 생성으로 인하여 감소하였다.

2) 1.0 mol.% Sb_2O_5 와 0.35 wt.% $(B_2O_3 \cdot Li_2O)$ 를 첨가한 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 세라믹스를 1250 °C에서 소결하면 TiO_2 가 제 2상으로 남아있었으나 1300 °C에서는 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 단일상으로의 소결과 함께 결정립 성장이 이루어졌으며, 1350 °C에서는 과대입장성장에 의하여 결정립내기공

(intragranular pore)이 생성되어 상대밀도 및 마이크로파 유전특성은 저하되었다.

참고 문헌

1. G. Wolfram and H.E. Göbel, *Mater. Res. Bull.*, **30** (7), 813-820 (1995).
2. R.E. Newnham, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(4) 216 (1967).
3. L.W. Coughnour, R.S. Roth, and V.A. DeProse, *J. Res. Natl. Bur. Standard*, **52**(1) 37-42 (1954).
4. D.M. Iddles, A.J. Bell, and A.J. Moulson, *J. Mater. Sci.*, **27**, 6303-6310 (1992).
5. N. Michiura, T. Tatekawa, Y. Higuchi, and H. Tamura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(3), 793-796 (1995).
6. Y. Fang, Z. Xu, A. Hu, and D.A. Payne, *Ferroelectrics*, **135**, 139-146 (1992).
7. K. Wakino, K. Minai, and H. Tamura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4) 278-281 (1984).
8. S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda, and H. Ouchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(6) 421-423 (1983).
9. Y.C. Heiao, L. Wu, and C.C. Wei, *Mat. Res. Bull.*, **23**, 1687-1692 (1988).
10. K.H. Yoon and E.S. Kim, *Mater. Res. Bull.*, **30**(7) 813-820 (1995).
11. K.H. Yoon, Y.S. Kim, and E.S. Kim, *J. Mater Res.*, **10**(8) 2085-2090 (1995).
12. R. Kudesia, A. McHale, and R.L. Snyder, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(12) 3215-3220 (1994).
13. T. Takada, S.F. Wang, S. Yoshikawa, S.J. Jang, and R.E. Newnham, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(9) 2485-2488 (1994).
14. B.S.R. Sastry and F.A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**(1) 7-17 (1958).
15. B.W. Hakki and P.D. Coleman, *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, **8**, 402-410 (1960).
16. Y. Kobayashi and S. Tanaka, *Tech. Rept. CPM 72-33*, Institute of Electron and Communication Engineers of Japan (1972).
17. W.S. Kim, T.H. Kim, E.S. Kim, and K.H. Yoon, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**(1998) 5367-5371 Part 1. No.9B, September 1998.
18. *Physical Constants of Inorganic Compound*, pp. B73-B140 in CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc., Boca Raton, FL, 1987.
19. P.C. Osbond, R.W. Whatmore, and F.W. Ainger, *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **36**, 167-178 (1985).
20. K.R. Han, J.W. Jang, S.Y. Cho, D.Y. Jeong, and K. S. Hong, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(5) 1209-1214 (1998).