

ZnTiO₃계 마이크로파용 유전체 세라믹스의 저온소결에 관한 연구

A Study on Low-Temperature Sintering of Microwave Dielectric Ceramics Based on ZnTiO₃

이지형*, 방재철*
(Ji-Hyung Lee*, Jaecheol Bang*)

Abstract

The effects of the sintering additives such as Bi₂O₃ and V₂O₅ on the microwave dielectric and sintering properties of ZnTiO₃ system were investigated. Densities of >97% of the theoretical densities have been attained for ZnTiO₃ at the sintering temperature range of 870~900°C with Bi₂O₃ and V₂O₅ additions of <1wt%, respectively. The best microwave dielectric properties of ZnTiO₃ were obtained with 0.6wt% Bi₂O₃ and 0.5wt% V₂O₅; Qxf₀ = 48,400 GHz, ε_r = 22, and τ_f = -43 ppm/°C. In order to improve temperature coefficient of resonance frequency, TiO₂ was added to the above system. The optimum amount of TiO₂ was 15mol% when sintered at 870°C, at which we could obtain following results ; Qxf₀ = 44,700 GHz, ε_r = 26, and τ_f = 0 ppm/°C.

Key Words : ZnTiO₃, microwave dielectric properties, sintering, sintering additives, Bi₂O₃, V₂O₅, TiO₂

1. 서 론

최근 정보통신의 발달로 인하여 이동통신이나 위성방송 등 마이크로파를 이용하는 유전체 세라믹소자에 대한 관심이 증대되고 있으며, 여기에 사용되는 마이크로파용 유전체소자의 소형화 및 고성능화에 대한 요구와 마이크로파 전자회로의 발달과 더불어 마이크로파 유전체 세라믹스의 연구가 활발히 진행되고 있다.[1-4] 이러한 기술을 적용하려면, 소자를 구성하는 유전체 물질의 소결이 내부회로를 구성하는 금속의 용융점(m.p.)보다 낮은 온도에서 소결이 가능하여야 하는데, 다층소자의 내부도체 금속의 저항에 의한 손실이 소자의 성능에 큰 영향을 미치므

로, 내부도체금속을 Ag(m.p. 961°C)나 Cu(m.p. 1063°C)와 같은 높은 전기전도도를 가지는 금속을 사용하여야 한다. 그러나 마이크로파 유전체 재료의 경우 소결온도 범위가 대부분 1200°C 이상으로 Ag나 Cu의 용융점보다 매우 높으므로 이들을 그대로 사용하는 것은 불가능하다. 따라서, 기존의 마이크로파 유전체 재료에 소결조제를 첨가하거나 그 자체로 소결온도가 낮은 저온소결형 마이크로파 유전체 재료를 개발하여 Ag나 Cu와 동시소결이 가능하도록 하기 위한 연구가 진행되고 있다. 최근에는 (Zn, Mg)TiO₃계, ZnTiO₃계 등의 유전체 세라믹스가 950°C 이하에서 소결이 가능하며 유전특성이 우수한 것으로 보고[5-8]되고 있어, 도체와 저온 동시소결이 가능한 소자로서의 응용 가능성을 보이고 있다.

본 연구에서는 ZnTiO₃계 유전체세라믹스에 Bi₂O₃와 V₂O₅를 첨가하여 저온소결을 시도하였으며, 저온소결에 따른 마이크로파 유전특성을 조사하였다.

* 순천향대학교 신소재화학공학부
(충남 아산시 신창면 읍내리 646,
FAX: 041-530-1494
E-mail: bangji@sch.ac.kr)

2. 실험 방법

ZnTiO₃계 세라믹 유전체를 제조하기 위해 출발원료로 99.9%순도를 가지는 ZnO(99.9%, 고순도화학연구소)와 TiO₂(rutile, 99.9%, 고순도화학연구소)분말을 선택하여 1:1 mol비로 칭량한 후 탈이온수(DI water)와 지르코니아볼을 이용하여 24시간 습식혼합을 하였다. 혼합물은 건조시킨다음 전기로에서 5°C/min의 승온속도로 700°C, 2시간 하소하였다. 하소한 분말에 소결조제로 Bi₂O₃(99.9%)와 V₂O₅(99.9%)를 일정비로 혼합한 다음, 24시간 습식분쇄하고, 전기오븐에서 건조한 후 건조된 분말에 바인더로서 1wt.%의 PVA를 첨가하여 혼합하였다. 혼합분말을 지름 15mm의 원주상 몰드에서 1000kg/cm²의 압력으로 성형한 후 전기로에서 5°C/min의 승온속도로 870°C와 900°C의 온도에서 5시간 소결하였다. 소결된 각 조성의 시편에 대하여 Network Analyzer(Wiltron 37437A)를 이용하여 Hakki와 Coleman[9-10]에 의해 제시되고 Kobayashi[11]등이 보정한 평행도체판법을 이용하여 유전율(ϵ_r)과 품질계수(Qxf₀)를 측정하였으며, 개방공진기법으로 공진주파수 온도계수(τ_f)를 측정하였다.

각 조성의 소결시편에 대해서는 XRD(Rigaku, D/Max-2200PC)분석을 하여 생성상 및 첨가물에 따른 이차상의 생성 여부를 알아보았고, 전자주사현미경(Jeol, JSM-5310)으로 미세구조를 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

ZnTiO₃에 소결조제로 0.6wt% Bi₂O₃ + 0~1wt% V₂O₅를 첨가하여 각각 870°C와 900°C의 온도에서 5시간 소결하고 측정한 상대밀도, 유전상수, 품질계수, 공진주파수 온도계수를 Fig. 1에 나타내었다. Bi₂O₃의 첨가량을 0.6wt%로 선택한 이유는 예비실험 결과 이 조성에서 소결온도 저하가 현저하였기 때문이며, 추가로 다양한 조성의 V₂O₅를 첨가함으로써 소결온도의 추가적인 저하 뿐 만 아니라 마이크로파 유전특성 중 특히 품질계수를 향상시키는 조성을 선택하고자 하였다. Fig. 1에서와 같이 두 소결온도 모두 0.2wt% V₂O₅의 첨가시 소결이 급격히 향상되어 상대밀도 98%이상의 치밀체가 되었으며, 이 이상의 V₂O₅ 첨가에서는 상대밀도의 변화가 거의 없었다. ϵ_r 도 0.2wt% V₂O₅의 조성까지 22로 증가하여 이 이상의 V₂O₅ 첨가에서는 큰 변화 없이 일정한 값을 나타냈으며, 이는 두 소결온도에서 동일하였다. 즉, 첨가한 소결조제의 양이 적기 때문에, 유전체의 유전율은 상대밀도 증가에 따른 기공의 감소에 따라

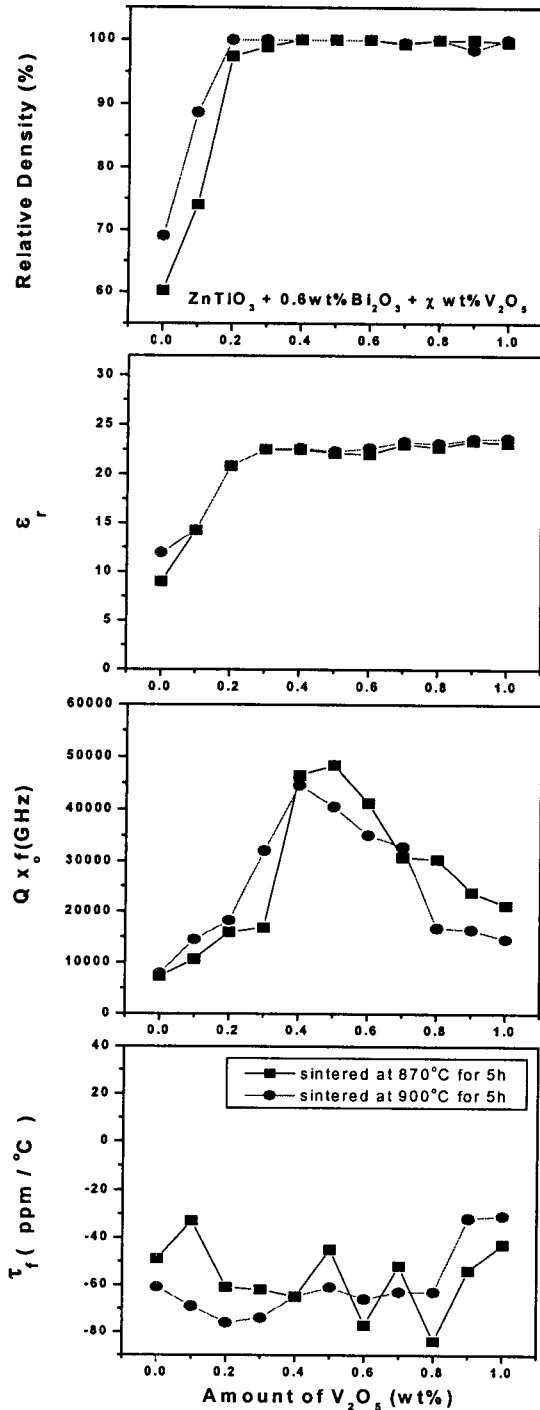


Fig. 1. Effect of V₂O₅ addition to ZnTiO₃ + 0.6wt%Bi₂O₃ system on density and microwave dielectric properties. Specimens were sintered at 870°C and 900°C for 5 h.

결정립을 나타내고 있다. $Q \times f_0$ 는 소결온도 870°C의 경우 V_2O_5 의 첨가량에 따라 증가하다가 0.5wt%에서 48,400 GHz의 최대값을 가지며 다시 서서히 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 경향은 소결온도 900°C의 시편에서도 유사하게 나타났으나 870°C의 경우보다 다소 낮은 값을 나타냈다. τ_f 는 두 소결온도 모두 첨가한 V_2O_5 전 조성에서 음의 값을 나타냈으며 약 -20 ppm/°C에서 -80 ppm/°C의 범위의 값에서 V_2O_5 의 첨가량과 무관하게 불규칙적으로 변화하였다.

이 유전체의 τ_f 를 양(+)의 값으로 증가시키기 위하여, 품질계수가 가장 높게 나타난 $ZnTiO_3 + 0.6wt\%Bi_2O_3 + 0.5wt\%V_2O_5$ 조성의 시편에 양(+)의 τ_f 값을 가진 TiO_2 를 다양한 조성으로 첨가하여 마이크로파 유전특성의 변화를 관찰했으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타냈다.

두 소결온도 모두에서 상대밀도는 TiO_2 의 첨가량에 따라 감소하였다. ϵ_r 은 두 소결온도 모두 TiO_2 의 첨가량에 비례하여 증가하였으며, 이러한 경향은 τ_f 의 변화에서도 유사하게 나타났다. 이는 TiO_2 가 $ZnTiO_3$ 에 첨가되어 $ZnTiO_3 \cdot yTiO_2$ 형의 고용체를 형성하지 않고 석출물의 형태로 존재함을 나타내며, 이는 Fig. 3에 나타난 미세구조 사진과 Fig. 4에 나타난 XRD 분석의 결과로부터도 확인 할 수 있다.

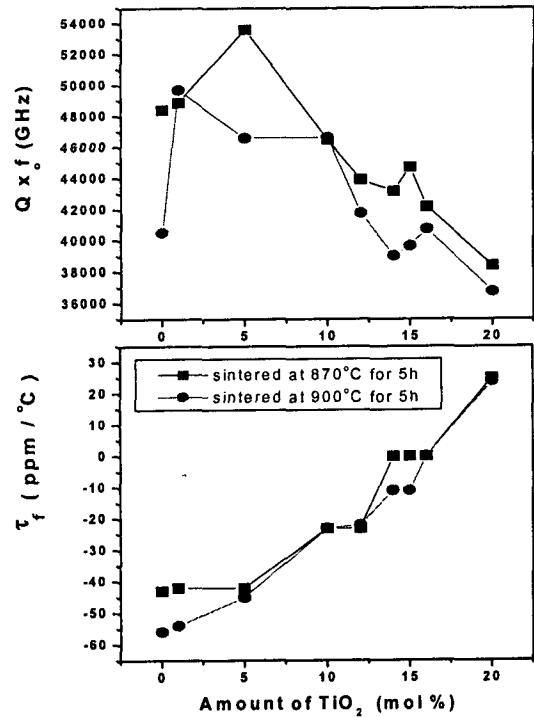
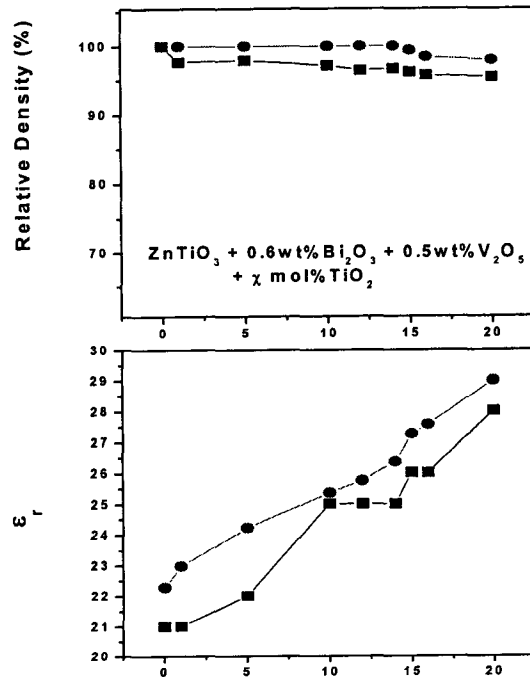
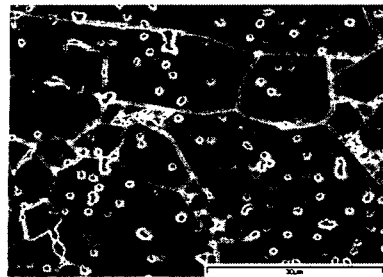


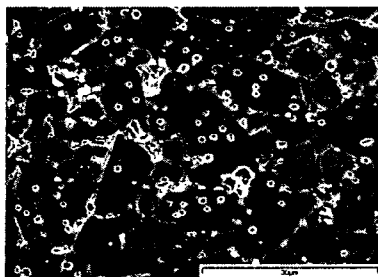
Fig. 2. Effect of TiO_2 addition to $ZnTiO_3 + 0.6wt\%Bi_2O_3 + 0.5wt\%V_2O_5$ system on density and microwave dielectric properties. Specimens were sintered at 870°C and 900°C for 5 h.

즉, Fig. 3은 $ZnTiO_3 + 0.6wt\%Bi_2O_3 + 0.5wt\%V_2O_5$ 조성의 시편에 TiO_2 를 각각 0, 5, 15, 20mol% 첨가한 시편을 870°C의 온도에서 소결한 후의 미세구조로써, TiO_2 의 첨가량에 따라 결정립계에 존재하는 석출물의 양이 증가하는 것이 관찰되었다. 이는 Fig. 4에 나타난 XRD 분석 결과로도 확인 할 수 있었는데 두 소결온도 모두에서 rutile상의 회절 강도가 TiO_2 증가에 따라 비례하여 증가하였다. $Q \times f_0$ 는 소결온도 870°C와 900°C의 경우 각각 5mol% TiO_2 와 1mol% TiO_2 에서 각각 54,000 GHz와 50,000 GHz의 최대값을 나타냈으며, 이후 TiO_2 의 증가에 따라 다시 감소하였다.

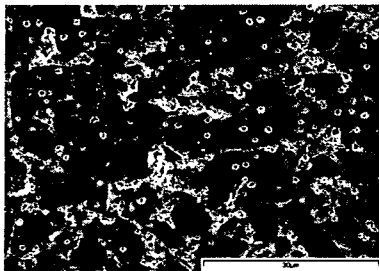
이상에서 볼 때 소량의 TiO_2 첨가에 따른 $Q \times f_0$ 의 증가는 Fig. 4 (a)와 (b)의 미세구조의 비교에서 알 수 있는 바와 같이 결정립의 균일도의 향상에 기인한다고 사료되며, 이 이상의 TiO_2 첨가에서는 결정립계에서의 석출물과 이 석출물에 의한 소결성 저하에 따른 기공의 증가에 의해 $Q \times f_0$ 가 감소한다고 사료된다.



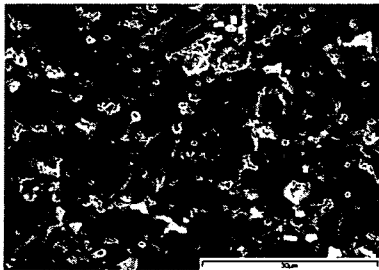
(a) 0mol%TiO₂



(b) 5mol%TiO₂



(c) 15mol%TiO₂



(d) 20mol%TiO₂

Fig. 3. SEM micrographs of ZnTiO₃ + 0.6wt%Bi₂O₃ + 0.5wt%V₂O₅ system with TiO₂ contents of (a) 0, (b) 5, (c) 15, and (d) 20 mol%. Specimens were sintered at 870°C for 5 h.

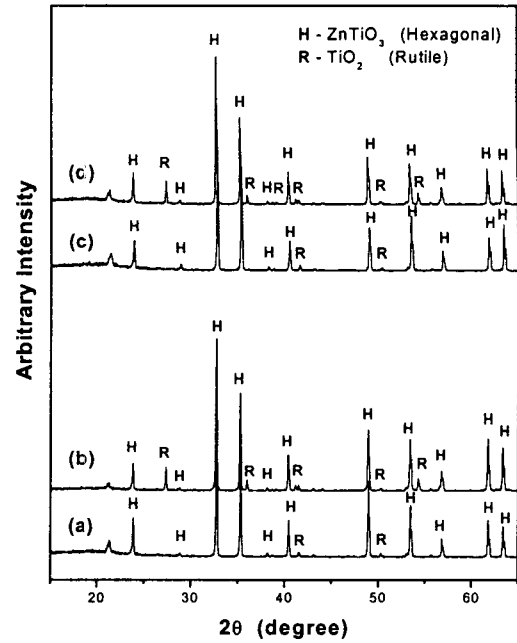


Fig. 4. XRD patterns of ZnTiO₃ + 0.6wt%Bi₂O₃ + 0.5wt%V₂O₅ system with TiO₂ contents of (a) 0, (b) 20 mol% sintered at 870°C for 5 h and (c) 0, (d) 20 mol% sintered at 900°C for 5 h.

한편, 앞서 언급한 바와 같이 τ_f 는 TiO₂의 첨가량에 비례하여 증가되다가 870°C 소결시편의 경우 15mol%에서 900°C 소결시편의 경우 16mol%에서 0 ppm/°C이 되었다. 이상을 종합하면, ZnTiO₃ + 0.6wt%Bi₂O₃ + 0.5wt%V₂O₅ + 15mol%TiO₂ 조성의 유전체를 870°C에서 소결할 때, Qxf₀ = 44,700 GHz, ϵ_r = 26, τ_f = 0 ppm/°C의 우수한 마이크로파 유전 특성을 얻었다.

4. 결론

본 연구에서는 ZnTiO₃세라믹 유전체에 마이크로파 유전특성 및 저온소결 특성을 향상시키기 위해서 소결첨가제로 Bi₂O₃와 V₂O₅를 첨가하였고, 여기에 공진주파수 온도계수를 조절하기 위하여 TiO₂를 첨가하였다. ZnTiO₃에 0.6wt%Bi₂O₃와 0.5wt%V₂O₅를 첨가함으로써 소결온도를 현저히 낮출 수 있었으며, 소결온도 870°C에서 Qxf₀ = 48,400 GHz, ϵ_r = 22, τ_f = -43 ppm/°C의 우수한 유전특성을 갖는 마이크로파 유전체를 제조하였다. 이 유전체의 공진주파

수 온도계수를 양(+)으로 조절하기 위하여 TiO₂를 첨가하였으며 15mol%첨가시 소결온도 870°C에서, Qxf₀ = 44,700 GHz, ε_r = 26, τ_f = 0 ppm/°C의 마이크로파 유전특성을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 연구비(과제번호:2000-2-30400-006-3)에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] J. Plourde and C. L. Ren, "Application of Dielectric Resonators in Microwave Components", IEE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-29, 754-70, 1981
- [2] H. Mandai and Okuko, "Low-Temperature Firable Dielectric Transactions", Vol . 32, pp. 91-100, 1993.
- [3] Richtmyer, "Dielectric resonators", Proc. IRE., Vol. 48, pp.391-398, 1939.
- [4] 김응수 등, "고주파 유전체 재료", 한국전기전자재료학회지, Vol. 11, No.5, pp. 394-399, 1995.
- [5] H. T. Kim, Y. H, Kim and J. D. Byun, "Phase Transtormation and Termal Stability in Zinc Magnesium Titanates", J. Korean Phy. Soc., 32[2] S159-S161, 1998.
- [6] 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.
- [7] H. T. Kim, Y. H, Kim and J. D. Byun, "Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Modified Zinc Titanates(1)", Mater, Res. Bull., 33[6] pp.963-73, 1998.
- [8] H. T. Kim, Y. H, Kim and J. D. Byun, "Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Modified Zinc Titanates(1)", Mater, Res. Bull., 33[6] pp.975-86, 1998.
- [9] 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.
- [10] D. C. Dube, "Dielectric Measurements on High-Q Ceramics in the Microwave Region", J. Am. Ceram. Soc., 80[5] pp. 1095-1100, 1997.
- [11] 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.