

YIG 소결시 나타나는 비정상입성장 현상과 그의 억제

Suppression of the abnormal grain growth in the sintering of YIG

김동영, 한진우, 전동석, 이상석.

(Dong-Young Kim, Jin-Woo Hahn, Dong-Suk Jun, Sang-Seok Lee.)

Abstract

In the sintering of YIG, abnormal grain growth phenomena was observed. This abnormal grain growth is related to the sintering temperature in this experiment. In the sintering below 1450°C., the sintered body showed narrow size distribution. However, in the sintering at 1450°C, a few grains grew rapidly with respect to other grains, and bimodal size distribution was appeared. Liquid phase was not observed far from the abnormally grown large grains, but only near the large grains. This means that the abnormal grain growth was caused by the nonuniform distribution of liquid phase which promote the grains growth. This nonuniform distribution of liquid phase was thought to be due to the nonuniform mixing of the starting materials. This abnormal grain growth was suppressed by enhance the compositional uniformity by multiple calcination.

Key Words : YIG, abnormal grain growth, multiple calcination

1. 서 론¹⁾

가네트 구조를 가지는 YIG(Yttrium Iron Garnet: $Y_3Fe_5O_{12}$)는 대표적인 연자성체 페라이트로 마이크로파대 영역에서 자성손실이 작기 때문에 현재 다양한 대역(400MHz - 40GHz)에서 써클레이터, 아이슬레이터 등의 무선통신용 비가역소자로 널리 응용되고 있다[1]. 이러한 자성체가 통신용 부품으로 사용되기 위해서는 포화자화 값과 자성손실 등의 물리적 성질을 조절해 주어야 한다. 일반적으로 YIG의 포화자화값은 자성원소인 철을 Al, In 등의 비자성원소로 치환시켜 임으로 조절이 가능한 것으로 알려져 있다.[2] 자성체의 자성손실 값은 최종 소자의 삽입손실에 직접적인 영향을 미치는 요소로 되도록 작은 값을 가지는 것이 소자의 구현에 유리하다. 일반적으로 자성체의 자성손

실에 영향을 미치는 요소로는 재료가 가지는 교류한 완화(relaxation), 불순물에 의한 완화, 재료 내부에 존재하는 결함에 의한 완화 등의 요소가 거론된다[3]. 이 중에서 순수한 YIG의 소결시 가장 중요한 것이 결함에 의한 완화이다. 따라서 저손실의 자성체를 제조하기 위해서는 균일한 미세구조를 가지는 소결체의 제조가 필수적이다. 이러한 균일한 미세구조를 얻기 위해서는 소결시 입자가 균일하게 성장하는 것이 유리하며 비정상 입성장 등과 같은 불균일한 입성장은 억제되어야 한다. 산화물의 소결시 나타나는 비정상 입성장은 Mn-Zn ferrite[4], Al_2O_3 [5], $BaTiO_3$ [6], $ZnO-Bi_2O_3$ [7] 등에서 관찰되었으며, 그 원인으로는 초기분말의 넓은 입도분포, 불균일한 치밀화, 미량 액상의 불균일 분포, 입계특성의 이방성, 그리고 입성장을 억제하는 이차상의 불균일한 분포 등이 제시되었다.

본 실험에서는 순수한 YIG의 소결에서 나타나는 비정상 입성장 현상에 관해서 조사하고, 공정조건을 조절하여 이러한 비정상 입성장을 억제하는

한국전자통신연구원 유전체RF소자팀
(대전시 유성구 가정동 161)
Fax: 042-860-5804
E-mail: kimdyey@etri.re.kr

방법을 조사하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 실험에서는 출발원료로 Fe_2O_3 (일본 고순도 화학사 제품, 순도 99.9%) 와 Y_2O_3 (일본 고순도 화학사 제품, 순도 99.9%) 을 YIG의 조성비인 5:3 의 몰비로 평량 하여 증류수와 지르코니아 볼을 혼합 하여 24시간동안 ball milling 하였으며 $120^{\circ}C$ 에서 24시간 건조 시킨 후 $1200^{\circ}C$ 에서 4시간 하소하였다. 하소 된 분말을 다시 ball milling 하고 이를 $120^{\circ}C$ 에서 24시간 건조 시켜서 출발 분말을 제조 하였다. 제조된 분말을 직경 12mm 의 디스크형 몰드를 이용하여 약 $1.5ton/cm^2$ 의 압력으로 성형 하였다. 성형 된 시편을 $1350^{\circ}C$, $1400^{\circ}C$, $1450^{\circ}C$, $1500^{\circ}C$ 의 온도에서 4시간 동안 소결하였다. XRD 를 이용하여 소결된 시편의 결정성을 조사하였으며, 아르키메데스법을 이용하여 소결밀도를 구하였으며, 광학현미경으로 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 각 온도에서 소결한 소결체의 미세구조를 나타내었다. $1400^{\circ}C$ 에서 소결한 소결체는 평균 입경이 $20\mu m$ 정도의 입자들로 구성되어 있는 전형적인 소결체의 구조를 보여준다. 그러나 $1450^{\circ}C$ 에서 소결한 소결체는 소수의 크기가 매우 큰 입자들이 존재하고 이들 주위를 평균 크기가 $20\mu m$ 정도인 다수의 입자들이 둘러싸고 있는 비정상적인 구조를 가지고 있다.

요업체에서 이러한 비정상입성장이 일어나는 요인으로는 원료분말의 넓은 입도분포, 소량의 액상의 존재, 소결체 내에 존재하는 화학적, 물리적 불균일성 등이 제시되고 있으나 현재까지 명확한 원인규명이 이루어지지 않고 있다. YIG의 상평형도를 보면 공정중에 중간상인 perovskite 구조를 가지는 $YFeO_3$ 상이 생길 수 있으며, $1470^{\circ}C$ 에서 공융점(eutetic point)을 가지고 있다. 또한 Y_2O_3 와 Fe_2O_3 의 성분비에 매우 민감하여 단일상의 YIG 소결체를 얻기 위해서는 분말의 혼합과정에 주의를 기울여야 함을 알 수 있다. 본 실험에서 비정상입성장이 발생하는 소결온도는 $1450^{\circ}C$ 로 이 온도보다 낮은 온도에서 소결한 소결체는 평균입경이 매우 작은 입자들이 균일한 입도 분포를 가지는 일반적인 입성장을 보여주며 $1500^{\circ}C$ 에서 소결한 소

결체는 입경이 1mm 정도의 큰 입자들로 구성되어 있으며 균일한 입도분포를 가진다.

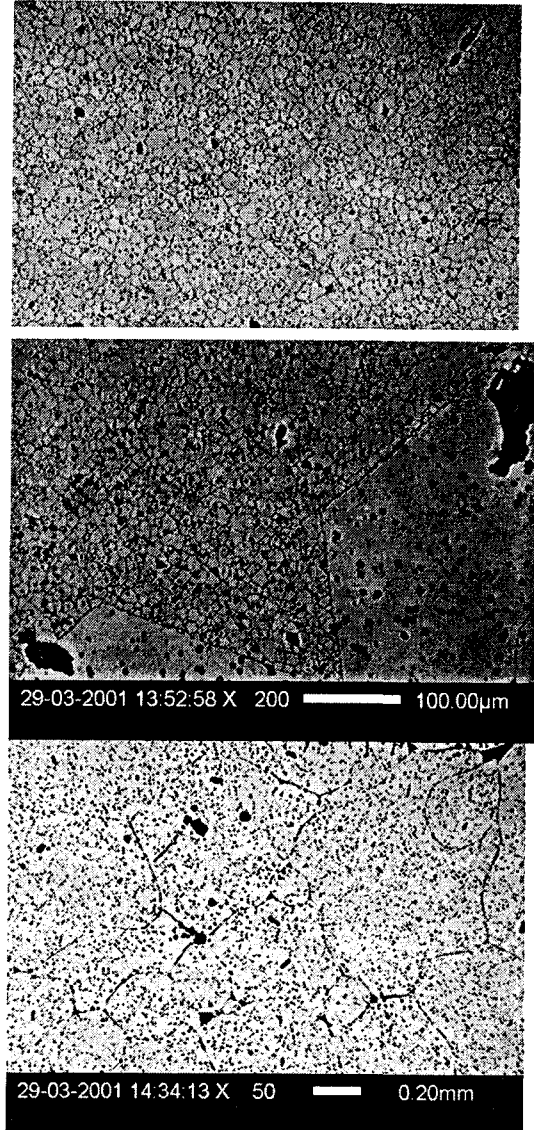


그림 1. 각 온도에서 소결한 소결체의 광학 현미경 사진.(a) $1400^{\circ}C$ (b) $1450^{\circ}C$ (c) $1500^{\circ}C$

Fig. 1. Microstructure of the sintered samples at various temperature.

(a) $1400^{\circ}C$ (b) $1450^{\circ}C$ (c) $1500^{\circ}C$

위와 같이 $1450^{\circ}C$ 에서 비정상입성장이 발생하는 원인으로는 원료분말의 불균일한 혼합에 의한 국부적인 액상의 생성을 생각할 수 있다. 앞에서도

언급한 바와 같이 Y_2O_3 와 Fe_2O_3 계에서는 Fe_2O_3 가 과량인 영역에서 $1470^\circ C$ 에서 공융점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서와 같이 고상반응을 이용하여 분말을 합성하는 경우는 국부적으로 Fe_2O_3 가 과량인 영역이 존재하게 된다. 이러한 영역이 존재하여도 공융점이 $1470^\circ C$ 이므로 $1450^\circ C$ 에서는 액상이 생성되지 않아야 한다. 그러나 실제로는 Fig. 2에서와 같이 액상이 생성되는 것으로 확인되었다. 이는 $BaTiO_3$ 의 소결실험등에서도 보고되는 현상으로 본 실험에서 사용한 분말에 있는 불순물과 공정중에 혼입되는 불순물 등에 의하여 액상이 생성되는 온도를 낮추었기 때문으로 생각된다.

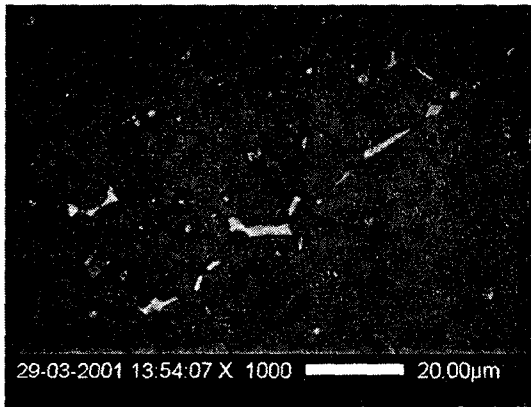


그림 2. $1450^\circ C$ 에서 소결한 소결체의 광학현미경 사진.

Fig. 2. Microstructure of the samples sintered at $1450^\circ C$

위의 그림에서 알 수 있듯이 비정상 입성장에 의해서 성장된 큰 입자의 주위에 액상이 존재하며 큰 입자에서 떨어져 있는 작은 입자들 주위에는 액상이 존재하지 않는다. 따라서 이러한 불균일한 액상에 형성에 의해서 액상 주위의 입자들의 성장이 촉진되고 이러한 입자들이 주위의 작은 입자들을 소멸시키며 성장하여 비정상 입성장이 일어나는 것으로 보인다. 그러나 $1500^\circ C$ 에서 소결한 소결체에서는 비정상적으로 큰 입자들이 주위의 작은 입자들을 모두 소멸시켜서 서로 만나기 때문에 더 이상의 비정상 입성장은 일어나지 않고 다시 정상 입성장으로 바뀐다.

이러한 비정상 입성장을 억제시키기 위한 방법으로 첫째 적절한 소결조제의 첨가로 적정 소결온도를 액상이 생성되는 온도 이하로 낮추는 방법,

둘째, 하소된 분말의 조성적인 균일도를 향상시켜 액상의 생성을 억제하는 방법이 고려될 수 있다.

본 연구에서는 둘째 방법인 하소된 분말의 조성적인 균일도를 향상시켜 비정상 입성장을 억제하는 실험을 시행하였다. 분말의 균일도를 향상시키는 방법으로는 공침법 등의 화학적 방법을 사용하는 것이 가장 유리하나 공정이 복잡해지고 가격이 상승한다는 단점이 있다. 본 실험에서는 원료 분말의 하소공정을 여러번 반복하여 분말의 조성적인 균일도를 향상시키는 방법을 사용하였다. Fig. 3에 하소공정을 3회 반복하여 제조한 분말을 원료로 $1450^\circ C$ 에서 소결한 소결체의 미세구조를 나타내었다.

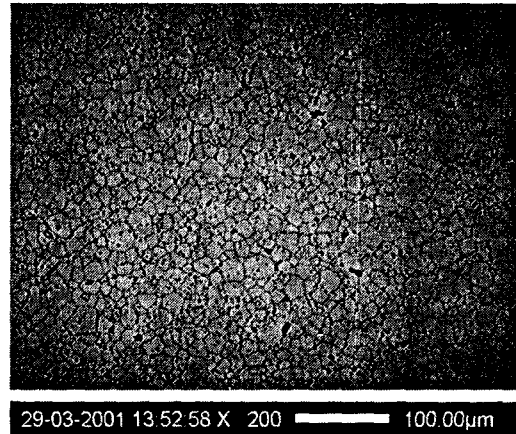


그림 3. 하소공정을 3회 반복한 분말을 이용하여 $1450^\circ C$ 에서 소결한 소결체의 광학현미경 사진.

Fig. 3. Microstructure of the samples sintered at $1450^\circ C$ with powders calcined three times.

위의 사진에서 알 수 있듯이 $1450^\circ C$ 에서 소결한 시편에서 비정상 입성장은 일어나지 않고 균일한 입도분포를 가지는 소결체를 얻을 수 있었다. 그러나 이렇게 하소공정을 3회 반복한 경우에도 $1500^\circ C$ 에서 소결할 경우 비정상 입성장이 관찰되었다. 이는 고상 반응으로 합성하는 방법으로는 조성의 균일성을 향상시키는 것이 한계가 있기 때문으로 생각된다. 그러나 YIG 소결의 적정온도인 $1450^\circ C$ 이하에서는 비정상 입성장이 관찰되지 않았으므로 3회 하소의 경우 실제 소자에 사용되는 소결체의 제조에는 큰 문제가 없다고 생각된다.

Fig. 4에 하소공정이 1회인 경우와 3회 반복했

을 경우 최종 소결체의 소결밀도의 변화를 나타내었다. 하소를 한번 시행한 경우보다 3회 반복한 경우가 소결 밀도가 증가하였음을 알 수 있다.

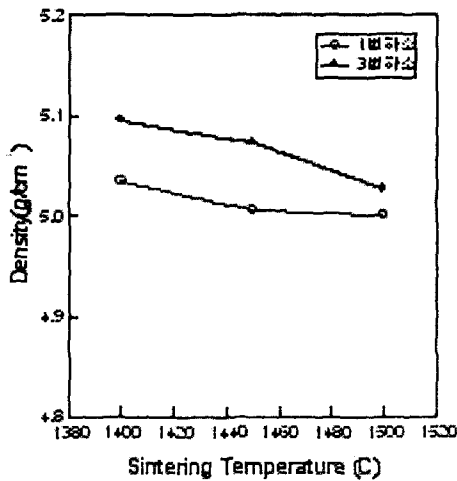


그림 4. 소결온도에 따른 소결 밀도의 변화
Fig. 4. Variation of density with sintering temperature.

4. 결론

YIG의 소결시에 나타나는 비정상 입성장은 소결 온도에 민감하여 1450°C에서 소결한 시편에서만 관찰되었다. 이는 원료의 고상 합성 시에 발생하는 조성적인 불균일에 의해서 국부적으로 액상이 생성되고 이러한 액상에 의해 입자의 성장이 촉진되어 소수의 입자들이 비정상적으로 성장되기 때문이다. 따라서 소결온도가 액상이 생기는 온도보다 낮은 경우에는 비정상 입성장이 발생하지 않는다. 이러한 비정상 입성장은 하소 공정을 반복하여 분말의 조성적인 균일성을 향상시킴으로써 어느 정도까지 억제할 수 있었다.

참고 문헌

[1] R. F. Soohoo, "Microwave Magnetics", Harper & Row Publishers, Ch9, 1985
 [2] G. F. Dionne, "A Review of Ferrites for Microwave Applications" Proc. of the IEEE, vol.63, No.5, pp777-789, 1975
 [3] J. M. Desvignes, D. Mahasoro, H. Le Gall, "Narrow FMR Linewidth dependence of growth conditions in LPE YIG Films", IEEE trans.

mag. vol.MAG-23, No.5, pp3724-3726, 1987
 [4] G. R. Chol, "Influence of Milled Powder Particle Size Distribution on the Microstructure and Electrical Properties of Sintered Mn-Zn Ferrite", J. Am. Ceram. Soc., 54(1), 1241-44 1971
 [5] S. J. Bennison and M. P. Harmer, "Microstructural Studies of Abnormal Grain Growth Development in Al₂O₃", Materials Science Monographs, vol. 16, pp.929-938, 1983
 [6] D. F. K. Hennings, R. Janssen and P. J. S. Reynen, "Control of Liquid-Phase-Enhanced Discontinuous Grain Growth in Barium Titanate", J. Am. Ceram. Soc., vol.70 no.1 pp.23-27, 1987
 [7] J. Wong, "Sintering and Varistor Characteristics of ZnO-Bi₂O₃ Ceramics", J. Appl. Phys., vol.51 No.8 pp.4453-4459, 1989