

하소온도에 따른 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 계의 마이크로파 유전특성

심우성, 방재철

순천향대학교 신소재화학공학부

Effect of Calcination Temperatures on Microwave Dielectric Properties of $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$

Woo-Sung Sim, Jaechol Bang

Division of Materials and Chemical Engineering, Soonchunhyang University

요약

하소온도에 따른 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 마이크로파 유전체 세라믹스의 소결거동과 마이크로파 유전특성의 변화를 연구하였다. 저온소결을 위하여 0.45 wt.% Bi_2O_3 와 0.55 wt.% V_2O_5 를 첨가하였으며, 1000°C이하의 온도에서 소결하여 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. 800°C~1000°C의 범위의 여러 온도에서 하소를 하고 소결 전·후의 존재상과 미세구조의 분석을 통하여, 하소한 분말에 존재하는 미반응상 및 이차상이 최소화될 때 높은 $Q \times f_0$ 값을 갖는 것을 알 수 있었다. 1000°C에서 하소한 후 900°C에서 소결했을 때, 주상이 Hexagonal이고 미세구조가 균일하였으며, 이때 $Q \times f_0 = 42,000GHz$, $\epsilon_r = 22$ 를 나타냈다.

1. 서론

최근 이동통신 및 위성방송 등 고주파 정보통신기기의 급속한 발전으로 마이크로파용 소자의 응용 및 개발에 대한 연구가 활발히 전개되고 있다. 특히 적층형 고주파 소자용 유전체 세라믹스는 요구되어지는 유전특성 뿐만 아니라, 전기전도도가 높으며 용융점 낮은 Ag, Cu 등과 같은 내부전극과 동시소결하기 위해 저온에서 소결이 가능하게 하는 것이 필수적이다. [1-2] 현재 개발된 유전체 세라믹스 중 $(Zn_{1-x}Mg_x)TiO_3$ 계, $ZnTiO_3$ 계 등의 유전체 세라믹이 일반적인

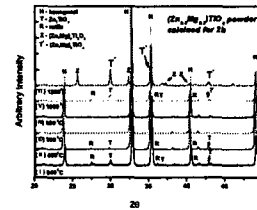
고상 반응법으로 합성시 1100°C이하에서 소결이 가능하고 유전특성이 우수하다고 밝혀졌다. 그러나, 일반적인 고상반응법으로 $(Zn_{1-x}Mg_x)TiO_3$ 유전체의 합성시 미반응물이나 이차상 형성 등의 문제점으로 인해 유전특성 저하를 야기시킬 수 있지만 이에 관한 연구는 아직 없는 실정이다.

이에 본 연구에서는 마이크로파 유전특성이 우수하며 소결온도가 낮은 조성인 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 계에 대하여 제조공정 중에 필히 거치게 되는 하소공정과 소결조제의 첨가에 따른 재료의 소결 및 마이크로파 유전특성의 변화를 연구하여 최적의 하소 및 소결 조건을 확립하고자 하였다.

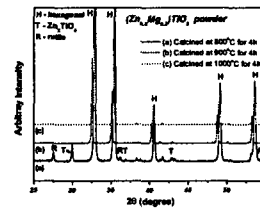
2. 실험 방법

(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃ 세라믹 유전체를 제조하기 위해 출발원료로 99.9% 이상의 순도를 갖는 ZnO(고순도 화학연구소, Japan), TiO₂(rutile, 고순도 화학연구소, Japan), MgO(고순도 화학연구소, Japan)분말을 선택하여 ZnO : MgO : TiO₂ = 0.8 : 0.2 : 1 mol비로 칭량한 후, 탈이온수(Di-Water)와 지르코니아물을 이용하여 24시간 습식혼합을 하였다. 혼합물은 건조시킨 후, 5°C/min의 속도로 승온하여 800°C~1000°C의 온도에서 4시간 하소하였으며, 하소한 분말에 순도 99.9%이상의 Bi₂O₃와 V₂O₅를 (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃에 대한 무게비 0.45:0.55로 혼합한 다음, 24간 습식분쇄하고 전기오븐에서 건조한 수 건조된 분말에 바인더로서 1 wt.%의 PVA를 첨가하여 혼합하였다. 혼합분말을 파립화(granulation)한 후, 원주형 몰드에 넣고 1000kg/cm²의 압력으로 일축가압성형하여 직경 15mm, 두께 6.75mm의 중형비 0.45로 성형한 다음, 전기로에서 5°C/min의 승온 속도로 850°C~1000°C의 온도에서 5시간 소결하였다. 소결된 각 조성별 시편의 수축율을 측정하였고, 온도에 따른 소결조제의 상형성은 DSC(STA409C, Netzsch, Germany)로 측정하였다. Network Analyzer(8720ES, Agilent, USA)를 이용하여 Hakki와 Coleman에 의해 제시되고 Kobayashi들이 보정한 평행판법(parallel plate method)을 이용하여 유전율(εr)과 품질계수(Q×f)를 측정하였다. 각 조성별 소결시편의 결정상은 XRD (D/Max-2200PC, Rigaku, Japan)로 분석을 하였으며, 미세구조는 전자주사현미경(JSM-5310, Jeol, Japan)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰



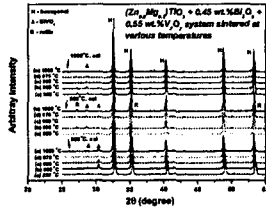
(a)



(b)

Fig. 1. XRD patterns of calcined (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃ powders

Fig. 1(a)와 (b)는 800°C~1000°C에서 각각 2시간과 4시간동안 하소한 (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃분말의 XRD회절패턴을 나타내었다. (a), (b)모두 800°C~1000°C의 하소온도에서 하소한 분말의 주상이 hexagonal (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃와 ZnTiO₃로 동일하였지만, 800°C에서 하소한 분말의 경우 미반응상이 상대적으로 많이 남아있음을 알 수 있었다. 특히 (a)의 경우에서와 같이 유지시간이 2h으로 충분하지 못하면 900°C이상의 온도에서도 단일상의 hexagonal (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃상을 얻지 못하며 잔류 미반응상이 존재한다는 것을 알 수 있었다. 결국 900°C~1000°C범위에서 4시간 유지시 미반응상이 없는 단일상의 hexagonal상을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.



(a) $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ additive

Fig. 2. XRD patterns of sintered $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{TiO}_3$ specimen.

한편 Fig.2 (a)는 800°C~1000°C에서 하소한 후, 소결조제로 0.45wt.% Bi_2O_3 와 0.55wt.% V_2O_5 를 첨가하여 여러 온도에서 소결한 시편의 XRD 패턴이다. 전 소결온도 범위에서 hexagonal상이 주상으로 나타났지만 이차상인 BiVO_4 상이 존재하고 있는 것을 알 수 있다. BiVO_4 상의 형성과정을 알아보기 위하여 Bi_2O_3 와 V_2O_5 의 혼합분말에 대한 DSC측정을 하였다. 소결과 동일하게 5°C/min로 승온하며 측정된 결과를 Fig.3에 나타내었다. Fig.3에 나타난 바와 같이 약 650°C에서 BiVO_4 상합성이 일어나며, 약 935°C에서 용융된다.

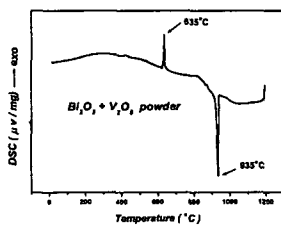


Fig. 3. DSC curves of Bi_2O_3 and V_2O_5 mixed powders.

이러한 이차상이나 미반응상은 소결 및 미세구조에 영향을 주며 궁극적으로는 마이크로파

유전특성의 변화를 초래하게 된다. 이를 확인하기 위하여 소결 수축율, 유전상수, 품질계수($Q \times f_0$)를 측정하였으며 이를 Fig.4에 나타내었다. 하소온도별 수축율의 경향은 유사하였으나 하소온도가 높을수록 수축율이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 낮은 하소 및 소결온도에서 상대적으로 많이 존재하는 미반응상과 이차상이 소결을 저하시킨 결과로 사료된다. 유전상수는 900°C에서 하소한 시편이 다소 높았지만 하소온도에 따라 큰 차이는 없었다. 한편, $Q \times f_0$ 값은 하소온도별로 그 차이가 많이 낮으며 하소온도에 비해하였다. 이는 수축율 결과에서 언급한 바와 같이 하소온도 저하시 미반응상과 이차상에 의한 소결저하와 미세조직의 불균일도가 상대적으로 큰 것에 기인하는 것으로 사료된다.

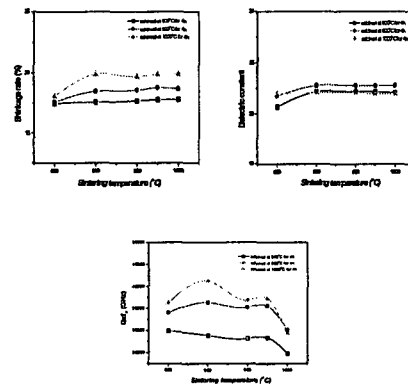


Fig. 4. Dielectric Properties of sintered $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{TiO}_3$ specimen.

소결온도가 지나치게 높게 되면 액상의 소결조제에 의해서 과소결이 촉진되어 입자성장이 과대해져 $Q \times f_0$ 값이 저하되나, 소결조제의 용융온도 직전에서 소결을 하면 치밀화 및 입자성장이 적당하게 일어나고 미세조직이 균일하여 높은 $Q \times f_0$ 값을 나타내는 것으로 사료된다. 위에서 언급한 하소온도 및 소결온도별 시편의 미세조직을 확인하기 위하여 주사전자현미경으로 관찰하였다. Fig.5에 나타난 바와 같이 소결온도의

증가에 따라 입자성장이 두드러짐을 알 수 있으며, 1000℃에서 하소하고 900℃에서 소결한 시편의 경우가 미세조직의 치밀도나 균일도가 가장 우수함을 확인 할 수 있었다.

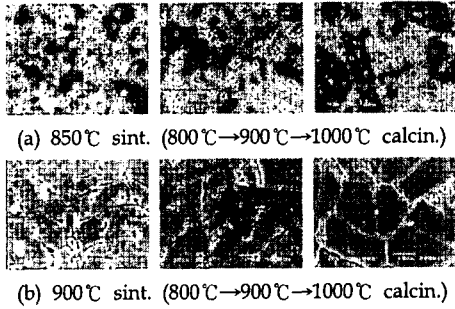


Fig. 5. SEM micrographs of sintered $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ specimen.

4. 결 론

본 연구에서는 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 계에 대하여 하소온도가 소결 및 마이크로파 유전 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 800℃에서 1000℃의 온도범위에서 하소하고 850℃에서 1000℃의 온도범위에서 소결한 후, 존재상 및 미세조직과 소결 및 마이크로파 유전특성간의 관계를 분석하였다. 하소 후의 미반응상이나 이차상은 소결의 저하 및 미세조직의 불균일을 초래하며, 높은 소결온도는 파소결을 야기시켜 마이크로파 유전 특성을 저해시켰다. 하소온도와 소결온도가 각각 1000℃와 900℃일 때, 가장 우수한 마이크로파 유전특성이 나타났으며, 이때의 $Q \times f_0$ 값은 42,000GHz이고 유전상수는 22이었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 순천향대학교 차세대BIT무선부품연구센터(R12-2002-052-03002-0)의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

- [1] 이지형, 방재철, "ZnTiO₃계 마이크로파용 유전체 세라믹스의 저온소결에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 15권, 1호, p. 30, 2002.
- [2] H. T. Kim, Y. H. Kim and J. D. Byun, "Phase Transformation and Thermal Stability in Zinc Magnesium Titanates", J. Korean Phy. Soc., Vol. 32, No. 2, p. S159, 1998.
- [3] H. T. Kim, Y. H. Kim and J. D. Byun, "Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Modified Zinc Titanates(1)", Mater, Res. Bull., Vol. 33, No. 6, p. 963, 1998.
- [4] H. T. Kim, Y. H. Kim and J. D. Byun, "Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Modified Zinc Titanates(11)", Mater, Res. Bull., Vol. 33, No. 6, p. 975, 1998.