

B₂O₃의 첨가가 (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃ 마이크로파 세라믹스에 미치는 영향

심우성, 방재철
순천향대학교

Effect of B₂O₃ Addition on (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃ Microwave Ceramics

Woo-sung Sim, Jaecheol Bang
Soonchunhyang Univ.

Abstract

The effect of B₂O₃ addition on the sintering behavior and microwave dielectric properties of (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃ ceramic system were investigated. Highly dense samples were obtained at the sintering temperatures below 900°C. Temperature coefficient of resonance frequency(τ_f) changes to a positive value with increasing the amount of B₂O₃ because of the increased amount of rutile phase. The $Q \times f_0$ values were determined by the microstructures and sintering shrinkages which are affected by the rutile or second phase. When 6.19 mol.% of B₂O₃ added and sintered at 900°C for 5h, it exhibits $\epsilon_r = 23.5$, $Q \times f_0 = 67,500$ GHz, and $\tau_f = -1.42$ ppm/°C.

Key Words : (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃, microwave dielectric properties, sintering, rutile, second phase, B₂O₃

1. 서론

현재 이동통신 시장이 급속도로 증가함에 따라 다양한 통신방법과 대규모의 정보처리를 수용하기 위하여 사용 주파수가 점차 높아지게 되었고, 이에 따라 이동통신 시스템의 소형화, 경량화, 고성능화 등 다양한 요구를 충족시키기 위한 우수한 마이크로파 유전특성을 갖는 세라믹 소재 개발의 중요성이 부각되고 있다. 현재 유전율이 10 이하인 안테나 또는 기판용 LTCC소재는 많은 연구가 이루어진데 반해 유전율이 20~50정도인 LTCC 소재연구는 미미해 이에 따른 폭넓은 연구 및 개발이 시급한 실정이다.[1,2] 한편, 기존의 ZnTiO₃계에 TiO₂(rutile)와 B₂O₃를 첨가한 보고가[3] 있지만, 이계에 MgO가 치환된 (Zn_{1-x}Mg_x)TiO₃계의 저온소결에 관한 연구는 미미한 실정이다. 이에 본 연구에서는 유전율이 약 25이고 비교적 저온에서 소결이 가능한 (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃계 유전체 세라믹을 선택하고 액상 소결조제로 B₂O₃를 첨가하여 저온소결에 따른 소결거동과 마이크로파 유전특성을 연구하여 LTCC 소재로서의 가능성을 조사하였다.

2. 실험 방법

(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃ 세라믹 고주파 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 지르코니아볼을 이용하여 24시간 습식혼합을 하였다. 혼합물은 건조시킨 후, 5°C/min의 속도로 승온하여 900°C에서 4시간 하소하였으며, 저온소결을 위해 하소한 분말에 순도 99.9%이상의 B₂O₃를 일정비로 혼합한 다음, 24시간 습식분쇄하고 전기오븐에서 건조한 수 건조된 분말에 바인더로서 1 wt.%의 PVA를 첨가하여 혼합하였다. 혼합분말을 과립화(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 870°C~900°C의 온도에서 5시간 소결하였다. 소결된 각 조성별 시편의 수축율을 측정하였고, 온도에 따른 상형성

및 분해거동은 DSC(STA409C, Netzsch, Germany)로 측정하였다. Network Analyzer(8720ES, Agilent, USA)를 이용하여 Hakki와 Coleman[4,5]에 의해 제시되고 Kobayashi[6]등이 보정한 평행판법(parallel plate method)을 이용하여 유전율(ϵ_r)과 품질계수($Q \times f_0$)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

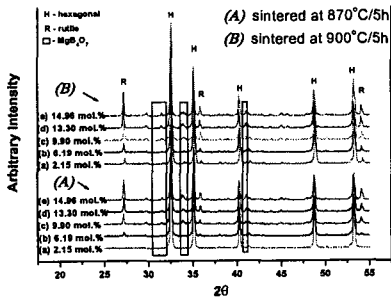


Fig. 1. XRD patterns of $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3 + y \text{ mol.}\% B_2O_3$ specimen sintered at 870°C and 900°C for 5h.

Fig.1의 XRD분석을 살펴보면 주상은 hexagonal 상으로 큰 변화가 없었지만 B_2O_3 의 첨가량이 증가할수록 TiO_2 (rutile)상과 이차상(MgB_4O_7)의 회절강도가 증가하고 있음을 알 수 있다. 한편, 870°C 소결시편의 경우는 2.15mol.% B_2O_3 를 첨가하였을 때 TiO_2 (rutile)상과 이차상이 생성되지 않는데, 이는 이 소결온도에서 충분한 양의 액상이 형성되지 않아 첨가 분말간의 반응이 잘 일어나지 않았기 때문인 것으로 사료된다. 그 이상의 B_2O_3 첨가에서는 TiO_2 (rutile)상과 이차상이 동시에 생성되고 있음을 알 수 있다.

이러한 rutile상과 이차상의 존재는 DSC 측정에 의해서도 확인할 수 있었는데, Fig. 2에 나타낸 바와 같이 6.19 mol% B_2O_3 를 첨가한 경우 810°C 근처에서 이차상이 형성되며 850°C 부근에서 rutile상이 석출됨을 알 수 있었다. 이는 900°C 소결시편의 경우에 B_2O_3 첨가에 따른 치밀화가 상대적으로 빠르게 진행되고, B_2O_3 첨가량이 크게 증가했을 시에는 과소결 현상이 보다 크게 진행된 것에 기인하는 것으로 사료된다. 유전상수와 품질계수 값은 수

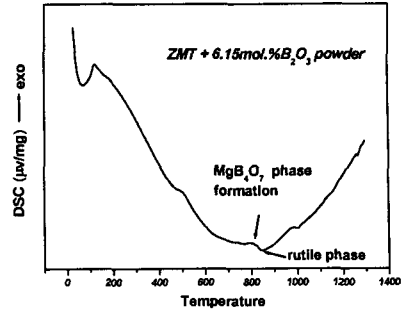


Fig. 2. DSC curves of $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3 + 6.19 \text{ mol.}\% B_2O_3$ powder.

B_2O_3 첨가에 따른 소결과 마이크로파 유전특성의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 조성에 따른 수축율은 9mol.% B_2O_3 첨가까지는 900°C 소결시편의 경우가 높았으나, 그 이후의 첨가량에서는 870°C 소결시편의 경우가 높게 나타났다.

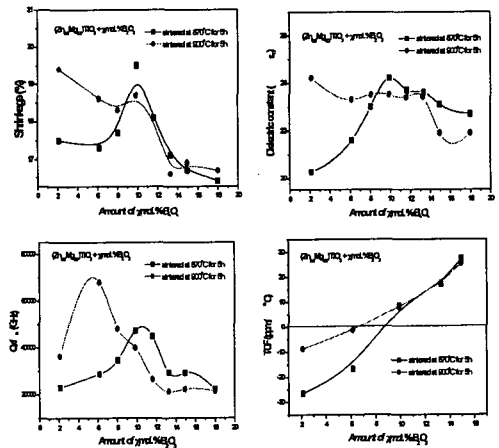


Fig. 3. Dielectric properties of $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3 + y \text{ mol.}\% B_2O_3$ specimen sintered at 870°C and 900°C for 5h.

축율의 변화 양상과 유사하였으며 특히 품질계수의 경우 6.19mol.% B_2O_3 를 첨가한후 900°C에서 소결한 시편이 타 조성에 비해 매우 높은 60,000GHz 이상으로 측정되었다. 공진주파수 온도계수값은 B_2O_3 의 첨가량에 비례하여 양으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 XRD분석에서 나타났듯이 B_2O_3 첨가로 인한 TiO_2 (rutile) 증가에 의한 결과이다. Fig. 4에 B_2O_3 의 첨가량에 따른 미세조직의 변화를

나타내었다. 870°C 소결시편의 경우 B₂O₃첨가량이 증가할수록 입자성장이 둔화되어 가는 경향을 보이고 있지만 900°C소결시편의 경우에는 액상양의 증가와 더불어 입자성장이 일어나고 있는 서로 상반되는 결과가 나타나고 있다.

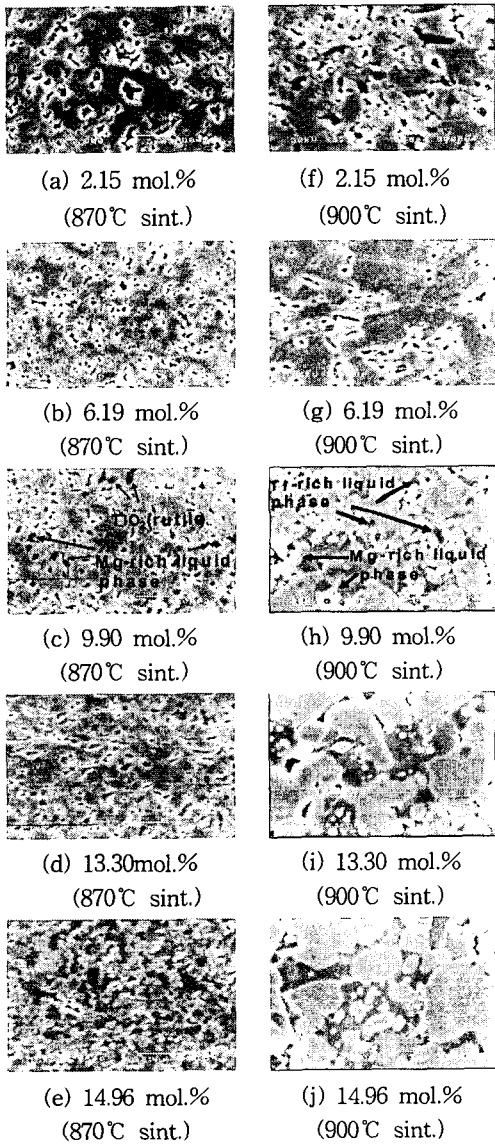


Fig. 4. SEM micrographs of $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3 + ymol.\% B_2O_3$ specimen sintered at 870°C and 900°C for 5h.
(a)~(b) : 870°C/5h, (c)~(d) : 900°C/5h.

두 온도에서의 미세조직상의 차이점을 알아보기 위하여 EDS분석을 실시하였으며 이를 Fig. 5에 나타내었다. (a) Mg-rich상(이차상)이 존재하는 것을 알 수 있으며 (b)를 살펴보면 TiO₂(rutile)상이 존재하고 있다. 한편 (c)에는 Mg-rich상(이차상)이 (d)에는 액상에 Ti-rich상이 존재하고 있음을 알 수 있다. 즉, 870°C 소결시편의 경우 B₂O₃첨가량에 비례하는 양의 액상과 Mg-rich액상이 존재하며 TiO₂(rutile)석출은 이들 액상이 아닌 입계와 입자 내에 우선적으로 석출하여 입자성장을 둔화시키는 것으로 사료된다. 900°C 소결시편의 경우는 TiO₂(rutile)석출물이 생성된 액상속에서 발견되고 있어, 이 TiO₂에 의한 입자성장 억제효과가 상대적으로 낮을 것으로 판단된다.

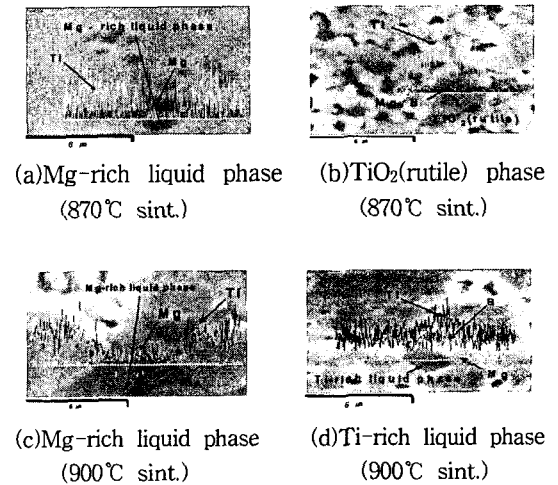


Fig. 5. EDS line scan analysis of $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3 + 9.9mol.\%B_2O_3$ specimen sintered at 870°C and 900°C for 5h.

이와 같이 소결온도와 B₂O₃첨가량에 따라 미세 조직과 소결거동이 매우 다르게 나타나는 것을 알 수 있었으며, 이에 따라 마이크로파 유전특성도 밀접한 연관성을 갖고 변화하였다. 이 중에서 6.19mol.%의 B₂O₃를 첨가하여 900°C에서 5시간 소결한 시편의 경우 적정량의 액상으로 인한 높은 치밀화도와 균일한 미세조직에 의해 Q×f₀ = 67,500GHz의 높은값과 ε_r = 23.5, τ_f = -1.42 ppm/°C의 우수한 마이크로파 유전특성을 나타내었다.

4. 결론

(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃ 마이크로파 유전체 세라믹에 저온소결 조제로 B₂O₃를 첨가하여 이에 따른 상변화 및 미세조직과 마이크로파 유전특성의 변화를 조사하였다. B₂O₃의 첨가량이 증가할수록 주상인 hexagonal상 이외에 B₂O₃와 (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃와의 반응에 의한 rutile상의 TiO₂ 석출물과 이차상이 생성됨을 알 수 있다. 이 TiO₂ 석출물과 이차상의 상대적양과 미세조직 내에서의 분포는 소결온도에 따라 매우 다르게 나타났으며, 이에 따라 미세조직도 소결온도에 따라 매우 상이하게 나타났다. 6.19mol.%의 B₂O₃를 첨가한 시편을 900℃에서 5시간 소결한 시편의 경우 치밀화도가 높고 미세조직이 타 조건에 비해 균일하였으며, 이에 따라 $Q \times f_0 = 67,500\text{GHz}$, $\epsilon_r = 23.5$, $\tau_f = -1.42 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 의 우수한 마이크로파 유전특성을 나타내었다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] 이지형, 방재철, “ZnTiO₃계 마이크로파용 유전체 세라믹스의 저온소결에 관한 연구”, 전기전자재료학회논문지, 15권 1호, p.30, 2002.
- [2] 김현재, “마이크로파 유전체 세라믹스”, 세라미스트, 5권, 1호, p. 12, 2002.
- [3] H. T. Kim, S. H. Kim, S. Nham and J. D. Byun, “Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of Zinc Metatitanate-Rutile Mixtures Using Boron”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82, No.11, P.3043, 1999.
- [4] B. W. Hakki and P. D. Coleman, “A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacitance in the Millimeter Range”, IRE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-8, p. 402, 1960.
- [5] D. C. Dube, “Dielectric Measurements on High-Q Ceramics in the Microwave Region”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, No. 5, p. 1095, 1997.

- [6] Y. Kobayashi et al., “Microwave Measurement of Dielectric Properties of Low-Loss Materials by the Dielectric Rod Resonator Method”, IEE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-33, p. 586, 1985.