

(ZnMg)TiO₃계 세라믹스의 저온소결과 마이크로파 유전특성

심우성, 방재철

Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of (ZnMg)TiO₃ System

Woo-sung Sim, Jaecheol Bang

Abstract

The effects of various sintering additives such as Bi₂O₃+V₂O₅, BiVO₄, B₂O₃, and CuO+V₂O₅ on the low-temperature sintering and microwave dielectric properties of (ZnMg)TiO₃ system were studied. Sintering was enhanced by the sintering additives and highly dense samples were obtained for (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃ at the sintering temperature of 910°C. (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃ with 6.19 mol.%B₂O₃ was found to show the best sintering and microwave dielectric properties.

Key Words : (ZnMg)TiO₃, sintering additives, low-temperature sintering, microwave dielectric properties

1. 서 론

최근 위성통신과 이동통신기기의 주파수 대역이 점차 높아지고 있고 회로의 고집적화와 고성능화로 인하여 마이크로파 영역에서 낮은 유전손실을 갖는 재료가 요구되고 있다. (Zn_{1-x}Mg_x)TiO₃계 세라믹스는 이러한 요구를 충족시키는 세라믹의 하

나로써 일반적인 고상 반응법으로 합성시에도 1100°C 이하에서 소결이 가능하고 마이크로파 유전특성이 우수하다고 보고되었다. [1-4]

본 연구에서는 (Zn_{1-x}Mg_x)TiO₃계 세라믹스의 소결온도를 910°C로 낮추면서 마이크로파 유전특성의 저하가 최소화되는 소결조제를 선정하고자 하였다. 여러 Zn/Mg 몰비의 (Zn_{1-x}Mg_x)TiO₃계 유전체 세라믹에 대한 실험을 통하여 소결과 마이크로파 유전특성이 우수하게 나타난 (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃계 유전체를 선택하였으며, 소결조제로는 Bi₂O₃+V₂O₅, BiVO₄, B₂O₃, CuO+V₂O₅, 등을 선정하였다. 소결거동, 소결 후의 상분석, 마이크로파 유전특성 및 미세구조 분석을 통해 소결조제가 (Zn_{1-x}Mg_x)TiO₃계 세라믹스의 저온소결과 마이크로파 유전특성에 미치는 영향을 조사하였다.

* : 순천향대학교 신소재화학공학과

(아산시 신창면 읍내리 646

Fax: 041-530-1379

E-mail: bangj@sch.ac.kr)

순천향대학교 신소재화학공학과

(충남 아산시 신창면 읍내리 646,

Tel : 041-530-1379

Fax : 041-530-1722

E-mail : bangj@sch.ac.kr

2. 실험방법

(Zn_{1-x}Mg_x)TiO₃ 세라믹 유전체를 제조하기 위해 출발원료로 99.9% 이상의 순도를 갖는 ZnO, MgO, TiO₂(고순도 화학연구소, Japan)분말을 선택하여 ZnO : MgO : TiO₂ = 1-x : x : 1 mol.비로 칭량한 후, 탈이온수와 지르코니아불을 이용하여 24시간 습식혼합을 하였다. 혼합물은 건조 후, 5°C/min의 승온속도로 900°C에서 4시간 하소하였으며, 하소한 분말에 순도 99.9% 이상의 Bi₂O₃와 V₂O₅ 분말을 일정비로 혼합한 다음, 24시간 습식혼합하고 전기오븐에서 건조하였다. 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 승온속도로 910°C의 온도에서 5시간 소결하였다. 각 조성별 시편의 수축율은 Dilatometer (DIL402PC, Netzsch, Germany)로 측정하였고, 온도에 따른 소결조제의 상형성 및 분해거동은 DSC(STA409C, Netzsch, Germany)로 측정하였다. Network Analyzer(8720ES, Agilent, USA)를 이용하여 Hakki와 Coleman에 의해 제시되고 Kobayashi등이 보정한 평행판법(parallel plate method)을 이용하여 유전율(ϵ_r)과 품질계수($Q \times f_0$)를 측정하였고 공진주파수온도계수(τ_f)는 개방공진기법(open cavity method)으로 -20°C ~ 80°C 온도구간에서 측정하였다. 또한 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

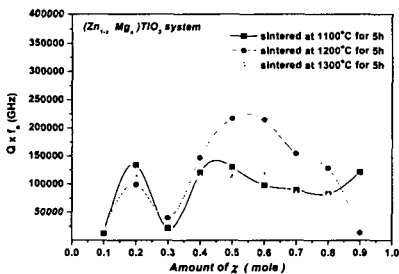


그림 1. 1100°C ~ 1300°C에서 5시간 소결한 (Zn_{1-x}Mg_x)TiO₃계 세라믹스의 Q×f₀(GHz) 값의 변화.

여러 Zn/Mg 몰비의 (Zn_{1-x}Mg_x)TiO₃계 세라믹 유전체는 1100°C ~ 1300°C에서 소결이 되었으며, 그림 1에 나타난 바와 같이 대부분의 조성에서 품질계수(Q×f₀)가 ~100,000 GHz 이상으로 우수하게 나타났다. 이 중에서 소결 온도에 따른 Q×f₀값의 변화가 작고, MgO의 함량이 작아서 소결조제에 의한 소결온도의 저하 효과가 큰 (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃계 세라믹스를 선정하였으며, 910°C의 온도에서 저온소결을 하였다.

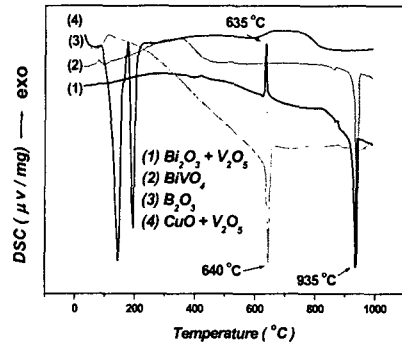


그림 2 다양한 소결조제들의 DSC 곡선.

그림 2에 다양한 소결조제들의 열분석(DSC) 결과를 나타내었다. Bi₂O₃+V₂O₅는 약 635°C에서 BiVO₄로 합성된 후 935°C부근에서 용융이 되며 BiVO₄는 935°C부근에서 용융이 된다. 한편 B₂O₃는 온도에 따른 복잡한 상변화가 일어났으며 온도구간별 액상구조에 관한 추가적인 연구를 진행중에 있다. CuO+V₂O₅는 약 640°C부근에서의 공정반응에 의해 용융이 됨을 알 수 있었다. 즉, 위에 언급한 모든 소결조제들은 저온에서 액상을 형성하여 본 연구에서의 소결온도인 910°C에서 액상소결을 가능하게 할 것을 예측할 수 있다.

소결조제에 의한 소결거동을 알아보기 위해 표 1에 나타난 소결조제 첨가량에 대하여 수축율을 측정하였으며 이를 그림 3에 나타내었다. 전 조성에서 수축시작온도는 800°C ~ 870°C사이로서 (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃ 세라믹스의 소결온도가 크게 저하됨을 알 수 있었으며 Bi₂O₃+V₂O₅의 경우 수축시작온도가 약 750°C로 가장 빠르지만 곡선의 기울기가 완만해 치밀화가 서서히 진행되는 것을 알 수 있다.

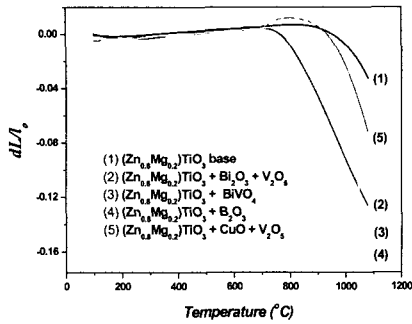


그림 3. 다양한 소결조제를 첨가한 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 계 세라믹스의 온도 증가에 따른 수축 거동.

한편, $Bi_2O_3+V_2O_5$ 의 경우 상대적으로 용융온도가 낮은 V_2O_5 에 의한 치밀화가 먼저 진행이 되지만 Bi_2O_3 가 첨가되면 치밀화속도가 더 빨라진다는 이전의 연구 보고가 있다. [4] 즉, 이 두 조성을 합성한 $BiVO_4$ 에 비해 수축 시작온도가 빨라졌음을 예측할 수 있다. 한편 B_2O_3 첨가시는 $Bi_2O_3+V_2O_5$, $BiVO_4$ 첨가시보다 수축시작온도는 높지만 수축곡선의 기울기가 큰 것으로 측정되어 치밀화가 급격히 진행이 됨을 알 수 있었다. $CuO+V_2O_5$ 는 두 소결조제의 공정반응으로 인한 액상형성으로 수축거동이 매우 양호할 것으로 기대되었으나 소결조제 첨가 전·후 수축율의 차이가 크지 않았다. 즉, $CuO+V_2O_5$ 는 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 세라믹스의 소결조제로는 적합하지 않음을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서의 소결온도인 $910^\circ C$ 에서는 $CuO+V_2O_5$ 를 제외한 소결조제에 의해 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

표 1은 다양한 소결조제 첨가시의 마이크로파 유전특성 변화를 나타내었다. B_2O_3 첨가시 가장 우수한 품질계수($Q \times f_0$)를 나타내었으며 $Bi_2O_3+V_2O_5$, $BiVO_4$ 첨가시에도 비교적 높은 품질계수($Q \times f_0$)값을 나타내었다. 하지만 $CuO+V_2O_5$ 첨가시에는 타 조성에 비해 아주 낮은 품질계수($Q \times f_0$)값을 나타내었다. $CuO+V_2O_5$ 의 경우 그림 3의 수축거동에서도 나타났듯이 최종 수축율이 타 조성에 비해 낮은 것이 주요인으로 사료된다. 결국 그림 2~3, 표 1을 통해 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 계 세라믹스의 소결거동 및 마이크로파 유전특성에 가장 적절한 소결조제로서 $Bi_2O_3+V_2O_5$, B_2O_3 임을 알 수 있으며 특히 B_2O_3 첨가시에는 품질계수($Q \times f_0$)가 높으면서 TiO_2 (rutile)

의 석출량의 조절을 통해 공진주파수온도계수를 개선할 수 있었다.

표 1. 다양한 소결조제 첨가 후 $910^\circ C$ 에서 5시간 소결한 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 계 세라믹스의 마이크로파 유전특성.

sintering additives	final shrinkage (%)	ϵ_r	$Q \times f_0$ (GHz)	τ_f (ppm/ $^\circ C$)
0.45wt.% Bi_2O_3 +0.55wt.% V_2O_5	18.5	22	36500	-46
1wt.% $BiVO_4$	18	23.5	26320	-38
1wt.% (0.3molCuO +0.7mol V_2O_5)	7	18	1500	-
6.19mol.% B_2O_3	18.6	23.6	52999	0

한편 그림 2의 열분석과 표 1의 마이크로파 유전특성변화를 해석하기 위해 XRD와 미세구조분석을 행하였으며 이를 그림 4~5에 나타내었다.

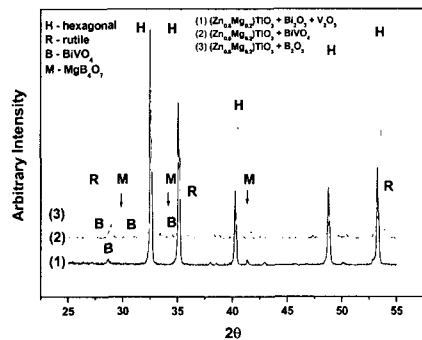
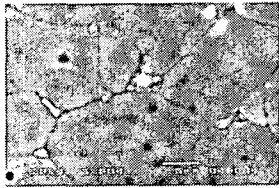


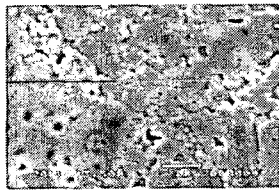
그림 4. 다양한 소결조제 첨가후 $910^\circ C$ 에서 5시간 소결한 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 계 세라믹스의 XRD 패턴.

그림 4의 XRD 패턴을 살펴보면 $Bi_2O_3+V_2O_5$ 와 $BiVO_4$ 를 첨가한 시편 모두 $BiVO_4$ 상이 형성됨을

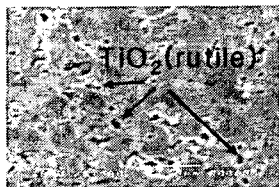
알 수 있다. 하지만 $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{V}_2\text{O}_5$ 를 첨가한 시편이 BiVO_4 를 첨가한 시편보다 BiVO_4 상이 적게 존재하며 그림 3의 수축거동에서 나타난 바와 같이 910°C 에서의 수축율이 더 컸다. 이로 인하여 품질계수 값이 높게 나타난 것으로 사료된다. 한편 B_2O_3 를 첨가한 시편의 경우는 앞서 언급한 바와 같이 이차상(MgB_4O_7)과 더불어 $\text{TiO}_2(\text{rutile})$ 이 형성되고 있어 표 1에 나타난 바와 같이 공진주파수온도계수 값을 보상할 수 있었다.



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



(b) BiVO_4



(c) B_2O_3

그림 5. 다양한 소결조제 첨가후 910°C 에서 5시간 소결한 $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{TiO}_3$ 계 세라믹스의 미세구조.

그림 5는 소결조제 첨가 후 910°C 에서 소결한 시편의 미세구조를 나타내었다. $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{V}_2\text{O}_5$ 를 첨가한 시편의 경우 적절한 액상으로 인한 비교적 균일하고 치밀한 미세구조를 나타내고 있지만 BiVO_4 를 첨가한 시편의 경우는 불균일하게 성장한 입자 사이에 조그마한 입자들이 불균일하게 분포하여 기공의 출현도 많아지고 치밀도가 떨어지고 있음을 알 수 있다. B_2O_3 첨가시편의 경우는 역시 치밀한 미세조직과 더불어 $\text{TiO}_2(\text{rutile})$ 이 석출되고 있음을 알 수 있어 앞서 그림 4의 XRD분석과도 일

치하고 있다. 결국 본 연구에서 $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{TiO}_3$ 세라믹스에 가장 적절한 소결조제는 소결거동과 마이크로파 유전특성이 가장 우수하게 나타난 $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{V}_2\text{O}_5$, B_2O_3 임이 확인되었다.

4. 결 론

$(\text{ZnMg})\text{TiO}_3$ 세라믹스에 다양한 소결조제를 첨가하여 910°C 의 저온소결을 하고 마이크로파 유전특성을 조사하였다. 소결수축율과 마이크로파 유전특성이 가장 우수하게 나타난 $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{V}_2\text{O}_5$, B_2O_3 를 첨가한 시편이 타 소결조제에 비해 균일하고 치밀한 미세구조를 나타내었다. 특히 $(\text{Zn},\text{Mg})\text{TiO}_3$ 세라믹스에 가장 적합한 소결조제로는 B_2O_3 로써 이때 가장 높은 품질계수와 더불어 $\text{TiO}_2(\text{rutile})$ 석출로 인한 공진주파수온도계수의 보상도 이루어졌다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] 심우성, 방재철, “저온소결 $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{TiO}_3$ 세라믹의 마이크로파 유전특성에 관한 연구”, 전기전자재료학회논문지, 16권 7호, p.604, 2003.
- [2] 이지형, 방재철, “ ZnTiO_3 계 마이크로파용 유전체 세라믹스의 저온소결에 관한 연구”, 전기전자재료학회논문지, 15권, 1호, p. 30, 2002.
- [3] 김응수, 이형규, 윤기현, “고주파 유전체 재료”, 전기전자재료, 11권 5호, p. 394, 1998.
- [4] 한진우, 김동영, 전동석, 이상석, “Li를 첨가한 $\text{MgTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ 계 세라믹 유전체의 마이크로파 유전특성”, 전기전자재료학회논문지, 14권, 3호, p. 190, 2001.
- [5] 위성훈, “ ZnNb_2O_6 의 저온 소결과 마이크로파 유전특성”, 석사학위논문, 2000.