

Yttrium Iron Garnet의 소결시 나타나는 비정상 입성장 현상과 그의 억제

Suppression of the Abnormal Grain Growth in the Sintering of Yttrium Iron Garnet

김동영*, 이홍열, 전동석, 이상석

(Dong-Young Kim*, Hong-Yeol Lee, Dong-Suk Jun, and Sang-Seok Lee)

Abstract

In the sintering of YIG, abnormal grain growth phenomena were 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. From the observation of the microstructure, 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. Because the growth rate of grains near the liquid phase is much higher than that of the other grains, a few grains grow rapidly. This nonuniform distribution of liquid phase was thought to be due to the nonuniform mixing of the calcined powders. This abnormal grain growth was suppressed by enhancement of the compositional uniformity by multiple calcination.

Key Words : YIG, Abnormal grain growth, Multiple calcination

1. 서론

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 써큘레이터, 아이솔레이터 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 임의로 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 자성손실에 영향을 미치는 요소로는 재료가 가지는 교류한 완화(relaxation), 불순물에 의한 완화, 재료 내부에 존재하는 결함에 의한 완화 등이 거론되고 있다[3]. YIG 단결정은 불순물과 내부에 존재하는 결함의 양을 최소화 하는 경우, 자성손실을 나타내는 강자성 공명선폭이 0.1 Oe 정도로 매우 작은 값을 가지는 것으로 알려져 있다. 그러나 YIG 소결체는 입계나 기공 등의 결함이 존재하므로 자성손실이 증가한다. 따라서 저손실의 자성체를 제조하기 위해서는 균일한 미세구조를 가지는 결함 적은 소결체의 제조가 필수적이다. 이러한 균일한 미세구조를 얻기 위해서는 소결시 입자가 균일하

* : 한국전자통신연구원 유전체RF소자팀
(대전시 유성구 가정동 161,
Fax: 042 860 6183
Corresponding Author : kimdyey@etri.re.kr
2003년 9월 17일 접수, 2003년 10월 24일 1차 심사완료,
2003년 11월 10일 2차 심사완료, 2003년 11월 11일 최종 심사완료

게 성장하는 것이 유리하며 비정상 입성장 등과 같은 불균일한 입성장은 억제되어야 한다. 일반적으로 산화물의 소결시 나타나는 비정상 입성장은 소결 과정 중에 평균 입자 크기보다 매우 큰 입자가 생성되어 기지상의 작은 입자들을 소모하면서 급격히 성장해 가는 현상인데, Mn-Zn ferrite[4], Al_2O_3 [5], $BaTiO_3$ [6], $ZnO-Bi_2O_3$ [7], WC-Co[8], Sr-Hexaferrite[9] 등 다양한 계에서 관찰되었으며, 그 원인으로는 초기분말의 넓은 입도분포, 불균일한 치밀화, 미량 액상의 불균일 분포, 입계특성의 이방성, 그리고 입성장을 억제하는 이차상의 불균일한 분포 등이 제시되었다. 그러나 현상 자체가 복잡한 관계로 각각의 계에서 비정상 입성장에 관한 독립된 설명은 있으나 전체를 관통하는 이론은 없는 실정이다.

YIG의 소결에서도 비정상 입성장이 나타나는데 본 연구에서는 순수한 YIG의 소결에서 나타나는 비정상 입성장 현상에 관해서 조사하고, 공정조건을 조절하여 이러한 비정상 입성장을 억제하는 방법에 관해서 논하고자 한다.

2. 실험

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 물을 혼합 하여 24시간동안 ball milling 하였으며 120°C 에서 24시간 건조 시킨 후 1200 °C 에서 4시간 하소하였다. 하소된 분말을 다시 ball milling 하고 이를 120°C 에서 24시간 건조 시켜서 출발 분말을 제조하였다. 제조된 분말을 직경 12mm 의 디스크형 몰드를 이용하여 약 1.5ton/cm² 의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편을 1350°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C의 온도에서 4시간 동안 소결하였다. XRD 를 이용하여 소결된 시편의 결정성을 조사하였으며, 아르키메데스법을 이용하여 소결밀도를 구하였다. 미세구조 관찰을 위하여 시편을 절단하여 파단면을 미세연마하고 1250°C에서 10분간 열에칭하였으며, 광학현미경으로 미세구조를 관찰하였다. 자성손실을 측정하기 위해서 시편을 한변이 0.6mm 인 정육면체 형태로 절단하고 구형시편제작장치를 이용하여 직경 0.5mm인 구형의 시편으로 가공하였다. 제작된 구형의 시편을 JEOL사의 ESR (Electro spin resonance)을 이용하여 9GHz의 마이크로파를 인가하면서 자장의 세기를 변화시켜 공명특성을 구하였으며 구해진 공명피크의 반치폭으

로부터 자성체의 자성손실을 나타내는 강자성 공명선폭을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 각 온도에서 소결한 소결체의 미세구조를 나타내었다. 1400°C에서 소결한 소결체는 평균 입경이 20µm 정도의 입자들로 구성되어 있는 전형적인 소결체의 구조를 보여준다. 그러나 1450°C에서 소결한 소결체는 소수의 크기가 매우 큰 입자들이 존재하고 이들 주위를 평균 크기가 20µm 정도인 다수의 입자들이 둘러싸고 있는 비정상 입성장의 구조를 가지고 있다.

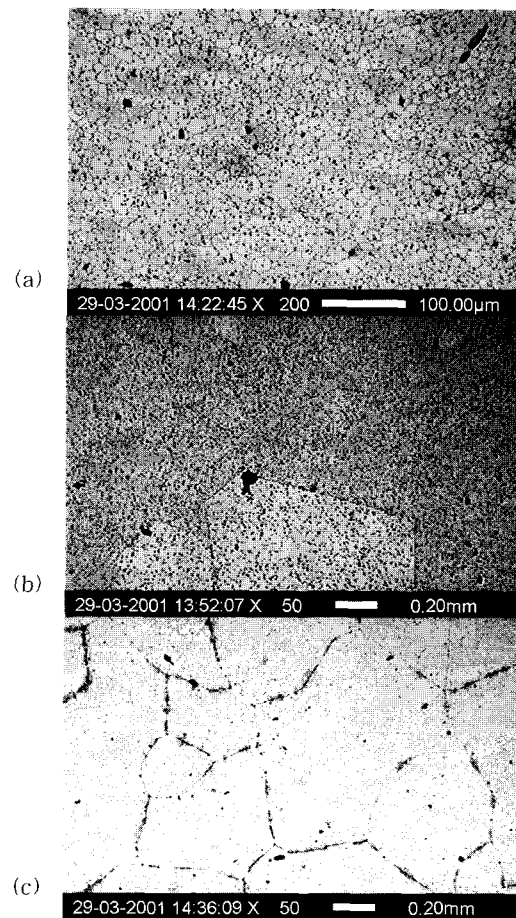


그림 1. 각 온도에서 소결한 소결체의 광학 현미경 사진.(a) 1400°C (b) 1450°C (c) 1500°C
 Fig. 1. Microstructure of the sintered samples at various temperature. (a) 1400°C (b) 1450°C (c) 1500°C.

요업체에서 이러한 비정상입성장이 일어나는 요인으로는 원료분말의 넓은 입도분포, 불균일한 치밀화, 입계특성의 이방성, 소량의 액상의 존재, 소결체 내에 존재하는 화학적, 물리적 불균일성 등이 제시되고 있으나 현재까지 명확한 원인규명이 이루어지지 않고 있다. YIG는 Y_2O_3 와 Fe_2O_3 의 조성비가 3:5인 화합물로 Y_2O_3 와 Fe_2O_3 의 상평형도에 의하면 YIG 상 이외에도 Y_2O_3 와 Fe_2O_3 가 1:1의 비율인 Orthoferrite($YFeO_3$)상이 존재한다. YIG는 1555°C에서 액상과 orthoferrite상으로 분해한다. 또한 Fe_2O_3 와 orthoferrite상은 1469°C에서 공융점(eutectic point)을 가지고 있다. 따라서 YIG의 조성을 정밀하게 조절하지 않으면 Fe_2O_3 가 과량인 영역에서는 액상과 가네트상이 공존하고 Y_2O_3 가 과량인 영역에서는 orthoferrite상과 가네트상이 공존한다. sol gel법과 같은 습식법으로 분말을 제조하는 경우에는 원자적으로 균일하게 혼합이 되므로 매우 균일한 조성분포를 가지는 분말을 제조할 수 있으나 본 실험에서와 같이 Y_2O_3 와 Fe_2O_3 를 혼합하여 고상법으로 반응을 시켜서 YIG상을 만드는 경우에는 고온에서의 상호 확산 반응에 의해서 상이 형성되므로 국부적으로 불균일한 조성을 가지는 영역이 발생하기 쉽다.

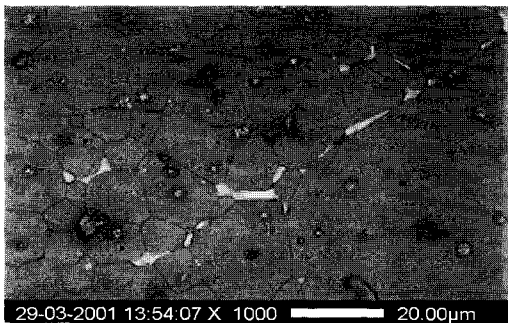


그림 2. 1450°C에서 소결한 소결체의 광학현미경 사진.

Fig. 2. Microstructure of the samples sintered at 1450°C.

그러나 이렇게 국부적으로 Fe_2O_3 가 과량인 영역이 발생하여도 orthoferrite상의 공융온도인 1469°C 이하에서는 액상이 생성되지 않아야 한다. 그러나 실제로는 그림 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 온도가 낮아지기 때문으로

생각된다[10]. 그림 2의 미세구조에서 특이한 점은 액상이 비정상 입성장을 하는 거대입자 주위에만 존재하며 정상입성장을 하는 작은 입자들 주위에는 액상이 존재하지 않는다는 사실이다. 이는 성형체 내부에 조성적 불균일에 의해서 국부적으로 액상이 생성되고 이렇게 생성된 액상 주위의 일부 입자들의 성장속도가 비정상 적으로 커져서 주위의 입자들을 소모하며 성장한다는 사실을 반증하고 있다.

1500°C에서 소결한 시편의 미세구조를 보면 크기가 수백 μm 에 이르는 거대입자들로 이루어져 있으며 1450°C에서 소결한 시편에서 발견되던 기지상의 작은 입자들은 관찰되지 않았다. 그 원인으로는 비정상 입성장으로 자란 입자들이 서로 만나면서 주위의 작은 입자들을 모두 소모하고 비정상 입성장을 하는 입자들만 남게 되어 정상 입성장으로 성장기구가 바뀌는 것으로 생각된다.

이렇게 비정상 입성장이 발생하면 치밀한 소결체의 제조가 어렵기 때문에 최종 소결체의 자성손실이 매우 크게 된다. 따라서 이러한 비정상 입성장을 억제하여 균일한 입도분포를 가지는 소결체를 제조하여 자성체의 자성손실을 줄여주어야 한다. 비정상 입성장을 억제시키기 위한 방법으로 첫째 원료 분말에 여분의 Y_2O_3 를 첨가하여 액상이 생성되지 않고 orthoferrite 상이 생성되도록 하는 방법, 둘째, 하소된 분말의 조성적인 균일도를 향상시켜 액상의 생성을 억제하는 방법, 셋째, 적절한 소결조제의 첨가로 적정 소결온도를 액상이 생성되는 온도 이하로 낮추는 방법, 이 고려될 수 있다.

그림3에 Y_2O_3 를 5mol% 과량으로 첨가하여 제조한 분말을 이용하여 1450°C에서 소결한 소결체의 미세구조를 나타내었다.

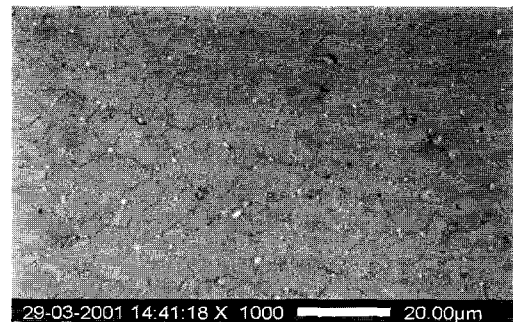


그림 3. Y_2O_3 를 5mol% 과량으로 첨가하여 1450°C에서 소결한 소결체의 미세구조.

Fig. 3. Microstructure of the samples sintered at 1450°C with 5 mol% excess Y_2O_3 .

Y₂O₃를 첨가한 경우에는 비정상적으로 큰 입자들이 발견되지 않았으며 평균 입자크기는 10 μ m 정도의 입자들이 균일하게 분포하고 있다. 그러나 주로 입계에 다른 상이 존재하고 있는데 이는 과량으로 첨가한 Y₂O₃에 의해서 일부가 orthoferrite상으로 변하기 때문으로 생각된다. 이렇게 단일상이 아니라 다른 상이 혼합되어 있으면 자성손실이 증가하기 때문에 마이크로파 대역 통신용 소자에 응용하기에는 부적합하다.

하소된 분말의 조성적 균일도를 향상시켜도 비정상 입성장을 억제시킬 수 있다. 분말의 균일도를 향상시키는 방법으로는 공침법 등의 화학적 방법을 사용하는 것이 가장 유리하나 공정이 복잡해지고 가격이 상승한다는 단점이 있다. 일반적인 고상반응법으로 분말을 제조하는 경우 하소 공정을 여러번 반복함으로써 얻어지는 분말의 조성적인 균일도를 향상시킬 수 있다. 본 연구에서는 1200 $^{\circ}$ C에서 하소하고 이를 분쇄하는 하소공정을 3회 반복하여 조성적으로 좀 더 균일한 분말을 제조하였다. 이러한 분말을 이용하여 1450 $^{\circ}$ C에서 소결한 소결체의 미세구조를 그림 4에 나타내었다. 3번 하소한 분말을 소결한 경우에는 비정상 입성장이 일어나지 않고 균일한 입자 크기를 가지는 소결체를 얻을 수 있었다. 이는 하소 공정을 반복하여 분말내에서의 조성적인 균일성을 향상시켜서 비정상 입성장을 억제할 수 있음을 보여준다. 3번 하소한 분말을 소결할 소결체는 Y₂O₃를 첨가한 분말을 소결한 소결체와 비교해 보면 우선 YIG이외의 다른 상이 보이지 않고 평균입경이 크다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 Y₂O₃를 첨가하면 YIG중 일부가 orthoferrite로 바뀌어서 이들이 입계에 석출하여 입성장을 방해하기 때문에 평균입경이 작아진다. 3회 하소한 분말을 소결한 소결체는 입계나 입내에 많은 기공을 가지고 있다. 이는 소결중에 기공이 충분히 외부로 배출되지 못하고 입계나 입내에 남아 있기 때문에 이러한 기공은 자성손실의 원인이 되기 때문에 되도록 제거해 주어야 한다.

하소공정을 3회 반복한 경우에도 소결온도를 1500 $^{\circ}$ C로 증가시키면 비정상 입성장 현상이 발생하였다. 고방반응법으로 하소공정을 여러번 반복하여도 조성적으로 완전히 균일한 분말을 제조하는 것이 어렵기 때문에 비정상 입성장을 완전히 제거하는 것은 힘들다고 생각된다. 그러나 1450 $^{\circ}$ C까지는 비정상 입성장이 발생하지 않고 비교적 균일한 소결체를 얻을 수 있었다.

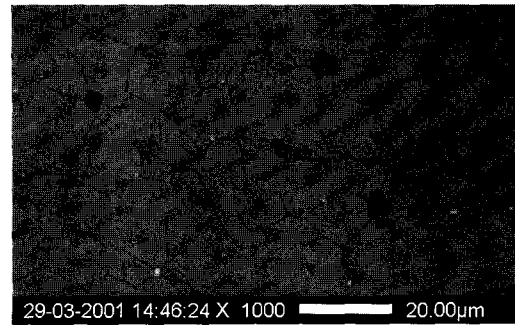


그림 4. 하소공정을 3회 반복한 분말을 이용하여 1450 $^{\circ}$ C에서 소결한 소결체의 광학현미경 사진.

Fig. 4. Microstructure of the samples sintered at 1450 $^{\circ}$ C with powders calcined three times.

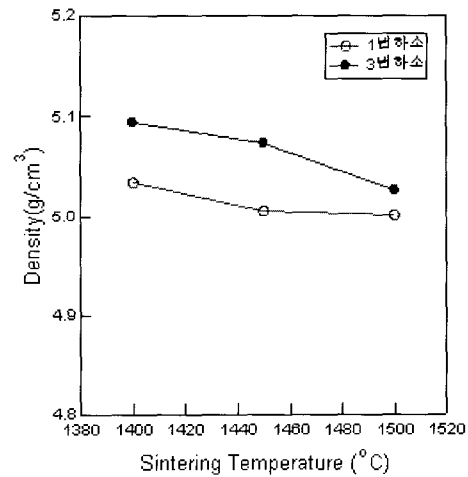


그림 5. 소결온도에 따른 소결 밀도의 변화.

Fig. 5. Variation of density with sintering temperature.

그림 5에 하소공정이 1회인 경우와 3회 반복했을 경우 최종 소결체의 소결밀도의 변화를 나타내었다. 하소 공정을 3회 반복하여 조성적으로 보다 균일한 분말을 소결하는 경우가 전 온도 범위에서 소결온도가 증가하였다. 강자성 공명 측정장치 (Ferromagnetic Resonance)를 이용하여 자성체의 강자성 공명선폭을 측정하여 보면 1450 $^{\circ}$ C에서 소결한 소결체의 경우 1번 하소한 소결체가 280 Oe, 3번 하소한 소결체가 110 Oe 정도의 강자성 공명선

폭의 반치폭 값을 보여주었다. 강자성 공명선폭의 반치폭은 자성체의 자성손실을 나타내어 주파수 값으로 그 값이 작을수록 자성손실이 작음을 의미한다. 따라서 앞의 미세구조나 소결밀도의 측정결과에서 나타난 바와 같이 하소공정을 반복하여 줌으로써 보다 치밀한 소결체를 얻을 수 있었으며 자성손실도 줄일 수 있었다.

4. 결 론

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 소수입자의 성장이 촉진되어 이러한 소수입자들이 비정상적으로 성장되기 때문이다. 따라서 소결온도가 액상이 생기는 온도보다 낮은 경우에는 비정상 입성장이 발생하지 않는다. Y_2O_3 를 과량으로 첨가하여 액상의 생성을 억제하거나 하소공정을 반복하여 분말의 조성적 균일성을 증가시키면 액상이 국부적으로 발생하는 것을 억제할 수 있으므로 비정상 입성장현상이 발생하지 않았다.

참 고 문 헌

[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, p. 777, 1975.
 [3] J. M. Desvignes, D. Mahasoro, and H. Le Gall, "Narrow FMR linewidth dependence of growth conditions in LPE YIG films", IEEE Trans. Mag. Vol. MAG 23, No. 5, p. 3724, 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 Al_2O_3 ", Materials

Science Monographs, Vol. 16, p. 929, 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, p. 23, 1987.
 [7] J. Wong, "Sintering and varistor characteristics of ZnO-Bi₂O₃ ceramics", J. Appl. Phys., Vol. 51, No. 8, p. 4453, 1989.
 [8] Y. J. Park, N. M. Hwang, and D. Y. Yoon, "Abnormal grain growth of faceted WC grains in a Co matrix", Metall. Mater. Trans. 27[A], p. 2809, 1996.
 [9] H. H. Yoon and D. Y. Kim, "Effect of Heating Rate on the Exaggerated Grain Growth During the Sintering of Sr Hexaferrite", Mater. Lett., 20, p. 293, 1994.
 [10] 김재석, 이종봉, 허태부, 이호용, 김도연, "BaTiO₃에서 이차 비정상 입성장과 (111) 쌍정판", 한국요업학회지, Vol. 36, No. 12 p. 1310, 1999.