

B₂O₃가 첨가된 (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃ 마이크로파 유전체 세라믹스의 저온소결

Low Temperature Sintering of B₂O₃-added (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃ Microwave Dielectric Ceramics

방재철^{1,a}
(Jaecheol Bang^{1,a})

Abstract

The effects of B₂O₃ addition on the low-temperature 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. The Q×f₀ values were determined by the microstructures and sintering shrinkages which are affected by the amount of B₂O₃ and sintering temperature. Temperature coefficient of resonance frequency(τ_f) changes to a positive value with increasing the amount of B₂O₃ due to the increased amount of rutile phase which is one of the reaction products between (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃ and B₂O₃. For 6.19 mol.%B₂O₃-added (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃ system, it exhibits ε_r = 23.6, Q×f₀ = 53,000 GHz, and τ_f = 0 ppm/°C when sintered at 900 °C for 5 h.

Key Words : (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃, B₂O₃, Microwave dielectric properties, Low-temperature sintering, Rutile

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. 특히, 소자의 다층화 기술에 적용하기 위해 저손실 및 온도안정적 유전특성을 갖추면서 Ag 금속전극과 960 °C 이하에서 동시소결이 가능한 저온소결용 마이크로파 유전체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-9]. 마이크로파 유전체의 소결온도를 낮추기 위한 방법으로는 소결

조제를 첨가하여 고상 반응법으로 합성하는 것이 가장 보편적이며, 소결조제로는 V₂O₅, Bi₂O₃, CuO, B₂O₃ 등이 많이 사용되고 있다.

이전의 연구[9]에서는 모조성 유전체로 (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃(ZMT)를 선정하고 소결조제로 적당비의 Bi₂O₃와 V₂O₅를 첨가하여 900 °C이하에서 소결가능한 마이크로파 유전체를 제조하였다. 단, 위 조성은 공진주파수 온도계수(τ_f)가 음의 값이기 때문에 이를 보정하기 위하여 τ_f가 약 +430 ppm/°C인 TiO₂를 첨가하였으며, ZMT + 0.45 wt.%Bi₂O₃ + 0.55 wt.%V₂O₅ + 20 mol.%TiO₂ 조성을 900 °C에서 소결하여 ε_r = 26, Q×f₀ = 28,500 GHz, τ_f = 0 ppm/°C의 마이크로파 유전체를 제조할 수 있었다.

본 연구에서는 ZMT계에 대하여 또 다른 소결조제로 B₂O₃를 선정하였으며, 모조성과 소결조제간의 반응에 의해 TiO₂가 석출되는 점을 이용하여 이전 연구와는 달리 별도로 TiO₂를 첨가하지 않고도 온도안정적 유전특성을 갖고, 보다 높은 값의 Q×f₀ 특성을 갖는 마이크로파 유전체 조성을 개발하고자 하였다.

1. 순천향대학교 신소재공학과

(충남 아산시 신창면 읍내리 646)

a. Corresponding Author : bangj@sch.ac.kr

접수일자 : 2005. 8. 24

심사완료 : 2005. 11. 9

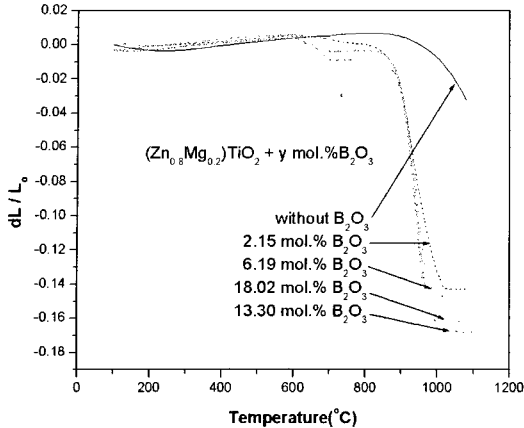


그림 1. $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3 + y \text{ mol.}\%B_2O_3$ 계의 수축 거동.

Fig. 1. Dilatometric curves of $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3 + y \text{ mol.}\%B_2O_3$ system.

2. 실험 방법

ZMT 세라믹 유전체를 제조하기 위해 출발원료로 99.9 % 이상의 순도를 갖는 ZnO(고순도 화학연구소, Japan), TiO_2 (rutile, 고순도 화학연구소, Japan), MgO(고순도 화학연구소, Japan)분말을 선택하여 $ZnO : MgO : TiO_2 = 0.8 : 0.2 : 1$ 몰비로 칭량한 후, 탈이온수와 지르코니아분을 이용하여 24시간 습식혼합을 하였다. 혼합물을 건조시킨 후, 5 °C/min의 속도로 승온하여 900 °C에서 4시간 하소하였으며, 하소한 분말에 순도 99.9 %이상의 B_2O_3 (고순도 화학연구소, Japan)를 일정비로 혼합한 다음, 24시간 습식분쇄하고 전기오븐에서 건조하였다. 혼합분말을 과립화(granulation)한 후, 원주형 몰드에 넣고 1000 kg/cm²의 압력으로 일축가압 성형하여 직경 15 mm, 두께 6.75 mm의 중횡비 0.45로 성형한 다음, 전기로에서 5 °C/min의 승온 속도로 870 °C와 900 °C의 온도에서 5시간 소결하였다. 각 조성별 시편의 수축율은 Dilatometer (DIL402PC, Netzsch, Germany)로 측정하였고, 유전율(ϵ_r)과 품질계수($Q \times f_0$)는 Network Analyzer (8720ES, Agilent, USA)를 이용하여 Hakki와 Coleman[10,11]에 의해 제시되고 Kobayashi[12]등이 보정한 평행판법(parallel plate method)을 이용하여 측정하였으며, 공진주파수온도계수(τ_f)는 개방공진기법(open cavity method)으로 -20 °C ~ 80 °C 온도구간에서 측정하였다. 또한 각 조성별 소결 시편의 결정상은 XRD(D/Max-2200PC, Rigaku,

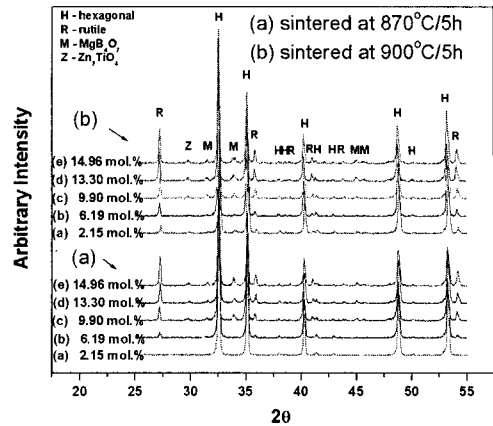


그림 2. 870 °C와 900 °C에서 5시간 소결한 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3 + y \text{ mol.}\%B_2O_3$ 계의 XRD 패턴; (a) 870 °C/5 h, (b) 900 °C/5 h.

Fig. 2. XRD patterns of $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3 + y \text{ mol.}\%B_2O_3$ system sintered at (a) 870 °C for 5 h and (b) 900 °C for 5 h.

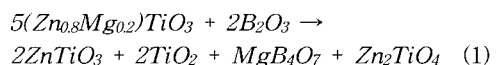
Japan)로 분석을 하였으며, 미세구조는 주사 전자현미경(JSM-5310, Jeol, Japan)으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

B_2O_3 첨가에 따른 ZMT의 수축 거동을 관찰하여 소결온도를 결정하고자 B_2O_3 첨가량이 다른 시편에 대하여 dilatometer 측정을 행하였으며 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림 1로부터 B_2O_3 의 첨가에 의해 수축 시작온도가 약 900 °C에서 약 830 °C로 확연히 저하되고 수축율이 크게 증가됨을 알 수 있다. 한편, B_2O_3 의 첨가량에 따른 수축 시작온도 저하의 정도는 그다지 차이가 나지 않았으며, 최종 수축은 13.30 mol.% B_2O_3 의 경우가 가장 컸다. 이 수축 결과에 의해 소결온도를 870 °C와 900 °C로 결정하였다.

그림 2에는 870 °C와 900 °C의 온도에서 각각 소결한 경우, B_2O_3 첨가량에 따른 ZMT계의 XRD분석 결과를 나타내었다. 두 온도 모두 B_2O_3 첨가량에 무관하게 주상이 hexagonal상이었으며, B_2O_3 의 첨가량에 비례하여 TiO_2 (rutile)상, Zn_2TiO_4 상, MgB_4O_7 상의 회절강도가 증가하고 있음을 알 수 있다.

한편, 검출된 상들은 다음의 반응식에 의해 이해할 수 있다.



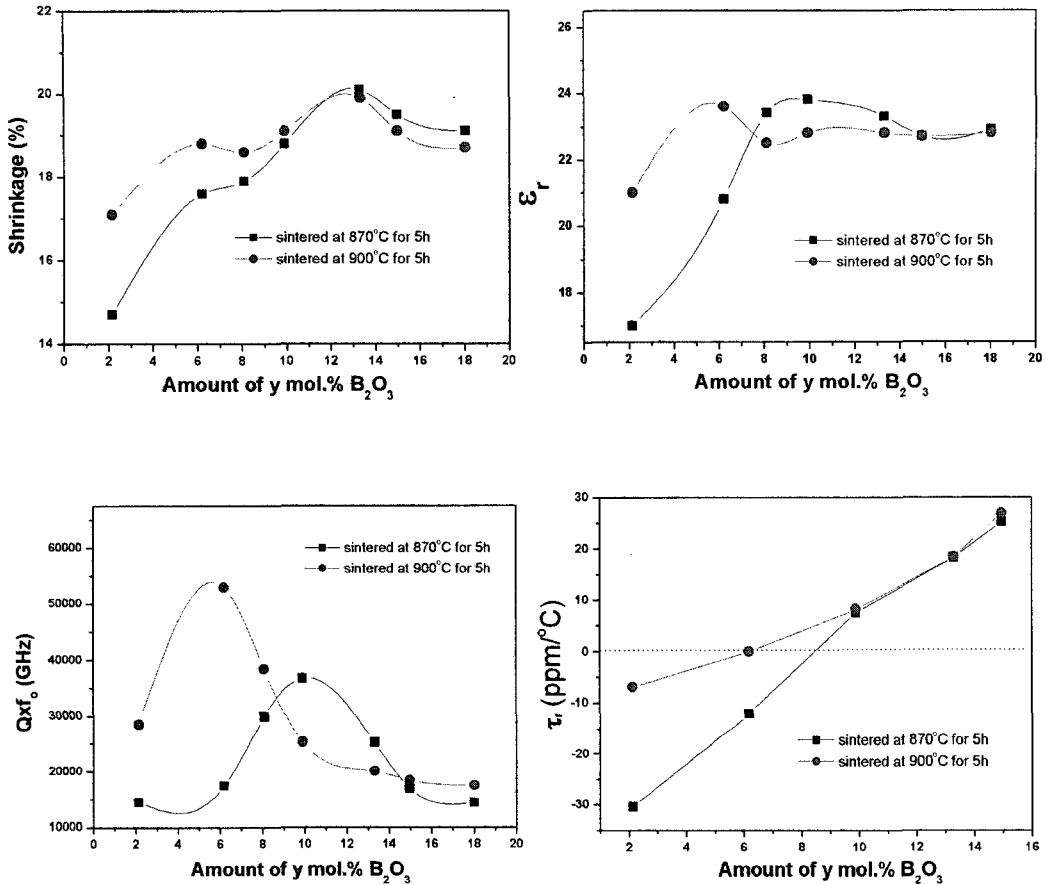


그림 3. 870 °C와 900 °C에서 5시간 소결한 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3 + y \text{ mol.}\%B_2O_3$ 계의 수축과 마이크로파 유전특성.
 Fig. 3. Shrinkage and microwave dielectric properties of $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3 + y \text{ mol.}\%B_2O_3$ system sintered at 870 °C for 5 h and 900 °C for 5 h.

즉, 첨가된 B_2O_3 가 hexagonal상의 ZMT분말간의 계면에 액상으로 존재하며 서로간의 반응에 의해 hexagonal상의 $ZnTiO_3$ 및 TiO_2 , MgB_4O_7 , Zn_2TiO_4 가 생성되는 것이며, 이 상들의 양은 B_2O_3 첨가량과 소결온도에 비례하는 것으로 나타났다. 단, 870 °C 소결시편의 경우는 2.15 mol.% B_2O_3 를 첨가하였을 때 hexagonal상 이외에는 거의 검출되지 않았는데, 이는 이 소결온도에서 충분한 양의 액상이 형성되지 않아 첨가 분말간의 반응이 매우 적게 일어났기 때문인 것으로 사료된다.

B_2O_3 를 0~18.02 mol.% 첨가하여 870 °C와 900 °C에서 각각 5시간 소결한 후에 측정한 수축, 상대 유전상수(ϵ_r), 품질계수($Q \times f_0$), 공진주파수 온도계수

(τ_r)의 결과를 그림 3에 나타내었다. 수축은 두 온도 모두 13.30 mol.% B_2O_3 까지는 증가하여 최대값인 약 20 %에 이르고, 그 이상의 첨가에서는 다시 감소하는 경향을 나타냈다. 수축이 다시 감소하는 것은 과다 액상의 존재와 과소결에 의해 야기되는 것으로 사료되며, 이를 확인하기 위한 미세조직 분석 결과는 뒤에 언급하였다. ϵ_r 은 870 °C에서 소결한 경우 9.90 mol.% B_2O_3 까지 지속적으로 증가하여 최대 23.8에 이른 후 다소 감소하다가 큰 변화를 보이지 않으며, 900 °C에서 소결한 경우는 증가속도가 빨라 6.19 mol.% B_2O_3 에서 최대값인 23.6에 이른 후 감소하다가 $\geq 14.96 \text{ mol.}\%B_2O_3$ 에서는 870 °C에서 소결한 경우와 비슷한 값을 보였다. ZMT의 ϵ_r 에 영향을 미치는 주요 인자가 수축과 존재상

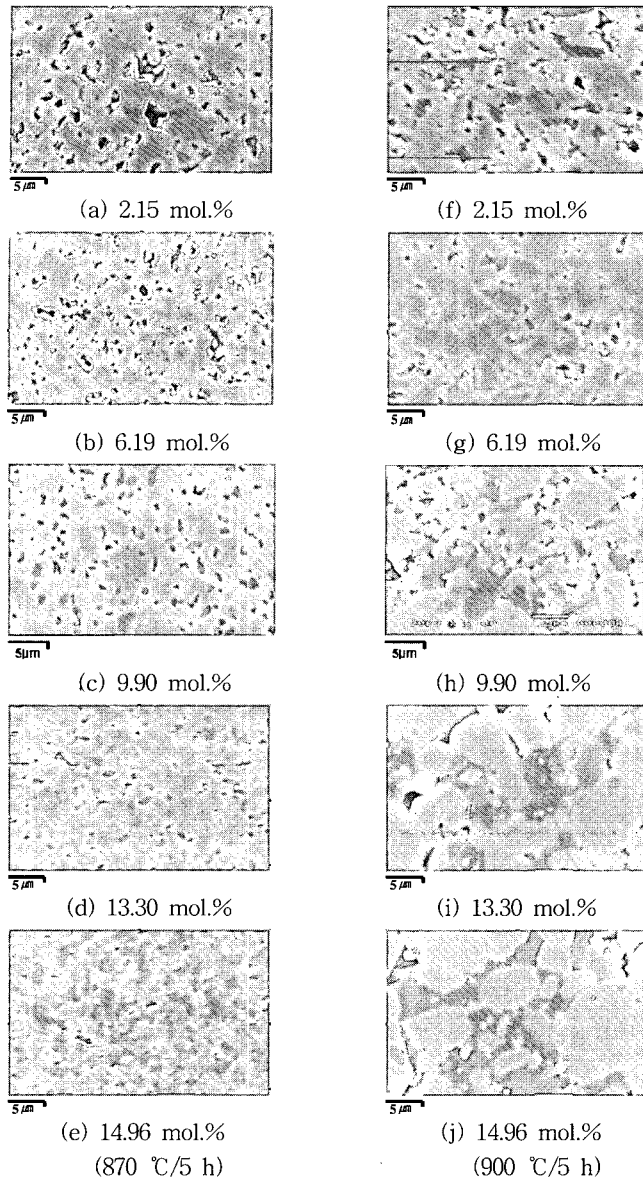


그림 4. 870 °C와 900 °C에서 5시간 소결한 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})/TiO_3 + y \text{ mol.}\%B_2O_3$ 계의 주사 전자현미경 미세 구조; (a)~(e): 870 °C/5 h, (f)~(j): 900 °C/5 h.

Fig. 4. SEM micrographs of $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})/TiO_3 + y \text{ mol.}\%B_2O_3$ system sintered at 870 °C for 5 h((a)~(e)) and 900 °C for 5 h((f)~(j)).

인 점을 고려할 때, B_2O_3 첨가에 따른 초기의 급격한 증가는 주로 수축에 의한 것으로써 900 °C 소결의 경우 초기의 수축이 보다 크기 때문에 상대적으로 소량의 B_2O_3 첨가에서 최대값에 이르는 것이며, 그 이후 약간의 감소 후에 큰 변화를 보이지

않는 것은 생성상중 상대적으로 양이 많고 $\epsilon_r \sim 100$ 인 rutile과 첨가된 낮은 상대유전상수($\epsilon_r < 10$)의 B_2O_3 간의 혼합을 법칙에 의해 결정되는 ϵ_r 이 큰 변화가 없음을 나타낸다. $Q \times f_0$ 는 두 소결온도 모두 B_2O_3 첨가에 따라 증가 후 다시 감소하는 경향을

나타내었으며, 870 °C에서 소결한 경우는 최대값이 9.90 mol.%B₂O₃에서 ~36,800 GHz이었고 900 °C에서 소결한 경우는 최대값이 6.19 mol.%B₂O₃에서 ~53,000 GHz이었다. 최대값 이전에서는 수축이 충분히 이루어지지 않은 점에 의해 상대적으로 낮은 Q×f₀ 값을 갖는 것이고, 최대값 이후의 감소는 과다 액상 및 과소결에 의한 미세조직의 불균일에 의한 것으로 사료되며, 이는 이후의 미세조직 관찰에서 다시 언급하였다. τ_f는 두 소결온도 모두 B₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 음의 값에서 양의 값으로 변화하는 양상을 보였으며, τ_f ~ 0 ppm/°C에 해당하는 B₂O₃ 첨가량은 870 °C 소결의 경우 6.19 mol.%와 9.90 mol.% 사이이고 900 °C 소결의 경우 ~6.19 mol.%이었다. 이와 같이 B₂O₃ 첨가에 따라 τ_f가 증가하는 것은 앞서 XRD 상분석에서 나타난 바와 같이 B₂O₃ 첨가량에 비례하여 τ_f ~ +430 ppm/°C인 rutile상의 양이 증가하는 것에 기인하는 것으로 사료된다.

두 소결온도 및 B₂O₃ 첨가량에 따른 미세조직을 관찰하여 마이크로파 유전특성과 미세조직간의 상관관계를 이해하고자 하였으며, 이를 그림 4에 나타내었다. 870 °C 소결의 경우 6.19 mol.%B₂O₃까지는 많은 기공이 관찰되어 소결이 충분히 진행되지 않음을 알 수 있으며, 9.90 mol.%B₂O₃에서는 액상이 균일하게 기공을 채우고 있고 결정립 크기 분포가 균일한 구조를 보이다가, 그 이상의 B₂O₃ 첨가에서는 액상이 연결되기 시작하면서 미세조직의 불균일해지며 이는 14.96 mol.%B₂O₃에서 확연히 나타났다. 한편, 900 °C 소결의 경우는 6.19 mol.%B₂O₃에서 소결이 충분히 진행되었고 균일한 결정립 분포를 보이다가, 그 이상의 B₂O₃ 첨가에서는 과소결 및 비정상 결정립성장 특성의 미세조직이 나타났다.

이와 같이 소결온도와 B₂O₃ 첨가량에 밀접한 관계를 갖고 상이한 소결거동 및 미세조직이 나타남을 알 수 있었다. 즉, 각 소결온도에서 적정량의 액상(B₂O₃)이 존재할 때 치밀하고 균일한 미세조직을 갖으며, 이에 의해 우수한 마이크로파 유전특성이 나타남을 알 수 있었다.

Q×f₀, ε_r, τ_f를 모두 고려할 때, 6.19 mol.%의 B₂O₃를 첨가하여 900 °C에서 5시간 소결한 시편의 경우 ε_r = 23.6, Q×f₀ = 53,000 GHz, τ_f = 0 ppm/°C로 가장 우수한 마이크로파 유전특성이 나타남을 알 수 있다.

한편, 이전의 연구[9]에서는 ZMT에 소결조제로 적당비의 Bi₂O₃와 V₂O₅를 첨가하고 τ_f를 음으로부터 0로 증가시키기 위하여 rutile상의 TiO₂를 별도로

첨가하였다. 이때 900 °C에서 5시간 소결한 시편의 경우에 τ_f ~ 0 ppm/°C에 해당되는 Q×f₀는 28,500 GHz으로써 본 연구에서 제조한 마이크로파 유전체의 특성이 더 우수하였다. 즉, 본 연구에서와 같이 ZMT에 B₂O₃만 첨가하여 제조한 것과 달리 이전 연구에서는 3가지의 첨가물이 사용되었고, B₂O₃와 ZMT와의 반응에 의해 형성된 TiO₂는 액상내에서 균일하게 분포될 수 있는 반면, 이전 연구에서와 같이 별도로 TiO₂를 첨가한 경우 혼합만에 의해 균일한 분포가 이루어지기에는 한계가 있기에 상대적으로 낮은 Q×f₀ 값을 갖는 것으로 사료된다.

4. 결론

ZMT 마이크로파 유전체 세라믹에 저온 소결조제로 B₂O₃를 첨가하여 이에 따른 상변화 및 미세조직과 마이크로파 유전특성의 변화를 연구하였다. 첨가된 B₂O₃와 ZMT간의 반응에 의해 hexagonal 상의 ZnTiO₃ 및 TiO₂, MgB₄O₇, Zn₂TiO₄가 생성되며 이 상들의 양은 B₂O₃ 첨가량과 소결온도에 비례하였다. 생성상 중의 하나인 rutile TiO₂의 양을 조절함으로써 음의 값인 ZMT의 τ_f를 개선할 수 있었다. 소결거동 및 미세조직도 소결온도와 B₂O₃ 첨가량에 밀접한 관계를 보였다. 즉, 각 소결온도에 적합한 양의 액상이 존재할 때 치밀하고 균일한 미세조직을 갖으며, 이에 의해 우수한 마이크로파 유전특성이 나타남을 알 수 있었다. 6.19 mol.%의 B₂O₃를 첨가한 시편을 900 °C에서 5시간 소결하여 ε_r = 23.6, Q×f₀ = 53,000 GHz, τ_f = 0 ppm/°C의 우수한 마이크로파 유전체를 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 한국산업기술평가원 지정 순천향대학교 차세대 BIT 무선부품연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

- [1] F. Belnou, J. Bernard, D. Houivet, and J. Haussonne, "Low temperature sintering of MgTiO₃ with bismuth oxide based additions", J. Euro. Cer. Soc., Vol. 25, No. 12, p. 2785, 2005.

- [2] M. Ohashi, H. Ogawa, A. Kan, and E. Tanaka, "Microwave dielectric properties of low-temperature sintered $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$ ceramic", J. Euro. Cer. Soc., Vol. 25, No. 12, p. 2877, 2005.
- [3] M. Ohashi, H. Ogawa, A. Kan, and E. Tanaka, "Microwave dielectric properties and low-temperature sintering of MgTiO_3 - SrTiO_3 ceramics with B_2O_3 or CuO ", Mater. Sci. Eng., Vol. 121, p. 48, 2005.
- [4] 윤중락, 이석원, 이현용, "Glass frit 및 TiO_2 첨가에 따른 LTCC용 마이크로파 유전체의 유전 특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 9호, p. 942, 2004.
- [5] 황창규, 장건익, 윤대호, "마이크로파 유전체 $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ 의 V_2O_5 첨가에 따른 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 16권, 11호, p. 975, 2003.
- [6] 강동현, 설충의, 차훈주, 김영호, 길상근, 조봉희, "PCFN-PZW계의 마이크로파 유전 특성에 미치는 Pb계 flux의 영향", 전기전자재료학회논문지, 15권, 12호, p. 1027, 2002.
- [7] 이지형, 방재철, " ZnTiO_3 계 마이크로파용 유전체 세라믹스의 저온소결에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 15권, 1호, p. 30, 2002.
- [8] 심우성, 방재철, "하소온도가 $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{TiO}_3$ 계의 소결거동과 마이크로파 유전특성에 미치는 영향", 전기전자재료학회논문지, 16권, 12S호, p. 1205, 2003.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] D. C. Dube, "Dielectric measurements on high-q ceramics in the microwave region", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, No. 5, p. 1095, 1997.
- [12] Y. Kobayashi and M. Kapoh., "Microwave Measurement of Dielectric Properties of Low-loss Materials by the Dielectric Rod Resonator Method", IEEE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-33, p. 586, 1985.