$(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$계 마이크로파용 유전체 세라믹의 저온소결에 관한 연구

A Study on Low-Temperature Sintering of Microwave Dielectric Ceramics Based on $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$

심우성, 방재철, 이경호

(Woo-Sung Sim, Jaecheol Bang, Kyoung-ho Lee)

Abstract

The effects of sintering additives such as Bi_2O_3 and V_2O_5 on the microwave dielectric and sintering properties of (Zn, Mg)TiO_3 system were investigated. Highly dense samples were obtained for $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ at the sintering temperature range of 870~900℃ with Bi_2O_3 and V_2O_5 additions of <1 wt.%, respectively. The microwave dielectric properties of $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ with 0.45 wt.% Bi_2O_3 and 0.55 wt.% V_2O_5 sintered at 900℃ were as follows: Qxf_o = 56,800 GHz, ε_r = 22, and τ_f = -53 ppm /℃. In order to improve temperature coefficient of resonant frequency, TiO_2 was added to the above system. The optimum amount of TiO_2 was 15 mol.% when sintered at 870℃, at which we could obtain following results: Qxf_o = 32,800 GHz, ε_r = 26, and τ_f = 0 ppm/℃.

Key Words : $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$, microwave dielectric properties, sintering, sintering additives, Bi_2O_3, V_2O_5, TiO_2

1. 서 론

최근 이동통신기기의 소형화, 경량화, 고성능화에 대한 요구가 증대함에[1-4] 따라 소자의 다층화 기술이 주목을 받고 있다. 이 기술의 적용을 위해서는 소자를 구성하는 유전체가 내부전극용 금속의 용융점보다 낮은 온도에서 소결이 되어야 한다. 한편, 마이크로파 대역에서는 다층소자의 내부전극의 저항에 의한 손실이 소자에 큰 영향을 미치므로 내부전극용 금속으로 Ag나 Cu와 같이 전기전도도가 높은 재료를 사용하여야 한다. 그러나, 기존에 개발된 대부분의 마이크로파 유전체 재료는 소결온도가 1200℃이상으로써, Ag(961℃)나 Cu(1084℃)의 용융점보다 매우 높으므로 이들을 그대로 사용할 수 없다. 따라서, 기존의 마이크로파 유전체 재료에 소결조제를 첨가하거나, 그 자체로 소결온도가 낮은 저온소결용 마이크로파 유전체 재료를 개발하기 위한 활발한 연구가 진행되고 있다. 최근에는 (Zn,Mg)TiO_3계, $ZnTiO_3$계 등의 유전체 세라믹이 1100℃이하에서 소결이 가능하며 유전특성이 우수한 것으로 보고되고 있다.[1,5-8]

본 연구에서는 예비실험을 통해 마이크로파 유전특성이 우수하게 나타난 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$계 유전체를 선택하여,, 소결온도 저하와 마이크로파 유전특성의 조절을 위하여 Bi_2O_3와 V_2O_5를 소결조제로

순천향대학교 신소재화학공학부
(충남 아산시 신창면 읍내리 646,
Fax : 041-530-1494
E-mail : bangj@sch.ac.kr)[1)]

첨가하는 방법에 의해 소결온도를 저하시키고자 하였으며, 저온소결에 따른 마이크로파 유전특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

$(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 세라믹 유전체를 제조하기 위해 출발원료로 99.9% 이상의 순도를 갖는 ZnO, TiO_2, MgO(고순도 화학연구소, Japan)분말을 선택하여 ZnO : MgO : TiO_2 = 0.8 : 0.2 : 1 mol.비로 칭량한후, 탈이온수(Di Water)와 지르코니아볼을 이용하여 24시간 습식혼합을 하였다. 혼합물은 건조시킨후, 5℃/min의 승온속도로 900℃에서 2시간 하소하였으며, 하소한 분말에 순도 99.9% 이상의 Bi_2O_3와 V_2O_5를 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/㎠의 압력으로 일축가압성형하여 직경 15mm, 두께 6.75mm의 종횡비 0.45로 성형한 다음, 전기로에서 5℃/min의 승온속도로 870℃와 900℃의 온도에서 5시간 소결하였다. 소결된 각 조성별 시편의 소결밀도는 아르키메데스법(ASTM 373-72)으로 측정하였고, Network Analyzer (8720ES, Agilent, USA)를 이용하여 Hakki와 Coleman[1,9-10]에 의해 제시되고 Kobayashi[1,11] 등이 보정한 평행평판법(parallel plate method)을 이용 하여 유전율(ε_r)과 품질계수(Qxf_o)를 측정하였으며, 개방공진기법(open cavity method)으로 공진주파수 온도계수(τ_f)를 측정하였다. 각 조성별 소결시편의 결정상은 XRD(D/Max-2200PC, Rigaku, Japan)로 분석을 하였으며, 미세구조는 전자주사현미경(Jeol, JSM-5310)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

$(Zn_{1-x}Mg_x)TiO_3$계 세라믹 유전체에 대한 예비실험 결과, $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 조성이 비교적 저온인 1100℃이하에서 소결이 되었으며, Qxf_o값이 ~ 130,000로 우수하게 나타났다. 여기에 소결온도의 추가적인 저하와 마이크로파 유전특성의 조절을 위하여 Bi_2O_3와 V_2O_5를 첨가하였으며, 이에 따른 마이크로파 유전특성을 관찰하였다. Fig. 1은 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$에 (1-x) wt.% Bi_2O_3 + x wt.% V_2O_5를 첨가한후 870℃와 900℃에서 각각 5시간 소결한 후 측정한 소결밀도와 상대 유전상수(ε_r), 품질계수(Qxf_o) 결과이다.

두 소결온도 모두에서 V_2O_5를 0.2 wt.%이상 첨가하면 소결이 급격히 향상되어 치밀한 소결체를 얻을수 있었다. ε_r는 두 소결온도에서 모두 0.2 wt.% ~ 1 wt.% V_2O_5조성에서 약 22로 큰 변화는 없었다. 품질계수(Qxf_o)는 조성에 따라 큰 변화를 보이며 최대값은 소결온도에 따라 다르게 나타났다.

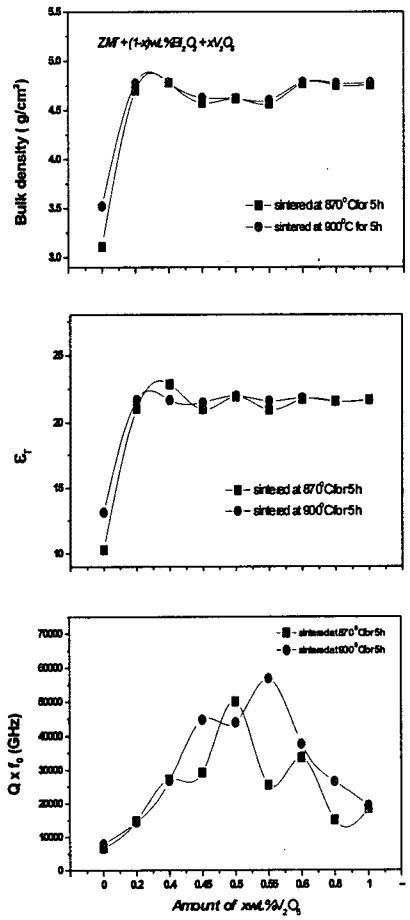


Fig. 1. Effect of Bi_2O_3 and V_2O_5 addition to $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ system on sintering and microwave dielectric properties. Specimens were sintered at 870℃ and 900℃ for 5h.

이중 소결온도 900℃에서 0.55 wt.% V_2O_5 첨가시 Qxf_o=56,800 GHz의 높은 값을 나타냈다. 한편, 이 조성의 공진주파수 온도계수(τ_f)가 -53 ppm/℃이기 때문에, 이 유전체의 τ_f를 양(+)의 값으로 증가시키기 위하여, τ_f ~ +430ppm/℃, ε_r ~ 100 인 TiO_2를 첨가하였으며, 이에 따른 유전특성의 변화를 관찰하였다. 이를 Fig. 2에 나타내었는데, 그림에서와 같이 두 소결온도에서 TiO_2의 양의 증가에 따라 소결밀도는 다소 감소하였으며, ε_r, τ_f는 증가하는 경향을 보였다. 이는 TiO_2가 $(Zn_{1-x}Mg_x)TiO_3$에 완전 고용되지 않고, 대부분 석출물 형태로 존재함을 나타낸다. 즉, rutile상의 TiO_2 석출물이 소결체의 치밀화에 필요한 입자성장을 억제하여 소결의 저하를 초래하고, TiO_2 고유의 높은 유전상수와 공진주파수 온도계수에 의하여 TiO_2 첨가량에 비례해서 혼합법칙에 따라 ε_r, τ_f가 증가하는 것으로 사료된다.

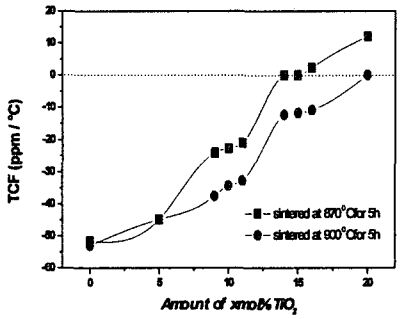
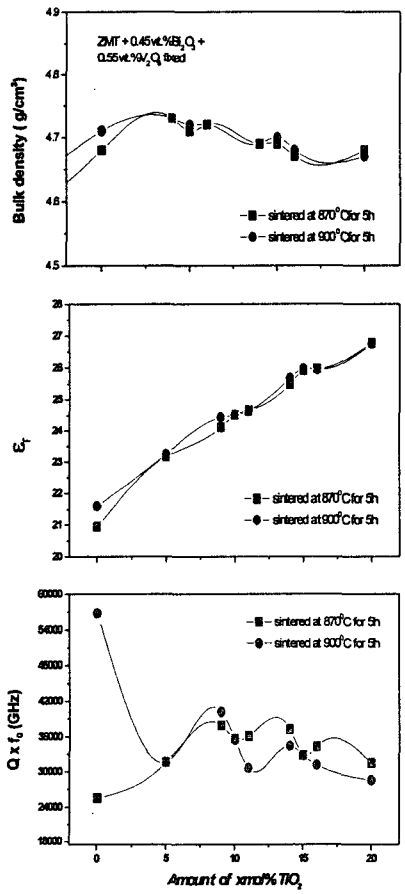
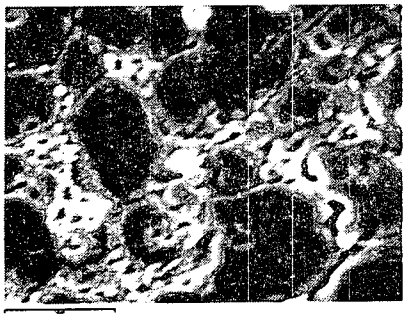


Fig. 2. Effect of TiO_2 addition to $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ + 0.45 wt.% Bi_2O_3 + 0.55 wt.% V_2O_5 system on sintering and microwave dielectric properties. Specimens were sintered at 870℃ and 900℃ for 5h.

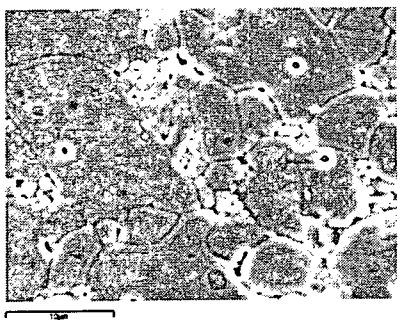


한편, τ_f는 870℃ 소결시편의 경우 14 mol.% TiO_2첨가시에 900℃ 소결시편의 경우는 20 mol.% TiO_2에서 0 ppm/℃가 되었다. Qxf_o값은 두 소결온도에서 9 mol.%에서 약 37,000 GHz이상의 최대값을 나타냈으며, 그 이후의 첨가량 증가에 대해서는 점점 감소하였다.

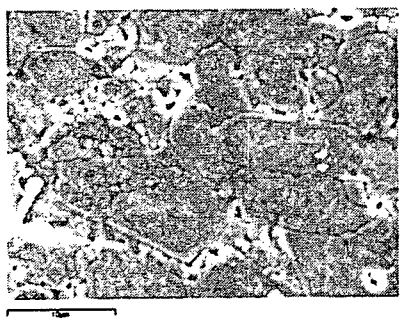
앞서 언급한 rutile상의 존재를 확인하기 위해 TiO_2 첨가에 따른 미세구조와 XRD 분석을 행하였다. Fig. 3는 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ + 0.45 wt.% Bi_2O_3 + 0.55 wt.% V_2O_5에 TiO_2를 각각 5, 9, 15, 20 mol.% 첨가한후 870℃에서 소결한 후의 미세구조로서 TiO_2의 존재여부는 미세조직에서는 확인할 수 없었으며, 다만 9 mol.% TiO_2를 첨가한 시편의 미세조직이 가장 치밀하고 균일함을 확인 할 수 있었다. rutile상의 존재여부는 XRD 분석 결과로부터 확인할 수 있었는데, Fig. 4에 나타난 바와 같이 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ + 0.45 wt.% Bi_2O_3 + 0.55 wt.% V_2O_5에 TiO_2를 각각 0, 5, 9, 15, 20 mol.%를 첨가한 시편을 870℃와 900℃에서 소결하면, TiO_2의 증가에 따라서 rutile상의 회절강도가 증가함을 알 수 있다.



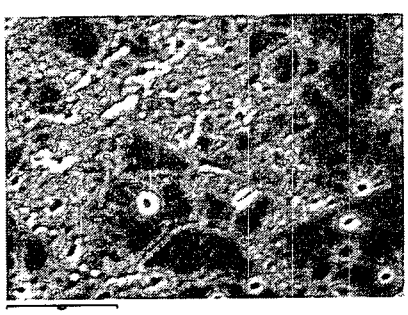
(a) 5 mol.%



(b) 9 mol.%

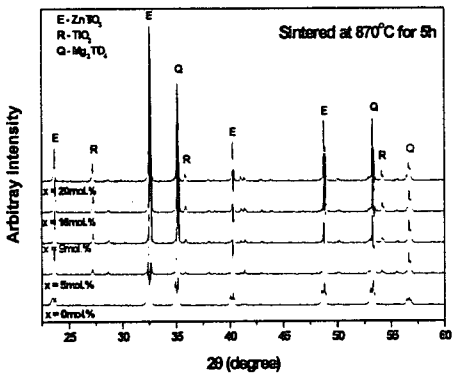


(c) 15 mol.%

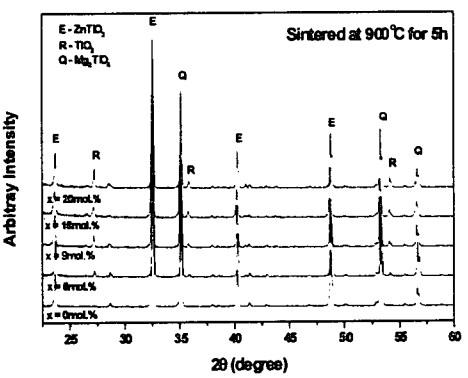


(d) 20mol.%

Fig. 3. SEM micrographs of $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ + 0.45 wt.% Bi_2O_3 + 0.55 wt.% V_2O_5 system with various TiO_2 contents of (a) 5 mol.%, (b) 9 mol.%, (c) 15 mol.% (d) 20 mol.%. Specimens were sintered at 870℃ for 5h.



(a)



(b)

Fig. 4. XRD patterns of $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ + 0.45 wt.% Bi_2O_3 + 0.55 wt.% V_2O_5 system with various TiO_2 contents sintered at (a) 870℃ for 5h and (b) 900℃ for 5h.

이상을 종합하여 보면, $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ + 0.45 wt.% Bi_2O_3 + 0.55 wt.% V_2O_5 + 15 mol.% TiO_2 조성의 유전체를 870℃에서 소결하면 Qxfo = 32,800 GHz, ε_r = 26, τ_f = 0 ppm/℃의 우수한 마이크로파 유전특성을 보임을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 저온소결용 마이크로파 유전체 재료 개발을 위해 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$세라믹에 소결조제로 Bi_2O_3와 V_2O_5를 첨가하였고, 공진주파수 온도계수를 조절하기 위해 TiO_2를 첨가하였으며, 다음과 같은 결과가 나왔다.

1) $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ + 0.45 wt.% Bi_2O_3 + 0.55 wt.% V_2O_5의 조성으로 900℃에서 5시간 소결한 시편의 경우 Qxf_o = 56,800 GHz, ε_r = 22, τ_f = -53 ppm/℃이 되었다.

2) 공진주파수 온도계수를 개선하기 위하여 위 조성에 TiO_2를 첨가한 결과, 15 mol.% 첨가시 870℃에서 5시간 소결하면 Qxf_o = 32,800 GHz, ε_r = 26, τ_f = 0 ppm/℃의 마이크로파 유전체를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 연구비(과제번호:R01-2000-00299)에 의해 수행되었음.

참고 문헌

[1] 이지형, 방재철, "$ZnTiO_3$계 마이크로파용 유전체 세라믹스의 저온소결에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 15권 1호, pp.30-36, 2002

[2] W. Wersing, "High Frequency Ceramic Dielectrics and Their Applications for Microwave Components", in Electronic Ceramics, edited by B. C. H. steel, Elsvier Science Pub. Ltd., Ch. 4, pp. 67-119 (1991)

[3] J. Plourde and C. L. Ren, "Application of Dielectric Resonators in Microwave Components", IEE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-29, 754-70, 1981

[4] 우동찬, 이희영, 한주환, 김태홍, 최태구, "불순물 첨가에 따른 $(1-x)MgTiO_3$-$xCaTiO_3$ 세라믹스의 마이크로웨이브 유전특성변화". 한국세라믹학회지, 34권 8호, pp.843-853, 1997.

[5] H. T. Kim, Y. H, Kim and J. D. Byun, "Phase Transtormation and Termal Stability in Zinc Magnesium Titanates", J. Korean Phy. Soc., 32[2] S159-S161, 1998.

[6] H. T. Kim, Y. H, Kim and J. D. Byun, "Microwave Dielectric Properties of Magnesium-Modified Zinc Titanates", J. Korean Phy. Soc., 32[2] S346-S348, 1998.

[7] H. T. Kim, Y. H, Kim and J. D. Byun, "Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Modified Zinc Titanates(1)", Mater, Res. Bull., 33[6] pp.963-73, 1998.

[8] H. T. Kim, Y. H, Kim and J. D. Byun, "Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Modified Zinc Titanates(11)", Mater, Res. Bull., 33[6] pp.975-86, 1998.

[9] B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacitance in the Millimeter Range", IRE Tran. on Microwave Theory and Technique, Vol. MTT-24, No.10, 1960.

[10] 김준철, 이형규, 방규석, "고주파 유전체 재료의 특성 측정방법", 전기전자재료학회지, 11권 5호, pp. 412-416, 1998.

[11] Y. Kobayashi et al., "Microwave Measure ment of Dielectric Properties of Low-Loss Materials by the Dielectric Rod Resonator Method", IEE Trans. on Microwave Theory and Techniques, Vol. MTT-33, No.7, 1985.

[12] 김왕섭, 김경용, "$MgTiO_3$계 세라믹스의 고주파 유전특성". 한국재료학회지, 5권 2호, pp.246-250