

## B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가에 따른 (Zn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>)TiO<sub>3</sub>계의 마이크로파 유전특성 심우성, 방재철

순천향대학교 신소재화학공학부

### Effect of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additions on Microwave Dielectric Properties of (Zn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>)TiO<sub>3</sub>

Woo-Sung Sim, Jaechol Bang

Division of Materials and Chemical Engineering, Soonchunhyang University

#### 요 약

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가에 따른 (Zn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>)TiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 마이크로파 유전특성에 대하여 연구하였다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 비례하여 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 (Zn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>)TiO<sub>3</sub>와의 반응에 의한 TiO<sub>2</sub> 석출물의 양이 증가하며 공진주파수 온도계수가 증가하였다. 소결온도에 따라 액상의 양, 미세조직, TiO<sub>2</sub>와 2차상의 석출거동이 상이하게 나타났다. 6.19mol.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 시편을 900℃에서 5시간 소결시  $\epsilon_r \approx 23.5$ ,  $Q \times f_0 \approx 67,500$  GHz,  $\tau_f = -1.42$  ppm/℃의 우수한 마이크로파 유전특성을 얻을 수 있었다.

#### 1. 서 론

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 LTCC 소재는 많은 연구가 이루어진데 반해 유전율이 20~50정도인 LTCC 소재연구는 미미해 이에 따른 폭넓은 연구 및 개발이 시급한 실정이다.[1] 한편 기존의 ZnTiO<sub>3</sub>계에 TiO<sub>2</sub>(rutile)과 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 보고가[2] 있지만, 이 계에 MgO

가 치환된 (Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>계의 저온소결에 관한 연구는 미미한 실정이다. 이에 본 연구에서는 유전율이 약 25이고 비교적 저온에서 소결이 가능한 (Zn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>)TiO<sub>3</sub>계 유전체 세라믹을 선택하고 액상 소결조제로 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 저온소결에 따른 소결거동과 마이크로파 유전특성을 연구하여 LTCC 소재로서의 가능성을 조사하였다.

#### 2. 실험 방법

(Zn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>)TiO<sub>3</sub> 세라믹 고주파 유전체를 제조하기 위해 출발원료로 99.9% 이상의 순도를 갖는 ZnO(고순도 화학연구소, Japan), TiO<sub>2</sub>(rutile, 고순도 화학연구소, Japan), MgO(고순도 화학연구소, Japan)분말을 선택하여 ZnO :

MgO : TiO<sub>2</sub> = 0.8 : 0.2 : 1 mol비로 칭량한 후, 탈이온수(Di-Water)와 지르코니아불을 이용하여 24시간 습식혼합을 하였다. 혼합물은 건조시킨 후, 5℃/min의 속도로 승온하여 900℃에서 4시간 하소하였으며, 저온소결을 위해 하소한 분말에 순도 99.9%이상의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 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/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축가압성형하여 직경 15mm, 두께 6.75mm의 중형비 0.45로 성형한 다음, 전기로에서 5℃/min의 승온 속도로 870℃~900℃의 온도에서 5시간 소결하였다. 소결된 각 조성별 시편의 수축율을 측정하였고, Network Analyzer(8720ES, Agilent, USA)를 이용하여 Hakki와 Coleman에 의해 제시되고 Kobayashi 등이 보정한 평행판법(parallel plate method)을 이용하여 유전율( $\epsilon_r$ )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

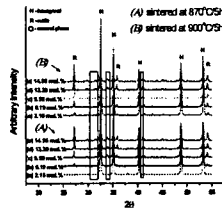


Fig.1. XRD patterns of (Zn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>)TiO<sub>3</sub> + ymol.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> specimen sintered at 870°C and 900°C for 5h.

Fig.1의 XRD분석을 살펴보면 주상은 hexagonal상으로 큰 변화가 없었지만 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 TiO<sub>2</sub>(rutile)상과 이차상의 회절강도가 증가하고 있음을 알 수 있다. 한편,

870℃ 소결시편의 경우는 2.15mol.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하였을 때 TiO<sub>2</sub>(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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에서는 TiO<sub>2</sub>(rutile)상과 이차상이 동시에 생성되고 있음을 알 수 있다.

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가에 따른 소결과 마이크로파 유전특성의 변화를 Fig.2에 나타내었다. 조성에 따른 수축율은 9mol.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가까지는 900℃ 소결시편의 경우가 높았으나, 그 이후의 첨가량에서는 870℃ 소결시편의 경우가 높게 나타났다.

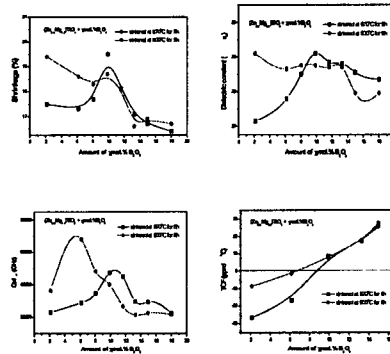


Fig.2. Dielectric properties of (Zn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>)TiO<sub>3</sub> + ymol.%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> specimen sintered at 870°C and 900°C for 5h.

이는 900℃ 소결시편의 경우에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가에 따른 치밀화가 상대적으로 빠르게 진행되고, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가량이 크게 증가했을 시에는 과소결 현상이 보다 크게 진행된 것에 기인하는 것으로 사료된다. 유전상수와 품질계수 값은 수축율의 변화 양상과 유사하였으며 특히 품질계수의 경우 6.19mol.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한후 900℃에서 소결한 시편이 타 조성에 비해 매우 높은 60,000GHz 이상으로 측정되었다. 공진주파수 온도계수값은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 비례하여 양으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 XRD분석에서 나타났듯이 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가로 인한 TiO<sub>2</sub>(rutile) 증가에 의한 결과이다.

Fig.3에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 미세조직의 변화를 나타내었다. 870℃ 소결시편의 경우 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가할수록 입자성장이 둔화되어 가는 경향을 보이고 있지만 900℃소결시편의 경우에는 액상양의 증가와 더불어 입자성장이 일어나고 있는 서로 상반되는 결과가 나타나고 있다.

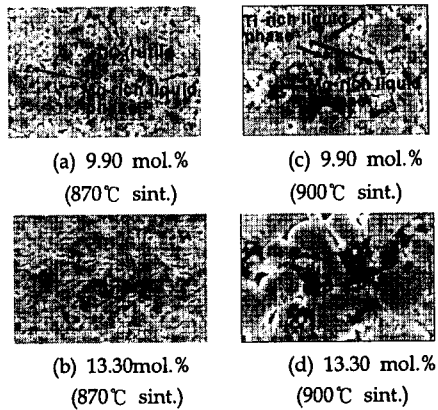


Fig. 3. SEM micrographs of (Zn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>)TiO<sub>3</sub> + ymol.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> specimen sintered at 870°C and 900°C for 5h.  
(a)~(b) : 870°C/5h, (c)~(d) : 900°C/5h.

두 온도에서의 미세조직상의 차이점을 알아보기 위하여 EDS분석을 실시하였으며 이를 Fig.4에 나타내었다. (a) Mg-rich상(이차상)이 존재하는 것을 알 수 있으며 (b)를 살펴보면 TiO<sub>2</sub>(rutile)상이 존재하고 있다. 한편 (c)에는 Mg-rich상(이차상)이 (d)에는 액상에 Ti-rich상이 존재하고 있음을 알 수 있다. 즉, 870℃ 소결시편의 경우 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가량에 비례하는 양의 액상과 Mg-rich액상이 존재하며 TiO<sub>2</sub>(rutile)석출은 이들 액상이 아닌 입계와 입자내에 우선적으로 석출하여 입자성장을 둔화시키는 것으로 사료된다. 900℃ 소결시편의 경우는 TiO<sub>2</sub>(rutile)석출물이 생성된 액상속에서 발견되고 있어, 이 TiO<sub>2</sub>에 의한 입자성장 억제효과가 상대적으로 낮은 것으로 판단된다.

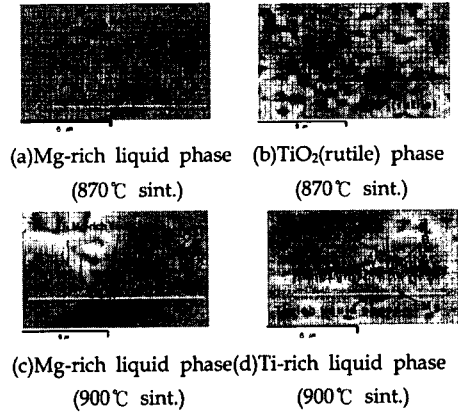


Fig. 4. EDS line scan analysis of (Zn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>)TiO<sub>3</sub> + 9.9mol.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> specimen sintered at 870°C and 900°C for 5h.

이와 같이 소결온도와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가량에 따라 미세조직과 소결거동이 매우 다르게 나타나는 것을 알 수 있었으며, 이에 따라 마이크로파 유전 특성도 밀접한 연관성을 갖고 변화하였다. 이 중에서 6.19mol.%의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 900℃에서 5시간 소결한 시편의 경우 적정량의 액상으로 인한 높은 치밀화도와 균일한 미세조직에 의해 Q×f<sub>0</sub> = 67,500GHz의 높은값과 ε<sub>r</sub> = 23.5, τ<sub>f</sub> = -1.42 ppm/℃의 우수한 마이크로파 유전 특성을 나타내었다.

#### 4. 결론

(Zn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>)TiO<sub>3</sub> 마이크로파 유전체 세라믹에 저온소결 조제로 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 이에 따른 상변화 및 미세조직과 마이크로파 유전특성의 변화를 조사하였다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 주상인 hexagonal상 이외에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 (Zn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>)TiO<sub>3</sub>와의 반응에 의한 rutile상의 TiO<sub>2</sub> 석출물과 이차상이 생성됨을 알 수 있다. 이 TiO<sub>2</sub> 석출물과 이차상의 상대적양과 미세조직 내에서의 분포는 소결온도에 따라 매우 다르게 나타났으며, 이에 따라 미세조직도 소결온도에 따라 매우 상이하게 나타났다. 6.19mol.%의

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 시편을 900℃에서 5시간 소결한 시편의 경우 치밀화도가 높고 미세조직이 타 조건에 비해 균일하였으며, 이에 따라  $Q \times f_0 = 67,500\text{GHz}$ ,  $\epsilon_r = 23.5$ ,  $\tau_r = -1.42 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 의 우수한 마이크로파 유전특성을 나타내었다.

감사의 글

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

참고문헌

- [1] 이지형, 방재철, "ZnTiO<sub>3</sub>계 마이크로파용 유전체 세라믹스의 저온소결에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 15권 1호, p.30, 2002.
- [2] 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.