

저온소결 $MgCo_2(VO_4)_2$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

Microwave Dielectric Properties of Low-temperature Sintered $MgCo_2(VO_4)_2$ Ceramics

이지훈, 방재철*
(Ji-Hun Lee, Jaecheol Bang*)

Abstract

The effects sintering additives such as $xwt\%(0.242Bi_2O_3-0.782V_2O_5)$ on the microwave dielectric and sintering properties of $MgCo_2(VO_4)_2$ ceramics were investigated. Highly dense samples were obtained for $MgCo_2(VO_4)_2$ at the sintering temperature of $950^\circ C$ with $0.242Bi_2O_3-0.758V_2O_5$ additions of $0.5\sim 5wt\%$. The microwave dielectric properties of $MgCo_2(VO_4)_2$ with $0.5wt\%(0.242Bi_2O_3-0.758V_2O_5)$ sintered at $950^\circ C$ were as follows : $Q \times f_0 = 45,375GHz$, $\epsilon_r = 9.7$ and $\tau_f = -23.2ppm/^\circ C$

Key word : $MgCo_2(VO_4)_2$, microwave dielectric properties, sintering additives, Bi_2O_3 , V_2O_5

1. 서 론

최근 정보통신산업의 발달로 인하여 이동통신 및 위성방송의 정보통신 분야에서 마이크로파를 이용하는 유전체 세라믹 소자에 대한 연구가 증대되고 있다. [1~2] 마이크로파 유전체 소자는 유전체 공진기(dielectric resonator), 발진기(oscillator) 등으로 사용된다. 이와같은 유전체 세라믹스는 재료의 조성에 따라 그 성능이 좌우되므로 마이크로파 세라믹 재료의 특성 향상을 위한 세라믹 조성

및 공정에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 마이크로파 유전체 세라믹스에서 요구되는 중요한 특성으로는 낮은 유전손실, 즉 높은 품질계수($Q \times f_0$)와 소자의 소형화를 위하여, 높은 유전상수(ϵ_r)가 필요하다. 또한 온도변화에 따른 사용의 신뢰성을 위하여 안정된 공진 주파수 온도계수(τ_f)가 요구되어진다. 한편, 기존에 개발된 대부분의 마이크로파 유전체 재료는 소결온도 범위가 $1200^\circ C$ 이상으로써, Ag나 Cu의 용융점보다 매우 높으므로 다층화 소자에이들을 그대로 사용하는 것은 불가능하다. 따라서 이를 사용하기 위해서는 저온에서 소결이 가능한 유전체 조성으로의 수정이 필수적이다. 따라서 본 연구에서는 $MgCo_2(VO_4)_2$ 세라믹스에 대하여 소결조제 첨가에 따른 $950^\circ C$ 에서의 소결 및 마이크로파 유전특성에 변화를 연구하였다.

* 순천향대학교 신소재화학공학부
(충남 아산시 신창면 읍내리 646,
Fax : 041-530-1700
Corresponding Author : bangi@sch.ac.kr)
2003년
2003년

2. 실험방법

MgCo₂(VO₄)₂ 세라믹 유전체를 제조하기 위해 출발원료 99.9% 이상의 순도를 갖는 MgO, CoO, V₂O₅(고순도 화학연구소, Japan) 분말을 선택 하여 MgO : CoO : V₂O₅ = 1 : 2 : 1 mol 비로 칭량한 후, 탈이온수와 지르코니아불을 이용하여 24시간 습식 혼합을 하였다. 혼합물은 건조 후, 5°C/min의 승온 속도로 700°C에서 20시간 하소하였으며, 하소한 분말에 순도 99.9% 이상의 Bi₂O₃ 와 V₂O₅분말을 0.242 : 0.758mol 비로 혼합한 다음, 24시간 습식혼합하고 전기오븐에서 건조하였다. 건조된 분말을 과립화(granulation)한 후 원주형 몰드에 넣고 1000kg/cm²의 압력으로 일축가압성형하여 전기로에서 5°C/min의 승온속도로 950°C의 온도에서 10시간 소결하였다. 소결된 각 조성별 시편의 소결밀도는 아르키메데스법(ASTM)으로 측정하였으며, Network Analyzer(8720ES, Agilent, USA)를 이용하여 Hakki와 Coleman [2, 6-7]에 의해 제시되고 Kobayashie [2, 8] 등이 보정한 평행판법(parallel plate method)을 이용하여 유전율(ϵ_r)과 품질계수($Q \times f_0$)를 측정하였으며, 개방공진기법(open cavity method)으로 공진주파수 온도계수(τ_f)를 측정하였다. 각 소결시편의 결정상은 XRD(Max-2200PC, Rigaku, Japan)로 분석을 하였으며, 미세구조는 전자주사현미경 (JSM-5310, Jeol, Japan)으로 관찰하였다.

3. 결론 및 고찰

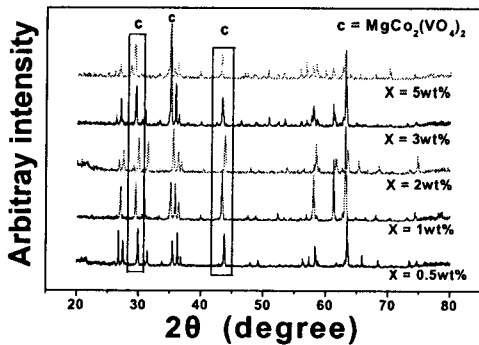
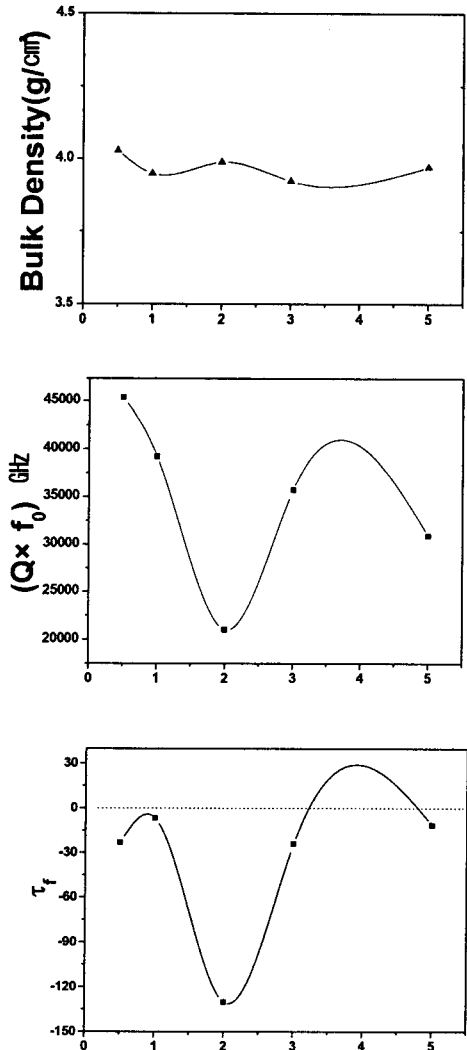


그림 1. 950°C에서 5시간 소결한 MgCo₂(VO₄)₂ + Xwt%(0.242Bi₂O₃ - 0.758V₂O₅)의 X-선 회절 패턴

Fig. 1. XRD patterns of MgCo₂(VO₄)₂ + Xwt% (0.242Bi₂O₃ - 0.758V₂O₅) sintered at 950°C for 5h.

소결조제 첨가량에 따른 XRD 분석 결과로써 그림 1은 주상으로 MgCo₂(VO₄)₂형성됨을 확인할 수 있었다. 즉 MgO가 Co₃(VO₄)₂에 완전히 치환고용 됨을 나타낸다.

소결조제인 0.242Bi₂O₃-0.758V₂O₅를 0.5~5wt% 첨가 함에 따른 소결과 마이크로파 유전특성을 그림 2에 나타내었다.



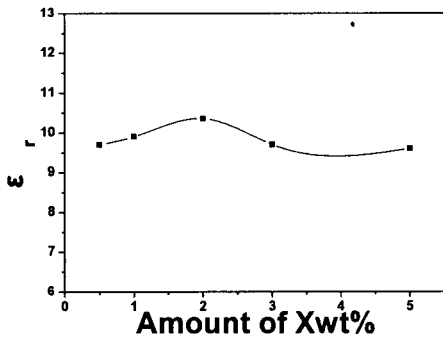


그림. 2. 950℃에서 10시간 소결한 $MgCo_2(VO_4)_2 + Xwt\%(0.242Bi_2O_3 - 0.758V_2O_5)$ 의 소결밀도와 마이크로파 유전특성의 변화.
Fig. 2. Effect of Xwt% (x = 0.5, 1, 2, 3, 5) additive to $MgCo_2(VO_4)_2 + wt\%(0.242Bi_2O_3 - 0.758V_2O_5)$ system on density and microwave dielectric properties, sintered at 950℃ for 10h.

측정결과를 살펴보면 소결밀도는 0.5wt%가 제일 높았으며, 그에 따른 품질계수 $Q \times f_0$ 의 값도 제일 높게 측정되었다. 하지만 소결밀도의 차가 그다지 크지 않은 점으로 볼때, 소결 밀도차 영향 이외에 미세구조의 영향이 매우 중요한 것으로 사료되며, 이에 대한 설명은 미세구조 분석에서 부연하였다. 한편 ϵ_r 의 값은 큰 변화를 보이지 않았으며 최대 10.35 이었으며 최소는 9.6으로 측정되었다. τ_f 는 $-6ppm/^\circ C \sim -130ppm/^\circ C$ 까지 다양한 변화를 보였으며, 이는 $MgCo_2(VO_4)_2$ 의 τ_f 가 음의 값이고 첨가한 소결조제가 소량이라는 점에서 측정된 τ_f 의 부호가 음인 것은 예상한 결과이나, 조성에 따른 τ_f 의 큰 변화에 대한 연구는 아직 밝혀지지 않았으며 현재 연구를 진행중에 있다.

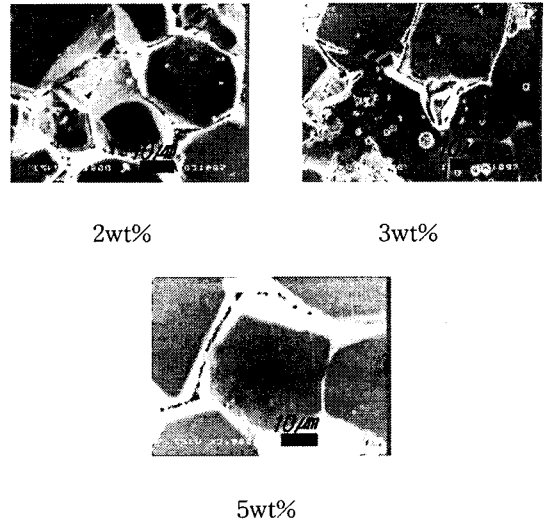
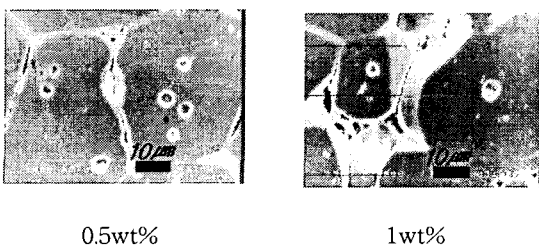


그림. 3. 950℃에서 10시간 소결한 $MgCo_2(VO_4)_2 + Xwt\%(0.242Bi_2O_3 - 0.758V_2O_5)$ 의 미세조직사진 (x = 0.5, 1, 2, 3, 5)
Fig. 3. SEM micrographs of $MgCo_2(VO_4)_2 + Xwt\%(0.242Bi_2O_3 - 0.758V_2O_5)$ sintered at 950℃ for 10h.

그림 3에 $MgCo_2(VO_4)_2 + Xwt\%(0.242Bi_2O_3 - 0.758V_2O_5)$ x=0.5, 1, 2, 3, 5의 유전체를 950℃에서 소결한 후의 미세조직을 나타내었다. 미세조직을 살펴보면 x=0.5 일 때, 다른 조성에서 보다 결정립 크기 분포가 균일하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 다른 조성에 비해서 품질계수가 높게 나타나는 원인이라고 생각한다. 한편 다른 조성에서는 소결조제의 양이 증가할수록 시편 입계의 쪼개짐이 부분적으로 일어나는 것을 알 수 있었으며, 이는 품질계수가 저하되는 원인이라 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 $MgCo_2(VO_4)_2$ 세라믹 유전체의 저온소결 특성 및 마이크로파 유전특성의 조절을 위해 소결조제인 $0.242Bi_2O_3-0.758V_2O_5$ 의 양을 0.5wt%~5wt%범위에서 첨가하며 연구하였다. 소결조제의 양이 X = 0.5wt%일때 가장 치밀한 소결밀도와 균일한 미세조직이 관찰되었으며, 우수



한 품질계수 $Q \times f_0 = 45,375\text{GHz}$ 값과 유전율 $\epsilon_r = 9.7$ 그리고 온도계수 $\tau_r = -23.2\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 을 얻을 수 있었다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] 심우성, 방재철 “ $(\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{TiO}_3$ 세라믹의 마이크로파 유전특성에 관한 연구”, 전기전자재료학회논문지, 16권, 7호, p.604
- [2] 이지형, 방재철 “ ZnTiO_3 계 마이크로파 유전체 세라믹스의 저온소결에 관한 연구”, 전기전자재료학회 논문지, 15권, 1호, p.30, 2002
- [3] J. Flourde and C. L. Ren, “Application of dielectric resonators in microwave componebts”, IEE Trans. Microwave Theory Tech, MTT-29, P.754, 1981
- [4] H. T. Kim. Y. H. Kim and J. D. Byun, “Phase transtormation and thermal stability in zinc magnesium titanates”, J. Korean Phy. Soc, Vol. 32, No. 2, p. S159, 1997.
- [5] H. T. Kim. Y. H. Kim and J. D. Byun, “Microwave dielectric properties of magnesium-modified zinc titanates”, J. Korean Phy. Soc, Vol. 32, No. 2, p. S346, 1998.
- [6] 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.
- [7] 김준철, 이형규, 방규석, “고주파 유전체 재료의 특성 측정방법”, 전기전자재료학 회지, 11권, 5호, p.412, 1988
- [8] Y. Kobayashi and M. Kapoh, “Microwave measurement of dielectric properties of low-loss materials by the dielectric rod resonator method”, IEE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-33, P.586, 1955.