저온소결 $Mg_4Nb_2O_9$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

Microwave Dielectric Properties of Low-temperature Sintered $Mg_4Nb_2O_9$ Ceramics

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

Abstract

The effects of sintering additives on the low-temperature sintering and microwave dielectric properties of $Mg_4Nb_2O_9$ dielectric ceramics were studied. When 3~20wt% of $0.242Bi_2O_3$-$0.758V_2O_5$ was added, the sintering temperature decreased from 1100~1300℃ to 950℃ and high density was obtained. When $Mg_4Nb_2O_9$ was sintered at 950℃ with 10wt% of sintering additive, the microwave dielectric properties of $Q\times f_0$ = 80,035㎓, ε_r = 13.3 and τ_f = -12.9 ppm/℃ were obtained.

Key word : $Mg_4Nb_2O_9$, microwave dielectric properties, sintering additives, Bi_2O_3, V_2O_5

1. 서 론[1)]

최근 휴대용 통신 단말기, 이동통신 및 위성방송 등 고주파 정보통신의 급격한 발전으로 마이크로파(300㎒~300㎓)를 이용한 소자의 응용 및 개발에 대한 연구 [1-2] 가 활발히 진행되고 있다. 마이크로파 유전체를 통신 분야에 사용하기 위해서는 유전율(ε_r), 품질계수($Q\times f_0$) 그리고 온도계수(τ_f) 등의 특성 조절이 매우 중요하다. 유전체내에서의 마이크로파의 파장은 유전율의 제곱근에 반비례하므로 부품의 소형화를 위해서는 유전율이 커야 하고, 유전손실은 주파수에 비례하므로 고성능화를 위해서는 품질계수($Q\times f_0$) 값이 높아야 하며 통신기기는 공진 주파수가 온도에 따라 무관해야 하므로 유전체 재료의 공진 주파수 온도계수(τ_f)는 0에 가까운 값을 가져야 한다. 한편 기존에 개발된 마이크로파 유전체 재료는 소결온도의 범위가 1200℃ 이상으로써 Ag나 Cu의 용융점보다 매우 높으므로 다층화 소자에 이들을 사용하는 것은 불가능하다. 이에 본 연구에서는 $Mg_4Nb_2O_9$ 세라믹을 선정하여, 소결온도의 저하와 마이크로파 유전특성의 조절을 위하여 이전의 연구 [1, 2] 에서

* 순천향대학교 신소재화학공학부
(충남 아산시 신창면 읍내리 646,
Fax : 041-530-1722
Corresponding Auther : bangj@sch.ac.kr)
2003년
2004년

소결온도 저하 효과가 탁월한 것으로 판명된 Bi_2O_3와 V_2O_5를 0.242 : 0.758 mol 비로 첨가하여 저온 소결에 따른 마이크로파 유전특성을 조사하였다.

2. 실험방법

$Mg_4Nb_2O_9$ 세라믹 유전체를 제조하기 위해 출발원료 99.9% 이상의 순도를 갖는 MgO, Nb_2O_5(고순도 화학연구소, Japan) 분말을 선택하여 MgO : Nb_2O_5 = 4 : 1mol 비로 칭량한 후, 탈이온수와 지르코니아볼을 이용하여 24시간 습식 혼합을 하였다. 혼합물은 건조 후, 5℃/min의 승온속도로 700℃에서 5시간 하소하였으며, 하소한 분말에 순도 99.9% 이상의 Bi_2O_3 와 V_2O_5 분말을 0.242 : 0.758mol 비로 혼합한 다음, 24시간 습식혼합하고 전기오븐에서 건조하였다. 건조된 분말을 과립화(granulation)한 후 원주형 몰드에 넣고 1000kg/㎠의 압력으로 일축가압성형하여 전기로에서 5℃/min의 승온속도로 950℃의 온도에서 5시간 소결하였다. 소결된 각 조성별 시편의 소결밀도는 아르키메데스법(ASTM)으로 측정하였으며, Network Analyzer(8720ES, Agilent, USE)를 이용하여 Hakki 와 Coleman [2, 6-7] 에 의해 제시되고 Kobayashie [2, 8] 등이 보정한 평행평판법(parallel plate method)을 이용하여 유전율(ε_r) 과 품질계수($Q\times f_0$)를 측정하였다. 공진주파수 온도계수(τ_f)는 개방공진기법(open cavity method)으로 측정하였다. 조성소결시편의 결정상은 XRD(D/Max-2200PC, Rigaku, Japan)로 분석을 하였으며, 미세구조는 전자주사현미경 (JSM-5310,Jeol, Japan)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

$Mg_4Nb_2O_9$ 세라믹유전체를 1100℃~1300℃ 에서 소결을 하였는데, 그림 1에 나타난 바와 같이 $Q\times f_0$ 값은 소결온도에 비례하여 9,058㎓에서 53,893㎓로 크게 증가하였다. 이러한 결과는 미세조직 분석에 의해 설명할 수 있었는데, 그림 2의 주사전자현미경 관찰로부터 1100℃나 1200℃ 소결시편의 경우 소결이 잘 이루어지지 않았으며, 1300℃에서 치밀한 소결체를 형성함을 알 수 있었다.

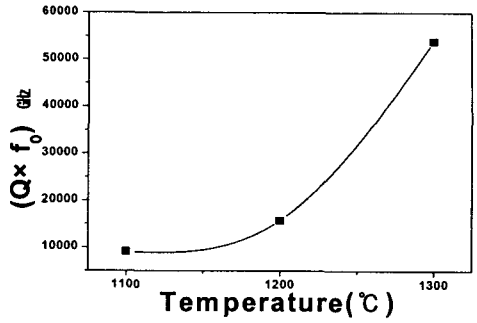
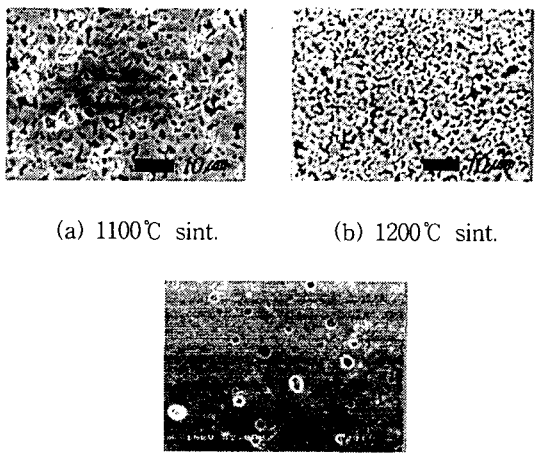


그림 1. 1100℃ ~ 1300℃에서 5시간 소결한 $Mg_4Nb_2O_9$의 $(Q\times f_0)$㎓

Fig. 1. $(Q\times f_0)$㎓ values of $Mg_4Nb_2O_9$ ceramic sintered at 1100℃ ~ 1300℃ for 5h.



(a) 1100℃ sint. (b) 1200℃ sint.

(c) 1300℃ sint.

그림 2. 1100℃ ~ 1300℃에서 5시간 소결한 $Mg_4Nb_2O_9$ 주사현미경 미세구조.

Fig. 2. SEM micrographs of $Mg_4Nb_2O_9$ sintered at 1100℃ ~ 1300℃.

그림 3 은 $Mg_4Nb_2O_9$ 이 소결조제로 $0.242Bi_2O_3$-$0.758V_2O_5$를 3~20wt% 첨가한 시편을 950℃에서 5시간 소결한 후에 측정한 소결밀도, 상대유전 상수(ε_r), 품질계수($Q\times f_0$) 및 공진주파수 온도계수(τ_f)의 측정 결과이다. 소결밀도는 소결조제 첨가량에 전반적으로. 비례하는 경향을 보였으나 큰 변화없이 3.5~3.9의 값을 나타내었다. ε_r은 11.2~13.9의 범위에서 전체적으로 소결조제의 첨가량

에 비례하는 경향을 나타내었다.

$Q \times f_0$값은 조성에 따라 큰 변화를 보였으며, 이 중 X=10wt% 첨가 시 $Q \times f_0$ = 80,035㎓로 최대값을 나타내었다.

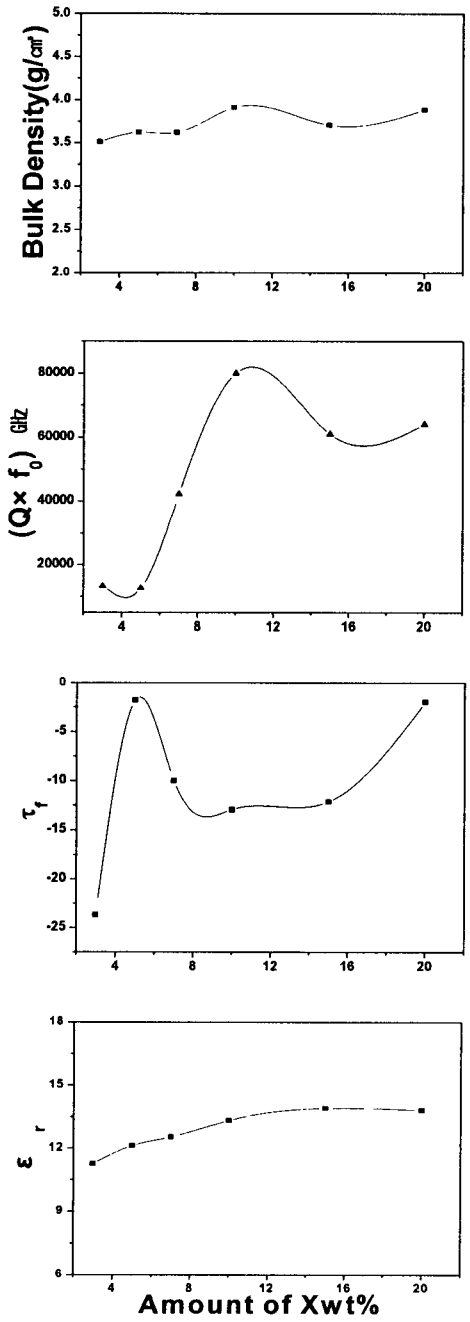


그림 3. 950℃에서 5시간 소결한 $Mg_4Nb_2O_9$ + Xwt% ($0.242Bi_2O_3$ - $0.758V_2O_5$)의 소결밀도와 마이크로파 유전특성의 변화.

Fig. 3. Effect of Xwt% addition to $Mg_4Nb_2O_9$ + Xwt% ($0.242Bi_2O_3$ - $0.758V_2O_5$) on density and microwave dielectric properties. sintered at 950℃ for 5h.

한편, τ_f는 -23.6~-1.7 ppm/℃까지 다양하게 측정되었으며, 측정한 시편 모두 음의 값을 나타내었다.

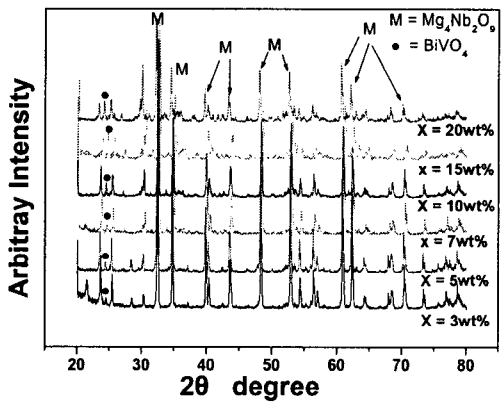


그림 4. 950℃에서 5시간 소결한 $Mg_4Nb_2O_9$ + Xwt% ($0.242Bi_2O_3$ - $0.758V_2O_5$)의 X-선 회절 패턴.

Fig. 4. XRD patterns of $Mg_4Nb_2O_9$ + Xwt% ($0.242Bi_2O_3$ - $0.758V_2O_5$) sintered 950℃ for 5h.

위 그림 3의 결과중 $Q \times f_0$에 대한 해석을 위하여 XRD 분석을 하였으며, 이를 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 알 수 있는 바와 같이 주상인 $Mg_4Nb_2O_9$는 소결조제 첨가량에 반비례하며, X=20wt%에서 주상의 양이 최소이고, X=3wt%에서 최대였다. 즉, 소결밀도와 주상의 양 측면에서 절충된 조성의 경우인 X=10wt%시편의 경우가 $Q \times f_0$가 가장 우수한 결과를 보인다고 사료된다. 한편, 이차상은 소결조제인 Bi_2O_3와 V_2O_5의 반응에 의해 생성된 $BiVO_4$로 판명되었으며 그 양은 Xwt%에 비례함을 알 수 있다.

4. 결 론

$Mg_4Nb_2O_9$ 마이크로파 유전체 세라믹에 Bi_2O_3와 V_2O_5를 0.242 : 0.758 mol비로 합성한 소결조제를 첨가하여 마이크로파 유전특성을 조사하였다. 소결조제 첨가량의 증가에 따라 주상인 $Mg_4Nb_2O_9$ 양이 줄어들었으며, 이차상인 $BiVO_4$의 양은 증가하였다.

이에 따라 소결 밀도, 주상의 양, 이차상의 양 측면에서 절충된 조성인 X=10wt%시편의 마이크로파 유전특성이 가장 우수하게 나타났다. 이때의 $Q \times f_0$ = 80,035㎓, ε_r = 13.3, τ_f = -12.9 ppm/℃ 이었다.

감사의 글

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

참고 문헌

[1] 심우성, 방재철 "$(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 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. Plourde 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", 전기전자재료학회지, 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.

[9] 한진우, 김동영, 전동석, 이상석, "Li를 첨가한$MgTiO_3$-$CaTiO_3$계 세라믹 유전체의 마이크로파 유전특성", 전기전자재료학회 논문지, 14권, 3호, p.190, 2001.

[10] 박재환, 박재관, "마이크로파 유전체의 미세구조와 품질계수의 상관관계에 대한 컴퓨터 시뮬레이션", 한국재료학회지, 11권, 2호, p.146, 2001.