

하소온도가 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 계의 소결거동과 마이크로파 유전특성에 미치는 영향

Effect of Calcination Temperature on the Sintering Behaviors and Microwave Dielectric Properties of $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ System

심우성, 방재철*

(Woo Sung Sim and Jae Cheol Bang)

Abstract

We investigated the effects of calcination temperatures on the sintering behaviors and microwave dielectric properties of $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ system. Highly densified samples were obtained at the sintering temperatures below 1000°C with additions of 0.45 wt.% Bi_2O_3 and 0.55 wt.% V_2O_5 . From the examination of the existing phases and microstructures before and after sintering of $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ system which is calcined at the various temperatures ranging from 800°C to 1000°C, it was found that higher $Q \times f_0$ values were obtained when unreacted phases in calcined body were reduced. When calcined at 1000°C and sintered at 900°C, it consists of hexagonal as a main phase with uniform microstructure and exhibits $Q \times f_0$ value of 42,000 GHz and dielectric constant of 22.

Key Words : $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$, microwave dielectric properties, Sintering behaviors,
Sintering additives, Bi_2O_3 , V_2O_5 , Calcination temperature

1. 서론

최근이동통신 및 위성방송 등 고주파 정보통신 기기의 급속한 발전으로 마이크로파용 소자의 응용 및 개발에 대한 연구가 활발히 전개되고 있다 [1-5]. 그 중에서도 특히 유전체 세라믹 필터, 공진기 및 안테나 등의 고주파 성능을 제고시키기 위한 노력의 일환으로 마이크로파용 세라믹스 재료의 유전특성 향상에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. 특히 적층형 고주파 소자용 유전체 세라믹스는 요구되는 유전특성 뿐만 아니라 Ag, Cu 등과

같이 전기전도도가 높으며 용융점이 낮은 내부전극과 동시소결하기 위해 저온에서 소결이 가능하게 하는 것이 필수적이다[6,7].

현재 개발된 마이크로파 유전체 세라믹스 중 $(Zn_{1-x}Mg_x)TiO_3$ 계, $ZnTiO_3$ 계 등은 소결조제를 첨가하여 일반적인 고상반응 공정에 의해 900°C 부근에서 소결이 가능하고 마이크로파 유전특성이 우수하다고 밝혀졌으며[1,2,8], MAS(mechanically activated synthesis) 공정에 의해서는 수십 나노 크기의 분말로부터 700°C의 저온에서 단상의 $(Zn_{1-x}Mg_x)TiO_3$ 고용체를 형성하여 소결조제 없이도 저온에서 소결이 가능한 것이 보고 되기도 하였다[8-10]. 하지만 MAS법은 복잡한 공정과 고비용이 문제점으로 지적되므로 여전히 산화물 혼합 방법을 보편적으로 채택하고 있다. 그러나 일반적인 고상반응법에 의한 $(Zn_{1-x}Mg_x)TiO_3$ 계의 제조시 필히 거치게 되는 하소조건이 재료의 소결 및 마

* : 순천향대학교 신소재화학공학부
(충남 아산시 신창면 읍내리 646,
Fax: 041-530-1379

Corresponding Author : bangj@sch.ac.kr

2003년 9월 5일 접수, 2003년 10월 2일 1차 심사완료,
2003년 10월 17일 최종 심사완료

이크로파 유전특성에 미치는 영향에 관한 연구 [11,12]가 미비한 실정이다.

이에 본 연구에서는 이전의 연구[1]를 통하여 소결조제에 의한 소결온도 저하 효과가 탁월하며 마이크로파 유전특성이 우수한 것으로 밝혀진 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 계에 대하여 하소공정에 따른 재료의 소결 및 마이크로파 유전특성을 연구하여 최적의 하소 및 소결 조건을 확립하고자 하였다.

2. 실험 방법

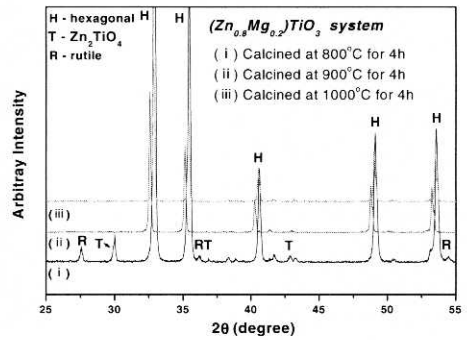
$(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 를 제조하기 위해 출발원료로 99.9% 이상의 순도를 갖는 ZnO(고순도 화학연구소, Japan), TiO_2 (rutile, 고순도화학연구소, Japan), MgO(고순도 화학연구소, Japan)분말을 선택하여 ZnO : MgO : TiO_2 = 0.8 : 0.2 : 1 몰비로 칭량한 후, 탈이온수(Di Water)와 지르코니아불을 이용하여 24시간 습식혼합을 하였다. 혼합물을 전기오븐에서 건조시킨 후, 5°C/min의 속도로 승온하여 800°C ~ 1000°C의 온도에서 4시간 하소하였으며, 하소한 분말에 순도 99.9% 이상의 Bi_2O_3 와 V_2O_5 를 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 에 대한 무게비 0.45:0.55로 혼합한 다음, 24시간 습식분쇄하고 전기오븐에서 건조한 후 건조된 분말에 바인더로서 1 wt.%의 PVA를 첨가하여 혼합하였다. 혼합분말을 과립화(granulation)한 후, 원주형 볼드에 넣고 1000kg/cm²의 압력으로 일축가압 성형하여 직경 15mm, 두께 6.75mm의 종횡비 0.45로 성형한 다음, 전기로에서 5°C/min의 승온속도로 850°C ~ 1000°C의 온도에서 5시간 소결하였다. 소결된 각 조성별 시편의 수축율을 측정하였고, 온도에 따른 소결조제의 상형성은 DSC(STA409C, Netzsch, Germany)로 측정하였다. Network Analyzer(8720ES, Agilent, USA)를 이용하여 Hakki와 Coleman[13,14]에 의해 제시되고 Kobayashi[15] 등이 보정한 평행판법(parallel plate method)을 이용하여 유전율(ϵ_r)과 품질계수(Qxf₀)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

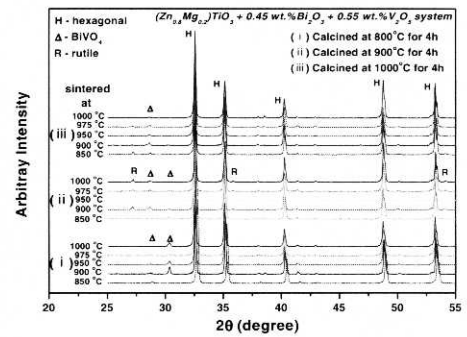
이전 연구[1]에서 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 계에 Bi_2O_3 와 V_2O_5 를 각각 0.45 wt.%와 0.55 wt.% 첨가하여 90

0°C이하에서 저온소결이 가능하며 마이크로파 유전특성이 우수한 마이크로파 유전체 조성을 개발하였다. 본 연구에서는 하소온도가 위 마이크로파 유전체에 미치는 영향을 알아보기 위해 다양한 온도에서 하소하여 이에 따른 소결과 마이크로파 유전특성의 변화를 조사하였다.

그림 1(a)에는 800°C, 900°C, 1000°C에서 각각 4시간 하소한 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 분말의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 세 하소온도에서 하소한 분말은 주상이 hexagonal $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 와 $ZnTiO_3$ 로 동일하였지만, 800°C에서 하소한 분말의 경우 미반응상이 상대적으로 많이 남아있음을 알 수 있었다.



(a) calcined powder



(b) sintered specimens

그림 1. $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 계의 XRD 패턴: (a) 800°C ~ 1000°C 하소, (b) 하소 후 850°C ~ 1000°C 소결.

Fig. 1. XRD patterns of $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ system: (a) calcined at 800°C ~ 1000°C and (b) sintered at 850°C ~ 1000°C after the calcination.

그림 1(b)는 3가지 다른 온도로 하소한 분말에 소결조제 첨가 후 850°C~1000°C의 온도범위에서 소결을 한 시편의 XRD 회절분석 결과이다. 주상은 hexagonal로써 하소후의 분말과 동일하나, 소결조제인 Bi₂O₃와 V₂O₅로부터 BiVO₄상이 형성됨을 알 수 있었다. 한편 이 BiVO₄상의 회절피크가 하소온도와 소결온도의 증가에 따라 감소하는 것으로 나타나 BiVO₄의 양이 하소와 소결온도에 반비례함을 알 수 있었다. BiVO₄상의 형성과정을 알아보기 위하여 Bi₂O₃와 V₂O₅의 혼합분말에 대한 DSC 측정을 하였다. 소결과 동일하게 5°C/min로 승온하며 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 약 635°C에서 BiVO₄ 상합성이 일어나며, 약 935°C에서 용융된다.

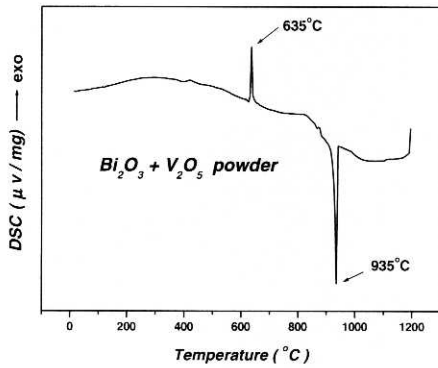


그림 2. Bi₂O₃ 와 V₂O₅ 혼합분말의 DSC곡선.
Fig. 2. DSC curves of Bi₂O₃ and V₂O₅ mixed powders.

이러한 이차상이나 미반응상은 소결 및 미세구조에 영향을 주며 궁극적으로는 마이크로파 유전특성의 변화를 초래하게 된다[9,10]. 이를 확인하기 위하여 소결 수축율, 유전상수, 품질계수(Q×f₀)를 측정하였으며 이를 그림 3에 나타내었다. 하소온도별 수축율의 경향은 유사하였으나 하소온도가 높을수록 수축율이 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 낮은 하소온도에서 미반응상이 상대적으로 많이 존재하여 소결을 저하시킨 결과로 사료된다. 유전상수는 900°C와 1000°C로 하소한 시편을 비교하여 볼 때, 900°C 하소 시편이 수축율이 낮음에도 불구하고 유전상수가 더 높았는데, 이는 그림 1(b)의 XRD 결과에서 알 수 있는 바와 같이 900°C 하소의 경우 소결 후에 보다 많은 rutile 상이 존재하기 때문이다. 한편, Q×f₀값은 하소온도별로 그 차

이가 많이 났으며 대체로 하소온도에 비례하는 경향을 보였다.

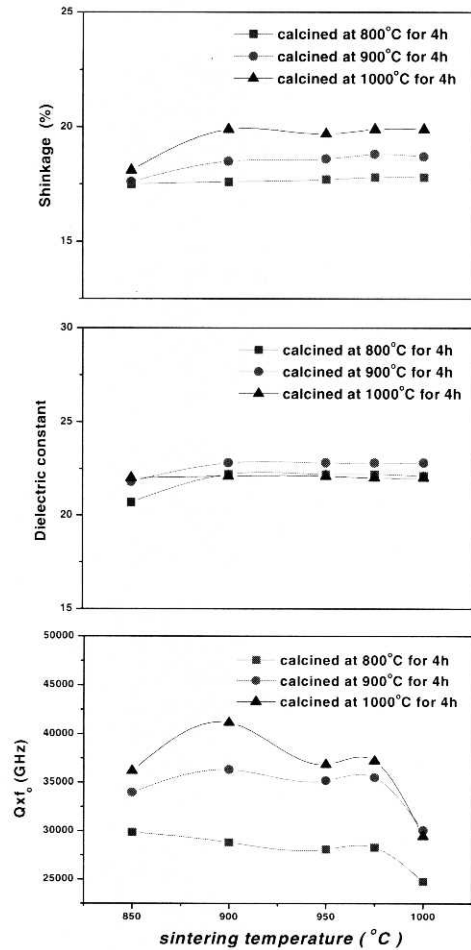
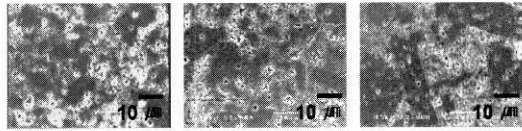


그림 3. 여러 온도에서 하소한 후 소결한 (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃ + 0.45 wt.%Bi₂O₃ + 0.55 wt.%V₂O₅ 세라믹스의 마이크로파 유전특성.

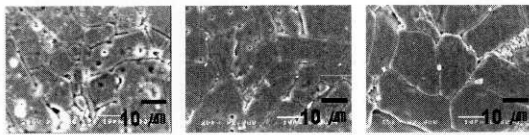
Fig. 3. Microwave dielectric properties of (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃ + 0.45 wt.%Bi₂O₃ + 0.55 wt.%V₂O₅ calcined and sintered at various temperatures.

이는 동일 소결온도에서 비교할 때, 하소온도가 낮을수록 소결 후에 보다 많이 존재하는 미반응상이나 이차상에 의한 소결저하와 미세조직의 불균일도 증가에 기인하는 것으로 사료된다. 또한 소결

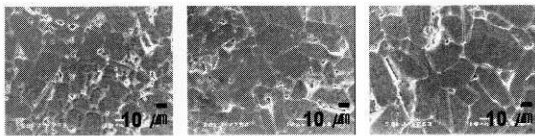
온도에 따라서도 $Q \times f_0$ 값의 변화를 볼 수 있었는데, 특히 1000°C에서의 소결시 $Q \times f_0$ 값이 크게 저하되는 것은 과소결에 의한 것으로 생각된다.



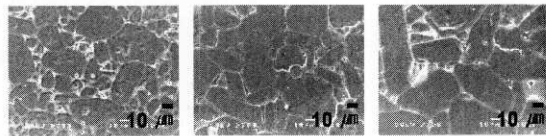
(a) 850°C (800°C → 900°C → 1000°C calcined)



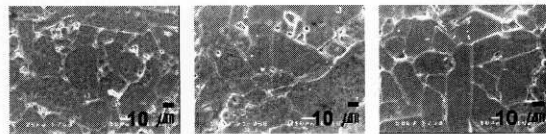
(b) 900°C (800°C → 900°C → 1000°C calcined)



(c) 950°C (800°C → 900°C → 1000°C calcined)



(d) 975°C (800°C → 900°C → 1000°C calcined)



(e) 1000°C (800°C → 900°C → 1000°C calcined)

그림 4. 여러 온도에서 하소한 후 소결한 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3 + 0.45 \text{ wt.}\%Bi_2O_3 + 0.55 \text{ wt.}\%V_2O_5$ 세라믹스의 SEM 미세구조.

Fig. 4. SEM micrographs of $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3 + 0.45 \text{ wt.}\%Bi_2O_3 + 0.55 \text{ wt.}\%V_2O_5$ calcined and sintered at various temperatures.

즉, 소결온도를 높이면 이차상의 양은 다소 줄어 드나 액상의 소결조제에 의해서 과소결이 촉진되고 결정립이 비정상적으로 성장하여 미세구조가 불균일하게 되어 $Q \times f_0$ 값이 저하되는데, 소결조제의

용융온도 직전에서 소결을 하면 이차상의 양은 다소 늘어나나 치밀화 및 입자성장이 적당하게 일어나고 미세조직이 균일하여 높은 $Q \times f_0$ 값을 나타내는 것으로 사료된다. 즉, 미반응상을 최소화하기 위하여 하소는 1000°C, 소결은 치밀화가 충분히 일어나면서 미세조직은 균일한 900°C가 최적인 것으로 나타났다. 이때의 ϵ_r 과 $Q \times f_0$ 는 각각 22와 42,000 GHz로 우수한 마이크로파 유전특성을 보였다.

한편 위에서 언급한 하소온도 및 소결온도별 시편의 미세조직을 확인하기 위하여 주사전자현미경으로 관찰하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 소결온도의 증가에 따른 비정상적 결정립 성장에 따라 미세구조가 불균일하게 되는 것을 알 수 있으며, 1000°C에서 하소하고 900°C에서 소결한 시편의 경우가 미세조직의 균일도가 가장 우수함을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 계에 대하여 하소온도가 소결 및 마이크로파 유전 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 1000°C미만에서 치밀한 성형체를 형성하기 위하여 소결조제로 0.45 wt.% Bi_2O_3 와 0.55 wt.% V_2O_5 를 첨가하였으며, 800°C에서 1000°C의 온도범위에서 하소하고 850°C에서 1000°C의 온도범위에서 소결한 후, 존재상 및 미세조직과 소결 및 마이크로파 유전특성간의 관계를 분석하였다. 하소 후에 잔류하는 미반응상은 소결의 저하 및 미세조직의 불균일을 초래하며, 높은 소결온도는 과소결에 따른 비정상적 결정립 성장을 야기시켜 마이크로파 유전특성을 저해시켰다. 하소온도와 소결온도가 각각 1000°C와 900°C일 때, 가장 우수한 마이크로파 유전특성이 나타났으며, 이때의 $Q \times f_0$ 값은 42,000 GHz이고 유전상수는 22이었다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] 심우성, 방재철, "저온소결 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$

- 세라믹의 마이크로파 유전특성에 관한 연구”, 전기전자재료학회논문지, 16권, 7호, p. 604, 2003.
- [2] 이지형, 방재철, “ZnTiO₃계 마이크로파용 유전체 세라믹스의 저온소결에 관한 연구”, 전기전자재료학회논문지, 15권, 1호, p. 30, 2002.
- [3] 김응수, 이형규, 윤기현, “고주파 유전체 재료”, 전기전자재료, 11권, 5호, p. 394, 1998.
- [4] 한진우, 김동영, 전동석, 이상석, “Li을 첨가한 MgTiO₃-CaTiO₃계 세라믹 유전체의 마이크로파 유전특성”, 전기전자재료학회논문지, 14권, 3호, p. 190, 2001.
- [5] 이용석, 김준수, 이병하, “BaO-Nd₂O₃-TiO₂계 및 BaO-(Sm,Nd)₂O₃-TiO₂계 마이크로파 유전체의 합성 및 제특성에 관한 연구”, 전기전자재료학회논문지, 10권, 8호, p. 819, 1997.
- [6] Ji-Won Choi, Hwack-Joo Lee, Seok-Jin Yoon, and Hyun-Jai Kim, “Microwave dielectric characteristics of aluminum magnesium tantalate based high Q ceramics”, J. Korean. Ceram. Soc., Vol. 40, No. 4, p. 354, 2003.
- [7] Je-Hong Sung, Joon-Hyung Lee, Jeong-Joo Kim, Hee Young Lee, and Sang-Hee Cho, “Sintering and microwave dielectric properties of Ba₂Ti₉O₂₀ cemics prepared by precursor method”, J. Korean. Ceram. Soc., Vol. 40, No. 4, p. 365, 2003.
- [8] H. T. Kim, Y. H. Kim, and J. D. Byun, “Phase transformation and thermal stability in zinc magnesium titanates”, J. Korean. Phy. Soc., Vol. 32, No. 2, p. S159, 1998.
- [9] H. T. Kim, Y. H. Kim, and J. D. Byun, “Microstructure and microwave dielectric properties of modified zinc titanates(1)”, Mater. Res. Bull., Vol. 33, No. 6, p. 963, 1998.
- [10] H. T. Kim, Y. H. Kim, and J. D. Byun, “Microstructure and microwave dielectric properties of modified zinc titanates(11)”, Mater. Res. Bull., Vol. 33, No. 6, p. 975, 1998.
- [11] 이정아, 김정주, 이희영, 김태홍, 최태구, “하소 온도의 변화에 따른 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃계 세라믹스의 소결거동과 마이크로파 유전특성”, 한국세라믹학회지, 31권, 12호, p. 1561, 1994.
- [12] 김우경, 권부연, 여철현, 최승철, “고주파 유전체 (Pb_{0.62}Ca_{0.38})ZrO₃의 Mn첨가에 따른 유전특성변화”, 한국재료학회지, 5권, 1호, p. 36, 1995.
- [13] 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.
- [14] D. C. Dube, “Dielectric measurements on high-Q ceramics in the microwave region”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, No. 5, p. 1095, 1997.
- [15] Y. Kobayashi and M. Kato, “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.