

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

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

심우성, 방재철

(Woo-sung Sim, Jaecheol Bang)

Abstract

We investigated the effects of calcination temperature and sintering additives on the sintering behaviors and microwave dielectric properties of $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$. 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 calcined at the various temperatures ranging from 800°C to 1000°C, it was found that high $Q \times f_0$ values were obtained when unreacted or second 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 : $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$, dielectric properties, sintering additives, calcination temperature,

1. 서 론

최근 이동통신 및 위성방송등 고주파 정보통신 기기의 급속한 발전으로 마이크로파용 소자의 응용 및 개발에 대한 연구가 활발히 전개되고 있다. 그 중에서도 특히 유전체 세라믹 필터, 공진기 및 안테나 등의 고주파 성능을 제고시키기 위한 노력의 일환으로 마이크로파용 세라믹스 재료의 유전 특성의 향상에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. 특히 적층형 고주파 소자용 유전체 세라믹스는 요구되어지는 유전특성 뿐만 아니라 Ag, Cu등과 같

이 전기전도도가 높으며 용융점 낮은 내부전극과 동시소결하기 위해 저온에서 소결이 가능하게 하는 것이 필수적이다. [1-2]

현재 개발된 유전체 세라믹스 중 $(Zn_{1-x}Mg_x)TiO_3$ 계, $ZnTiO_3$ 계 등의 유전체 세라믹이 일반적인 고상 반응법으로 합성시 1100°C이하에서 소결이 가능하고 유전특성이 우수하다고 밝혀졌으며 [1-4], MAS(Mechanically activated synthesis) 공정을 통하여 수십 나노 크기의 분말을 700°C의 저온에서 단상의 $(Zn_{1-x}Mg_x)TiO_3$ 고용체를 형성하여 소결조제 없이도 저온에서 소결이 가능한 것이 보고되기도 하였다. [2] 하지만 MAS법은 복잡한 공정과 고비용이 문제점으로 지적되므로 여전히 산화물 혼합방법을 보편적으로 채택하고 있다. 그러나 일반적인 고상반응법으로 $(Zn_{1-x}Mg_x)TiO_3$ 유전체의 합성시 저온에서의 미반응물이나 저온 소결시 이차상 형성 등의 문제점으로 인해 유전특성 저하를 야기시킬수 있지만 이에 관한 연구는 아직 없는 실정이다.

* : 순천향대학교 신소재화학공학부

(아산시 신창면 읍내리 646

Fax: 041-530-1379

E-mail: bangj@sch.ac.kr)

순천향대학교 신소재화학공학부

(충남 아산시 신창면 읍내리 646,

Fax : 041-530-1722

E-mail : bangj@sch.ac.kr

이에 본 연구에서는 이전의 연구를 통하여 소결 조제에 의한 소결온도 저하 효과가 탁월하며 마이크로파 유전특성이 우수한 것으로 밝혀진 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 계에 대하여 제조공정 중에 필히 거치게 되는 하소공정과 소결조제의 첨가에 따른 재료의 소결 및 마이크로파 유전특성에 미치는 영향을 연구하여 최적의 하소 및 소결 조건을 확립하고자 하였다.

2. 실험 방법

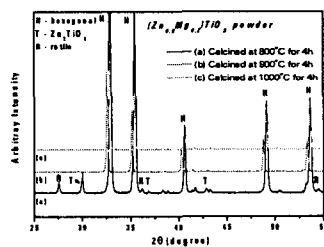
$(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 세라믹 유전체를 제조하기 위해 출발원료로 99.9% 이상의 순도를 갖는 ZnO(고순도 화학연구소, Japan), TiO_2 (rutile, 고순도화학연구소, Japan), MgO(고순도 화학연구소, Japan)분말을 선택하여 ZnO : MgO : TiO_2 = 0.8 : 0.2 : 1 mol.비로 칭량한 후, 탈이온수(Di Water)와 지르코니아볼을 이용하여 24시간 습식혼합을 하였다. 혼합물은 건조시킨 후, 5°C/min의 속도로 승온하여 800°C ~ 1000°C의 온도에서 4시간 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 몰드에 넣고 1000kg/cm²의 압력으로 일축가압성형하여 직경 15mm, 두께 6.75mm의 중횡비 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[5]에 의해 제시되고 Kobayashi[6]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

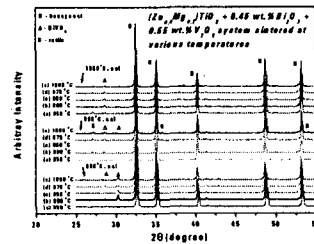
$(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 계 세라믹이 우수한 마이크로파 유전특성을 나타내기 위해서는 주상이 hexagonal 구조이고 미반응상이나 이차상은 최소한으로 존재

하여야 하며 균일한 미세조직을 갖아야 한다. 이 세라믹에 소결온도를 저하시키기 위하여 소결조제로 Bi_2O_3 와 V_2O_5 를 각각 0.45 wt.%와 0.55 wt.% 첨가하였으며, 다양한 온도에서 하소하여 이에 따른 소결과 유전특성의 변화를 조사하였다.

Fig. 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. Fig. 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 Bi_2O_3 와 V_2O_5 가 $BiVO_4$ 상을 형성함을 알 수 있었다. 한편 이 $BiVO_4$ 상의 회절피크가 하소온도와 소결온도의 증가에 따라 감소하는 것으로 나타나 $BiVO_4$ 의 양이 하소와 소결온도에 반비례함을 알 수 있었다.



(a) calcined powder



(b) sintered specimen

Fig. 1. XRD patterns of $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ system.

BiVO₄상의 형성과정을 알아보기 위하여 Bi₂O₃와 V₂O₅의 혼합분말에 대한 DSC 측정을 하였다. 소결과 동일하게 5°C/min로 승온하며 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 약 635°C에서 BiVO₄ 상합성이 일어나며, 약 935°C에서 용융된다.

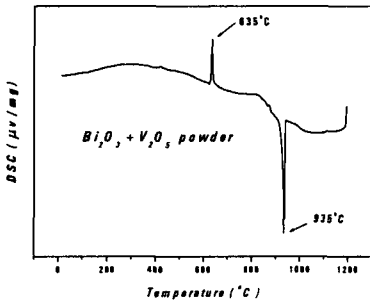


Fig. 2. DSC curves of Bi₂O₃ and V₂O₅ mixed powders.

이러한 이차상이나 미반응상은 소결 및 미세구조에 영향을 주며 궁극적으로는 마이크로파 유전특성의 변화를 초래하게 된다.[7-8] 이를 확인하기 위하여 소결 수축율, 유전상수, 품질계수(Q×f₀)를 측정하였으며 이를 Fig. 3에 나타내었다. 하소온도별 수축율의 경향은 유사하였으나 하소온도가 높을수록 수축율이 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 낮은 하소 및 소결온도에서 상대적으로 많이 존재하는 미반응상과 이차상이 소결을 저하시킨 결과로 사료된다. 유전상수는 900°C에서 하소한 시편이 다소 높았지만 하소온도에 따라 큰 차이는 없었다. 한편, Q×f₀값은 하소온도별로 그 차이가 많이 났으며 하소온도에 비례하였다. 이는 수축율 결과에서 언급한 바와 같이 하소온도 저하시 미반응상과 이차상에 의한 소결저하와 미세조직의 불균일도가 상대적으로 큰 것에 기인하는 것으로 사료된다. 또한 소결온도에 따라서도 Q×f₀값의 변화를 볼 수 있었는데, 특히 1000°C에서의 소결시 Q×f₀값이 크게 저하되는 것은 과소결에 의한 것으로 생각된다. 즉, 소결온도가 지나치게 높게 되면 액상의 소결조제에 의해서 과소결이 촉진되어 입자성장이 과다해져 Q×f₀값이 저하되나, 소결조제

의 용융온도 직전에서 소결을 하면 치밀화 및 입자성장이 적당하게 일어나고 미세조직이 균일하여 높은 Q×f₀값을 나타내는 것으로 사료된다. 즉, 미반응상을 최소화하기 위하여 하소는 1000°C, 소결은 치밀화가 충분히 일어나면서 미세조직은 균일한 900°C가 최적인 것으로 나타났다. 이때의 ε_r와 Q×f₀는 각각 22와 42,000 GHz로 우수한 마이크로파 유전특성을 보였다.

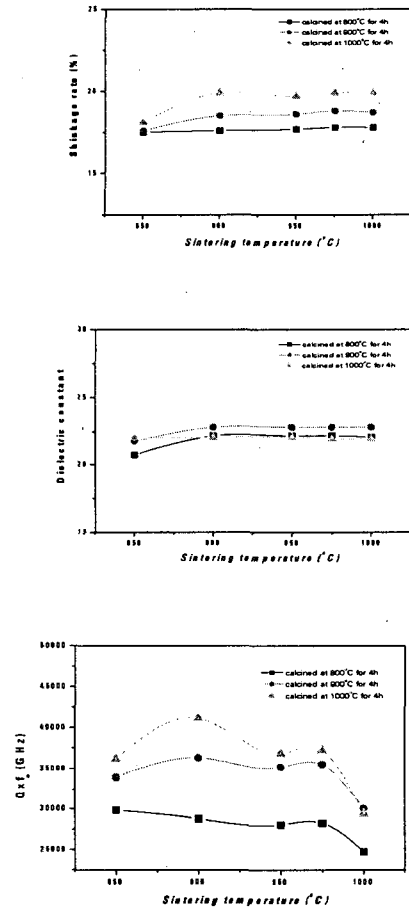
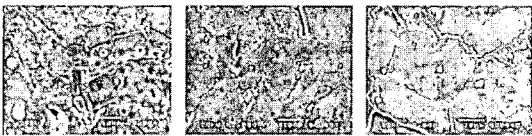


Fig. 3. Microwave dielectric properties of (Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃ + 0.45 wt.%Bi₂O₃ + 0.55 wt.%V₂O₅ calcined and sintered at various temperatures.

위에서 언급한 하소온도 및 소결온도별 시편의 미세조직을 확인하기 위하여 주사전자현미경으로 관찰하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 소결온도의 증가에 따라 입자성장이 두드러짐을 알 수 있으며, 1000℃에서 하소하고 900℃에서 소결한 시편의 경우가 미세조직의 치밀도나 균일도가 가장 우수함을 확인 할 수 있었다.



(a) 850℃ sint. (800℃→900℃→1000℃ calcin.)



(b) 900℃ sint. (800℃→900℃→1000℃ calcin.)



(c) 950℃ sint. (800℃→900℃→1000℃ calcin.)



(d) 975℃ sint. (800℃→900℃→1000℃ calcin.)



(e) 1000℃ sint. (800℃→900℃→1000℃ calcin.)

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.

4. 결론

본 연구에서는 $(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO_3$ 계에 대하여 저온 소결을 위한 소결조제의 첨가와 하소온도가 소결 및 마이크로파 유전 특성에 미치는 영향을 조사하

였다. 0.45 wt.% Bi_2O_3 와 0.55 wt.% V_2O_5 를 소결 조제로 첨가하여 1000℃미만에서 치밀한 성형체를 제조하였다. 800℃에서 1000℃의 온도범위에서 하소하고 850℃에서 1000℃의 온도범위에서 소결한 후, 존재상 및 미세조직과 소결 및 마이크로파 유전특성간의 관계를 분석하였다. 하소 후의 미반응상이나 이차상은 소결의 저하 및 미세조직의 불균일을 초래하며, 높은 소결온도는 과소결을 야기시켜 마이크로파 유전특성을 저해시켰다. 하소온도와 소결온도가 각각 1000℃와 900℃일 때, 가장 우수한 마이크로파 유전특성이 나타났으며, 이때의 $Q \times f_0$ 값은 42,000 GHz이고 유전상수는 22이었다.

참고문헌

- [1] 이지형, 방재철, "ZnTiO₃계 마이크로파용 유전체 세라믹스의 저온소결에 관한 연구", 전기전자재료 학회논문지, 15권, 1호, p. 30, 2002.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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. 975, 1998.
- [5] 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.
- [6] Y. Kobayashi et al., "Microwave Measurement of Dielectric Properties of Low-Loss Materials by the Dielectric Rod Resonator Method", IEE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-33, p. 586, 1985.
- [7] 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.

- [8] “고주파 유전체 $(\text{Pb}_{0.62}\text{Ca}_{0.38})\text{ZrO}_3$ 의 Mn첨가에 따른 유전특성변화”, 한국재료학회지, 5권, 1호, p. 1995.