

저온소결 $Mg_{3-x}Co_x(VO_4)_2$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

이지훈, 방재철*

순천향대학교

Low Temperature Sintering of $Mg_{3-x}Co_x(VO_4)_2$ Microwave Dielectric Ceramics for LTCC Applications

Ji-Hun Lee, Jaecheol Bang*

Soonchunhyang University

Abstract : We studied the effect of composition, processing, and sintering temperature on the microwave properties of $(Mg_{3-x}Co_x)(VO_4)_2$ system which is applicable to LTCC. When $(Mg_{3-x}Co_x)(VO_4)_2$ was fabricated by solid-state reaction process and sintered at the temperature range of 800~910°C, it was found that the optimum composition of x was 2 at which microwave properties of 910°C-sintered one were as follows: $Q \times f_0 \sim 55,200\text{GHz}$ and $\epsilon_r \sim 10$. When $(MgCo_2)(VO_4)_2$ was fabricated by sol-gel process and sintered at 800°C, $Q \times f_0$ was 34,400GHz which is much high compared to those fabricated by solid-state reaction process at the same sintering temperature.

Key word : $Mg_{3-x}Co_x(VO_4)_2$, Microwave dielectric properties, Solid-state reaction, Sol-gel

1. 서론

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. 이와 같은 유전체 세라믹스는 재료의 조성에 따라 그 성능이 좌우 되므로 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. 한편, 기존에 개발된 대부분의 마이크로파 유전체 재료는 소결온도 범위가 1200°C 이상으로써, Ag나 Cu의 용융점보다 매우 높으므로 다층화 소자에 이들을 그대로 사용하는 것은 불가능하다. 소결 온도를 낮추기 위해 가장 많이 사용되는 방법은 소결조제를 첨가하는 것인데, 소결조제 첨가에 따라 마이크로파 유전특성이 많이 저하되는 것이 큰 문제점이다. 따라서 본 연구에서는 이전의 연구[2]에서 저온소결 특성이 우수하다고 밝혀진 $(Mg_{3-x}Co_x)(VO_4)_2$ 계를 조성별로 고상반응법으로 합성하여 소결조제를 첨가하지 않고 910°C 미만의 온도에서 소결을 하였으며, 소결온도 및 조성에 따른 마이크로파 유전특성의 변화를 연구하였다. 한편, 일반 고상반응법

은 초기 원료분말의 크기 및 형상의 불균일성으로 인해 치밀하고 균일한 미세조직을 얻기가 어렵고, 반복적인 분쇄 및 혼합과정에서 불순물이 혼입되어 소결 및 마이크로파 유전특성의 저하가 초래될 여지가 많다. 이에 대한 대안으로 고 순도 및 균일한 크기의 초미립자 분말을 sol-gel 법을 이용하여 합성하였으며, 이들의 마이크로파 유전특성을 고상반응법으로 제조한 경우와 비교하였다.

2. 실험

고상반응법으로 $(Mg_{3-x}Co_x)(VO_4)_2$ 세라믹 유전체를 제조하기 위해 출발원료 99.9% 이상의 순도를 갖는 MgO, CoO, V_2O_5 (고순도 화학연구소, Japan) 분말을 선택 하여 x=1, 2, 3 mol 비로 칭량한 후, 지르코니아볼을 이용하여 5시간 건식 혼합을 하였다. 혼합물은 건조 후, 5°C/min의 승온속도로 700°C에서 20시간 하소하였으며, 하소한 분말을 가지고 24시간 습식혼합하고 전가오븐에서 건조하였다.

Sol-gel법에 사용한 원료는 magnesium nitrate hexahydrate(99%, Aldrich), cobalt(II) nitrate hexahydrate(>98%, Aldrich), Vanadium(III) acetylacetonate(>97%, Aldrich)이며, 이들을 x=1, 2, 3 mol 비로 하여 acetic acid와 methanol의 4:1 혼합액 용매에 넣고 마그네틱 핫플레이트에서 용해시킨 후, 70°C에서 gel을 형성 시켰다. 이 gel의 하소는 고

상반응법의 경우와 동일하다.

하소하고 건조된 분말을 과립화(granulation)한 후 원주형 몰드에 넣고 1000kg/cm²의 압력으로 일축가압 성형하여 전기로에서 5°C/min의 승온속도로 각각 910°C와 890°C의 온도에서 10시간 소결하였다. 소결된 각 조성별 시편의 소결밀도는 아르키메데스법(ASTM)으로 측정하였으며, Network Analyzer(8720ES, Agilent, USA)를 이용하여 Hakki와 Coleman [5-6]에 의해 제시되고 Kobayashie [4,8] 등이 보정한 평행판법(parallel plate method)을 이용하여 유전율(ϵ_r)과 품질계수($Q \times f_0$)를 측정하였고, 개방공진기법(open cavity method)으로 공진주파수 온도계수(τ_f)를 측정하였다. 각 소결시편의 결정상은 XRD(D/Max-2200PC, Rigaku, Japan)로 분석을 하였으며, 미세구조는 전자주사현미경(JSM-5310, Jeol, Japan)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1에 $(Mg_{3-x}Co_x)(VO_4)_2$ 유전체의 3조성 $x=1, 2, 3$ 을 고상반응법으로 제조한 후, 각각 890°C와 910°C의 온도에서 10시간 소결한 경우의 소결 및 마이크로파 유전특성을 나타내었다. 밀도는 두 소결온도 모두 조성이 $x=3$ 으로 갈수록 증가하였고, $Q \times f_0$ 는 $x=2$ 에서 최대값을 나타냈으며 소결온도 890°C와 910°C에서 각각 44,800GHz와 55,200GHz 이었다. 한편, $x=3$ 인 조성의 경우는 두 온도 모두에서 $Q \times f_0$ 가 20,000GHz 이하의 낮은 값을 나타냈다. 유전율은 $x=3$ 의 경우 910°C에서 소결시 7미만의 값을 나타냈고, 그 이외에서는 9.5에서 10.5 범위의 값으로 큰 차이는 없었다.

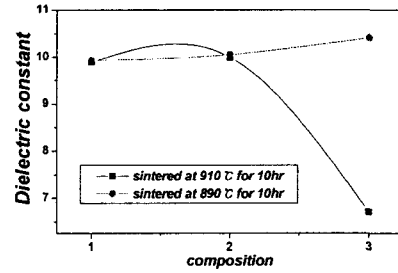
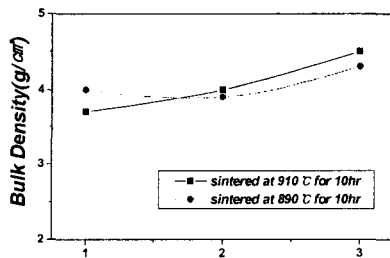


그림 1. 고상반응법으로 제조하여 890°C와 910°C에서 10시간 소결한 $(Mg_{3-x}Co_x)(VO_4)_2$ 의 소결 및 마이크로파 유전 특성

위 소결 및 마이크로파 유전특성에 대한 이해를 위하여 주사전자 현미경으로 미세구조를 관찰하였으며 이를 그림 2에 나타내었다. $x=3$ 인 조성에서는 두 온도 모두 전형적인 액상소결 미세구조를 나타내고 있고, 특히 910°C의 경우는 대부분의 입계사이가 액상이나 기공으로 채워져 있는 구조로써 유전상수가 7이하로 낮은 이유를 알 수 있었다. 910°C 소결시의 $x=1, 2$ 와 890°C 소결시 $x=2$ 의 경우는 치밀한 미세구조를 보이고 있어, 이때 높은 $Q \times f_0$ 값이 나타난 점을 알 수 있었다.

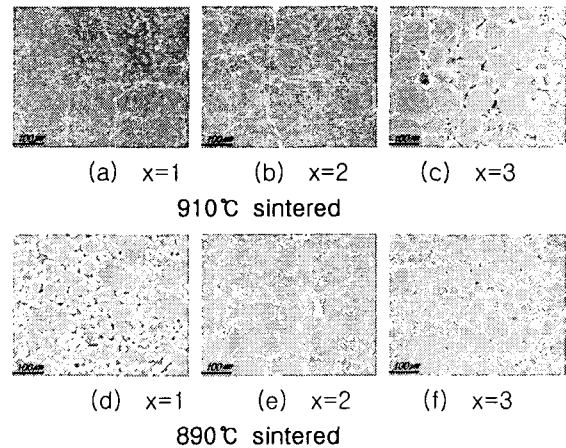


그림 2. 고상반응법으로 제조하여 890°C와 910°C에서 10시간 소결한 $(Mg_{3-x}Co_x)(VO_4)_2$ 의 미세조직 사진

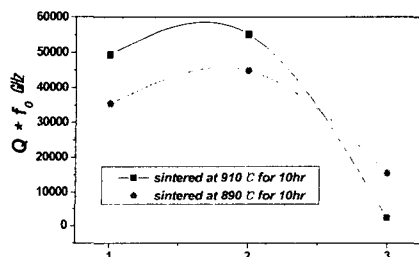


그림 3에는 $(Mg_{3-x}Co_x)(VO_4)_2$ 의 소결온도에 따른 XRD 상분석 결과를 나타내었다. 두 온도 모두 조성에 무관하게 $Co_3(VO_4)_2$ 의 단일상인 것으로 나타났다. 즉, Co와 Mg가 상호 완전 치환고용 됨을 알 수 있었다.

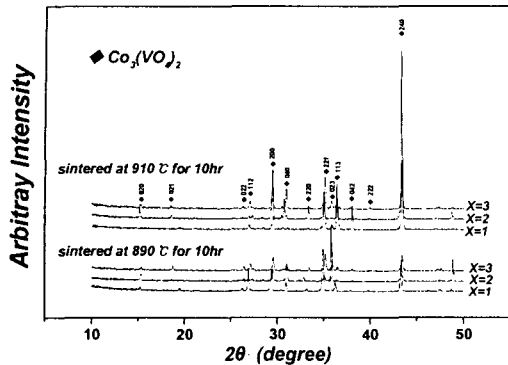


그림 3. 고상반응법으로 제조하여 910°C와 890°C에서 소결한 $(Mg_{3-x}Co_x)(VO_4)_2$ 의 X-선 회절 패턴

그림 4는 고상반응법과 sol-gel법으로 제조한 분말을 주사 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 그림에서와 같이 고상반응법의 경우 분말 크기가 $\sim 10\mu m$ 이나 sol-gel법의 경우 훨씬 미세하여 $\sim 1\mu m$ 정도이었다.

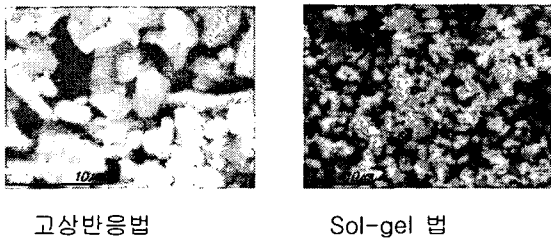


그림 4. 고상반응법과 Sol-gel법에 의해 분말제조 후, 700°C에서 20시간 하소한 분말의 미세조직 사진

Sol-gel 방법에 의해 제조한 시편의 $Q \times f_0$ 값을 측정하였으며, 이를 여러 소결 온도에서 일반 고상반응법으로 제조한 경우와 비교하여 그림 5에 나타내었다. 고온에서는 고상반응법의 경우가 높은 $Q \times f_0$ 값을 나타냈는데, 이는 sol-gel법의 경우 결정립 성장이 상대적으로 급격하게 일어나기 때문이며, 저온인 800°C에서는 sol-gel의 경우 $Q \times f_0$ 값이 34,400GHz로써 고상반응법의 19,500GHz보다 월등히 우수한 결과를 보였는데, 이는 sol-gel 공정에 의해 제조된 분말이 $\sim 1\mu m$ 정도로 매우 미세하여 저온에서도 소결이 잘 이루어 졌기 때문이다.

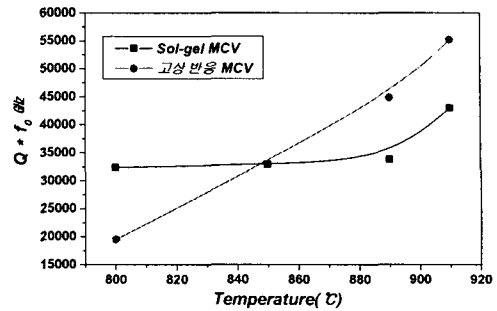


그림 5. 고상반응법과 Sol-gel법에 의해 제조한 $(MgCo_2)(VO_4)_2$ 품질계수의 비교

800°C에서 두 공정에 의해 제조한 유전체의 $Q \times f_0$ 값 차이점을 이해하고자 전자 주사현미경 미세구조 분석을 행하였는데, 그림 6에 나타난 바와 같이 sol-gel 공정에 의해 제조한 경우 더욱 치밀하고 균일한 미세조직이 형성됨을 확인할 수 있었다.

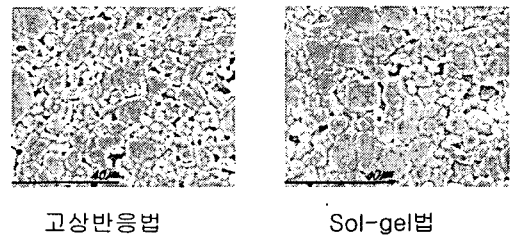


그림 6. 고상반응법과 Sol-gel 공정에 의해 제조한 $(MgCo_2)(VO_4)_2$ 의 800°C에서 10시간 소결 후 미세조직 사진

4. 결론

$(Mg_{3-x}Co_x)(VO_4)_2$ 세라믹 유전체에 대해 910°C이하에서 저온 소결을 시도하였으며, 조성, 제조공정 및 소결 온도에 따른 마이크로파 유전특성을 연구하였다. 고상반응법에 의해 $x=2$ 의 조성으로 소결온도 910°C에서 $Q \times f_0 \sim 55,200GHz$, $\epsilon_r \sim 10$ 의 우수한 유전체를 제조할 수 있었다. 한편, sol-gel법에 의해 $(MgCo_2)(VO_4)_2$ 유전체를 제조하였는데, 800°C의 낮은 소결온도에서 고상반응법의 경우는 $Q \times f_0$ 값이 19,500GHz으로 저하되었으나 sol-gel의 경우는 $Q \times f_0$ 값이 34,400GHz으로 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 한국산업기술평가원 지정 순천향대학교 차세대 BIT 우선부품연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

- [1] 심우성, 방재철 "(Zn_{0.8}Mg_{0.2})TiO₃ 세라믹의 마이크로파 유전특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 16권, 7호, p.604
- [2] 이지훈, 방재철 "저온소결 MgCo₂(VO₄)₂ 세라믹스의 마이크로파 유전특성", 전기전자재료학회 추계학술대회 논문집, Vol. 17, p.435, 2004
- [3] J. Flourde and C. L. Ren, "Application of dielectric resonators in microwave components", IEE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-29, P.754, 1981
- [4] W. Wersing, "High frequency ceramic dielectrics and their applications for microwave components", in Electronic Ceramics, edited by B. C. H. Steel, Elsevier Science Pub. Ltd., p.67, 1991.
- [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] 김준철, 이형규, 방규석, "고주파 유전체 재료의 특성 측정방법", 전기전자재료학회지, 11권, 5호, p.412, 1998
- [7] 박재환, 박재관, "마이크로파 유전체의 미세구조와 품질계수의 상관관계에 대한 컴퓨터 시뮬레이션", 한국재료학회지, 11권, 2호, p.146, 2001
- [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, 1985.