

ZnTiO₃계 마이크로파용 유전체 세라믹스의 저온소결에 관한 연구

A Study on Low-temperature Sintering of Microwave Dielectric Ceramics Based on ZnTiO₃

이지형*, 방재철*

(Ji-Hyung Lee and Jaecheol Bang)

Abstract

The effects of the sintering additives such as Bi₂O₃ and V₂O₅ on the microwave dielectric and sintering properties of ZnTiO₃ system were investigated. Highly dense samples were obtained for ZnTiO₃ at the sintering temperature range of 870~900°C with Bi₂O₃ and V₂O₅ additions of <1 wt.%, respectively. The microwave dielectric properties of ZnTiO₃ with 0.6 wt.% Bi₂O₃ and 0.5 wt.% V₂O₅ were as follows: Qxf₀ = 48,400 GHz, ε_r = 22, and τ_f = -43 ppm/°C. In order to improve temperature coefficient of resonant frequency, TiO₂ was added to the above system. The optimum amount of TiO₂ was 15 mol.% when sintered at 870°C, at which we could obtain following results: Qxf₀ = 44,700 GHz, ε_r = 26, and τ_f = 0 ppm/°C.

Key Words : ZnTiO₃, Microwave dielectric properties, Sintering, Sintering additives,
Bi₂O₃, V₂O₅, TiO₂

1. 서 론

최근 정보통신의 발달로 인하여 이동통신이나 위성방송 등의 분야에서 마이크로파를 이용하는 유전체 세라믹소자에 대한 관심이 증대되고 있으며, 여기에 사용되는 마이크로파용 유전체소자의 소형화 및 고성능화에 대한 요구 증가와 마이크로파 전자회로의 발달과 더불어 마이크로파 유전체 세라믹의 연구가 활발히 진행되고 있다[1-5]. 더욱이 최근 개발되고 있는 휴대용 통신기에 사용되는 적층형 필터 및 캐패시터 등의 적층형 마이크로파용 유전체는 내부도체 금속의 저항에 의한 손

실을 최소화하고 마이크로파 특성의 최적화를 위하여, 은(Ag, m.p. 961°C)이나 동(Cu, m.p. 1063°C)을 내부전극으로 하여 동시소결(co-firing)하기 때문에, 저온소결(약 900°C 이하)이 요구된다. 그러나, 기존에 개발된 대부분의 마이크로파 유전체 재료는 소결온도 범위가 1200°C 이상으로써, Ag나 Cu의 용융점보다 매우 높으므로 이들을 그대로 사용하는 것은 불가능하다. 따라서, 기존의 마이크로파 유전체 재료에 소결조제를 첨가하거나, 그 자체로 소결온도가 낮은 저온소결형 마이크로파 유전체 재료를 개발하여 Ag나 Cu와 동시소결이 가능하도록 하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근에는 (Zn, Mg)TiO₃계, ZnTiO₃계 등의 유전체 세라믹이 1100°C 이하에서 소결이 가능하며 유전특성이 우수한 것으로 보고[6-9]되고 있어, 내부전극 재료와 저온 동시소결이 가능한 소자로서의 응용 가능성을 보이고 있다.

순천향대학교 신소재화학공부
(충남 아산시 신창면 읍내리 646,
Fax : 041-530-1494

E-mail : bangj@sch.ac.kr
2001년 10월 18일 접수, 2001년 10월 30일 1차심사완료
2001년 11월 12일 2차심사완료

본 연구에서는 $ZnTiO_3$ 계 유전체를 선택하여, 예비실험결과를 통해 이 재료의 소결온도 저하 효과가 탁월하고 마이크로파 유전특성을 향상시키는 것으로 나타난 Bi_2O_3 와 V_2O_5 를 소결조제로 첨가하는 방법에 의하여 소결온도의 저하를 시도하였으며, 저온소결에 따른 마이크로파 유전특성을 조사하였다.

2. 실험

$ZnTiO_3$ 계 세라믹 유전체를 제조하기 위해 출발 원료로 99.9% 이상의 순도를 가지는 ZnO (고순도 화학연구소, Japan)와 TiO_2 (rutile, 고순도 화학연구소, Japan)분말을 선택하여 1:1 mol.비로 칭량한 후, 탈이온수(DI water)와 지르코니아불을 이용하여 24시간 습식혼합을 하였다. 혼합물은 건조시킨 후, 5°C/min의 승온속도로 700°C에서 2시간 하소하였으며, 하소한 분말에 순도 99.9% 이상의 Bi_2O_3 와 V_2O_5 를 일정비로 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 종횡비 0.45로 성형한 다음, 전기로에서 5°C/min의 승온속도로 870°C와 900°C의 온도에서 5시간 소결하였다. 소결된 각 조성별 시편의 소결밀도는 아르키메데스법(ASM 373-72)으로 측정하였고, Network Analyzer (8720ES, Agilent, USA)를 이용하여 Hakki와 Coleman[10-12]에 의해 제시되고 Kobayashi[13]등이 보정한 평행판법(parallel plate method)을 이용하여 유전율(ϵ_r)과 품질계수(Qxf_0)를 측정하였으며, 개방공진기법(open cavity method)으로 공진주파수 온도계수(τ_f)를 측정하였다.

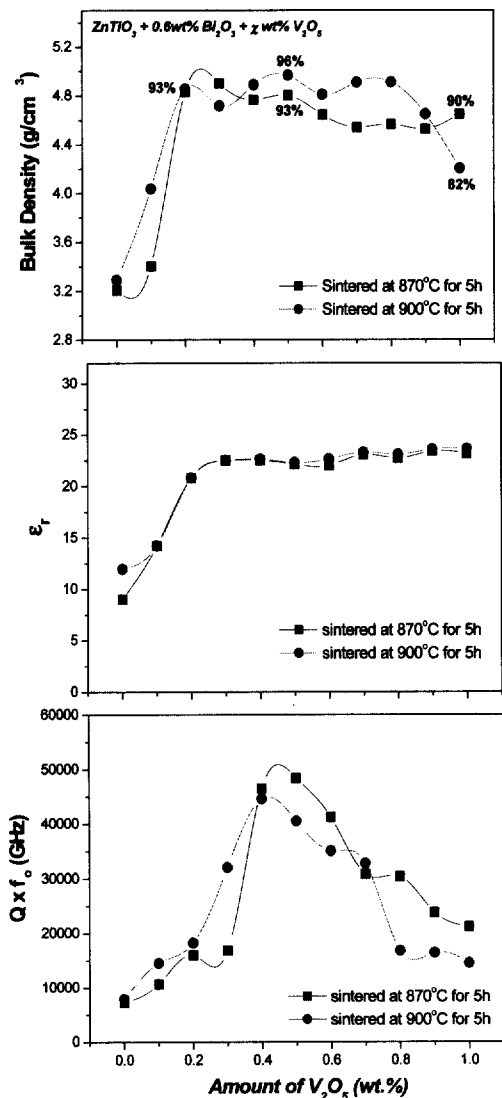
각 조성별 소결시편의 결정상은 XRD (D/Max-2200PC, Rigaku, Japan)로 분석을 하였으며, 미세구조는 전자주사현미경(Jeol, JSM-5310)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

$ZnTiO_3$ 에 소결조제로 0.6 wt.% Bi_2O_3 + 0~1 wt.% V_2O_5 를 첨가하여 각각 870°C와 900°C의 온도에서 5시간 소결하고 측정된 소결밀도, 상대유전상수(ϵ_r), 품질계수(Qxf_0), 공진주파수 온도계수(τ)

를 그림 1에 나타내었다. Bi_2O_3 의 첨가량을 0.6 wt.%로 선택한 이유는 예비실험 결과 이 조성에서 소결온도 저하가 현저하였기 때문이며, 이에 추가로 다양한 조성의 V_2O_5 를 첨가함으로써 소결온도의 추가적인 저하 뿐 만 아니라, 마이크로파 유전특성 중 특히 품질계수를 향상시키는 조성을 선택하고자 하였다.

그림 1에서와 같이 두 소결온도 모두에서 0.2~0.5 wt.% V_2O_5 의 첨가시 소결이 급격히 향상되어 치밀한 소결체를 형성하였으며, 이 이상의 V_2O_5 첨가에 따라서는 소결밀도가 다소 감소하는 경향을 나타냈다. 그림 1의 소결밀도 데이터 일부에



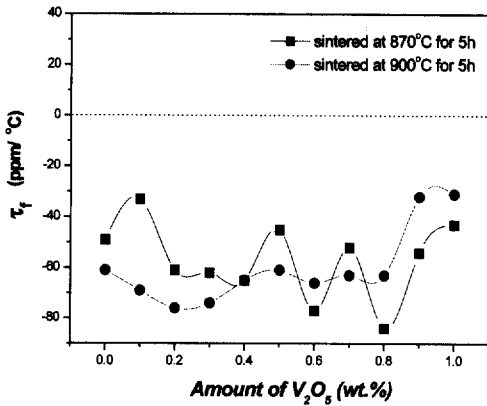


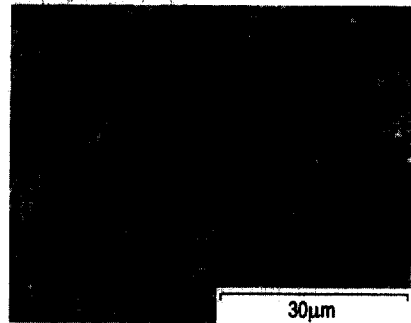
그림 1. V₂O₅ 첨가에 따른 ZnTiO₃ + 0.6wt.% Bi₂O₃계의 소결밀도와 마이크로파 유전 특성의 변화. 시편의 소결은 각각 870°C와 900°C에서 5시간.

Fig. 1. Effect of V₂O₅ addition to ZnTiO₃ + 0.6wt.% Bi₂O₃ system on density and microwave dielectric properties. Specimens were sintered at 870°C and 900°C for 5h.

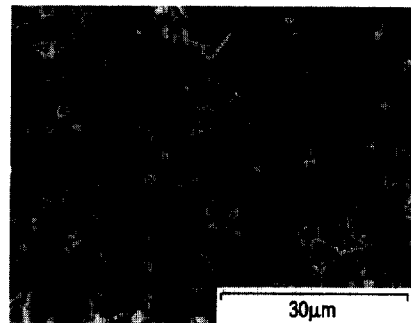
XRD 회절 결과(그림 5)에서 밝혀진 hexagonal 구조 ZnTiO₃상의 이론밀도에 대한 백분율로 계산한 상대밀도를 함께 나타내었는데, 상대밀도의 변화에서 알 수 있는 바와 같이 두 소결 온도 모두에서 V₂O₅의 첨가량 0.2~0.5 wt.%까지는 소결체 내부의 기공이 급격히 감소하여 상대밀도 95% 정도의 치밀체가 되나, 이 이상의 V₂O₅의 첨가는 오히려 과소결을 초래하여 다시 기공율이 증가함을 알 수 있다. 단, 이때 상대밀도 계산에서 첨가량이 매우 적은 소결조제의 함은 무시하였다.

ε_r는 0.2 wt.% V₂O₅의 조성까지 약 22로 증가하였으며, 이 이상의 V₂O₅ 첨가에서는 큰 변화 없이 일정한 값을 나타냈다. 이러한 경향은 두 소결 온도에서 유사하였다. Qxf₀는 소결 온도 870°C의 경우, V₂O₅의 첨가량에 따라 증가하다가 0.5 wt.%에서 48,400 GHz의 최대값을 가지며 다시 서서히 감소하는 경향을 나타냈다.

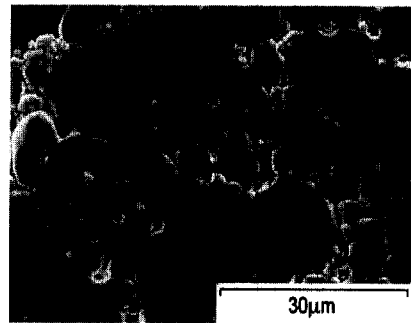
이러한 경향은 소결 온도 900°C의 시편에서도 유사하게 나타났으나, 전반적으로 870°C의 경우보다 다소 낮은 값을 나타냈다. τ_f는 두 소결 온도 모두 첨가한 V₂O₅ 전 조성에서 음(-)의 값을 나타냈



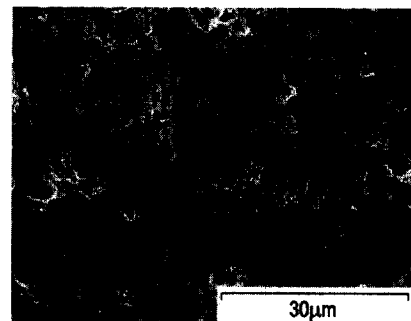
(a) V₂O₅ = 0.2 wt.% (870°C)



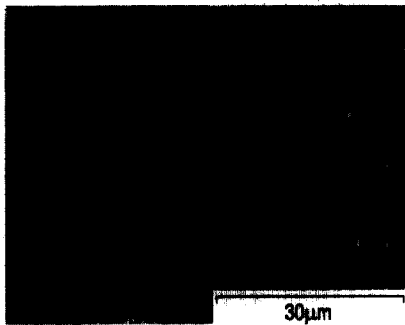
(b) V₂O₅ = 0.5 wt.% (870°C)



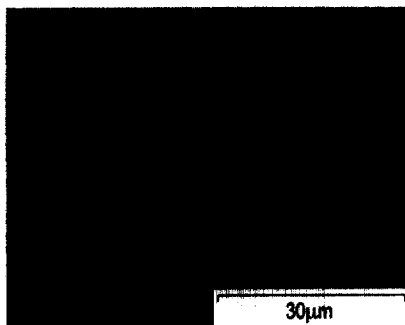
(c) V₂O₅ = 1 wt.% (870°C)



(d) V₂O₅ = 0.2 wt.% (900°C)



(e) $V_2O_5 = 0.5 \text{ wt.}\%$ (900°C)



(f) $V_2O_5 = 1 \text{ wt.}\%$ (900°C)

그림 2. 870°C 와 900°C 에서 5시간 소결한 $ZnTiO_3 + 0.6 \text{ wt.}\% \text{ Bi}_2\text{O}_3$ 계의 V_2O_5 첨가량에 따른 주사전자현미경 미세구조.

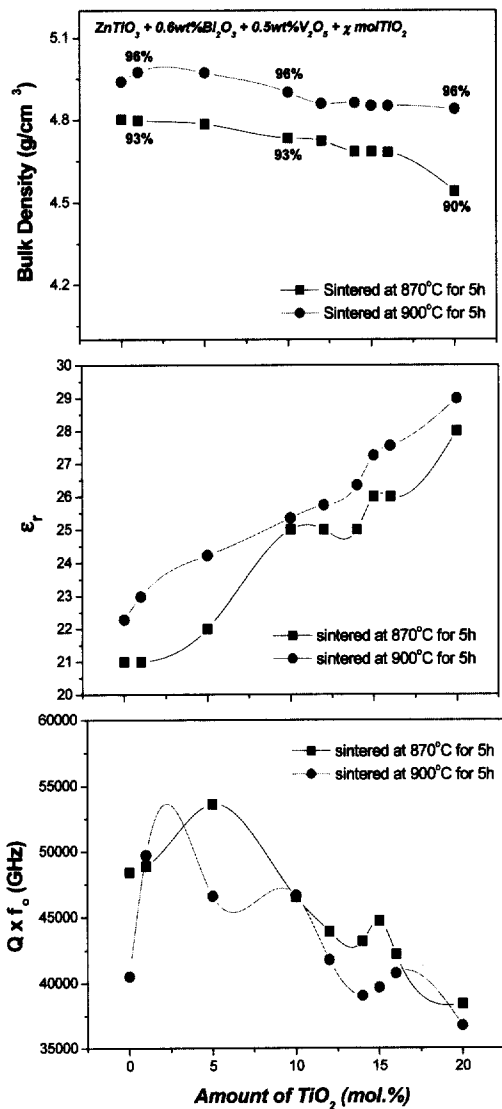
(a) $0.2 \text{ wt.}\%$, (b) $0.5 \text{ wt.}\%$, (c) $1 \text{ wt.}\%$ ($870^\circ\text{C}/5\text{h}$); (d) $0.2 \text{ wt.}\%$, (e) $0.5 \text{ wt.}\%$, (f) $1 \text{ wt.}\%$ ($900^\circ\text{C}/5\text{h}$).

Fig. 2. SEM micrographs of $ZnTiO_3 + 0.6 \text{ wt.}\% \text{ Bi}_2\text{O}_3$ system with various V_2O_5 contents of (a) $0.2 \text{ wt.}\%$, (b) $0.5 \text{ wt.}\%$, and (c) $1 \text{ wt.}\%$ sintered at 870°C for 5 h; (d) $0.2 \text{ wt.}\%$, (e) $0.5 \text{ wt.}\%$, and (f) $1 \text{ wt.}\%$ sintered at 900°C for 5 h.

으며 약 $-20 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 에서 $-80 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 범위의 값에서 V_2O_5 의 첨가량과 무관하게 불규칙적으로 변화하였다. 그림 2에 각각 870°C 와 900°C 에서 소결한 시편의 V_2O_5 의 첨가량에 따른 미세조직의 변화를 나타내었다. V_2O_5 의 첨가량에 따라 결정립 크기가 증가되는 경향을 볼 수 있으며, 특히 V_2O_5 량이 $0.5 \text{ wt.}\%$ 인 경우 결정입자의 분포가 균일하였으나, V_2O_5 량이 $1 \text{ wt.}\%$ 로 증가되면 결정입자의 불균일

도가 증가되고 기공율이 커지는 것으로 나타났으며, 이는 그림 1에서의 밀도변화 결과와 일치하였다. 이러한 미세조직 분석결과로부터, $0.5 \text{ wt.}\% V_2O_5$ 조성에서 품질계수가 최대값을 나타내다가 V_2O_5 의 추가적인 증가에 따라 품질계수가 다시 감소하는 것은 미세구조와 기공에 의한 영향인 것임을 알 수 있다.

한편, 유전체의 τ_f 를 양(+)의 값으로 증가시키기 위하여 품질계수가 가장 높게 나타난 $ZnTiO_3 + 0.6 \text{ wt.}\% \text{ Bi}_2\text{O}_3 + 0.5 \text{ wt.}\% V_2O_5$ 조성의 시편에 양(+)의 τ_f 값을 가진 TiO_2 를 다양한 조성으로 첨



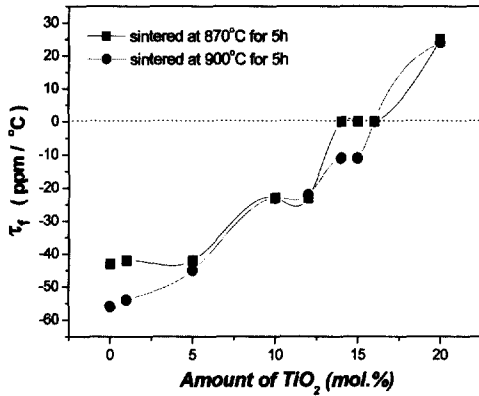
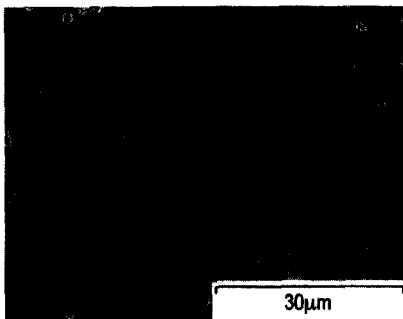


그림 3. TiO₂ 첨가에 따른 ZnTiO₃ + 0.6 wt.% Bi₂O₃ + 0.5 wt.% V₂O₅ 계의 소결밀도와 마이크로파 유전특성의 변화. 시편의 소결은 각각 870°C와 900°C에서 5시간.

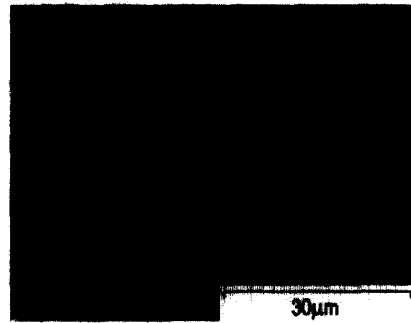
Fig. 3. Effect of TiO₂ addition to ZnTiO₃ + 0.6 wt.% Bi₂O₃ + 0.5 wt.% V₂O₅ system on density and microwave dielectric properties. Specimens were sintered at 870°C and 900°C for 5h.

가하였으며, 이에 따른 마이크로파 유전특성의 변화를 그림 3에 나타내었다. 두 소결온도 모두에서 소결밀도 및 상대밀도가 TiO₂의 첨가량에 따라 감소하였으며, ε_r과 τ_T는 두 소결온도 모두에서 TiO₂의 첨가량에 비례하여 증가하였다.

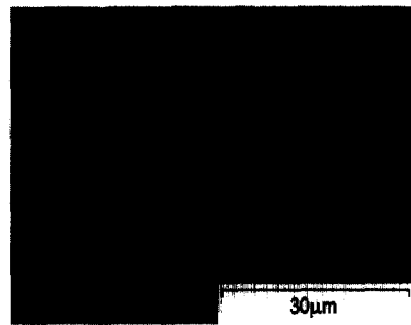
이는 ε_r~100, τ_T~+430ppm/°C인 TiO₂가 ZnTiO₃에 첨가되어 ZnTiO₃·yTiO₂형의 고용체를 형성하지 않고 대부분 석출물의 형태로 존재함으로써, 소결의 저하를 초래하고 ε_r과 τ_T의 증가시키는 것으로 사료되며, 이러한 석출물의 존재는



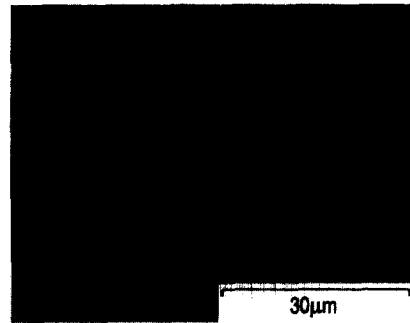
(a) 0 mol.%



(b) 5 mol.%



(c) 15 mol.%



(d) 20 mol.%

그림 4. 870°C에서 5시간 소결한 ZnTiO₃ + 0.6 wt.% Bi₂O₃ + 0.5 wt.% V₂O₅ 계의 TiO₂ 첨가에 따른 주사전자현미경 미세구조; (a) 0 mol.%, (b) 5 mol.%, (c) 15 mol.%, (d) 20 mol.%.

Fig. 4. SEM micrographs of ZnTiO₃ + 0.6 wt.% Bi₂O₃ + 0.5 wt.% V₂O₅ system with TiO₂ various contents of (a) 0 mol.%, (b) 5 mol.%, (c) 15 mol.%, and (d) 20 mol.%. Specimens were sintered at 870°C for 5 h.

TiO₂ 첨가에 따른 소결 후의 미세구조와 XRD 분석을 통하여 확인 할 수 있었다. 즉, 그림 4는 ZnTiO₃ + 0.6 wt.% Bi₂O₃ + 0.5 wt.% V₂O₅ 조성의 시편에 TiO₂를 각각 0, 5, 15, 20 mol.% 첨가한 시편을 870°C의 온도에서 소결한 후의 미세구조로써, TiO₂ 첨가량의 증가에 따라 결정립계에 존재하는 rutile상(검정색) 석출물의 양이 증가하는 것이

관찰되었다. 이는 그림 5에 나타난 XRD 분석 결과로도 확인 할 수 있었는데, 두 소결온도 모두에서 rutile상의 회절강도가 TiO₂ 증가에 따라 비례하여 증가하였다.

Qxf₀는 소결온도 870°C와 900°C의 경우 각각 5 mol.% TiO₂와 1 mol.% TiO₂에서 각각 54,000 GHz와 50,000 GHz의 최대값을 나타냈으며, 이후 TiO₂의 증가에 따라 다시 감소하였다. 소량의 TiO₂ 첨가에 따른 Qxf₀의 증가는 그림 4 (a)와 (b) 미세구조의 비교로부터 알 수 있는 바와 같이 결정립 균일도의 향상에 기인한다고 사료되며, 이 이상의 TiO₂ 첨가에서는 결정립계에서의 석출물 증가와 이 석출물에 의한 소결성 저하에 따른 기공의 증가에 의해 Qxf₀가 감소한다고 판단된다. 한편, 앞서 언급한 바와 같이 τ_f는 TiO₂의 첨가량에 비례하여 증가되다가, 870°C 소결시편의 경우 15 mol.%에서 900°C 소결시편의 경우 16 mol.%에서 0 ppm/°C이 되었다.

이상을 종합하여 볼 때, ZnTiO₃ + 0.6 wt.% Bi₂O₃ + 0.5 wt.% V₂O₅ + 15 mol.% TiO₂ 조성의 유전체를 870°C에서 소결하면, Qxf₀ = 44,700 GHz, ε_r = 26, τ_f = 0 ppm/°C의 우수한 마이크로파 유전특성을 보임을 알 수 있었다.

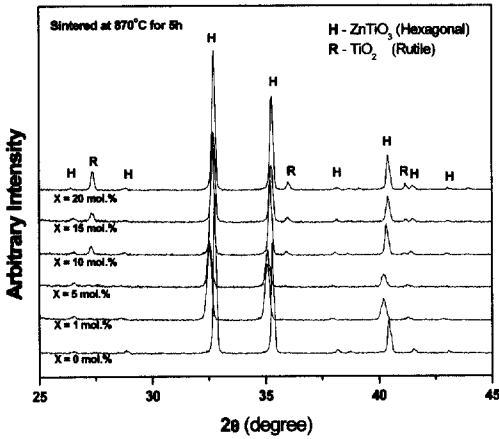
4. 결론

본 연구에서는 ZnTiO₃세라믹 유전체의 마이크로파 유전특성 및 저온소결 특성을 향상시키기 위해서 소결조제로 Bi₂O₃와 V₂O₅를 첨가하였고, 여기에 공진주파수 온도계수를 조절하기 위하여 TiO₂를 첨가하였다.

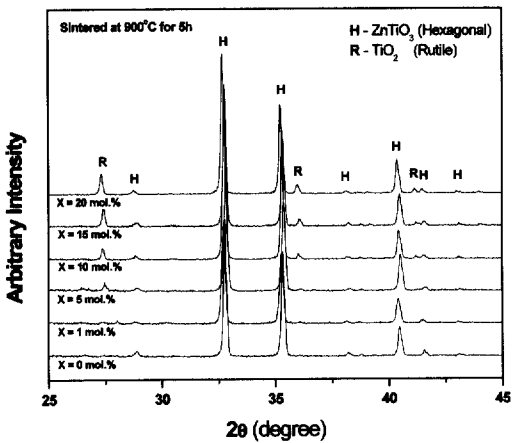
ZnTiO₃에 0.6 wt.% Bi₂O₃와 0.5 wt.% V₂O₅를 첨가함으로써 소결온도를 현저히 낮출 수 있었으며, 소결온도 870°C에서 Qxf₀ = 48,400 GHz, ε_r = 22, τ_f = -43 ppm/°C의 우수한 유전특성을 갖는 마이크로파 유전체를 제조하였다. 이 유전체의 공진주파수 온도계수를 개선시키기 위하여 TiO₂를 첨가하였으며, 15 mol.%첨가시 소결온도 870°C에서, Qxf₀ = 44,700 GHz, ε_r = 26, τ_f = 0 ppm/°C의 마이크로파 유전특성을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 연구비 (과제번호:R01-2000-00299)에 의해 수행되었음.



(a)



(b)

그림 5. 870°C에서 5시간 소결한 ZnTiO₃ + 0.6 wt.% Bi₂O₃ + 0.5 wt.% V₂O₅ 계의 TiO₂ 첨가에 따른 X-선 회절패턴;(a) 870°C/5h (b) 900°C/5h.

Fig. 5. XRD patterns of ZnTiO₃ + 0.6 wt.% Bi₂O₃ + 0.5 wt.% V₂O₅ system with TiO₂ contents sintered at (a) 870°C for 5 h and (b) 900°C for 5h.

참고 문헌

- [1] J. Plourde and C. L. Ren, "Application of dielectric resonators in microwave components", IEE Trans. Microwave Theory Tech., Vol. 29, p. 754, 1981.
- [2] H. Mandai and Okuko, "Low-temperature firable dielectric ceramic materials", Ceramic Trans., Vol. 32, p. 91, 1993.
- [3] 한진우, 김동영, 전동석, 이상석, "Li을 첨가한 MgTiO₃-CaTiO₃계 세라믹 유전체의 마이크로파 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 14권, 3호, p. 190, 2001.
- [4] Richtmyer, "Dielectric resonators", Proc. IRE Vol. 48, p. 391, 1939.
- [5] 황태광, 최의선, 엄인호, 이영희, "(1-x)Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-xBa(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (x=0.25~0.5)", 전기전자재료학회논문지, 14권, 3호, p. 197, 2001.
- [6] H. T. Kim, Y. H. Kim, and J. D. Byun, "Phase transtormation and termal stability in zinc magnesium titanates", J. Korean Phys. Soc., Vol. 32, No. 2, p. S159, 1998.
- [7] H. T. Kim, Y. H. Kim, and J. D. Byun, "Microwave dielectric properties of magnesium-modified zinc titanates", J. Korean Phys. Soc., Vol. 32, No. 2, p. S346, 1998.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacitance in the millimeter range", IRE Trans. on Microwave Theory and Technique, Vol. MTT-8, p. 402, 1960.
- [11] D. C. Dube, "Dielectric measurements on high-Q ceramics in the microwave region", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, No. 5, p. 1095, 1997.
- [12] 김준철, 이형규, 방규석, "고주파 유전체 재료의 특성 측정방법", 전기전자재료학회논문지, 11권, 5호, p. 412, 1998.
- [13] Y. Kobayashi and M. Kapoh, "Microwave measurement of dielectric properties of low-loss materials by the dielectric rod resonator method", IEE Trans. on Microwave Theory and Techniques, Vol. MTT-33, No. 7, p. 586, 1985.