

Zinc-borosilicate glass frit 첨가에 따른 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

윤상옥, 권혁중, 김관수, 이주영, 심상흥*, 박종국*
강릉대학교, 강원대학교*

Microwave dielectric properties of $ZnNb_2O_6$ ceramics with zinc-borosilicate glass frit

Sang-Ok Yoon, Hyeok-Jung Kwon, Kwan-Soo Kim, Joo-Young Lee, Sang-Heung Shim* and Jong-Guk Park*
KangNung Nat. Uni., Kangwon Nat. Uni.*

Abstract

$ZnNb_2O_6$ ceramics were sintered under the presence of zinc-borosilicate(ZBS) glass and resultant microwave dielectric properties were investigated with a view to applying the composition to LTCC technology. The addition of 10~30 wt% ZBS glass ensured successful sintering below 900°C. In general, increased addition of ZBS glass increased sinterability but it decreased the dielectric properties significantly due to the formation of an excessive liquid and second phases.

The sintered $ZnNb_2O_6$ ceramics at 900°C with 25 wt% ZBS glass demonstrated 15.8 in dielectric constant(ϵ_r), 5,400 in quality factor($Q \times f_0$), and -98 ppm/°C in temperature coefficient of resonant frequency(τ_f).

Key Words : $ZnNb_2O_6$, LTCC, Zinc-borosilicate, Dielectric property

1. 서 론

이동통신 및 위성방송 등 마이크로파를 이용하는 통신시스템의 보급이 활발하게 진행됨에 따라 마이크로파 대역에서 동작하는 부품의 산업적 중요성이 부각되고 있다. 그러나 디바이스가 점차로 소형화 및 다기능화를 요구함에 따라 현재는 Multi Chip Module(MCM) 형태로 발전을 하게 되었다. 특히 통신용 기기의 수동소자는 소형화가 어려웠던 부품이었으나, 저온 소결이 가능한 green sheet에 도체 패턴을 인쇄한 후 적층 기술을 이용하여 고주파 대역에서 사용 가능한 필터의 chip화를 실현 할 수 있게 되었다. 고주파에서 이용되는 chip 소자를 제조하기 위해서는 다층 소자의 내부 전극을 Ag나 Cu와 같이 높은 전기 전도도를 가지는 금속을 이용하는 것이 유리하지만 고주파 유전체 재료의 대부분은 높은 소결 온도(1200~1600°C)를 갖기 때문에 1000°C 근처의 용융점을 가지고 있는 Ag나 Cu를 전극으로 사용하는 것이 불가능하다. 따라서 기존의 재료에 유리 같은 소결조제를 첨가하거나, 화학적 반응을 이용, 아니면 출발 물질의 입자 크기를 작게 하여 Ag나 Cu와 동시소결이 가능하도록 하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1, 2]. $ZnO-Nb_2O_5$ system에 대한 연구는 A. J. Pollar가 시작한 이래로 R. R. Dayal 등에 의해 활발히 진행되어왔다[3-4]. 1:2 order를 갖는 복합 페로브스카이트의 부조성(sub-component)인 ANb_2O_6 (A=Ca, Mg, Mn, Ni, Zn)조성은 알파-PbO₂ 구조가 정렬된 columbite 구조를 갖고 있고 우수한 마이크로파 유전 특성을 갖고 있는 것으로 보고되어 있다[5]. 이 중에서 $ZnNb_2O_6$ ceramics은 83,700의 우수한 품질계수를 가지고 있을 뿐만 아니라, 소결 온도가 1150°C로 다른 조성에 비해 낮아 소량의 소결조제를 넣어도 900°C 이하에서 저온소결이 가능할 것으로 사료된다.

본 연구는 저온소결용 마이크로파 유전체를 제조하기 위해 $ZnNb_2O_6$ ceramics에 zinc-borosilicate(ZBS) 결정화 유리를 첨가하여 소결 및 마이크로파 유전 특성을 조사하여 LTCC용 마이크로파 유전체로서의 응용 가능성에 대해 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서는 일반적인 고상법인 산화물 혼합법(mixed oxide method)을 이용하여 ZnO(일본고순도화학, 99.9%), Nb_2O_5 (일본고순도화학, 99.9%)를 사용하여 정량적으로 칭량한 후 24 시간 동안 ball milling하여 혼합한 후, 1000 °C에서 2 시간 하소하여 $ZnNb_2O_6$ ceramics를 합성하였다. Glass frit은 1300°C에서 1 시간 동안 유지, 용융시킨 후, 증류수에 급냉 시켜 제조한 ZBS glass frit을 사용하였다. 저온소결용 마이크로파 유전체를 제조하기 위해 $ZnNb_2O_6$ ceramics에 glass frit 10~30 wt% 까지 정량적으로 첨가한 후, 24 시간 동안 ball milling으로 혼합한 후 건조하여 분말을 합성하였다. 성형은 직경이 15 mm 원통형 mould를 사용하여 1000 kg/cm²의 압력으로 pellet 형태로 성형하였으며, 소결은 각각 800~950°C에서 2 시간 동안 10 °C/min 승온 속도로 공기 중에서 소결한 후 로냉을 하였다. 분말 합성 및 온도에 따른 상변화와 미세구조 분석은 X-선 회절분석기(MO3XHF, MAC Science, Japan), FE-SEM (S-4200, Hitachi, Japan)을 이용하였다. Pellet 소성체의 마이크로파 유전특성은 시편을 두 개의 평행 도체판 사이에 유전체를 넣고 Hakki-Colemann법으로 network analyzer (HP8720ES, Agilent, U.S.A)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

고상반응으로 ZnO, Nb₂O₅를 정량적으로 합성한 후 1000℃에서 2 시간 동안 하소하여 합성된 ZnNb₂O₆ ceramics에 ZBS glass를 10~30 wt% 로 정량적으로 합성한 후 800~925℃ 에서 2 시간동안 소결하였다. 그림 1 은 ZnNb₂O₆ ceramics에 ZBS glass를 10~30 wt% 첨가하여 소결한 시편의 소결온도에 따른 선수축률 변화를 나타낸 것으로 소결온도가 증가함에 따라 선수축률은 증가하는 특성을 나타내었고, ZBS glass를 25 wt% 첨가하였을 때 900℃ 이하에서 완전소결이 이루어지는 것을 확인할 수 있다.

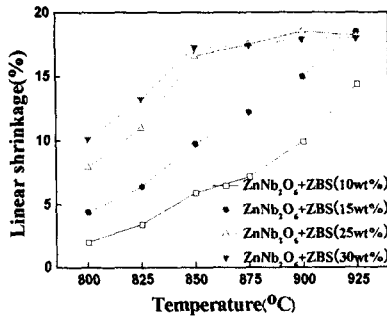
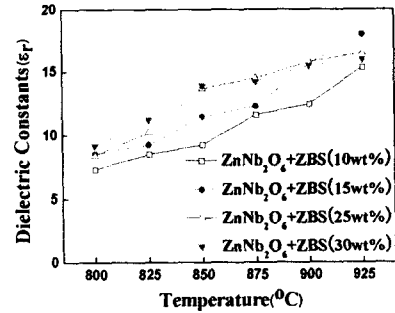
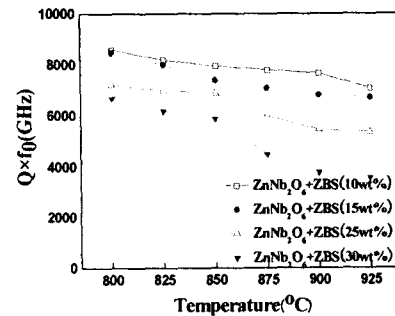


그림 1. 소결온도에 따른 ZBS glass가 첨가된 ZnNb₂O₆ ceramics의 선수축률 변화.

ZBS glass를 첨가하여 소결한 ZnNb₂O₆ ceramics의 이차상의 유무와 미세구조를 관찰하고자 XRD와 FE-SEM 분석 결과 ZBS glass 함량이 30 wt% 이상일 때 Willemite (Zn₂SiO₄)의 2 차상이 형성되었고, 미세구조 변화에서는 glass 함량이 증가함에 따라 NLPS(Non-reactive Liquid Phase Sintering) 소결 기구에 따라 기공에 액상이 채워지는 것을 확인할 수 있었다. 그림 2의 (a), (b)는 ZBS glass를 첨가하여 소결한 ZnNb₂O₆ ceramics의 유전 특성을 나타낸 것이다. 일반적으로 유전율은 재료 자체의 특성을 갖기 때문에 소결 온도가 증가함에 따라 선수축률 변화와 같이 증가하는 특성을 나타내었다. 또한 glass 함량이 증가함에 따라 품질계수가 감소하는 특성을 나타내었는데, 일반적으로 유전손실은 결함, 2 차상, 기공 등에 의해 발생할 수 있는데, X-선 회절 분석 결과에서 알 수 있듯이 glass 함량이 증가함에 따라 Zn₂SiO₄의 2 차상이 증가하였고, 계면에 다량의 액상 분포에 따른 결정립(grain boundary)의 결함 등에 의한 것으로 사료된다. ZnNb₂O₆ ceramics에 ZBS glass를 10~30 wt% 로 첨가하여 900℃ 에서 소결한 시편의 공진주파수 온도계수 변화를 측정된 결과, ZBS glass 함량이 증가함에 따라 온도계수가 음(-)으로 더욱 감소하는 특성을 나타내었다. 따라서 ZBS glass를 첨가한 ZnNb₂O₆ ceramics를 단독으로 사용하기 힘들기 때문에, 큰 positive 값의 공진주파수 온도계수(τ_f)를 갖는 TiO₂를 정량적으로 첨가하거나, BiNbO₄ ceramics를 고용시킬 경우 공진주파수 온도계수 보정을 통하여 LTCC용 마이크로파 유전체로 응용이 가능할 것으로 사료된다.



(a)



(b)

그림 2. 소결온도에 따른 ZBS glass가 첨가된 ZnNb₂O₆ ceramics의 유전율(a) 및 품질계수(b) 변화.

4. 결론

ZnNb₂O₆ ceramics에 ZBS glass를 10~30 wt%로 첨가한 후 800~925℃ 에서 2 시간동안 소결한 결과 ZBS glass가 25 wt% 일 때 900℃ 이하에서 완전 소결이 이루어졌다.

ZnNb₂O₆ ceramics에 ZBS glass를 25 wt% 첨가하여 900℃에서 소결한 결과 유전율(ε_r) 15.8, 품질계수(Q×f₀) 5,400, 공진주파수 온도계수(τ_f)=-98 ppm/℃의 유전특성을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] T. Takada, S. F. Wang, S. Yoshikawa, S. T. Tang and R. E. Newnham, "Effect of glass addition on BaO-TiO₂-WO₃ microwave ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 77, No. 7, p. 1909, 1994.
- [2] V. Tolmer and G. Desgardin, "Low-temperature sintering and influence of the processing on the dielectric properties of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, No. 8, p. 1981, 1997.
- [3] A. J. Pollar, "Note on the system niobium oxide-zinc oxide", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 44, No. 12, p. 630, 1961.
- [4] R. R. Dayal, "The binary system ZnO-Nb₂O₅", J. Less-Common Metals, Vol. 26, p. 381, 1972.
- [5] H. J. Lee, "Dielectric properties of AB₂O₆ compounds at microwave frequency(A=Ca, Mn, Co, Ni, Zn and B=Nb, Ta)", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, p. 1318, 1997.