

소결온도와 CuO 첨가에 따른 ZnNb₂O₆ 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

論 文

53C-7-1

The Microwave Dielectric Properties of ZnNb₂O₆ Ceramics with Sintering Temperature and CuO Addition

金正勳* · 金志憲** · 裴善基*** · 李成甲§ · 李永熙§§

(Jung-Hun Kim · Ji-Heon Kim · Sun-Ki Bae · Sung-Gap Lee · Young-Hie Lee)

Abstract - The ZnNb₂O₆ ceramics with CuO(1, 3, 5wt%) were prepared by the conventional mixed oxide method. The ceramics were sintered at the temperature of 950°C ~ 1075°C for 3hr. in air. The structural properties and the microwave dielectric properties of ZnNb₂O₆ ceramics were investigated with sintering temperature and the addition of CuO. Increasing the addition of CuO, the peak of second phase(Cu₃Nb₂O₈) was increased. The grain size of the ZnNb₂O₆ ceramics with CuO was increased with CuO addition at same temperature. The dielectric constant of ZnNb₂O₆ ceramics with CuO was increased with sintering temperature and CuO addition. While the quality factor of the ZnNb₂O₆ ceramics with 1wt% CuO depended on sinterability, the quality factor of ZnNb₂O₆ with 3wt% and 5wt% CuO depended on second phase due to the CuO addition. The optimum dielectric properties of $\epsilon_r = 21.73$ $Q \times f = 19,276$ were obtained from the condition of 3wt% CuO addition and sintering temperature of 1025°C(3hr).

Key Words : Dielectric constant, Quality factor, ZnNb₂O₆, CuO, Sintering temperature

1. 서 론

마이크로파 유전체는 듀플렉서, 필터, 대역통과필터, VCO, 유전체 공진기, 위성안테나를 포함하는 위성통신과 이동통신에서 중요한 성분으로 사용되어 왔다.[1] 그러나, 최근 이동통신에서 사용되는 소자의 소형화와 경량화에 대한 요구가 급속히 증가하고 있으며 이러한 요구를 해결하는 방법으로서 LTCC를 이용한 적층 기술에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 이런 적층 기술을 적용하기 위해서는 은이나 구리와 같은 저저항, 저유전 전극과 동시소성이 가능한 낮은 소결온도를 가진 유전체 재료가 요구된다.[2,3] 현재, 대부분의 LTCC 조성은 액상 형성 물질을 과량 첨가한 Al₂O₃와 Bi₂O₃가 첨가된 BaO-Nd₂O₃-TiO₂등에 한정되어 있으며 큰 유전손실을 가지고 있다.

복합 페로브스카이트 구조를 가진 조성의 하부성분인 ANb₂O₆(A= Mg, Ni, Ca, Mn, Zn)는 콜럼바이트(columbite)구조를 가지고 있으며 특히 ZnNb₂O₆세라믹스는 우수한 마이크로파 유전특성($\epsilon_r = 25$ $Q \times f = 83,700$ $\tau_f = -56.1$ ppm/°C)을 가지는 것으로 보고되고 있으며 액상형성 물질 없이도 1150°C에서 소결가능하기 때문에 LTCC재료로 적합하다.[4] 그러나

ZnNb₂O₆세라믹스의 마이크로파 유전특성과 미세구조에 대한 첨가물의 영향은 여전히 충분하게 연구되지 않고 있는 실정이다.

일반적으로 세라믹스의 소결온도를 낮추기 위해서는 V₂O₅, B₂O₃, CuO등과 같은 액상형성 물질을 고용하며 LTCC 재료의 경우도 마찬가지이다.[5,6] 그러나 B₂O₃나 V₂O₅를 첨가할 경우 소결온도를 낮출 수는 있지만 많은 양의 액상을 형성하여 마이크로파 유전특성을 크게 저하시키는 것으로 보고되고 있다. 반면 CuO는 소결온도를 효과적으로 낮출뿐만 아니라 유전특성의 저하가 크지 않기 때문에 본 연구에 적합하다.

따라서 일반소성법으로 소결온도의 변화에 따라 시편을 제조하였고 소결온도와 CuO 첨가에 따른 ZnNb₂O₆ 세라믹스의 유전특성을 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서는 출발원료로 ZnO(99.9%), Nb₂O₅(99%)를 사용하였다. ZnO, Nb₂O₅를 조성식에 따라 평량하고 에틸 알콜을 분산매로 사용해 지르코니아 볼로 24시간 동안 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄한 분말을 100°C 전기오븐에서 24시간 동안 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 1000°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 분말에 CuO(1, 3, 5wt%)를 첨가하여 에틸 알콜을 분산매로 사용하고 지르코니아 볼로 12시간 동안 재분쇄하였다. 그 후 원통형 금형($\Phi = 12.8$ mm)에 넣어 1000kg/cm²의 압력을 가해 일축가압 성형하였다. 성형된 시료는 950°C ~ 1075°C의 온도에서 3시간 동안 소결하였다. 시편의 제조과정은 그림 1에 나타내었다.

* 學生會員 : 光云大學 電子材料工學科 碩士
** 正會員 : 光云大學 電子材料工學科 博士課程
*** 正會員 : 仁川大學 電氣工學科 教授 · 工博
§ 正會員 : 西南大學 電子工學科 教授 · 工博
§§ 正會員 : 光云大學 電子材料工學科 教授 · 工博
接受日字 : 2003年 8月 26日
最終完了 : 2004年 5月 3日

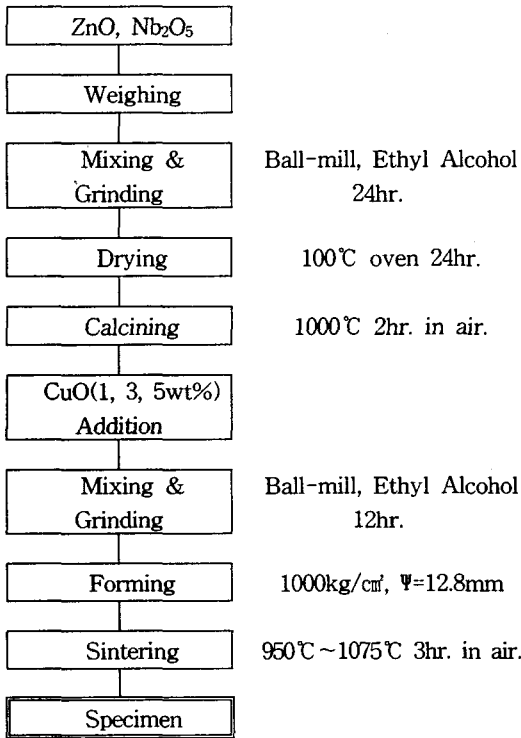


그림 1 ZnNb₂O₆ 세라믹스의 제조과정.
 Fig. 1 Manufacturing process for the ZnNb₂O₆ ceramics.

소결한 샘플의 미세구조는 XRD를 사용하여 조사하였고 전자 현미경을 사용하여 미세구조를 관찰하였으며 아르키메데스 방법을 이용하여 밀도를 측정하였다. 마이크로파 유전 특성은 양면을 거울면 연마한 실린더형 시편들에 대하여 Hakki와 Coleman[7]에 의해 제시되고 Kobayashi[8]등이 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 유전율(ϵ_r)을 측정하였고, 투과모드의 공동 공진기법(cavity resonator method)으로 무부하 Q를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 하소온도에 따른 ZnNb₂O₆세라믹스의 X-선 회절 모양이다. 주된 상으로는 ZnNb₂O₆상이 나타났고 이차상은 발견되지 않았다. 하소온도가 증가함에 따라 (131) (114) (033) 면의 회절강도는 약간 감소하였지만 다른 ZnNb₂O₆상의 회절강도는 증가하였고 특히 (260) (162)면의 회절강도는 크게 증가하였다. 또한 하소 온도가 증가함에 따라 회절폭이 감소하기 때문에 1000°C를 하소온도로 결정하였다. 그림 3은 1200°C에서 소결한 ZnNb₂O₆ 세라믹스와 CuO 첨가량을 달리하여 1050°C에서 소결한 ZnNb₂O₆ 세라믹스의 X-선 회절분석 결과이다. 1200°C에서 소결한 ZnNb₂O₆ 세라믹스의 경우 콜럼 바이트 구조를 가진 단일상만 나타났지만 CuO를 첨가한 ZnNb₂O₆ 세라믹스의 경우에는 이차상이 검출되었다. CuO 첨가시 전체적인 회절패턴은 순수 ZnNb₂O₆ 세라믹스의 회절패턴과 유사한 형태를 나타냈으며 단지 이차상 피크의 회절강도만 CuO 첨가량에 따라 증가하였다.

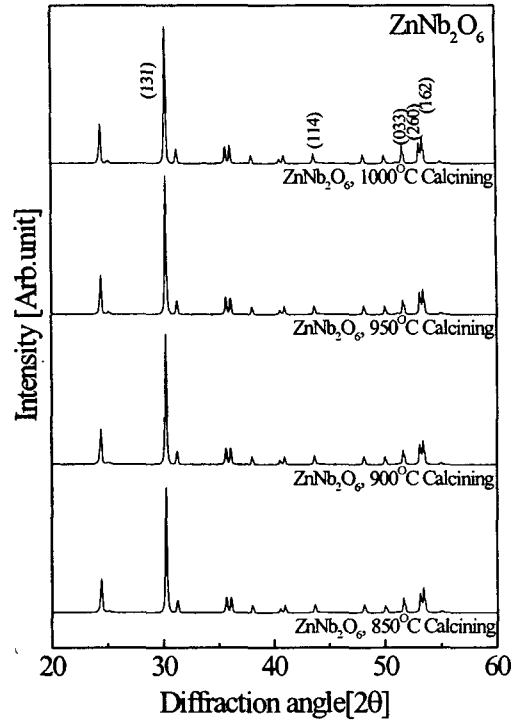


그림 2 하소온도에 따른 ZnNb₂O₆ 세라믹스의 X-선 회절모양.
 Fig. 2 XRD patterns of ZnNb₂O₆ ceramics with calcining temperature.

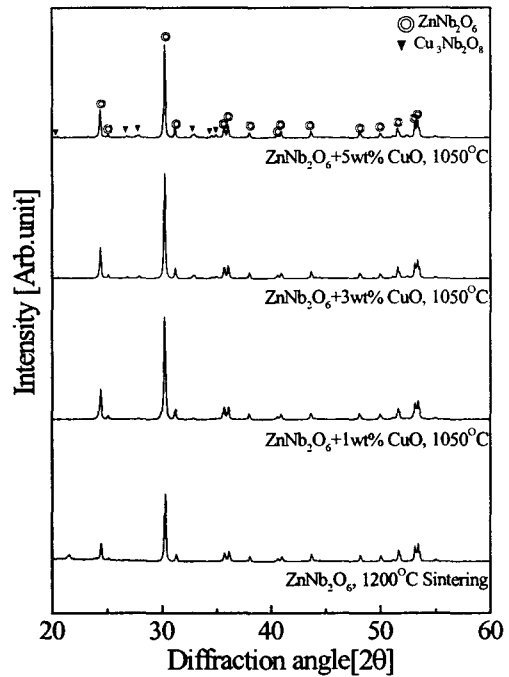


그림 3 ZnNb₂O₆ 세라믹스와 CuO 첨가량에 따른 ZnNb₂O₆ 세라믹스의 X-선 회절모양.
 Fig. 3 XRD patterns of ZnNb₂O₆ ceramics and ZnNb₂O₆ ceramics with CuO addition.

이는 저용점 이차상으로 인해 순수 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 소결온도보다 낮은 온도에서 소결되는 것을 의미한다. 이차상의 조성은 $Cu_3Nb_2O_8$ 이었고 이차상으로 $Cu_3Nb_2O_8$ 상만 나타나는 이유는 CuO 가 단지 Nb_2O_5 와만 반응하고 반응하지 않고 남은 ZnO 가 $ZnNb_2O_6$ 와 반응하여 $Zn_3Nb_2O_8$ 상을 형성한 다음 $Cu_3Nb_2O_8$ 으로 용해되기 때문인 것으로 생각된다.[9]

그림 4는 $1200^\circ C$ 에서 소결한 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스와 CuO 첨가량을 달리하여 $1050^\circ C$ 에서 소결한 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 결정립을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. $CuO(1, 3, 5wt\%)$ 를 첨가한 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스는 $1200^\circ C$ 에서 소결한 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스와 비교해 더 작은 결정립을 가지는 것으로 나타났다. 그림 4(b)는 $1wt\%$ CuO 를 첨가하고 $1050^\circ C$ 에서 소결한 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 미세구조인데 미세한 결정립들로 이루어져 있고 상당량의 기공이 아직 남아 있는 것을 알 수 있었다. 따라서 $1wt\%$ CuO 를 첨가한 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스는 낮은 밀도를 나타낼 것으로 예상된다. 그림 4(c)와 4(d)는 각각 $3wt\%$ CuO 와 $5wt\%$ CuO 를 첨가하고 $1050^\circ C$ 에서 소결한 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 미세구조이다. 그림 4(c)와 4(d)는 그림 4(b)와 비교해 기공이 많이 감소하였고 결정립 성장이 나타났으며 이는 CuO 첨가량이 증가함에 따라 액상을 통한 원소간 이동이 용이해져 결정립 크기가 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 그림 4(b)의 세라믹스보다 그림 4(c)와 4(d)의 세라믹스는 높은 밀도를 가질 것으로 예상된다.

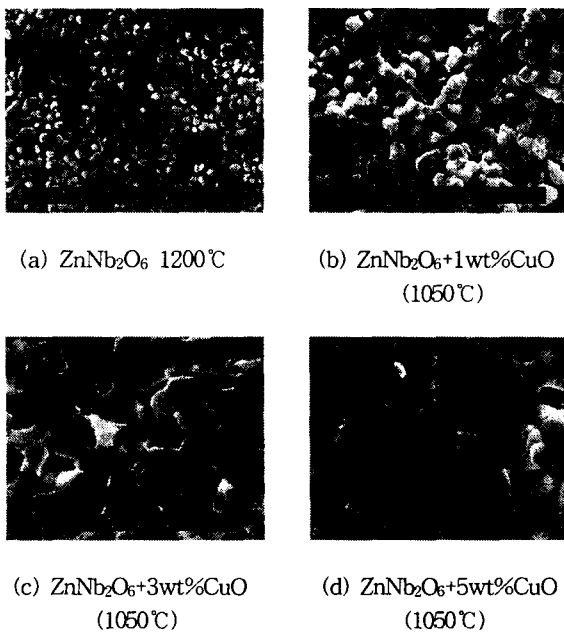
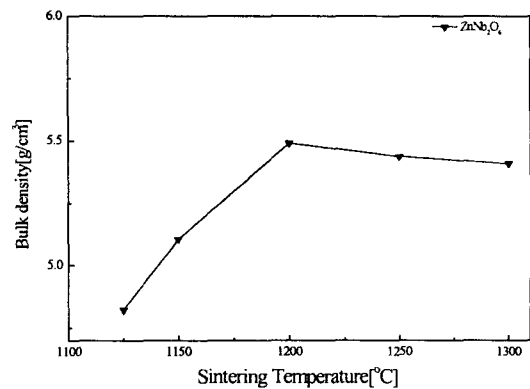


그림 4 $1200^\circ C$ 와 $1050^\circ C$ 에서 소결한 $ZnNb_2O_6 + CuO(1, 3, 5wt\%)$ 세라믹스의 미세구조.

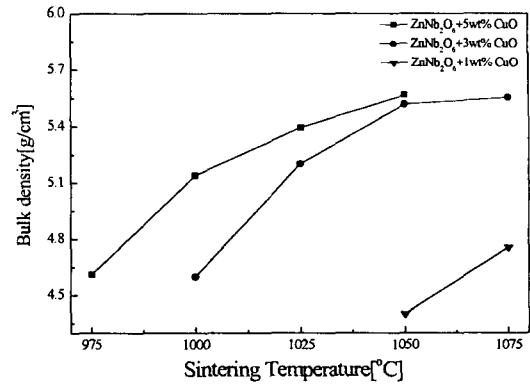
Fig. 4 Microstructure of $ZnNb_2O_6 + CuO(1, 3, 5wt\%)$ ceramics sintered at $1200^\circ C$ and $1050^\circ C$.

그림 5는 소결온도에 따른 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스와 $ZnNb_2O_6 + CuO(1, 3, 5wt\%)$ 세라믹스의 밀도이다. $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 경우 $1200^\circ C$ 에서 최고값($5.49g/cm^3$)을 나타내고 소결온도가 더 증가하면 감소하게 된다. 이는 과잉 소결로 인한 결정립

파괴 및 기공의 증가 때문인 것으로 생각되며 $1200^\circ C$ 이상의 소결온도는 필요하지 않다는 것을 나타낸다. CuO 를 첨가한 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 경우, 밀도는 CuO 첨가량과 소결온도에 따라 증가하였고 이것은 결정립 성장에 의한 기공의 감소 때문인 것으로 생각된다. 일반적으로 치밀한 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스는 $1150^\circ C$ 이상의 소결온도가 요구된다. 그러나 CuO 첨가시 더 낮은 온도에서 치밀화를 이룰 수 있었고 첨가량이 증가할수록 치밀화를 위해 요구되는 온도는 더 낮아졌다. 이런 결과는 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 소결온도가 CuO 첨가시 높은 밀도를 유지하면서 효과적으로 감소될 수 있다는 것을 나타낸다.



(a) $ZnNb_2O_6$



(b) $ZnNb_2O_6 + CuO(1,3,5wt\%)$

그림 5 소결온도에 따른 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스와 $ZnNb_2O_6 + CuO(1, 3, 5wt\%)$ 세라믹스의 밀도.

Fig. 5 Density of $ZnNb_2O_6$ ceramics and $ZnNb_2O_6 + CuO(1, 3, 5wt\%)$ ceramics with sintering temperature.

그림 6은 소결온도에 따른 $ZnNb_2O_6 + CuO(1, 3, 5wt\%)$ 세라믹스의 유전율이다. 유전율은 CuO 첨가량과 소결온도가 증가함에 따라 증가하였고 이것은 균일한 결정립 성장에 의한 기공의 감소 때문인 것으로 생각된다. $1025^\circ C$ 에서 소결하고 $3wt\%$ CuO 를 첨가한 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 유전율은 21.73 이었다.

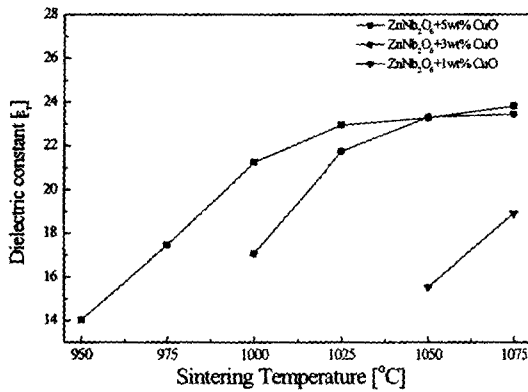


그림 6 소결온도에 따른 ZnNb₂O₆ + CuO (1, 3, 5wt%) 세라믹 유전율.

Fig. 6 Dielectric constants of ZnNb₂O₆ + CuO(1, 3, 5wt%) ceramics with sintering temperatures.

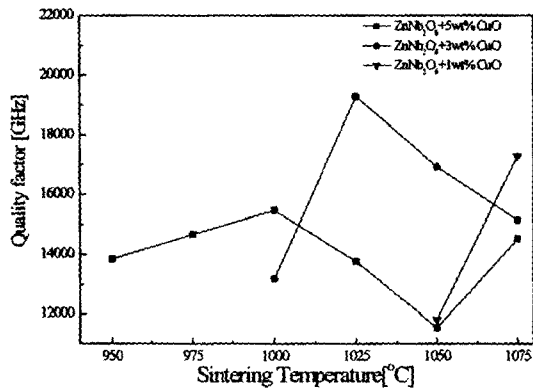


그림 7 소결온도에 따른 ZnNb₂O₆ + CuO (1, 3, 5wt%) 세라믹의 품질계수.

Fig. 7 Quality factor of ZnNb₂O₆ + CuO (1, 3, 5wt%) ceramic with sintering temperature.

그림 7은 소결온도에 따른 ZnNb₂O₆+CuO(1, 3, 5wt%) 세라믹의 품질계수이다. 1wt% CuO 첨가시 소결온도가 증가함에 따라 품질계수도 증가했고 이것은 밀도의 증가와 관련이 있는 것으로 생각된다. 미세구조상 1wt% 첨가시 결정립이 미세하고 기공이 상당량 존재하는 것으로 보아 소결성이 가장 영향을 주는 것으로 사료된다. 그러나 CuO를 3wt% 첨가했을 경우 품질계수는 소결온도가 증가함에 따라 증가하다가 1025°C에서 최고값을 나타내고 그 이상의 온도에서는 감소하였다. 이것은 3wt% CuO가 첨가된 ZnNb₂O₆ 세라믹에서 서로 다른 구조를 갖는 ZnNb₂O₆과 Cu₃Nb₂O₈이 공존하지만 결정립 성장에 의해 1025°C에서 결정이 일치하게 되어 최고값을 나타내고 그 이상의 온도에서는 결정이 일치하지 않아 감소하는 것으로 사료된다. 5wt% CuO를 첨가한 경우 품질계수는 소결온도가 증가함에 따라 증가하다가 1000°C에서 최고값을 나타내고 그 이상의 온도에서는 감소하였고 이는 소결온도가 증가함에 따라 결정립이 성장하고 결정이 일치하게

되어 특정온도에서 최고값을 나타내고 그 이상의 온도에서는 결정립이 더 성장하게 되어 결정이 일치하지 않기 때문에 품질계수는 감소하는 것으로 생각된다. 위의 결과로부터 CuO를 3wt%이상 첨가했을 경우 품질계수는 소결성보다 CuO 첨가로 인한 이차상(Cu₃Nb₂O₈)에 더 큰 영향을 받는 것으로 생각된다. 1025°C에서 소결하고 3wt% CuO를 첨가한 ZnNb₂O₆ 세라믹스의 품질계수는 19,279GHz를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 ZnNb₂O₆ 세라믹스의 소결온도를 낮추기 위해 CuO(1,3,5wt%)를 첨가하여 시편을 제조하였고 소결온도와 CuO 첨가에 따른 ZnNb₂O₆ 세라믹스의 유전특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. X-선회절 분석결과 사방정 ZnNb₂O₆상과 이차상인 삼사정 Cu₃Nb₂O₈상이 공존하였고 전체적으로 순수 ZnNb₂O₆ 세라믹스와 유사한 형태를 나타내었다.
2. CuO 첨가량이 증가할수록 기공이 감소하였고 결정립 성장이 나타났다.
3. ZnNb₂O₆+CuO(1, 3, 5wt%) 세라믹스의 밀도는 CuO 첨가량과 소결온도에 따라 증가하였다.
4. 소결온도와 CuO 첨가량이 증가함에 따라 ZnNb₂O₆+CuO(1, 3, 5wt%) 세라믹스의 유전율은 증가하였다.
5. ZnNb₂O₆+CuO(1, 3, 5wt%) 세라믹스의 품질계수는 CuO를 1wt% 첨가했을 경우 소결온도에 따라 증가하였고 3wt%와 5wt% 첨가했을 경우 특정온도(3wt% CuO 첨가: 1025°C, 5wt% CuO 첨가: 1000°C)에서 최고값을 나타내었으며 그 이상의 온도에서는 감소하였다.
6. 1025°C에서 소결한 ZnNb₂O₆+3wt% CuO 세라믹스의 유전율, 품질계수는 각각 21.73, 19,279GHz를 나타내었다.

이상의 결론으로부터 ZnNb₂O₆ 세라믹스의 소결온도는 CuO 첨가량에 따라 950°C까지 낮출 수 있었고 1025°C에서 소결한 ZnNb₂O₆+3wt% CuO 세라믹스가 가장 좋은 유전특성을 나타내었다. CuO를 첨가한 ZnNb₂O₆세라믹스가 LTCC재료로 적용되기 위해서는 소결온도를 좀 더 낮추고 유전특성을 향상시키기 위한 연구가 계속되어야 할 것이다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 광운대학교 교내학술연구비 지원에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] W. Wersing, Electronic Ceramics, ED. B. C. H. Steele, Elsevier Applied Science, 67-119, (1991).
- [2] H. Kagata, T. Inoue, J. Kato, I. Kameyama, Jpn. J. Appl. Phys., 31 part 1(93), 3152-31 55, (1992)
- [3] W. Choi, K. Y. Kim, J. Mater. Res., 13(10), 2945-2949, (1998)
- [4] H. J. Lee, I. T. Kim, K. S. Hong, Jpn. J. Appl. Phys., 36 part 2(10A)
- [5] Hirobumi Yamamoto et al, J. Ceram. Soc. Jap., vol 3, p339, (1998).
- [6] Yang CF, Jpn. J. Appl. Phys. Vol 35, p5389, (1996).
- [7] B. W. Hakki et al., "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", IRE Trans. on Microwave Theory and Techniques, Vol. MTT-24, No.10, (1960)
- [8] Y. Kobayashi et al., "Microwave Measure-ment of Dielectric Properties of Low-Loss Materials by the Dielectric Rod Resonator Method", IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques, Vol. MTT-33, No.7, (1985)
- [9] D. W. Kim, K. H. Ko, K. S. Hong, J. Am. Ceram. Soc., 84[6], 1286-90, (2001).

저 자 소 개



김 정 훈 (金正勳)

2002년 수원대 공대 전자재료공학과 졸업. 2004년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(석사)

Tel : 02-3492-6290

E-mail : pdalove1126@hotmail.com



김 지 현 (金志憲)

1997년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 2000년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 박사과정

Tel : 02-940-5164

E-mail : jiheon07@empal.com



배 선 기 (裵善基)

1976년 숭실대 공대 전기공학과 졸업. 1979년 연세대 산업대학원 졸업(석사) 1989년 광운대 대학원 전자재료공학과 졸업(공학). 현재 인천대 공대 전기과 교수

Tel : 032-770-8432

E-mail : sgbae@incheon.ac.kr



이 성 갑 (李成甲)

1981년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1985년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 1991년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(공학). 현재 서남대 전기전자멀티미디어공학부 조교수

Tel : 063-620-0246

E-mail : lsgap@seonam.ac.kr



이 영 희 (李永熙)

1973년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1975년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1981년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학). 현재 광운대 공대 전자재료공학과 교수

Tel : 02-940-5164, Fax : 02-915-8084

E-mail : yhlee@daisy.kw.ac.kr