첨가물에 따른 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

김정훈*, 김지헌*, 이성갑**, 배선기***, 이영희*
(*광운대학교, **서남대학교, ***인천대학교)

The Microwave Dielectric Properties of $ZnNb_2O_6$ Ceramics with Addition

Jung-Hun Kim*, Ji-Heon Kim*, Sung-Gap Lee**, Sun-Ki Bae***, Young-Hie Lee*
(*Kwangwoon univ, **Seonam univ, ***Incheon univ)

Abstract - The $ZnNb_2O_6$ ceramics with 5wt% CuO and B_2O_3(1,3,5wt%) were prepared by the conventional mixed oxide method. The ceramics were sintered at the temperature of 950℃~1025℃ for 3hr. in air. The structural properties were investigated with sintering temperature and B_2O_3 addition by XRD and SEM. Also, the microwave dielectric properties were investigated with sintering temperature and B_2O_3 addition. Increasing the sintering temperature, the peak of second phase ($Cu_3Nb_2O_8$) was increased. But no significant difference was observed as the B_2O_3 addition, In the $ZnNb_2O_6$ ceramics with 5wt% CuO and 5wt% B_2O_3 sintered at 975℃ for 3hr, the dielectric constant, quality factor, temperature coefficient of the resonant frequency were 19.30, 14,662GHz, +4.18ppm/℃, respectively.

1. 서 론

최근 적층형 마이크로파 소자는 무선통신 시스템에서 대역통과 필터나 안테나 듀플렉서에서 사용되고 있으며 벌크형 소자와는 달리 표면실장을 통해 부품의 소형화 및 제조 공정을 단순화 할 수 있는 장점이 있다. 이런 적층기술을 사용하기 위해서는 전극과 동시소성이 가능한 저온소결형 재료가 필요하게 되는데 일반적인 세라믹 유전체 재료의 소결온도는 1100℃이상이며 이 온도에서 동시소성이 가능한 전극은 고가이며 비저항과 전송손실이 큰 단점을 가지고 있다. 따라서 상대적으로 저렴하고 저저항, 저융점을 가진 Ag나 Cu전극을 사용하기 위해 1000℃이하의 낮은 소결온도를 가지는 재료가 요구되고 있다.[1][2][3]

복합 페로브스카이트 구조를 가진 조성의 하부성분인 ANb_2O_6(A= Mg, Ni, Ca, Mn, Zn)는 콜럼바이트(columbite)구조를 가지고 있고 특히 $ZnNb_2O_6$세라믹스는 우수한 마이크로파 유전특성(ε_r = 25 Q×f = 83,700 τ_f = -56.1ppm/℃)을 가지는 것으로 보고되고 있으며 다른 유전체 재료에 비해 소결온도가 낮기 때문에 저온소결의 가능성이 높다.[4] 그러나 적층기술에 적용하기엔 소결온도가 1150℃로 너무 높고 공진주파수의 온도가 큰 음의 값을 갖기 때문에 실제 응용에 적합하지 않은 단점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 $ZnNb_2O_6$를 주물질로 선택하였고 소결온도를 낮추기 위해 5wt% CuO를 첨가하였으며 공진주파수의 온도계수를 개선하기 위해 B_2O_3 (1,3,5wt%)를 첨가하여 이에 따른 마이크로파 유전특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 출발원료로 ZnO(99.9%), Nb_2O_5(99%)를 사용하였다. ZnO, Nb_2O_5를 조성식에 따라 평량하고 에틸 알콜을 분산매로 사용해 지르코니아 볼로 24시간 동안 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄한 분말을 100℃ 전기오븐에서 24시간 동안 건조한 후 알루미나 도가니에 넣어 1000℃에서 2시간동안 하소하였다. 하소시 전기로의 승온속도는 5℃/min로 하였고 600℃에서 1시간을 유지하였다. 하소한 분말에 5wt% CuO와 B_2O_3(1,3,5wt%)를 동시에 첨가하여 에틸 알콜을 분산매로 사용하고 지르코니아 볼로 12시간 동안 재분쇄하였다. 그 후 원통형 금형(Ψ= 12.8 mm)에 넣어 1000kg/㎠의 압력을 가해 일축가압 성형하였다. 성형한 시료는 950℃~1025℃의 온도범위에서 3시간 동안 소결하였다. 이상의 제조과정은 그림 1에 나타내었다.

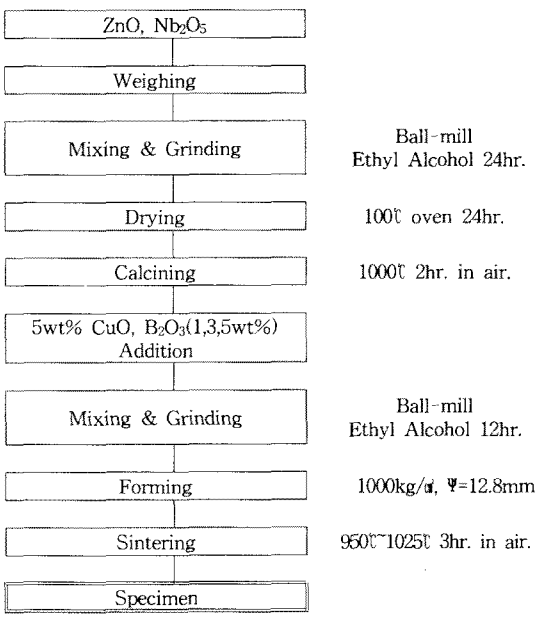

그림 1. $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 제조공정

2.2 측정

조성변화에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 관찰하기 위해 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 Cu $K\alpha_1$(λ=1.542Å)을 사용하였으며 스텝폭과 주사속도는 0.05deg., 3.0deg./min으로 하였다. 전자 현미경을 사용하여 결정립의 형태, 결정립계, 기공 등의 미세구조를 관찰하였고 아르키메데스 방법을 이용하여 밀도를 측정하였다. 마이크로파 유전특성은 양면을 거울면 연마한 실린더형 시편들에 대하여 Hakki와 Coleman[5]에 의해 제시되고 Kobayashi[6]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

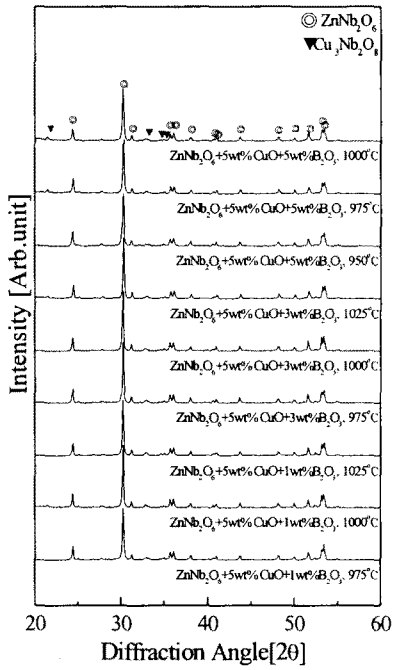

그림 2. 5wt% CuO와 B_2O_3(1,3,5wt%)를 첨가한 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 X-선 회절모양

그림 2는 5wt% CuO와 B_2O_3를 첨가한 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 X-선 회절모양이다. 5wt% CuO와 B_2O_3를 첨가한 세라믹스는 주상으로 사방정 $ZnNb_2O_6$상과 이차상으로 삼사정 $Cu_3Nb_2O_8$상이 함께 나타났으며 전체적으로 순수 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스와 유사한 형태를 나타내었다. 이는 저융점 이차상의 존재로 인해 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 소결온도보다 낮은 온도에서 $ZnNb_2O_6$상이 형성되는 것을 의미한다. $ZnNb_2O_6$상의 회절강도는 소결온도에 거의 영향을 받지 않았고 단지 이차상인 $Cu_3Nb_2O_8$의 회절강도만 CuO 첨가량이 증가함에 따라 증가하였다. 이차상으로서 $Cu_3Nb_2O_8$상만 나타나는 이유는 CuO가 단지 Nb_2O_5와만 반응하고 반응하지 않고 남은 ZnO가 $ZnNb_2O_6$와 반응하여 $Zn_3Nb_2O_8$상을 형성한 다음 $Cu_3Nb_2O_8$으로 용해되기 때문인 것으로 사료되고[7] B_2O_3의 첨가량을 다르게 해도 특별한 차이점은 발견되지 않았다. 이는 XRD에 의해 minor상의 검출이 지극히 어렵기 때문에 나타나지 않은 것으로 생각된다.

그림 3은 5wt% CuO와 B_2O_3를 첨가한 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 미세구조이다. 1000℃에서 소결한 세라믹스의 표면은 B_2O_3의 첨가량에 관계없이 치밀했고 이것은 5wt% 이상의 B_2O_3의 첨가가 세라믹스를 치밀화하기 위해 필요하지않다는 것을 의미한다. 소결온도가 증가함에 따라 기공은 감소했고 결정립 성장이 나타났다. 이는 소결온도의 증가로 인해 각 입자간의 접촉면적이 증가함으로서 원소간의 이동이 용이지기 때문인 것으로 생각된다. 위와 같이 치밀한 미세구조는 밀도와 유전율의 향상에 영향을 줄 것으로 사료된다.

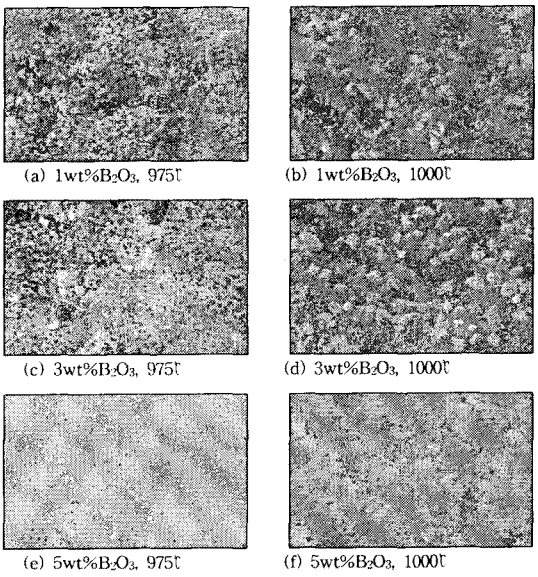

그림 3. 5wt% CuO와 B_2O_3(1,3,5wt%)를 첨가한 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 미세구조

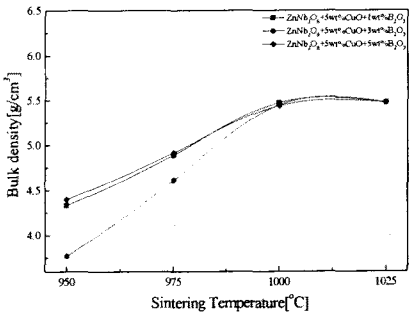

그림 4. 5wt% CuO와 B_2O_3(1,3,5wt%)를 첨가한 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 밀도

그림 4는 5wt% CuO와 B_2O_3를 첨가한 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 밀도이다. 950℃에서 소결한 세라믹스의 경우 상당량의 기공이 존재하기 때문에 밀도가 작고 소결온도가 증가함에 따라 밀도는 증가하였다. 이것은 소결온도의 증가로 인한 분말의 활성화도가 증가하여 결정립이 성장하고 기공과 결정립계가 감소하기 때문인 것으로 사료된다.

그림 5는 5wt% CuO와 B_2O_3를 첨가한 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 유전율과 품질계수를 나타낸 것이다. 유전율은 B_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 더 큰 유전율 값을 나타내었고 소결온도가 증가함에 따라 증가하였다. 이것은 결정립 성장에 의한 기공의 감소때문인 것으로 생각된다. 품질계수는 소결온도가 증가함에 따라 증가하다가 최고값을 나타내고 그 이상의 온도에서는 감소하였다.

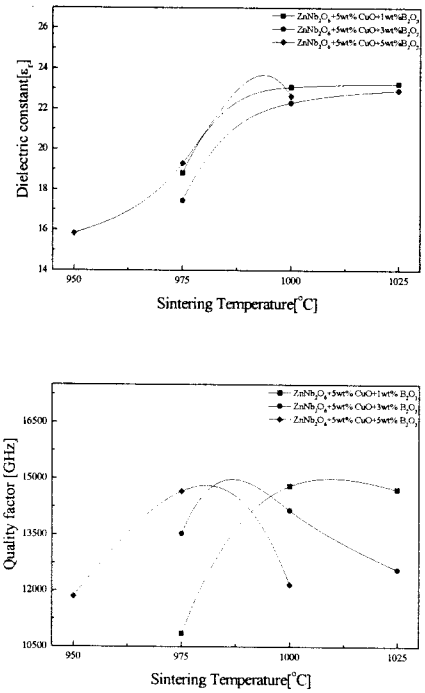

그림 5. 5wt% CuO와 B_2O_3(1,3,5wt%)를 첨가한 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 유전율과 품질계수

이는 서로 다른 구조를 갖는 $ZnNb_2O_6$상과 $Cu_3Nb_2O_8$상이 공존하지만 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.

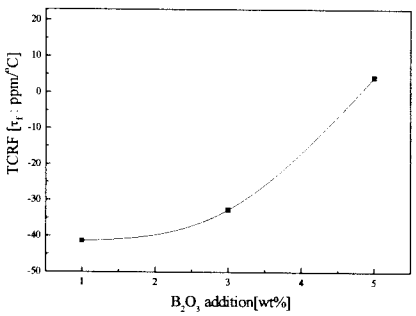

그림 6. B_2O_3첨가량에 따른 $ZnNb_2O_6$+5wt% CuO 세라믹스의 공진주파수의 온도계수(975℃)

그림 6은 975℃에서 소결하고 B_2O_3첨가량에 따른 5wt% CuO를 첨가한 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 공진주파수의 온도계수를 나타낸 것이다. 공진주파수의 온도계수값은 B_2O_3 첨가량이 1wt%에서 5wt%까지 증가함에 따라 -41.35ppm/℃에서 +4.18ppm/℃까지 변화하였다. B_2O_3 첨가량이 4wt%~5wt%사이에서 공진주파수의 온도계수가 zero값을 가로지르는 것을 볼 수 있는데 이것은 B_2O_3첨가량을 조정함으로서 공진주파수의 온도계수를 zero로 개선할 수 있다는 것을 의미한다.

4. 결 론

CuO와 B_2O_3를 첨가한 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. X-선 회절분석결과 사방정의 $ZnNb_2O_6$상과 이차상인 삼사정의 $Cu_3Nb_2O_8$상이 공존하였고 전체적으로 순수 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스와 유사한 형태를 나타내었다.
2. 소결온도가 증가함에 따라 기공이 감소하였고 결정립은 성장하였다.
3. 밀도는 소결온도가 증가함에 따라 결정립 성장에 의한 기공의 감소로 인해 증가하였다.
4. 유전율은 소결온도가 증가함에 따라 증가하였고 품질계수는 특정온도에서 최고값을 나타내고 그 이상의 온도에서는 감소하였다.
5. 975℃에서 소결하고 CuO와 B_2O_3를 동시에 5wt% 첨가한 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 유전율, 품질계수, 공진주파수의 온도계수는 19.30, 14662, +4.18ppm/℃이었다.

이상의 결론으로부터 $ZnNb_2O_6$ 세라믹스의 소결온도는 CuO를 첨가함으로서 950℃까지 낮출 수 있었고 공진주파수의 온도계수는 B_2O_3를 첨가함으로서 개선되었지만 실제 응용을 위해서는 소결온도를 좀 더 낮추고 품질계수를 향상시키는 연구가 실행되어야 할 것이다.

[참 고 문 헌]

[1] W. Wersing, Electronic Ceramics, ED. B. C. H. S teele, 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, (19 92).

[3] W. Choi, K. Y. Kim, J. Mater. Res., 13(10), 294 5-2949, (1998).

[4] H. J. Lee, I. T. Kim, K. S. Hong, Jpn. J. Appl. Phys., 36 part 2(10A).

[5] 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).

[6] 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).

[7] D. W. Kim, K. H. Ko, K. S. Hong, J. Am.Ceram. Soc., 84[6], 1286-90, (2001).