

CuO가 첨가된 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성

김정훈\*, 김지현\*, 이문기\*\*, 배선기\*\*\*, 이영희\*  
 (\*광운대학교, \*\*한원마이크로웨이브, \*\*\*인천대학교)

The Microwave Dielectric Properties of ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Ceramics with CuO

Jung-Hun Kim\*, Ji-Heon Kim\*, Moon-Ki Lee\*\*, Sun-Ki Bae\*\*\*, Young-Hie Lee\*  
 (\*kwangwoon univ. \*\*Korea First Microwave Co. Ltd., \*\*\*incheon univ)

**Abstract** - The ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ceramics with 3wt% CuO were prepared by the conventional mixed oxide method. The ceramics were sintered at the temperature of 1000°C~1075°C for 3hr. in air. The structural properties were investigated with sintering temperature by XRD and SEM. Also, the microwave dielectric properties were investigated with sintering temperature. Increasing the sintering temperature, the peak of second phase(Cu<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) was increased. In the case of ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>+CuO(3wt%) ceramics sintered at 1025°C for 3hr, the dielectric constant, quality factor were 21.73, 19,276, respectively.

용하였다. ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 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 2시간동안 하소하였다. 하소시 전기로의 승온속도는 5°C/min로 하였고 600°C에서 1시간을 유지하였다. 하소한 분말에 3wt% CuO를 첨가하여 에틸 알콜을 분산매로 사용하고 지르코니아 볼로 12시간동안 재분쇄하였다. 그 후 원통형 금형( $\phi = 12.8$  mm)에 넣어 1000kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가해 일축가압 성형하였다. 성형한 시료는 승온속도를 5°C/min로 하여 600°C에서 1시간을 유지한 후 1000°C~1075°C의 온도에서 3시간 동안 소결하였다. 이상의 제조과정은 그림 1에 나타내었다.

1. 서 론

최근 셀룰러폰, 페이지, GPS등과 같은 이동통신과 위성 통신의 빠른 진보로 인해 적층형 마이크로파 소자에 대한 요구가 급속히 증가하고 있다. 이런 적층 기술을 적용하기 위해서는 은이나 구리와 같은 저저항, 저유전 전극과 동시소성이 가능한 낮은 소결온도를 가진 유전체 재료가 요구된다.[1][2]

콜럼바이트구조(columbite structure)를 가지는 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>세라믹스는 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.[3] 그러나 첨가물에 따른 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>세라믹스의 마이크로파 유전특성과 미세구조는 충분히 연구되지 않고 있다.

일반적으로 세라믹스의 소결온도를 낮추기 위해서는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO등과 같은 액상형성 물질을 고용하며 LTCC 재료의 경우도 마찬가지이다.[4][5] CuO는 소결온도를 효과적으로 낮출뿐만 아니라 다른 액상형성 물질과는 다르게 유전특성의 저하가 크지 않아 본 연구를 위한 액상 형성 물질로 적합하다.

따라서 본 연구에서는 소결온도를 낮추기 위해 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>세라믹스에 3wt% CuO를 첨가하여 일반소성법으로 시편을 제조하였고 소결온도에 따른 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 출발원료로 ZnO(99.9%), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(99%)를 사

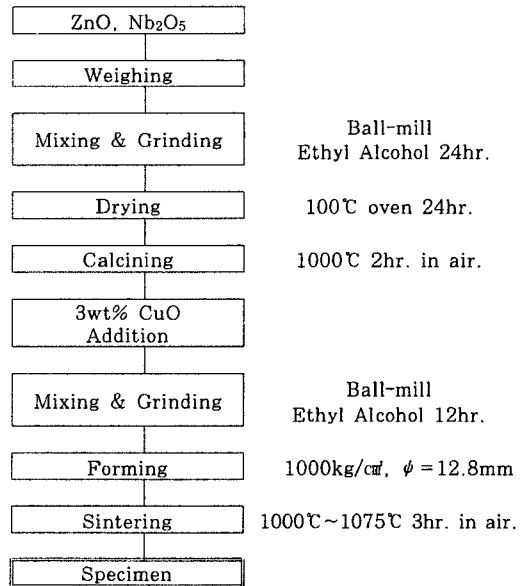


그림 1. ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스의 제조과정

2.2 측정

조성변화에 따른 결정구조의 변화 및 고용체 형성과정을 관찰하기 위해 X-선 회절분석을 하였다. X-선은 Cu K $\alpha_1$ ( $\lambda = 1.542$ Å)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[6]에 의해 제시되고 Kobayashi[7]등이 보정한 평판형 공진기법(parallel plate method)으로 유전율( $\epsilon_r$ )을 측정하

였고, 투과모드의 공동 공진기법(cavity resonator method)으로 무부하 Q를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 소결온도에 따른 3wt% CuO가 첨가된 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스의 X-선 회절분석 모양을 나타내었다. 3wt% CuO가 첨가된 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스는 사방정계의 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>상과 이차상인 삼사정계의 Cu<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>상이 공존하였고 전체적으로 순수 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스와 유사한 형태를 나타내었다. 이는 저융점 이차상의 존재로 인해 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스의 소결온도보다 낮은 온도에서 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>상이 형성되는 것을 의미한다. ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>상의 회절강도는 소결온도에 거의 영향을 받지 않았고 단지 이차상의 회절강도만 소결온도가 증가함에 따라 증가하였다. 이차상으로서 Cu<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>상만 나타나는 이유는 CuO가 단지 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와만 반응하고 반응하지 않고 남은 ZnO가 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>와 반응하여 Zn<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>상을 형성한 다음 Cu<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>으로 용해되기 때문인 것으로 사료된다.[8]

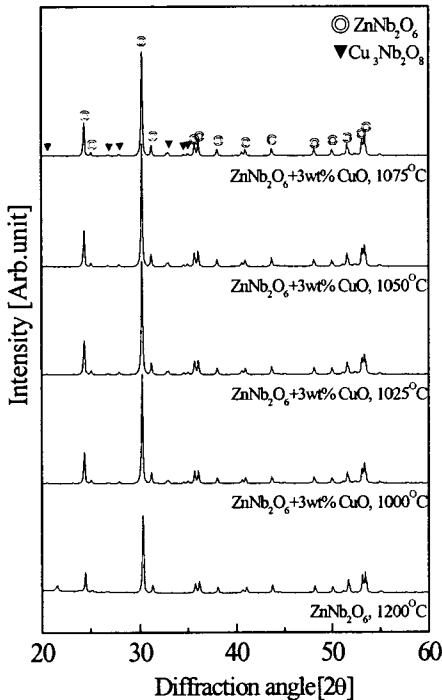
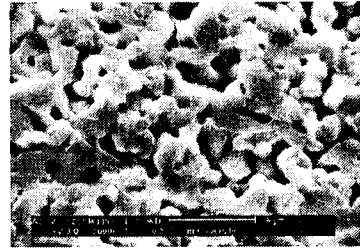
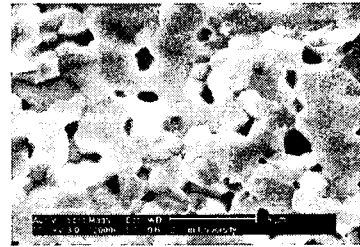


그림 2. 소결온도에 따른 3wt% CuO가 첨가된 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스의 X-선 회절모양

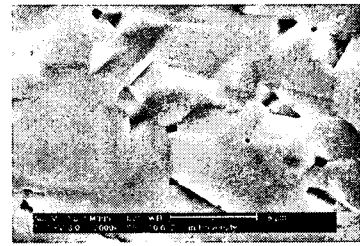
그림 3은 소결온도에 따른 3wt% CuO가 첨가된 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스의 단면 미세구조이다. 그림 3(a)의 경우 미세한 결정립들로 이루어져 있고 상당량의 기공이 존재하는 것으로 나타났다. 그림 3(b)와 (c), (d)는 각각 1025°C, 1050°C, 1075°C에서 소결하고 3wt% CuO가 첨가된 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스의 단면 미세구조이다. 소결온도가 증가함에 따라 기공이 많이 감소하였고 결정립의 크기가 증가하였다. 이는 소결온도의 증가로 인해 각 입자간의 접촉면적이 증가함으로써 원소간의 이동이 용이해져 결정립 크기가 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 위와 같이 치밀한 미세구조는 밀도와 유전율의 향상에 영향을 줄 것으로 사료된다.



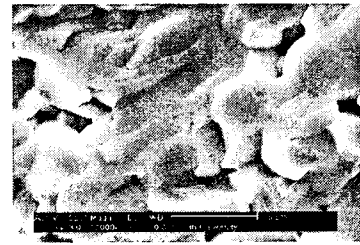
(a) ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>+3wt%CuO (1000°C)



(b) ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>+3wt%CuO (1025°C)



(c) ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>+3wt%CuO (1050°C)



(d) ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>+3wt%CuO (1075°C)

그림 3. 3wt% CuO가 첨가된 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스의 미세구조

그림 4는 소결온도에 3wt% CuO가 첨가된 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스의 밀도이다. 1000°C에서 소결하고 3wt% CuO가 첨가된 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스의 밀도의 경우 상당량의 기공이 존재하기 때문에 밀도가 작았고 소결온도가 증가함에 따라 증가하였다. 이것은 소결온도의 증가로 인한 분말의 활성화도가 증가하여 결정립이 성장하고 기공과 결정립계가 감소하기 때문인 것으로 사료된다. 1025°C에서 소결하고 3wt% CuO가 첨가된 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

세라믹스의 밀도는 5.20g/cm<sup>3</sup>이었다.

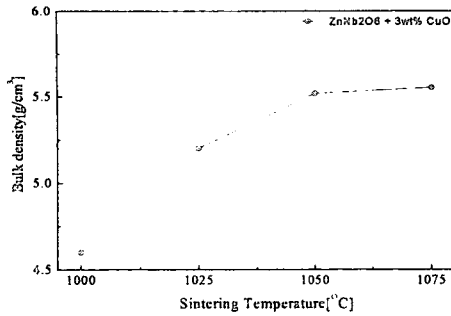


그림 4. 3wt% CuO가 첨가된 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스의 밀도

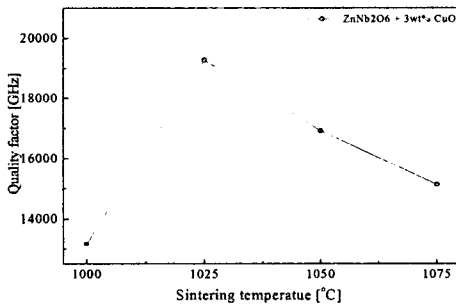
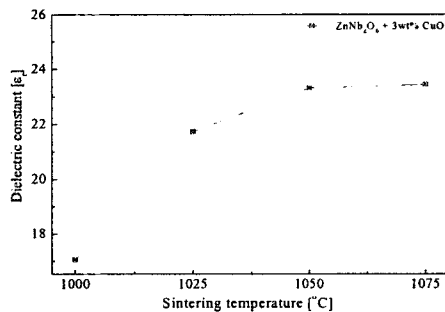


그림 5. 소결온도에 따른 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>+3wt% CuO 세라믹스의 유전율과 품질계수

그림 5는 3wt% CuO가 첨가된 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스의 유전특성을 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 3wt% CuO가 첨가된 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스의 유전율은 증가하고 품질계수는 1025°C에서 최고값을 나타내었으며 그 이상의 온도에서는 감소하였다. 유전율의 향상은 그림 3에서 보는 바와 같이 균일한 결정립 성장에 의한 기공을 감소의 결과로서 생각된다. 소결온도에 따른 품질계수의 변화는 비록 3wt% CuO가 첨가된 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스에 서로 다른 구조를 갖는 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>과 Cu<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>이 공존하지만 결정립 성장에 의해 1025°C에서 격자가 일치하게 되어 최고값을 나타내고 그 이상의 온도에서는 격자불일치로 인하여 감소하는 것으로 사료된다. 1025°C에서 소결하고 3wt% CuO 첨가된 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스의 유전율, 품질계수는 21.73,

19.279를 나타내었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 3wt% CuO가 첨가된 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스의 소결온도에 따른 마이크로파 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. X-선 회절분석결과 사방정 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>상과 이차상인 삼사정의 Cu<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>상이 공존하였고 전체적으로 순수 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스와 유사한 형태를 나타내었다.
2. 소결온도가 증가함에 따라 기공이 감소하고 결정립 성장이 나타났다.
3. 소결온도가 1000°C에서 1075°C까지 증가함에 따라 3wt% CuO가 첨가된 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스의 밀도는 4.59g/cm<sup>3</sup>에서 5.55g/cm<sup>3</sup>까지 증가하였다.
3. 1025°C에서 소결한 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스의 유전율, 품질계수는 각각 21.73, 19.279를 나타내었다.

이상의 결론으로부터 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스의 소결온도는 3wt% CuO 첨가로 인해 1000°C까지 낮출 수 있었고 1025°C에서 소결한 샘플이 가장 우수한 구조적 특성을 나타내었다. 3wt% CuO가 첨가된 ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스가 LTCC 재료로 적용되기 위해서는 소결온도를 좀 더 낮추고 유전특성을 향상시키기 위한 연구가 계속되어야 할 것이다.

#### [참 고 문 헌]

- [1] H. Kagata, T. Inoue, J. Kato, I. Kameyama, Jpn. J. Appl. Phys., 31 part 1(93), 3152-31 55, (19 92)
- [2] W. Choi, K. Y. Kim, J. Mater. Res., 13(10), 294 5-2949, (1998)
- [3] H. J. Lee, I. T. Kim, K. S. Hong, Jpn. J. Appl. Phys., 36 part 2(10A)
- [4] Hirobumi Yamamoto et al, J. Ceram. Soc. Jap., vol 3, p339, (1998).
- [5] Yang CF, Jpn. J. Appl. Phys. Vol 35, p5389, (1996).
- [6] 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)
- [7] Y. Kobayashi et al., "Microwave Measurement 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)
- [8] D. W. Kim, K. H. Ko, K. S. Hong, J. Am.Ceram. Soc., 84(6), 1286-90, (2001).