

저온소결용 $Zr_{1-x}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTiO_4$ 계 세라믹스의 소결 및 마이크로파 유전 특성

김관수, 윤상옥, 이주영, 김남협, 이주식, 심상흥*, 박종국*
강릉대학교, 강원대학교*

Sinterability and microwave dielectric properties of $Zr_{1-x}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTiO_4$ system ceramics sintered at low temperature

Kwan-Soo Kim, Sang-Ok Yoon, Joo-Young Lee, Nam Hyeop Kim, Joo Sik Lee, Sang-Heung Shim* and Jong-Guk Park*
KangNung National University, Kangwon National University*

Abstract

Sinterability and microwave dielectric properties of the $Zr_{1-x}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTiO_4$ ($x=4, 6$) system ceramics have been investigated as functions of zinc-borosilicate(ZBS) glass contents and amount of $Zn_{1/3}Nb_{2/3}O_2$ substitution with a view to applying the composition to LTCC technology. The addition of 25 wt% ZBS glass ensured successful sintering below 925°C. With increasing ZBS glass and $Zn_{1/3}Nb_{2/3}O_2$ contents increased dielectric constant and sinterability but addition ZBS glass decreased the quality factor significantly due to the formation of an excessive liquid and second phases. The sintered $Zr_4(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_6TiO_4$ system ceramics at 925°C with 25 wt% ZBS glass demonstrated 27.7 in dielectric constant (ϵ_r), 3,850 in quality factor($Q \times f_0$), and +6 ppm/°C in temperature coefficient of resonant frequency(τ_f).

Key Words : $Zr_{1-x}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTiO_4$, 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 동소소결이 가능하도록 하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1, 2]. $ZnO-Nb_2O_5$ 계 세라믹스에 붕규산염 유리를 첨가한 연구에서 900°C 이하에서 저온 소결이 가능하였으나, 낮은 유전율과 온도계수를 갖는 유전 특성을 나타내어, 이에 추가 실험이 요구되고 있다[3]. 이에 Kim[4]의 연구에서 $ZrTiO_4$ 계 세라믹스에 $ZnO-Nb_2O_5$ 세라믹스를 정량적으로 고용한 후 1250°C에서 소결하였을 때, 우수한 유전특성과 공진주파수 온도계수가 보장된다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 $ZrTiO_4$ 세라믹스와 $ZnO-Nb_2O_5$ 세라믹스를 정량적으로 고용한 후, zinc-borosilicate(ZBS) 결정화 유리를 첨가하여 소결 및 마이크로파 유전 특성을 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서는 일반적인 고상법인 산화물 혼합법(mixed oxide method)을 이용하여 ZrO_2 , TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 및 본고순도화합, 99.9%)를 사용하여 정량적으로 칭량한 후 24시간 동안 ball milling하여 혼합한 후, 1000°C에서 2시간 하소하여 $Zr_{1-x}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTiO_4$ ($x=4, 6$) 세라믹스를 합성하였다. Glass frit은 1300°C에서 1시간 동안 유지, 용융시킨 후, 증류수에 급냉 시켜 제조한 ZBS 유리를 사용하였다. 저온소결용 마이크로파 유전체를 제조하기 위해 $Zr_{1-x}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTiO_4$ 세라믹스에 ZBS 유리를 25~30 wt%까지 정량적으로 첨가한 후, 24시간 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 2시간 동안 10°C/min 승온 속도로 공기 중에서 소결한 후 로냉을 하였다. 성형체의 소결 특성은 선수축율과 Archimedes법을 이용한 상대밀도로 측정하였고, 유리 함량에 따른 미세구조 분석은 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 ZrO_2 , TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 를 정량적으로 합성한 후 1000°C에서 2시간 동안 하소하여 합성된 $Zr_{1-x}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTiO_4$ ($x=4, 6$) 세라믹스에 ZBS 유리를 25~30 wt%로 정량적으로 합성한 후 800~950°C에서 2시간

간동안 소결하였다. 그림 1은 $Zr_{1-x}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTiO_4$ ($x=4, 6$) 세라믹스에 ZBS glass를 25~30 wt% 첨가하여 소결한 시편의 소결온도에 따른 상대밀도 변화를 나타낸 것으로 소결온도가 증가함에 따라 상대밀도가 증가하는 특성을 나타내었고, $Zr_4(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_6TiO_4$ 세라믹스에 ZBS 유리를 25 wt% 첨가하였을 때 925°C 에서 완전소결이 이루어지는 것을 확인할 수 있다.

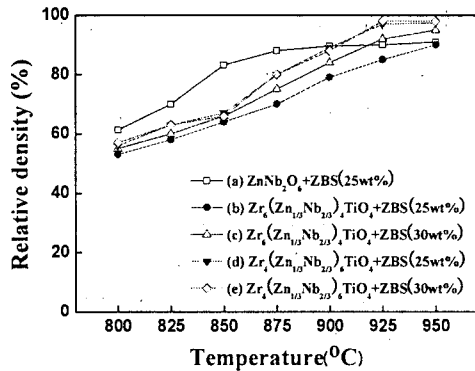


그림 1. ZBS glass가 첨가된 $Zr_{1-x}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTiO_4$ ($x=4, 6$) 세라믹스의 소결온도에 따른 상대밀도 변화.

그림 2에서 (a, d)는 $Zr_{1-x}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTiO_4$ ($x=4, 6$) 세라믹스를 1300°C 에서 소결한 시편의 미세구조로 Zr^{+2} 의 함량이 많을수록 소결성이 저하되는 것을 관찰할 수 있다. (b, e)는 모울질에 30 wt% ZBS 유리를 첨가하여 800°C 에서 소결한 시편이며, (c, f)는 모울질에 30 wt% ZBS 유리를 첨가하여 900°C 에서 소결한 시편의 미세구조로 glass 함량이 증가함에 따라 NLPS(Non-reactive Liquid Phase Sintering) 소결 기구에 따라 기공을 액상으로 채우면서 소결이 이루어지는 것을 확인할 수 있었다.

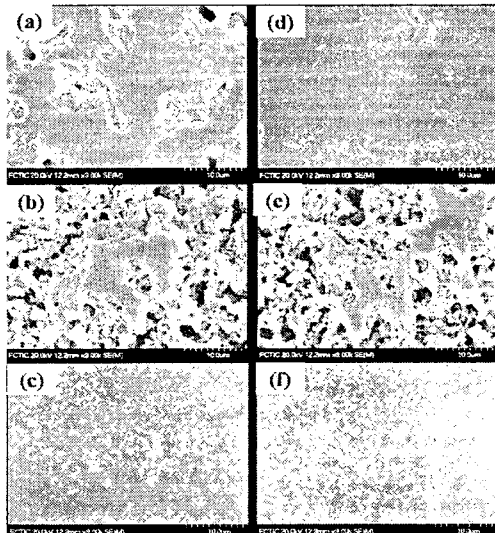


그림 2. ZBS glass가 첨가된 $Zr_{1-x}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTiO_4$ ($x=4, 6$) 세라믹스의 소결온도에 따른 미세구조 변화.

그림 3의 (a), (b)는 ZBS 유리를 첨가하여 소결 온도에 따른 $Zr_{1-x}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTiO_4$ ($x=4, 6$) 세라믹스의 유전 특성을 나타낸 것이다. 유전율은 소결 온도가 증가함에 따라 상대밀도 변화와 같이 증가하는 특성을 나타내었다. 또한 glass 함량이 증가함에 따라 품질계수가 감소하는 특성을 나타내었는데, 이는 계면에 다량의 액상 분포에 따른 결

정립 결함에 의한 것으로 사료된다. $Zr_{1-x}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTiO_4$ ($x=4, 6$) 세라믹스에 ZBS glass를 25~30 wt% 로 첨가하여 소결한 결과, $Zr_4(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_6TiO_4$ 세라믹스에 25 wt% ZBS 유리를 첨가하여 925°C 에서 소결하였을 때, 가장 우수한 유전 특성을 나타내었다. 따라서 유전율 20을 갖는 LTCC 용 마이크로파 유전체로 응용이 가능할 것으로 사료된다.

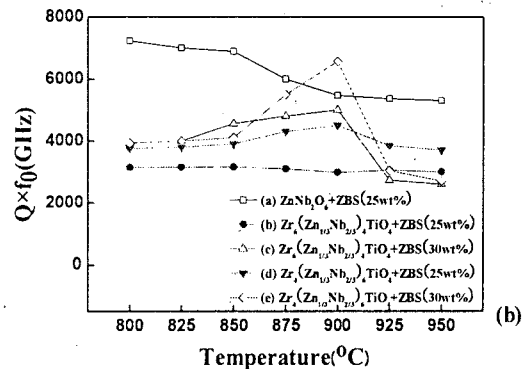
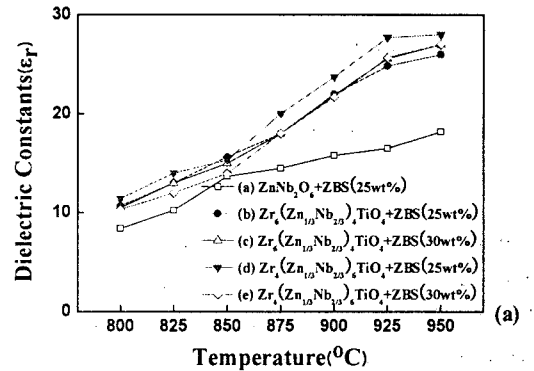


그림 3. ZBS glass가 첨가된 $Zr_{1-x}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xTiO_4$ ($x=4, 6$) 세라믹스의 소결온도에 따른 유전특성 변화.

4. 결론

$Zr_4(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_6TiO_4$ 세라믹스에 25 wt% ZBS 유리를 900°C 에서 소결한 결과, $\epsilon_r=27.7$, $Q \times f_0=3,850$ GHz, $\tau_f=+6$ ppm/°C 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] S. O. Yoon, H. J. Kwon, K. S. Kim, J. Y. Lee, S. H. Shim and J. G. Park, "Microwave dielectric properties of ZnNb₂O₆ ceramics with zinc-borosilicate glass frit", Proc. 2006 Summer Conf. KIEEME, p. 292, 2006.
- [4] W. S. Kim, J. H. Kim, J. H. Kim and K. H. Hur, "Influence of ZnO-Nb₂O₅ substitution on microwave dielectric properties of the ZrTiO₄ system", J. Korea. ceram. soc., Vol. 40, No. 4, p. 346, 2003.