

저온소결형 (1-x)ZnNb₂O₆-xPb₅Nb₄O₁₅계 세라믹스의 유전특성과 미세구조에 관한 연구

A Study on Microwave Dielectric Properties of Low-temperature Sintered (1-x)ZnNb₂O₆-xPb₅Nb₄O₁₅ and Microstructure

김현학,* 김경용,* 김병호**

(Hyun-Hak Kim,* Kyung-Yong Kim,* Byong-Ho Kim**)

Abstract

The microwave dielectric properties and the microstructures as a mole fraction of (1-x)ZnNb₂O₆ - xPb₅Nb₄O₁₅ ceramics with CuV₂O₆, Sb₂O₃ and glass(ZNPN ceramics) was investigated. 0.98ZN-0.02PN ceramics containing 1.5 wt% CuV₂O₆, 1.0 wt% Sb₂O₃ and 1.0 wt% glass had a dielectric constant(ϵ_r) of 23, Qxf₀ value of 15000 and TCF(Temperature Coefficient of resonance Frequency) of -25 ppm/°C and it is possible to be co-fired with Ag electrode at 900°C. As sintered temperature increases over 900°C the grain size of ZNPN ceramics was increasing for grain growth and it has poor co-fired properties with Ag electrode.

Key Words : dielectric property, microstructure, co-fired

1. 서 론

현대 사회가 정보화 사회로의 발전을 하게 됨에 따라 무선 이동 통신의 수요가 상당히 많아지고 있다. 이러한 이동 통신 수요의 대상으로 대표적인 것이 휴대용 단말기이다. 다른 여러 가지 통신 수단 등도 이동 통신에 있어서 중요한 부분을 차지하고 있지만 실제 사용됨에 있어서는 상업적인 수요와 대중성에 있어서 역시 휴대용 단말기의 비중이 크다고 할 수 있다.

이런 휴대용 단말기의 핵심부품들의 소형화 및 경량화를 위해 부피가 크고 무게가 많이 나가는 RF필

터, VCO, capacitor 등의 소자들은 Tape casting 방법을 이용한 적층화 기술로 소형화, 경량화 되고 있다. 그러나 안테나는 휴대 단말기의 부품 중 부피가 가장 커 휴대의 불편성과 외부 돌출형으로 파손 위험에도 불구하고, 안테나의 특성상 소형화, 경량화 시키지 못하고 있다. 안테나특성을 저하시키지 않고 소형화, 경량화하기 위해서는 적층화 기술이 최선으로 방법이다[1]. 하지만 이 기술을 이용 소자를 제조하는 경우 세라믹스 유전체 물질들이 내부회로를 구성하는 도체 금속의 용융점 보다 낮은 온도에서 소결되어야 가능하다. 특히 수백 MHz 이상의 마이크로파 대역에서는 다층소자의 내부 도체 금속의 저항에 의한 손실이 소자의 성능에 큰 영향을 미치므로 내부 도체 금속을 Ag 나 Cu 와 같은 높은 전기 전도도를 가지는 금속을 이용하는 것이 바람직하다. 그 중 Ag 전극은 대기 중에서 사용이 가능하고, 내부 저항으로 인한 손실이 작기 때문에 내부도

* : KIST 세라믹공정센터

(서울시 성북구 하월곡동 39-1, Fax: 02-958-5529

E-mail : hkim@kist.re.kr)

** : 고려대학교 재료공학과

2000년 8월 10일 접수, 2000년 10월 12일 심사완료

체로 널리 이용되고 있다. 따라서 본 논문에서는 소형화, 경량화 된 내장용 안테나를 만들기 위해 Ag 전극과 동시소성이 가능한 저온 소결용 고주파 유전 재료의 조성을 개발하기 위해 $(1-x)\text{ZnNb}_2\text{O}_6 - x\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 계의 고주파 유전체 세라믹스에 저온 소결 조제로 CuV_2O_6 , Sb_2O_3 와 glass(PbO-SiO_2 계)를 첨가하여 875~975°C의 온도 범위에서 소결시켜 소결온도 변화에 따른 고주파 유전특성 변화와 Ag 전극과 고주파 유전체 세라믹스 사이에 소결거동 및 미세구조를 조사하였다.

2. 실험방법

ZnO 와 Nb_2O_5 (99.9%, Japan, 고순도)를 mol 비로 1 : 1이 되도록 측정된 후 에탄올 중에서 24시간 습식으로 혼합하여, 전기오븐에서 건조시킨 후 전기로에서 5°C/min의 승온속도로 1000°C에서 2시간 하소하여 ZnNb_2O_6 합성하고, PbO 와 Nb_2O_5 (99.9%, Japan, 고순도)를 mol 비로 5 : 2 되도록 측정된 후 위와 같은 방법으로 $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 합성하였다. 저온 소결용 시편을 제조하기 위해 하소된 분말에 소결조제로 CuV_2O_6 ($\text{CuO} : 70, \text{V}_2\text{O}_5 : 30$)와 glass(PbO-SiO_2 계)는 제조하여 wt%로 첨가하였고, Sb_2O_3 는 공진주파수 온도계수 조정과 유전특성의 향상시키기 위해 wt%로 첨가하였다. 소결조제 첨가 후 동일 조건으로 binder(5 wt% PVA)를 10 wt% 넣은 후 24시간 습식으로 혼합하여 건조하였다. 건조된 분말에 지름 15 ϕ 의 원주형 몰드에서 450 kg/cm²의 압력으로 성형한 후 전기로에서 5°C/min.의 승온속도로 875 - 975°C의 온도범위에서 2시간 유지시킨 다음 상온 냉각시켜 소결시편을 얻었다. 아르키메데스 법으로 소결시편의 밀도를 측정하고 XRD(PW 1710, 미 Philips 사)로 상 분석하였다. 평균입경 0.1 μm 의 diamond suspension을 사용하여 표면을 연마한 다음 연마면을 800 - 850°C의 온도에서 30분간 열 부식시킨 후 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다. 소결체 정성, 정량분석 및 전극과의 반응을 조사하기 위해 전자빔 미세 영역 분석법(EPMA)을 시행하였다.

마이크로파 대역에서의 유전특성은 원주상의 시편을 평행한 두 개의 도체판 사이에 삽입한 다음 TE₀₁₁ 모드의 공진특성 곡선을 얻어 유전체의 비유전율(ϵ_r)과 품질계수(Q)를 계산하는 Hakki - Colman 법을 이용하였다. 그리고 공진주파수 온도계수(TCF)는 알루미늄으로 만든 cavity 공진기 내

에 시편을 넣고 상온(25°C)에서 공진주파수 f_{25} 와 65°C에서의 공진주파수 f_{65} 를 측정하여 다음의 식으로 계산하였다.

$$\text{TCF} = \frac{1}{f_{25}} \cdot \left(\frac{f_{65} - f_{25}}{40} \right) \cdot 10^6 \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 x선 회절 분석

그림1은 $(1-x)\text{ZnNb}_2\text{O}_6 - x\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 에 첨가제 CuV_2O_6 (1.5 wt%)와 Glass(1.0 wt%)를 넣고 900°C/2hr.로 소결하였을 때 $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 물비에 따른 소결체의 X선 회절 분석의 결과를 나타내고 있다. 900°C에서 물비가 증가함에 따라 $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 상이 점점 증가함을 볼 수 있다.

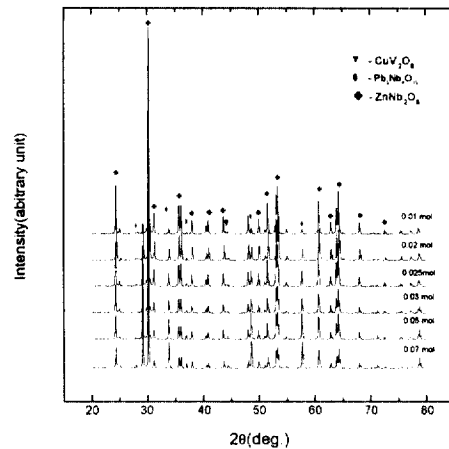


그림 1. 소결온도 900°C에서 소결조제에 따른 $(1-x)\text{ZnNb}_2\text{O}_6 - x\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 계의 XRD 패턴
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $(1-x)\text{ZnNb}_2\text{O}_6 - x\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ systems with additives at 900°C/2hr.

그림1의 28° ~ 29°에서 나타나는 회절 피크는 면지수가 (222)인 $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 상과 면지수가 (201)인 CuV_2O_6 상이 겹쳐서 나타나고 있어 정확한 상을 확인할 수 없으나, $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 상이 물비로 증가할 때 피크 intensity가 증가하는 것으로 보아, 상대적으로 CuV_2O_6 상보다 $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 상이 많이 형성된 것으로 보인다.

그림2는 상단의 $ZnNb_2O_6$ 의 columbite 구조인 (222), (811), (940)면의 주 회절 피크와 $ZnNb_2O_6$ - $Pb_5Nb_4O_{15}$ 고용체의 회절 피크와 일치하고 있음을 알 수 있다. 그림2는 공진주파수의 온도계수 및 소결조제로 Sb_2O_3 을 0.0~1.5 mol%로 첨가에 따른 X선 회절 분석서 결과를 나타내고 있다. 그림1의 XRD 회절 피크와 비교할 때 회절각도 및 회절강도의 차이가 거의 일치하므로 위의 범위 내에서 Sb_2O_3 첨가 시 결정구조의 변화 없이 columbite 구조를 갖는 것을 확인 할 수 있었다[2][3].

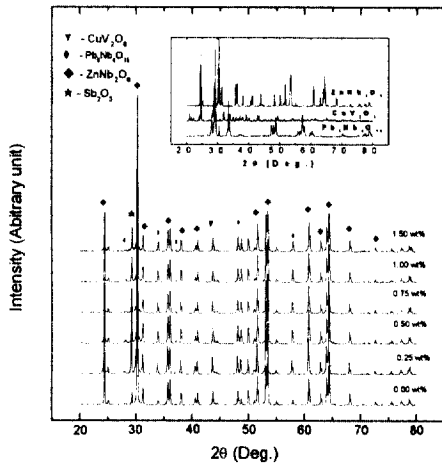


그림 2. 소결온도 900°C 에서 Sb_2O_3 첨가에 따른 $0.98ZnNb_2O_6-0.02Pb_5Nb_4O_{15}$ 계 XRD 패턴
 Fig 2. X-ray diffraction patterns of $0.98ZnNb_2O_6-0.02Pb_5Nb_4O_{15}+CV(1.5wt\%)+glass(1.0wt\%)$ additives with xSb_2O_3 at 900°C/2hr.

3.2 소결조제 첨가에 따른 유전 특성 변화

$ZnNb_2O_6$ (ZN)은 1200~1300°C에서 $\epsilon_r=25$, Qxf_0 값이 80000 그리고 $\tau_f=-65\sim-70$ ppm/°C의 물리적 특성을 가지고[4], $Pb_5Nb_4O_{15}$ (PN)는 1000~1100°C에서 $\epsilon_r=165$, Qxf_0 값이 2100 그리고 $\tau_f=+350$ ppm/°C 인 물리적 특성을 갖고 있다. 그림3은 ZN - PN의 물 비의 변화에 따른 유전특성 변화를 보여 주고 있다. PN의 물 비가 0.01~0.02일 때 유전율이 25~28이고, Qxf_0 값이 12000~20000 그리고 $\tau_f=-60\sim-70$ ppm/°C인 유전특성을 갖는다. 이 조성에 상 태도에 따라 액상 소결 조제로 eutectic point가 630°C 인 CuV_2O_6 을 (CuO: 70, V_2O_5 : 30)제조, 첨가하는 경우에는 소결 조제로 0.5 wt% 이하인 경우에

는 소결 온도 900°C에서 소결이 되지 않았고, 1.5 wt%일 때 소결 온도 975°C에서 유전 상수 23~25, Qxf_0 값이 20000 이하, 온도계수는 -60~70의 유전 특성을 보였다. 그러나 CuV_2O_6 이 1.5 wt% 이상 일 경우 Ag 전극이 Cu로 용해작용이 일어나 Ag 전극이 소실된다. 저온 액상 소결을 하기 위해 $PbO-SiO_2$ 가 주성분인 Glass를 제조하여 1.0~3.0 wt%로 첨가했을 경우 소결 온도 900°C에서 1.0~2.0 wt% 일 때는 유전상수는 23~25로 변화가 없지만, 품질 계수가 급격하게 저하되고, 온도계수는 PN이 0.02몰 비에서 -30~-40 ppm/°C로 향상되는 특성을 보였다.

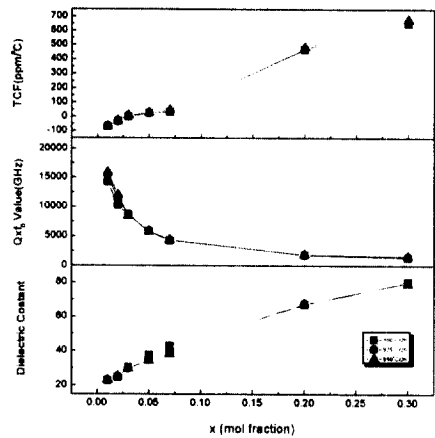


그림 3. $(1-x)ZnNb_2O_6-xPb_5Nb_4O_{15}$ 계의 소결조제 첨가에 따른 소결 온도에서의 유전특성
 Fig. 3. Microwave dielectric properties vs. composition for the $(1-x)ZnNb_2O_6-xPb_5Nb_4O_{15}+CV(1.0wt\%)+glass(2wt\%)$ systems sintered under conditions

그림4는 0.98ZN - 0.02PN 조성에 저온 소결 조제로 CuV_2O_6 을 1.5 wt%와 Glass를 1.0 wt% (ZNPN)를 넣은 후 공진 주파수 온도계수 및 유전 특성을 향상시키기 위해 0.0~1.5 wt% 범위 내에서 Sb_2O_3 의 첨가에 따른 유전특성 결과를 나타내고 있다. Sb_2O_3 의 첨가로 소결온도가 850~875°C에서도 가능해져 Ag 전극과 co-fired 하기 위한 안정한 조성을 얻었다. 이러한 현상은 CuV_2O_6 이 공융점 온도인 630°C에서 Glass($T_g=374^\circ C$)와 Sb_2O_3 (m.p.=635°C)이 eutectic melting이 발생하여 액상이 만들어 지므로 더 낮은 온도에서 결정립 성장에 필요한 활성화 에너지를 감소시키고, 확산 속도를 증가시켜

소결 온도 875°C에서 이미 용해와 재 석출에 의한 소결 단계를 지나 소결의 다음 단계라 할 수 있는 결정립 성장에 의한 소결이 진행되기 때문으로 생각된다. Sb_2O_3 를 0.25~1.5 wt% 첨가 시 품질계수는 ZNPN 보다 5000정도 향상되었고, 유전상수는 wt%가 증가할수록 21~23으로 감소하는 경향을 볼 수 있다. 온도 계수는 900°C에서 2시간 소결 시 Sb_2O_3 를 0.25~1.0 wt% 첨가까지는 -25~-30 ppm/°C로 향상되는 특성을 보였다.

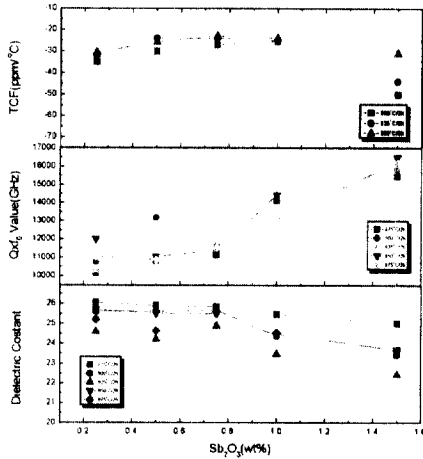


그림 4. 소결온도에서 Sb_2O_3 첨가에 따른 0.98 $ZnNb_2O_6-0.02Pb_5Nb_4O_{15}+CV(1.5wt\%)+glass(1.0wt\%)$ 계의 유전특성

Fig 4. Microwave dielectric properties vs. composition for the $(1-x)ZnNb_2O_6-xPb_5Nb_4O_{15}+CV(1.0wt\%)+glass(1wt\%)$ systems with xSb_2O_3 sintered under conditions

그림5는 $Sb_2O_3(wt\%)$ 와 소결 온도에 따른 소결 밀도를 나타낸 결과이다. 전반적으로 첨가되는 Sb_2O_3 의 양이 증가하면 소결 온도의 증가에도 불구하고, 소결 밀도가 감소되는 것을 알 수 있다. 이것은 소결체 875°C에서 대부분의 소결이 진행되며, 그 이상의 소결 온도에서는 급속한 결정립의 성장이 일어나 격자 결함, 입내 기공, 소결 밀도가 낮은 저온상인 이차상의 증가가 밀도를 감소시키는 주요 인자라 생각된다. 위 의 결과에 의해 875~900°C 사이에서 Ag 전극과 co-firing 할 수 있는 가장 적합한 조성은 ZNPN에 Sb_2O_3 이 1.0 wt% 첨가된 조성으로 유전상수가 23~24이고, Qxf , 값이 15000~00

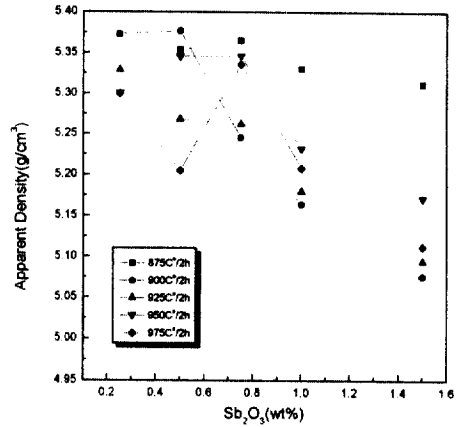


그림 5. 소결온도에서 Sb_2O_3 첨가에 따른 0.98 $ZnNb_2O_6-0.02Pb_5Nb_4O_{15}+CV(1.5wt\%)+glass(1.0wt\%)$ 계의 소결밀도

Fig 5. Apparent densities 0.98 $ZnNb_2O_6-0.02Pb_5Nb_4O_{15}+CV(1.5wt\%)+glass(1.0wt\%)$ systems with xSb_2O_3 sintered under conditions

18000 가지며, 공진주파수의 온도계수가 $\pm 25ppm/°C$ 이며, 소결밀도가 5.33g/cm³인 유전특성을 가진다.

3.3 소결거동 및 미세구조 관찰

$(1-x)ZN - xPN$ 조성에서 CuV_2O_6 를 1.5 wt%와 Glass를 1.0 wt%를 넣은 후 x 를 0.01, 0.03, 0.05, 0.07 증가시키면 소결 밀도는 5.42, 5.45, 5.55, 5.58로 증가고, 반면에 품질계수 값은 감소한다[5].

그림6은 ZNPN 시편을 PN의 물 비가 변화에 따른 미세구조의 변화를 관찰한 SEM 사진이다. 900°C/2hr.에서 소결한 시편들의 normal grain의 크기는 0.5~1.0 μm 이다. PN의 물 비가 증가할수록 ZN-rich상 과 PN-rich상의 grain이 성장하여 최대 4~5 μm 크기가 되며, 품질계수 감소를 가져오는 주된 원인으로 생각된다. 반면에 PN의 물 비가 증가할수록 입내 기공과 입계기공의 감소는 소결 밀도를 증가시킨다. 그림7은 ZNPN에 Sb_2O_3 이 1.0 wt% 첨가된 시편들로 온도 변화에 따른 미세구조의 변화를 관찰한 SEM 사진들이다. 관찰된 SEM 사진에서는 비교적 결정이 잘 발달되어 있고, 900°C에서부터 abnormal grain의 성장이 보이고, 925°C부터는 0.05~0.1 μm 정도 조밀한 액상 소결 조제의 석출

고 있다. 따라서 온도가 900°C 이상 되면 A, B상이 최대 2~3μm 크기의 abnormal 상으로 성장된다. 표1은 A, B 그리고 C 지역을 EPMA로 정성 및 정량분석 결과를 보여 주고 있다.

표 1. 그림7 900°C에서 A, B 그리고 C 지역의 EPMA 분석 결과

Table 1. The result of EPMA analysis of A, B and C Regions

ZNP(N(ATOMIC %))			
Region	A region	B region	Cregion
Element			
Zn	17.8	8.9	29.5
Nb	31.6	47.8	70.5
Pb	32.3	37.5	
V	17.8	1.0	
Cu	0.3	0.9	
Sb	0.2	3.9	
Expected Composition	Zn-Nb Rich Phase (Pb-V-Cu-Sb)	Zn-Nb Rich Phase (Pb-Sb-V-Cu)	Matrix ZnNb ₂ O ₆

그림 6. 소결온도 900°C에서 (1-x) ZN-xPN + Additive 계 시편의 SEM 사진
Fig. 6. SEM Photograph as a function of (1-x) ZN-xPN+Additive Specimens at 900°C

상이 결정입계 주변에 형성됨을 볼 수 있는 되, 이것은 소결 밀도와 품질계수 감소의 주된 원인으로 보인다[6].

그림8은 ZNP의 내부를 EPMA로 온도변화에 따른 Ag 전극과 matrix 간에 반응을 조사한 사진이다. 소결온도가 875~900°C 에서는 Ag 전극의 변화가 없으나, 925~950°C 경우에는 Ag 전극이 소실되는 것을 볼 수 있다. 소실되는 주된 원인이 소결온도가 증가하면서 matrix와 Ag 전극 사이에 용융 및 확산반응 의한 결과로 생각된다.

그림 7. 소결온도에 따른 0.98ZN-0.02PN+CV (1.5wt%)+Glass(1.0wt%)+Sb₂O₃(1.0wt%) 계 시편의 SEM 사진
Fig. 7. SEM Photograph as a function of 0.98 ZN-0.02PN+CV(1.5wt%)+Glass(1.0wt%)+Sb₂O₃(1.0wt%) Specimens

그림7의 900°C에서 미세구조의 변화를 관찰한 SEM 사진을 보면, A지역은 Zn-Nb rich 상에 Pb, V, Cu, Sb (atom.%) 순서로 포함된 저온 상이고, B지역은 Zn-Nb rich 상에 Pb, Sb, V, Cu (atom.%) 순서로 포함된 저온 상이다. C지역은 Zn-Nb 상으로 A와 B지역보다 고온 상으로 존재하

그림 8. 소결된 후 ZNPN 시편과 Ag 전극 EPMA 사진

Fig. 8. EPMA Photograph of Ag(line) and ZNPN Specimens(matrix)

그림8의 (2)는 900℃에서 소결한 시편으로 A 부분이 Ag 전극처럼 보이지만 EPMA 분석결과 Pb-rich 상으로 확인되었다. 그림9는 900℃에서 matrix 내의 Zn, Nb, Pb 그리고 Cu 가 Ag 전극과의 반응을 알아보기 위한 EPMA 분석 결과이다. 원부분이 Zn, Nb, Pb 그리고 Cu를 나타내고 있다. Zn와 Nb는 시편 전체에서 Ag 전극으로의 확산이 관찰되지 않았으며, Pb와 Cu는 matrix 내 뿐만 아니라 Ag 전극과 반응이 일어남을 확인할 수 있었다. Pb 경우 시편 전체에 불규칙하게 aggregation이 일어나 있는 형태로 Ag가 Pb로 확산 반응을 통해 migration이 일어나 Ag 전극형태를 구분할 수 없었다. Cu의 경우

Cu가 Ag로 확산 반응을 통해 migration이 일어나 시편 전체에 균일하게 분포되어 있어 Pb와 마찬가지로 Ag 전극형태를 구분할 수 없었다.

그림 9. 소결온도 900℃에서 Ag 전극에 대한 Zn, Nb, Cu 그리고 Pb의 Mapping 결과

Fig. 9. Mapping Ag electrode in contrast to Zn, Nb, Cu and Pb at 900℃

따라서 저온소결시(900℃이하) Pb와 Cu는 Ag 전극과 용융 및 확산 반응이 일어나고, Zn와 Nb는 Ag 전극과 반응이 없음을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 소형화, 경량화 된 내장용 안테나를 만들기 위해 Ag 전극과 동시소결이 가능한 고주파 유전 재료의 조성인 $(1-x)\text{ZnNb}_2\text{O}_6 - x\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 계의 고주파 유전체 세라믹스에 저온 소결 조제로 CuV_2O_6 , Sb_2O_3 와 glass(Pb-SiO₂계)를 첨가하여 875~975℃의 온도 범위에서 소결시켜 소결 온도 변화에 따른 고주파 유전특성 변화와 Ag 전극과 고주파 유전체 세라믹스 사이에 소결거동, 전극반응 및 미세구조를 조사하였다.

1. 0.98ZN - 0.02PN 조성에 저온 소결 조제로 CuV_2O_6 을 1.5 wt%와 Glass를 1.0 wt%(ZNPN)를 넣은 후 저온 소결 특성 및 유전특성을 향상시키기 위해 Sb_2O_3 을 1.0wt%로 첨가할 때 유전상수가 23~24이고, Qxf₀ 값이 15000~18000 갖고, 온도계수가 -25 ppm/℃이며, 소결 밀도가 5.33 g/cm³인 유전특성을 가지는 조성을 개발하였다.
2. 소결조제를 첨가한 ZNPN의 시편은 900℃에서부터 abnormal grain의 성장이 보이고, 925℃부터는 0.05~0.1 μm정도 조밀한 액상 소결 조제의 석출상이 결정입계 주변에 형성됨을 볼 수 있는데, 이것이 소결 밀도와 품질계수 감소의 주된 원인이다.
3. Ag를 내부도체로 하여 printing 한 후 소결하였을 경우 내부도체와 ZNPN 유전체의 용융 및 확산 반응에 의한 Ag 전극의 migration은 Pb, Cu에서 일어남을 EPMA 원소별 Mapping 결과로 확인할 수 있었다.

참고문헌

- [1]. Young-Soon Pak, "The Microwave Dielectric Properties of BiNbO₄ as the Addition of MoO₃" J. KIEEME. 추계학술대회 논문집. pp.232-235, 1999.
- [2]. G. BLASSE : J. Inorg. Nucl. Chem. 26(1964) pp.1191-1199
- [3]. H. WEITZEL : Z. Krist. 144(1976) 238-258
- [4]. Hyo-Jong Lee, In-Tae KIM, AND Kug-Sun Hong, *Jpn. J. Appl. Phys.* 136 (1997)1318.
- [5]. Jin-Sa Kim, "Electrical Properties of SrTiO₃-based Ceramics" J. KIEEME. Vol.11, No.1, pp.41-47, 1998.
- [6]. Sang-Ki Ko, Hyeon-Hak Kim, "Microwave Dielectric Properties and Microstructure of BiNbO₄ Ceramics" J. KIEEME. Vol.11, No.3, pp.208-213, 1998.