

Cr 이 첨가된 BiNbO₄ 유전체 세라믹스의 유전 특성

The Dielectric Properties of the Cr added BiNbO₄ Ceramics

심규진*, 박정흠, 윤광희, 윤현상, 박용욱, 박창엽
연세대학교, 전기공학과

Kyu-jin Sim *, Jung-heum Park, Kwang-hee Yoon, Hyun-sang Yoon, Yong-wook Park, Chang-yub Park
Dept. of Electrical Eng. Yonsei University

ABSTRACT

In this study, for the use of portable communication multilayer devices, 0.05wt% V₂O₅ added BiNbO₄ which is low-fire microwave dielectric ceramic as able to co-fire with high conductors was made into specimens with the additions of Cr₂O₃ 0.04, 0.2, 0.4, 0.8, 1.2wt%. These specimens were sintered at 930, 960, 990, 1030 °C respectively to make the microwave dielectric resonators. These resonators were investigated by measuring the structure and dielectric properties. The density of the specimens was increased by the amounts of the Cr₂O₃ and increased by increasing the temperature. 0.8wt% Cr₂O₃ added and sintered at 960 °C specimen showed 49 dielectric constant. Q·f values were increased by the amounts of Cr₂O₃. And Q value was deteriorated by the additions of Cr₂O₃ at sufficiently sintered temperatures. Negative resonant temperature coefficients were moved to positive by the amounts of Cr₂O₃ and returned negative again at 1.2wt%. Temperature characteristics were deteriorated at 1030 °C.

1. 서론

고도의 정보 통신 시대를 살고 있는 요즘 위성통신, 이동통신 등 차세대 정보 통신용 기기에 대한 관심이 고조되고 있는 가운데, 이의 핵심 부품인 MLCC(multi layer ceramic capacitor), 고주파 필터, 듀플렉서(duplexer), 공진기

(resonator) 등의 유전체 부품과 VCO(voltage controlled oscillator), 위성방송 수신 컨버터, 유전체 안테나, 무선 LAN 등 각종 초소형 정보 통신 부품에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

정보 통신 기기의 경쟁력을 높이기 위해서는 이들 부품들의 핵심 기술인 회로 설계 기술과 원천적 기술인 유전체 재료의 기술 확보가 중요하다고 할 수 있다. 특히 코드리스폰, 휴대폰 등 초소형 이동 통신 기기는 고유전율과 낮은 온도 계수를 갖는 유전체 재료에 전적으로 의존하기 때문에 소형화가 가능하고 온도 안정성이 뛰어난 유전체 재료를 개발하는 것이 우선되어야 한다.

최근에는 대역폭과 필터와 휴대폰의 안테나 듀플렉서 등의 공진 부품의 소형화를 위해 다층기판 고주파 부품들이 연구 개발되어, 소형화에 획기적인 개념을 제시하였다. 이러한 부품들을 실현하기 위해서는 은(Ag)과 같은 고전도체(high conductor)와의 동시 소성이 가능한 저온 소결 재료가 필요하며, 이러한 재료들은 고유전율(ϵ), 높은 Q 값, 낮은 온도계수(τ_f)를 가져야만 한다. 고유전율을 가지는 유전체 세라믹스의 조성으로는 BaO-Ln₂O₃-TiO₂(Ln=Nd,Sm)계[1], Pb-Perovskite 계 세라믹스 등이 적합한 것으로 알려져 있으나, 이들 재료는 소성온도가 높아 전극과의 동시소성이 불가능하여, 적층형 소자로 응용할 수 없는 단점이 있다. 최근의 Bi₂O₃-Nb₂O₅ 계, Pb(Fe_{1/3}W_{2/3})O₃-(Pb,Ca)(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ 계 등은 950 °C 이하의 저온에서 소결 가능하며, 유전특성도 우수한 것으로 보고 되었다.[2][3]

본 논문에서는 전극과의 동시 소성을 위해 저온소결이 가능한 유전체의 조성 중에서 BiNbO_4 에 낮은 온도에서 유전체 세라믹스의 소결을 촉진하는 V_2O_5 , 0.05wt% 를 첨가하고, Cr_2O_3 의 첨가량을 0.04wt% 에서 1.2wt% 까지 변화시켜 시편을 제작한후 930 °C, 960 °C, 990 °C, 1030 °C 에서 소결시켜 마이크로파 유전체 공진기를 제작하였다. 이렇게 제작된 공진기의 구조적 특성과 마이크로파 유전특성을 살펴보고, 이의 결과를 바탕으로 개발된 재료를 이용한 고주파 영역에서의 공진기와 필터로의 응용 가능성을 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에서는 BiNbO_4 를 기본 조성으로 하고 이에 0.05wt % V_2O_5 를 첨가하고, x wt % Cr_2O_3 의 첨가량을 변화시켜 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제작하였다.

시편의 제작은 각 출발 물질들을 평량(10^{-3}g)한 후 폴리 에틸렌 용기에 알루미늄과 불과 함께 넣고 증류수를 용매로 하여 24시간 동안 습식 혼합, 분쇄하고 오븐에 넣어 20시간 이상으로 충분히 건조시켜 이를 알루미늄 도가니에 넣어 300°C/hr의 승온 속도로 800°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 다시 증류수를 용매로 하여 20시간 동안 습식 분쇄한후, 충분히 건조시켜 바인더(5% PVA 5wt%)를 첨가하여 80mesh 체로 체가름질(screening) 하였다. 이렇게 하여 만들어진 분말을 직경 13mm인 원통형 몰드를 이용하여, 1.2ton/cm²로 성형하여 높이가 6mm 이고 지름이 13mm인 원통형 시편을 만들었다. 이렇게 성형된 각각의 시편은 930°C, 960°C, 990°C, 1030°C에서 2시간 동안 소성(sintering)하였다. 이렇게 제작된 시편의 구조적 특성을 조사하기 위해 시편의 밀도를 측정하였으며, 조성 변화와 소성 조건에 따른 결정 구조의 변화를 조사하기 위해 $\text{CuK}\alpha$ 선($\lambda = 1.542\text{\AA}$)을 사용하여 분말법에 의해 회절각 20°~70°사이에서 X-RD(X-ray diffraction) 패턴을 조사하였다.

또한 시편의 유전특성을 조사하기 위해 유전율과 $Q \cdot f$ 값, 그리고 공진 주파수의 온도계수를 측정하였다. 본 실험에서는 Hakki-Coleman의 평행도체판형 유전체 원주 공진기 법을[4] 이용하여 2~6GHz의 주파수 범위에서 시편의 유전율을 HP 8753C vector network analyzer를 사용하여 측정하였다. Q_0 값은 공동 공진기를 이용하여 삽입손실이 -30 dB근방이 되게끔 커플링 안테나의 길이와 루프의 크기를 조정하여서 측정을 하였다. 공진 주파수의 온도계수는 온도 T_1 , T_2 에 따른 공진 주파수 f_1 , f_2 를 측정하여 아래 식을 이용해서 계산하였다.

$$\tau_f = \frac{1}{f_1} \cdot \frac{f_2 - f_1}{T_2 - T_1} \times 10^6 \text{ [ppm/}^\circ\text{C]}$$

본 측정에서는 20°C(= T_1)의 상온에서와 100°C(= T_2)에서

의 공진 주파수를 측정하여 공진 주파수의 온도 계수를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 BiNbO_4 세라믹스의 구조적 특성

Cr_2O_3 의 첨가량과 소결 조건에 따른 밀도의 변화를 그림 1에 나타내었다. Cr_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 점차적으로 밀도가 증가하여, 0.8wt% 첨가시 최대치를 보이고, 1.2wt% 첨가시는 밀도가 감소하였다. 이로부터 Cr_2O_3 의 첨가가 BiNbO_4 의 소결에 영향을 미치며, 첨가량의 증가가 결정립의 크기의 증가를 유발했음으로 생각된다.

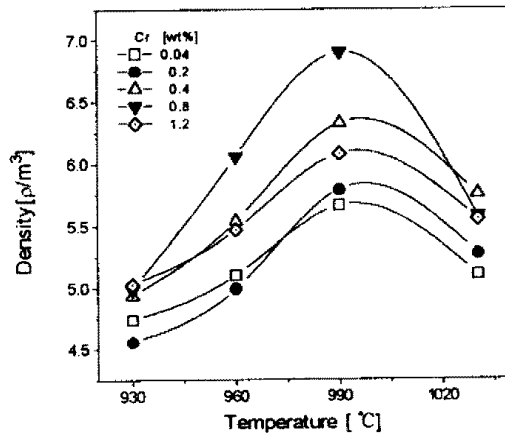


그림 1 Cr_2O_3 첨가량과 소성온도에 따른 밀도의 변화

소성온도에 따른 밀도의 변화는 990°C까지 온도의 증가에 따라 밀도도 증가했으나 1030°C에서는 급격한 감소를 보여는데, 이는 1020°C이상의 소결온도에서 BiNbO_4 가 고온상(high temperature phase)으로 상변이를 일으킨 것으로 생각된다.

Cr_2O_3 의 첨가량에 따른 X선 회절 분석 결과를 그림 2에 나타내었고, 소성온도의 변화에 의한 X선 회절 분석 결과를 그림 3에 나타내었다. 이를 JCPDS(Joint Committee of Powder Diffraction Standards)카드를 참조하여 각 피크에 대한 면지수를 구하였다. 그림 3에서 보는 것과 같이 990°C보다 높은 소성 온도에서는 입자의 과잉 성장으로 인해서 930°C, 960°C, 990°C에서는 관찰되지 않던 이차상의 피크(peak)들이 관찰되었다. 상대적으로 낮은 밀도를 갖는 이차상의 생성은 소결 밀도의 감소를 가져오며 또한, 소결도중 형성된 액상이 모세관 현상으로 고상(solid state) 입자 사이로 빠져나가면서 생긴 기공의 영향 때문에 비교적 높은 온도에서 소성된 시편의 밀도가 낮아지는 것으로 생각된다.

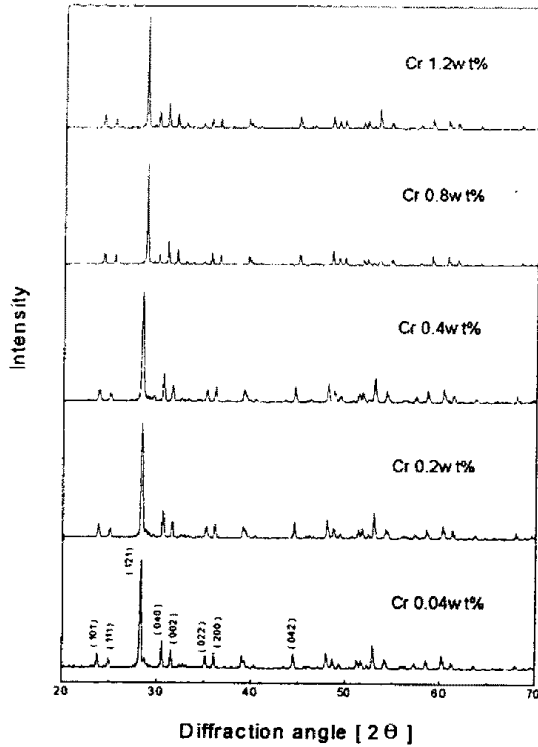


그림 2 Cr의 첨가량에 따른 X-RD 분석

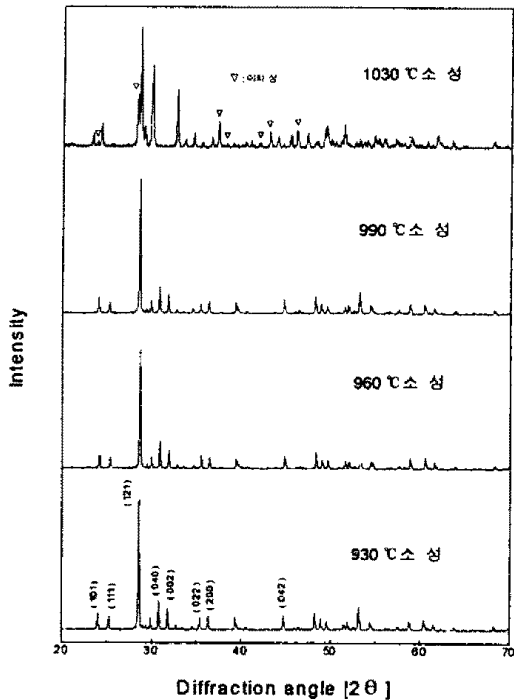


그림 3 소성온도의 변화에 의한 X-RD 분석

3.2 BiNbO₄ 세라믹스의 유전특성

BiNbO₄ 세라믹스의 Cr₂O₃ 첨가량과 소성온도 변화에 따른 유전율의 변화를 그림 4에 나타내었다. Cr의 첨가가 증가함에 따라 유전율이 증가하고, 0.8 wt%에서 최대치를 보이다가 이후로는 감소하는데, 이는 Cr 첨가량에 따른 밀도의 변화와 유사하다. 또한 소성 온도에 따른 유전율의

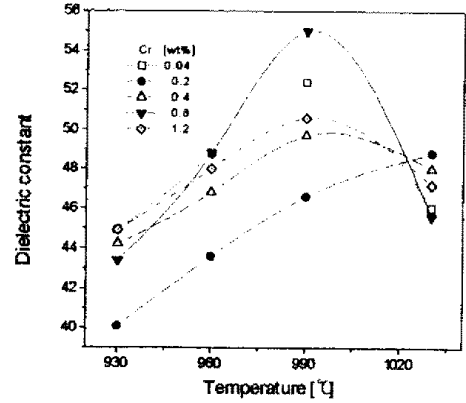


그림 4 BiNbO₄의 Cr₂O₃ 첨가량과 소성온도 변화에 의한 유전율의 변화

변화도 밀도의 변화와 같은 특성을 보인다. 이는 비유전율이 1인 내부 기공의 감소와 결정립 크기의 증가에 의한 결정 입계의 감소로, 기공과 결정 입계에서 발생하는 전하 포획 현상이 감소하기 때문이다.[5] 또한, 이온 반경이 0.62Å으로 작은 Cr³⁺ 이온이 Bi³⁺ 이온(반경: 1.03Å)을 치환함으로써 내부 이온들간의 거리가 늘어나 분극율이 증가하여 유전율을 높인 것으로 생각된다. 전체 조성과 소성 조건에서 48~54 정도의 비유전율을 보이는데, 이는 도체와 동시에 소성이 가능한 960°C 부근에서 소성이 이루어지는 다른 유전체와 비교하여 아주 높은 값을 가지므로, 도체로서 소성을 응용한 적층형 소자의 소형화에 적합하며, 임피던스 정합을 위한 선로의 크기도 가공에 적합한 정도의 비유전율을 가지므로 응용의 가능성이 큰 특성을 가진다고 할 수 있다.

그림 5에 BiNbO₄의 Cr₂O₃ 첨가량과 소성온도에 따른 유전 손실의 변화를 나타내었다. 960°C 소성시는 Cr의 첨가량이 증가함에 따라 Q·f도 증가하나, 990°C에서 소성된 경우는 0.8 wt% 첨가된 시편의 Q·f가 낮은 값을 보인다. 낮은 온도에서 소성할 때는 Cr의 첨가에 의해 소결성이 증대되어 Q가 증가하나, 소결이 충분히 진행된 온도

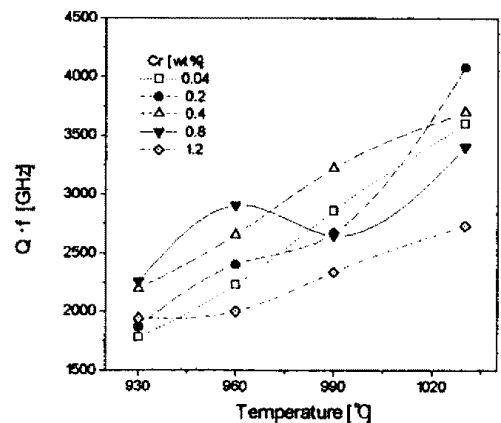


그림 5 BiNbO₄의 Cr₂O₃ 첨가량과 소성온도 변화에 의한 Q·f의 변화

에서의 Cr의 첨가는 Q값의 열화를 가져왔다.

그림 6에 BiNbO₄의 Cr₂O₃첨가량과 소성온도에 따른 공진주파수의 온도계수의 변화를 나타내었다. 소결이 진행되면서 온도계수는 (-)에서 (+)로 이동하며, 1020℃를 넘는 소성 온도에서는 BiNbO₄가 고온상으로 바뀌면서 온도 특성이 급격히 열화된다. 또한 Cr 첨가량이 증가하면서도 온도계수가 (-)에서 (+)로 이동하다가 1.2 wt%로 과잉되면서 다시 (-) 쪽으로 이동하는 경향을 보인다.

특히, Cr₂O₃가 0.8wt% 첨가되고 960℃에서 소성된 시편의 온도계수 τ_f ≈ 0 으로 우수한 온도 특성을 가지고 있다.

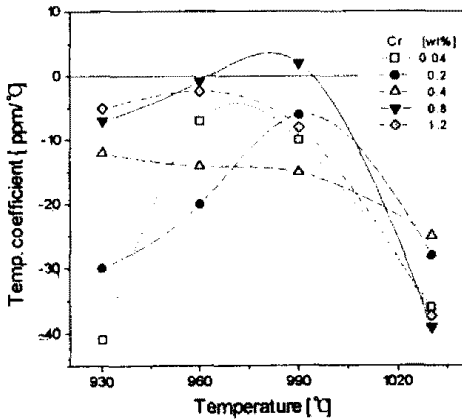


그림 6 Cr₂O₃첨가량과 소성온도 변화에 의한 공진주파수 온도계수의 변화

4. 결론

본 논문에서는 이동 통신대역의 적층형 소자로의 응용을 위해 도체와 동시소성이 가능한 저온 소결 특성을 가지는 유전체중 BiNbO₄에 저온 소결제인 V₂O₅ 0.05 wt%를 첨가하고 Cr₂O₃ 첨가량을 0.04, 0.2, 0.4, 0.8, 1.2wt%로 변화시켜 시편을 제작한 후 이를 930, 960, 990, 1030℃에서 각각 소결시켜 마이크로파 유전체 공진기를 제작하였다. 이렇게 제작된 공진기의 구조적 특성과 유전 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Cr₂O₃의 첨가량에 따른 조성에서 Cr₂O₃의 첨가량이 증가할수록 시편의 밀도값이 증가하였고 0.8wt%에서 최대값을 보였다.
2. 소성온도에 따른 밀도는 온도가 증가함에 따라 증가하다가 990℃에서 최대값을 보였고, 1030℃에서는 다시 감소하였는데 이는 그래인의 과잉 성장에 의한 기공의 증가 때문인 것으로 보인다.
3. 유전율은 전체 조성과 소성 조건에서 48~54 정도의 비유전율을 보였고, Ag 전극과 동시 소성되는 온도인

960℃ 부근에서 0.8wt% Cr₂O₃를 첨가한 조성이 49의 비유전율을 가졌다.

4. Q·f 값은 Cr₂O₃의 첨가에 따라 증가하는 경향을 보였고 소결이 충분히 진행된 온도에서는 Cr₂O₃의 첨가가 Q값의 열화를 가져왔다
5. 공진 주파수 온도계수는 Cr₂O₃첨가량이 증가하면서 (-)에서 (+)로 이동하다가 1.2wt%로 과잉되면서 다시 (-)쪽으로 이동하는 경향을 보였고, 1030℃의 소성온도에서는 온도 특성이 급격히 열화되었다.

위와 같은 결과로부터 BiNbO₄ + 0.05 wt % V₂O₅에 0.8 wt % Cr₂O₃를 첨가한 조성을 960℃에서 소성했을때 선로의 손실이 낮은 그래인 크기와 치밀한 구조를 가지며, 유전율도 49 정도로 도체 동시소성을 응용한 적층형 소자의 소형화에 적합하고 임피던스 정합을 위한 선로의 크기도 가공에 적합한 비유전율값을 보였다. 또한 Q·f값도 3000[GHz] 정도로 유전손실도 작고 0의 온도계수를 가지므로 마이크로스트립 선로용 유전체 기판으로 적합하며, 이동 통신대역인 200M~3GHz영역의 MIC용 기판, 공진기, 필터, 듀플렉서의 소형화, 안정화, 성능향상에 기여할 수 있을 것이라고 생각된다.

5. 참고문헌

- [1] J. Takahashi, K.Kageyama, K.Kodira, "Microwave Dielectric Properties of Lanthanide Titanate Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, No. 913, pp.4327-4331, 1993
- [2] Hiroshi Kagata, Tatsuya Inoue, Junichi Kato and Ichirou Kameyama, "Low-Fire Bismuth-Based Dielectric Ceramics for Microwave Use," Jpn.J.Appl.Phys., Vol.31, pp.3152-3155, 1992
- [3] M.Nakano, K.Suzuki, T.Miura, M.Kobayashi, "Low-Temperature-Fireable Dielectric Material Pb(Fe₂₀W₁₀)O₇-(Pb,Ca)(Fe₁₀Nb₁₀)O₃ for Microwave Use," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, No. 9B, pp.4314-4318, 1993
- [4] B.W.Hakki, P.D.Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range," IRE Trans. Microwave Theory and Tech., Vol. Mtt-8, pp.402-410, 1960
- [5] 이두희, 박창엽, "마이크로파 유전체 세라믹스의 개발," (한국전력공사) 기초 전력 공학 공동 연구소 연구 보고서, 1993.8