한국전기전자재료학회 추계학술대회 논문집 1997.

이동통신용 $BiNbO_4$ 세라믹스의 CdO 첨가량에 따른 고주파 유전 특성

Effect of CdO addition on the microwave dielectric properties of $BiNbO_4$ ceramics using mobile communication

윤 중 락* 명지대학교 공대 전기공학과
이 헌 용 명지대학교 공대 전기공학과

Jung-Rag Yoon Dept. of Electrical Eng., Myong-Ji University
Heun-Yong Lee Dept. of Electrical Eng., Myong-Ji University

Abstract

The microwave dielectric properties of CuO and CdO addition of $BiNbO_4$ ceramics were investigated. As the content of CdO increased, sintered density and quality factor is decreased. With increase in sintering temperature, the dielectric constant and quality factor is increased. In case of specimen sintered at 960℃ with 0.03 wt% CuO and CdO, the microwave dielectric properties obtained were dielectric constant of 41.2, quality factor (Q×f) of 6,500, temperature coefficient of resonant frequency of 3 ppm/℃.

1. 서 론

최근 개인 휴대 통신의 발달과 더불어 단말기의 소형화가 보편화됨에 따라 여기에 사용되는 부품의 소형, 고 경량화, 표면 실장화가 가능한 적층형 부품의 요구가 증가되고 있다. 고주파 유전체가 이용되는 이동 통신용 부품으로는 듀플렉서, 필타, 다층 VCO(Voltage Controlled Oscillator), 안테나등과 적층 고주파 세라믹 콘덴서가 주류를 이루고 있다.[1] 적층 기술을 이용하여 고주파 대역에서 사용 가능한 소형화된 제품을 만들기 위해서는 다층 소자의 내부 전극은 Ag 나 Cu와 같이 높은 전기전도도를 가지는 금속을 이용하는 것이 유리하다. 하지만 대부분의 고주파 유전재료의 경우 소결온도 범위가 1200 ~ 1600℃로 Ag(961℃) 나 Cu(1064℃)의 용융점보다 매우 높으므로 기존의 고주파 유전체를 사용하는 것이 불가능하다. 따라서 기존의 재료에 소결 조제를 첨가하여 소결 온도를 낮추거나 저온 소결형 유전체 재료를 개발하여 Ag 나 Cu와 동시 소성이 가능토록하기 위한 연구가 진행되고 있다. Bi계 유전체는 적층형 세라믹 콘덴서나 압전재료에 응용하기 위하여 저주파 대역의 유전 특성을 연구한 바 있으며 고주파 대역에서의 유전특성은 Kagata등[2]이 $BiNbO_4$ 에 CuO와 V_2O_5를 첨가하여 우수한 고주파 유전 특성을 얻었다고 보고하였지만 공진주파수 온도계수의 경우 +38 ppm/℃로서 큰 값을 나타내고 있다. 따라서 본 논문에서는 $BiNbO_4$ 유전체에 공진주파수 온도계수 및 유전 특성 향상을 위하여 소결 조제인 CuO와 CdO를 동시에 첨가하여 CdO 첨가량 및 소결 온도에 따른 소결 거동 및 고주파 유전 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 기본 원료는 Bi_2O_3, Nb_2O_5(99%, USA, Ferro 社)로 mol비로 1 : 1이 되도록 칭량한 후 순수물을 분산매로하여 지르코니아 볼로 24시간 습식 혼합 분쇄하였다. 혼합

분말을 전기 오븐에서 건조한 후 800℃에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말에 소결조제로 CuO를 0.03wt%첨가하고 유전 특성 향상을 위하여 CdO를 0.01, 0.03, 0.1wt%를 첨가한 다음 24시간 동안 습식 재분쇄하였다. 건조한 분말에 PVA 수용액을 첨가하여 혼합한 다음 직경이 15mm인 금속제 틀에서 1.0[ton/cm^2]의 압력으로 성형한 후 전기로에서 5℃/min의 승온속도로 930 ~ 1020℃의 온도범위에서 2시간 소결하였다.소결체의 결정상은 XRD를 이용하여 분석하였으며 소결 시편의 미세구조는 평균 입경 0.1μm의 다이아몬드 페이스트를 이용하여 연마한 후 900℃에서 30분간 열부식한 후 전자주사현미경으로 관찰하였다.

고주파 유전특성은 두장의 은판 사이에서 TE_{011} 공진모드를 이용한 B.W. Hakki and P.D Coleman의 방법[3]으로 측정하였다. 공진주파수 온도계수 측정은 Cavity법으로서 측정시 열팽창계수를 고려하여 은도금을 한 세라믹스를 이용하였으며 25℃부터 80℃의 온도범위에서 공진주파수 변화를 측정하여 다음 식을 이용하여 공진주파수 온도계수를 계산하였다.

$$\tau_f = \frac{1}{f_{o_{25}}} \cdot \frac{df_o}{dT} \times 10^6 \ [ppm/℃]$$

$f_{o_{25}}$:25[℃]에서의 공진주파수

df_o :25[℃]와 T[℃]사이의 공진주파수의 변화

dT :25[℃]와 T[℃]사이의 온도의 변화

3. 결과 및 고찰

그림 1은 960℃에서 소결한 시편의 CdO 첨가량에 따른 XRD 분석 결과로서 첨가량에 관계 없이 사방정(orthorhombic)의 결정 구조가 나타남을 볼 수 있다. 960℃에서 소결한 결과는 Roth 등의 연구 결과와 일치함을 볼 수 있으며 이들의 연구에 의하면 $BiNbO_4$의 경우 소결온도에 따라 결정 구조가 1020℃까지는 사방정의 결정 구조를 가지고 1020℃에서 용융점인 1245℃까지의 온도범위에서는 삼사정(triclinic)의 결정 구조를 가진다고 하였다. 실험 과정중에서 소결온도가 1020℃이상인 경우에는 상변이에 의한 것인지는 명확하지는 않으나 약한 외부 압력에 의해서 유전체가 부서지는 경향을 볼 수 있었으며 CdO의 함량이 증가할수록 그러한 경향은 더욱 크게 나타났다.

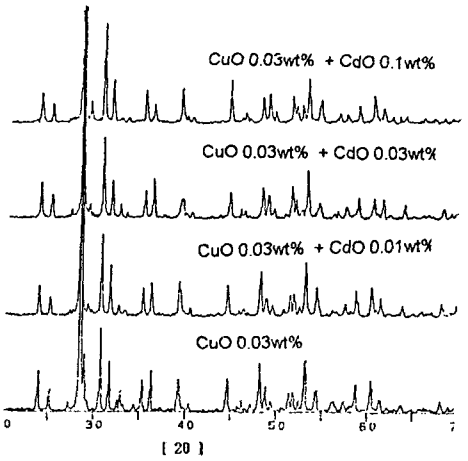

그림 1. CdO 첨가량에 따른 XRD 결과

그림 2는 CdO첨가량과 소결온도에 따른 소결 밀도로서 소결온도가 증가할수록 소결 밀도가 증가함을 볼 수 있으며 CdO첨가량이 증가하는 경우 920~990℃의 소결 온도범위에서는 소결 밀도가 감소함을 수 있다. CuO가 단독으로 첨가된 경우 990℃부터 소결 밀도가 감소하는데 비하여 CdO의 경우 소결 밀도가 증가하는 경향을 보인다. 소결조제로서 이용한 CuO의 경우 Bi_2O_3와 반응하여 $Bi_xCu_yO_4$ 형태[4]의 화합물을 형성하는 경우에는 600℃정도의 저온에서도 액상을 형성함으로써 소결성이 촉진되는 것으로 예상된다. 반면 CdO의 경우 액상 소결조제로서 사용되고 있으나 $Bi_xCu_yO_4$ 형태의 화합물보다 액상을 형성하는 온도가 높으므로 CuO를 단독 첨가한것보다 소결성이 감소하는것으로 예상된다.

그림 3은 CuO 0.03wt%, CdO 0.03wt%를 첨가한 경우의 소결 온도에 따른 미세구조 사진으로서 소결온도가 증가할수록 결정립의 크기가 증가되는 것을 볼 수 있다. 이와같은 결과는 소결 온도 증가에 따른 소결 구동력의 증가에 의한 것으로 예상된다.

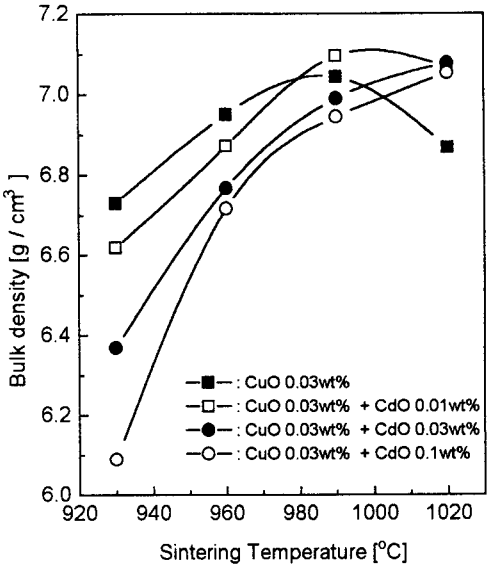

그림 2. CdO 첨가및 소결온도에 따른 소결밀도

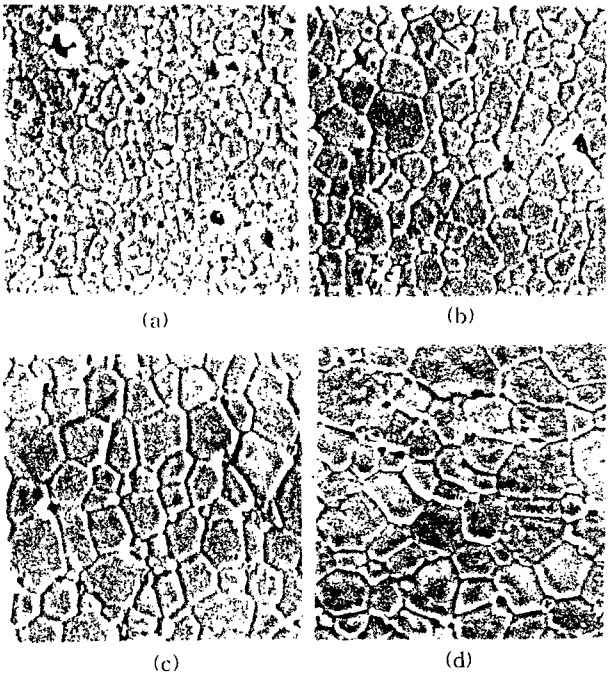

그림 3. CdO 0.03wt% 첨가한 세라믹스의 소결 온도에 따른 미세구조

(a) 930℃ (b) 960℃ (c) 990℃ (d) 1020℃

그림 4는 CdO 첨가량과 소결온도에 따른 유전율의 변화이다. 소결 온도가 증가할수록 유전율이 증가하는 경향을 가짐을 볼 수는 데 일반적으로 유전체의 유전율은 그 재료 자체의 조성에 의하여 결정되나 미세 구조상 이에 영향을 끼치는 인자로는 결정립의 크기, 기공과 2차상의 유무를 들 수 있다. 따라서 본 조성의 경우 소결 온도에 따른 경향이 밀도와 연관성이 있는 것으로 보아 기공율에 의한 영향과 그림 4에서 나타나듯이 결정립의 크기에 의해서 나타난 결과로 예상된다.

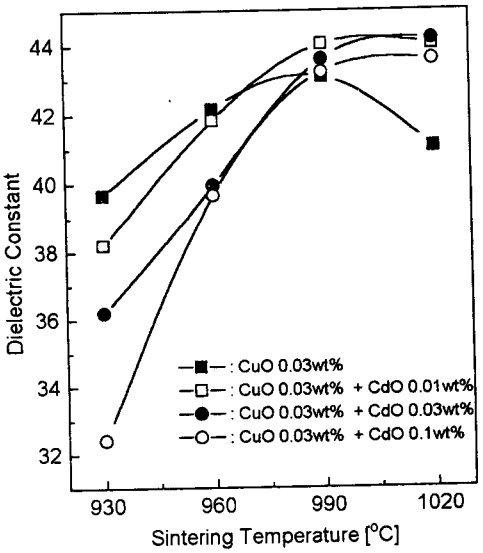

그림 4. CdO 첨가 및 소결온도에 따른 유전율

그림 5는 CdO 첨가량과 소결온도에 따른 품질계수의 변화로서 각각의 조성에서 소결 온도에 따른 품질계수의 변화를 보면 소결이 충분히 이루어진 온도부터는 포화치를 보이고 있다. 품질계수에 영향을 끼치는 기공, 격자 결함, 불순물, 결정립의 크기 및 2차상등으로 본 조성의 경우 소결 밀도의 경향과 유사한 경향이 있는 것으로 기공에 의한 영향이 있는 것으로 예상된다. CdO 첨가량에 따라 품질계수가 감소함를 볼 수 있는 데 이와 같은 결과는 첨가제등에의한 2차상의 결과로 예상된다.

그림 6은 CdO 첨가량과 소결온도에 따른 공진

주파수 온도계수의 변화로서 CdO 첨가량이 증가함에 따라 공진주파수의 온도계수가 증가함을 볼 수 있으며 온도에 따른 영향은 크게 나타나지 않았다. CdO 첨가량의 증가에 따른 유전율의 증가는 CdO와 $BiNbO_4$와의 반응에 의하여 생성된 2차상의 영향으로 예상된다.

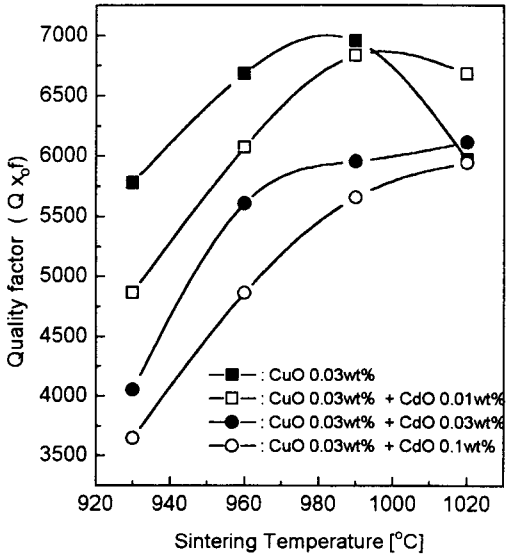

그림 5. CdO 첨가및 소결온도에 따른 품질 계수

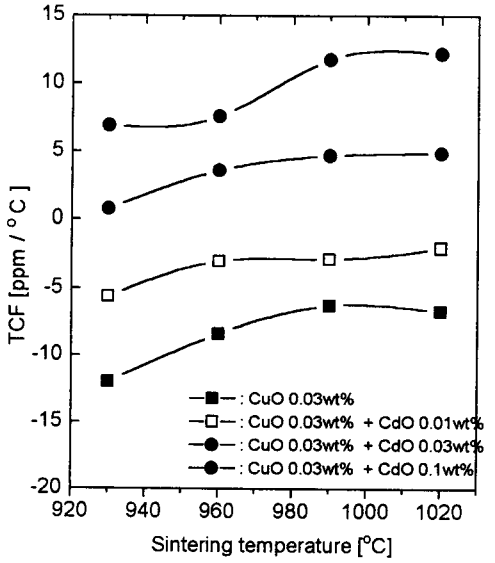

그림 6. CdO 첨가 및 소결온도에 따른 공진 주파수 온도계수

4. 결 론

1) 소결 시편의 결정구조는 기존에 보고된 바와 같이 사방정의 결정 구조를 가지고 있음을 볼 수 있었다.

2) CdO 첨가량에 따른 고주파 유전 특성은 유전율의 경우 CdO 첨가량보다는 소결온도에 따라 증가함을 볼 수 있으며 품질계수는 CdO 첨가량이 증가할수록 품질계수가 감소하고 공진주파수 온도계수는 (+)로 증가함을 볼 수 있다. CdO 0.03wt%이고 소결온도가 960℃에서 유전율 41.2, 품질계수 6500, 공진주파수 온도계수 3 ppm/℃인 저온 소결형 고주파 유전체를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1..Wersing,"*Electronic Ceramics*", Elsevier Applied Sci, 1991.

2..H..Kagata, T.Inoue and J.Kato, Jpn. J. Appl. Phys., 9B(1) 1992

3.B.W.Hakki and P.D.Coleman, IRE Trans. on Microwave Theory Tech., MTT-8, 1960.

4.E.M.Levin, et al., Phase Digram for Ceramics, Vol.3, pp.20,Am.Ceram.Soc. 1975