

MoO₃첨가에 따른 BiNbO₄의 마이크로파 유전특성

The Microwave Dielectric Properties of BiNbO₄ as The Addition of MoO₃

박영순*, 김덕규, 김규도, 박춘배

Young-Soon Park*, Deok-Kyu Kim, Ku-Do Kim, Choon-Bae Park

원광대학교 전자재료공학과

Dept of Electronic Material Engineering Wonkwang University

Abstract

In this paper, We described the effect of MoO₃ Addition and firing temperature on the microwave dielectric properties of BiNbO₄ ceramics. The specimens prepared by conventional mixed method was addicted by 0 - 0.03 wt% MoO₃ and fired at 860 - 950°C for 3hr. Density increased when MoO₃ is below 0.01wt% but decreased when over 0.01wt%. BiNbO₄ ceramics addicted with CuO 0.03wt % and MoO₃ 0.01 wt% showed microwave dielectric properties, Dielectric constant 37.5, Quality factor[Q×f₀]5500, Temperature coefficient of resonance frequency 15ppm/°C

Key word(중요 용어) : Dielectric constant(유전상수), Quality factor(품질계수), Temperature coefficient of resonance frequency(공진주파수의 온도계수)

1. 서론

최근 개인휴대통신의 발달과 더불어 단말기가 소형화 됨에 따라 1990년대 큰 이슈로 등장하고 있는 표면실장(Surface Mounted Device)기술을 이용한 전자부품의 소형경량화, 다기능화, 고성능화 및 칩화의 형태로 발전되어 가고 있다. 최근에는 적층형 capacitor 나 다층회로기판제작에서 보편화되어 있는 tape casting에 의해서 도체 패턴을 green sheet 위에 인쇄하여 고주파대역에서 사용 가능한 공진기 및 유전체 필터의 칩화를 실현함으로써 단말기의 소형·경량화를 가능하

게 되었다. 그러나 고주파 대역에서 다층회로소¹⁾를 미치게 되므로 도전율이 큰 Ag 및 Cu를 사용하는 편이 유리하다. 그러나 이러한 표면실장(SMT)기술을 적용하기 위해서는 내부 금속을 고주파 유전체 재료와 동시에 소결 해 하는데, 기존의 고주파 유전체 재료는 보통 1200 - 1500°C의 온도범위에서 소결 하므로 Ag(961°C) 및 Cu(1064°C)의 낮은 용점을 가지는 금속을 내부 전극재료로 사용하는 것은 불가능하다 따라서, 고주파 유전체 재료의 소결 온도를 낮추는 방법으로는 낮은 용점을 가지는 Glass첨가, 화학 공정, 초기물질의 입자 크기를 작게 하는 공정을 이용해서 저온 소결 고주파 유전체 재료를 개발함으로써 Ag 및 Cu와 동시 소결을 가능하게 하는 관한 연구가 진행되고 있다. 여러 가지 저온 소결 고주파 유전체중에서 Bi₂O₃ - Nb₂O₅는 그 자체로 1100°C의 낮은 소결 온도를 가지며 여기에 V₂O₅ 및 CuO 첨가에 의한 마이크로파 유전특

* : 원광대학교 전자재료공학과

(익산시 신룡동 344-2, Fax:0653-850-6348

E-mail:yspark@gaebiyok.wonkwang.ac.kr)

성이 Hirosh^[2]에 의해서 연구되었다.

본 연구에서는 Bi₂O₃와 Nb₂O₅가 1:1 mol의 조성을 갖는 BiNbO₄시료에 소결 조제로서 CuO 및 MoO₃ (융점:801℃)를 첨가하고 MoO₃의 첨가량 및 온도변화에 따른 마이크로파 유전특성을 Ag 및 Cu와 동시 소결이 가능한 온도 860℃ - 950℃의 온도범위에서 연구하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 원료는 Bi₂O₃, Nb₂O₅, CuO, MoO₃(99.9%, Aldrich)이다. Bi₂O₃와 Nb₂O₅를 mol비로 1:1이 되도록 평량 한 후 순수물을 사용하여 24시간 습식 혼합하였다. 습식 혼합 분말을 110℃ 오븐에서 건조시킨 후 800℃에서 2시간 하소하였다. 하소분말에 소결 조제로서 CuO(0.03wt%)를 첨가하고 MoO₃의 첨가량에 따른 고주파 유전특성을 관찰하기 위해서 MoO₃을 0 - 0.03wt%로 각각 첨가한 후 다시 24시간 습식 혼합 하였다. 건조한 분말에 바인더로서 5wt% PVA 수용액을 첨가 한 후 직경이 15mm인 금속제 틀에서 1ton/cm²의 압력으로 성형한 후 5℃/min의 승온 속도로 상승시킨 후 860℃ - 950℃의 온도범위에서 3시간 유지시킨 후 냉각시켜서 시편을 제조 하였다. 시편의 밀도는 아르키메데스 방법을 이용하여 측정하였고, 시편의 결정상은 XRD를 이용하여 분석하였다. 소결체의 미세구조를 관찰하기 위해서 다이아몬드 페이스트를 이용하여 표면을 연마한 후 전자주사현미경으로 관찰하였다. 고주파 유전특성은 두 금속 도체판 사이에서 TE₀₁₁ 공진모드를 이용한 Hakki and Coleman^[3]법으로 유전상수 및 품질계수(Q)^[4]를 측정하였다. 공진 주파수의 온도계수(Thermal-Coefficient of Resonance Frequency)는 Cavity 공진기에 시편을 넣고 상온 25℃부터 80℃온도범위에서 다음의 공식을 이용하여 계산하였다.

$$TCF = \frac{1}{f_{25}} \times \frac{[f_{85} - f_{25}]}{60} \times 10^6$$

f_{25} = 25℃에서의 공진주파수

f_{85} = 85℃에서의 공진주파수

3. 결과 및 고찰

그림 1은 BiNbO₄시료에 CuO(0.03 wt%) 및 MoO₃(0.01 wt%)첨가와 시료의 소결온도에 따른 XRD회절 패턴의 피크의 변화를 나타낸 것이다. 소결온도에 따른 회절 피크의 강도를 관찰하여 보면 소결온도가 증가함에 따라서 결정구조가 변화되는 것을 볼 수 있다. 이것은 BiNbO₄의 경우 소결온도가 1020℃까지는 사방정의 결정구조를 가지며 1020℃부터 융점인 1245℃까지의 온도범위에서는 삼사정(triclinic)의 결정구조를 가진다.

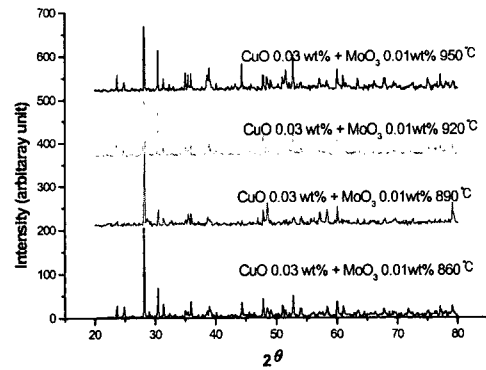


FIG 1. Typical XRD patterns of BiNbO₄ as a function of sintering temperature

위의 XRD 패턴에서는 소결온도가 증가됨에 따라 MoO₃첨가에 따른 이차상이 관찰되었으나 소결온도가 낮은 곳에서는 MoO₃첨가에 따른 이차상은 관찰되지 않았다. 따라서 소결온도가 증가됨에 따라 유전을 및 품질계수 값을 감소시키는 이차상의 생성을 관찰 할수 있었다.

그림 2는 920℃에서 소결한 시료의 미세구조의 사진이다. MoO₃의 첨가량에 따른 미세구조는 MoO₃의 첨가는 저온에서 소결이 촉진되는 액상을 형성하여 결정화를 촉진하나 0.01wt% 이상의 첨가량은 급속한 결정성장으로 인한 유전특성을 저하시키는 이차상을 생성시키는 것을 볼 수 있다.

그림 3은 MoO₃첨가량 및 소결온도에 따른 밀도를 나타낸 것으로서 860℃의 소결온도에서 0.01wt%의 MoO₃를 첨가하는 경우에는 CuO를 단독으로 첨가하는 경우보다 높은 밀도를 가지며 이것은 보다 더 우수한 고주파 유전특성을 얻을 수 있었다. MoO₃의 첨가량이 증가함에 따라 밀도가 감소하는 이유는 이온반경이 다른 Nb⁵⁺(0.64Å)가 Mo⁶⁺(0.59Å)로 치환 및 기공이 생성되기 때문이라고 사료된다.

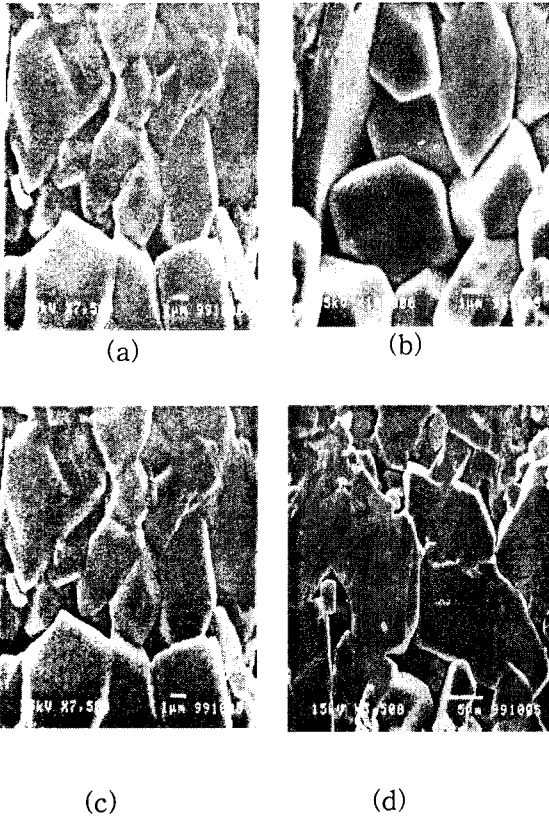


FIG 2. Microstructure of BiNbO₄ addicted with CuO 0.03wt% as a function of MoO₃ addition(0-0.03wt%)

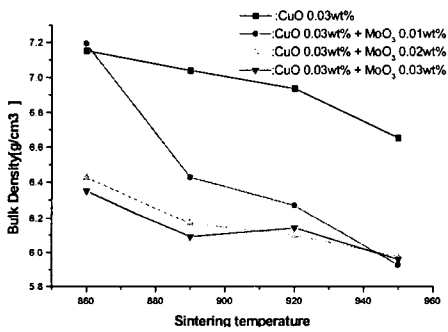


FIG 3. Sintered density of BiNbO₄ as a function of MoO₃ content and sintering temperature

그림 4는 적층시 필요한 소결온도에 따른 수축률 거동을 관찰하기 위한 것으로 소결온도가 낮고

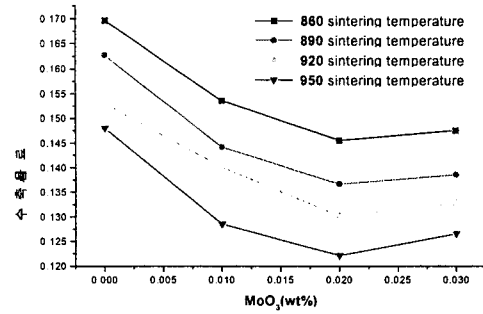


FIG 4. Shrinkage of BiNbO₄ with CuO 0.03wt% as a function of MoO₃ content and sintering temperature

MoO₃의 첨가량이 적은 곳에서 높은 수축율을 나타내었으며 이것은 밀도와 밀접한 관계가 있다. 그림 5는 MoO₃의 첨가량 및 소결온도에 따른 유전상수값의 변화를 나타낸 것이다.

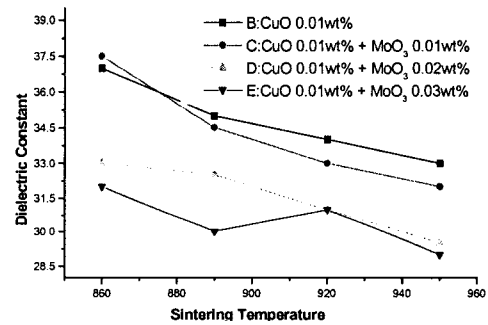


FIG 5. Dielectric constant as a function of MoO₃ content and sintering temperature

소결체의 유전율은 일반적으로 밀도와 관련이 깊는데 이 실험에서도 마찬가지로 소결체의 밀도가 증가함에 따라 유전 상수값이 증가되었다. 일반적으로 유전체의 유전율은 재료자체의 조성에 의하여 결정되나 소결체의 미세구조상 예를 들면 결정립의 크기, 기공 및 2차상의 유무 등에 의하여 영향을 받는다. 이 실험에서 유전상수값이 감소하는 이유는 낮은 소결온도에서는 MoO₃의 첨가에 의해서 저온에서 소결을 촉진시키는 액상이 형성되나 소결온도가 증가함에 따라 급속한 결정립의 성장이 발생하게 되며 이로 인한 격자결함, 입내의 기공의 증가 등으로 시료의 유전손실을 결정하는 요소가 증가하기 때문이다.

그림 6은 MoO₃ 첨가량 및 소결온도에 따른 품질계수 변화로서 각각의 조성에서 소결온도에 따른 품질계수를 보면 소결이 충분히 이루어진 곳에서는 최대치를 나타내고 있으며 MoO₃의 첨가량이 증가함에 따라 품질계수값이 감소됨을 알 수 있다. 이것은 시료내에서 품질계수값을 감소시키는 요소인 격자 결합농도와 같은 결합구조와 기공, 결정립의 크기 및 이차상의 생성 등과 같은 미세 구조의 영향 때문이다.

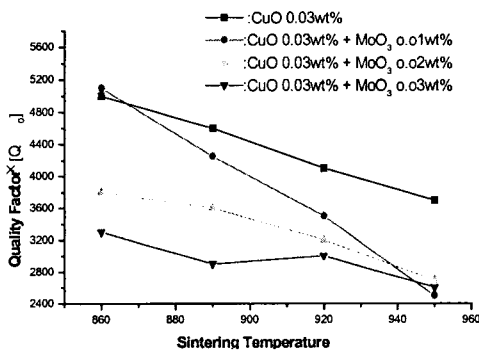


FIG 6. Quality factor of BiNbO₄ as a function of MoO₃ content and sintering temperature

그림 7은 MoO₃ 첨가량에 따른 소결체의 공진주파수 온도계수의 변화로서 원래(-)값에서 MoO₃의 첨가량이 증가함에 따라 (+)값으로 증가됨을 볼 수 있다. 공진주파수 온도계수는 실제 적층형 칩 필터 제작시 온도 안정성을 나타내는 요소인데 MoO₃가 0.01wt% 첨가된 경우에는 15ppm/°C로서 우수한 특

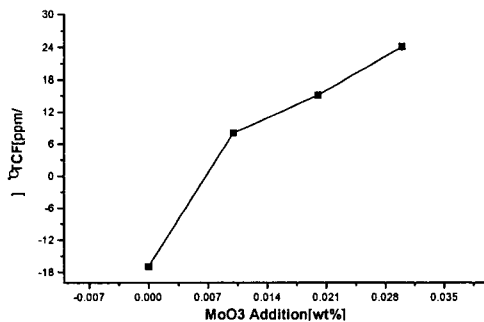


FIG 7. Temperature coefficient of resonance frequency BiNbO₄ as a function of MoO₃ addition

성을 보였다.

4. 결론

적층형 칩 필터를 제작하기 위한 저온 소성용 고주파 유전체 BiNbO₄에 CuO 와 MoO₃를 첨가하여 다음과 같은 특성을 얻을 수 있었다.

1. BiNbO₄는 소결 온도 및 MoO₃의 첨가량의 변화에 따라 결정구조가 변화함을 볼 수 있었다.
2. MoO₃의 소량(0.01wt%)의 첨가는 유전특성을 향상시켰으나 그 이상의 첨가량은 고주파 유전특성을 저하시킨다.
3. BiNbO₄에 Cu 0.03 wt%, MoO₃ 0.01wt%를 첨가하고 860°C에서 소결한 경우에 유전율 37.5, 품질계수(Q×f₀) 5500, 공진주파수 온도계수 15ppm/°C인 저온소성 고주파 유전체를 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 원광대학교 공과대학 발전기금의 지원을 받아 이루어 졌으며, 이에 감사드립니다.

5. 참고문헌

- 1) H.C.Ling, M.F.Yan W.W.Rhodes, "J. Material. Res.", 5, [8], 1752 (1990)
- 2) H. Kagata, T. Inoue, et. al, "Jpn. Nat. Tech. Report", vol. 40, no. 1, Feb, p 17(1994)
- 3) B.W. Hakki and Coleman, IRE Trans. on Microwave Theory Tech., MTT-8, (1960)
- 4) Denesh C. Dube, "J. Am. Ceram. Soc." 80 [5] 1095-1100(1997)