

Sb 치환에 따른 BiNbO₄ 세라믹스의 고주파 유전특성의 변화

Microwave Dielectric Properties of Sb substituted BiNbO₄ Ceramics

임 혁*, 오영제*, 최세영**

(Hyouk Lim*, Young-Jei Oh*, Seo-Young Chio**)

Abstract

The microwave dielectric properties and the structure of Sb₂O₅ modified BiNb_xSb_{1-x}O₄ ceramics were investigated. The structure of these ceramics were orthohombic phase at all sintering temperatures and there were not the second phase. These ceramics added sintering additive such as CuO and V₂O₅ were sinterable at a low temperature(880℃~960℃) by liquid phase. Dielectric properties of BiNb_xSb_{1-x}O₄ ceramics were also improved than these of BiNbO₄ ceramics. The content of modified atom controlled the microstructure, dielectric constant and quality factor. As a result, We could obtain following result ; $\epsilon_r = 42 \sim 44$, $Q \cdot f_0 = 20,000 \sim 42,000\text{GHz}$, $\tau_f = -7 \sim -28 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$

Key Words : BiNb_xSb_{1-x}O₄, microwave dielectric propertie, low temperature

1. 서 론

최근 이동통신의 발달로 인하여 각종 정보기기의 소형화가 보편화됨에 따라 여기에 사용되는 부품의 소형화, 고경량화, 표면실장화가 가능한 적층형 부품의 요구가 증가되고 있다. 따라서 저온에서 소결 가능한 유전체의 green sheet에 도체 패턴을 인쇄하여, 적층, 소결시켜, 회로 기능을 모듈화시킨 적층형 소자의 개념이 제시되어, 공진소자, 안테나 및 유전체 필터의 chip화를 실현할 수 있게 되었다. 이 기술을 이용, 소자를 제조하는 경우에는 구성하는 유전체 물질이 내부회로를 구성하는 도체 금속의 용융점보다 낮은 온도에서 소결이 가능해야 한다. 특히 마이크로파 대역에서의 적층소자에서는 내부 도체 금속의 저항에 의한 손실을 줄이기 위하여 Ag, Cu 와 같은 높은 전기 전도도

를 가지는 금속을 사용하여야 한다. 그러나 현재 사용되고 있는 마이크로파 유전체 재료의 경우 소결온도가 주로 1200 ℃이상으로 Ag (961 ℃)나 Cu (1064 ℃)를 내부전극으로 사용하는 것이 불가능하다 [1-3]. 따라서 기존의 마이크로파 유전체 재료에 저온 소결을 하기 위해 frit 등을 첨가하여 소결온도를 낮추거나 그 자체로 소결온도가 낮은 소결형 마이크로파 유전체에 관한 연구가 진행되고 있다. 그러나 기존에 유전체에 frit를 첨가하는 방법은 소결온도를 감소시킬 수 있으나 제 2의 액상 형성에 의해 유전특성이 크게 감소하는 단점을 가지고 있다 [4-5].

본 연구에서는 그 자체가 상대적으로 낮은 소결 온도(1100 ℃)를 가지고 있는 것으로 알려진 BiNbO₄계 유전체에 Nb 자리에 일부를 원자가가 같고 이온반경이 다른 Sb를 치환시킴으로서 고용체를 형성시켜 그에 다른 마이크로파 유전특성의 변화를 조사하였다.

* 한국과학기술연구원
서울시 성북구 하월곡동 39-1
Fax: 02-958-6720
E-mail : hlim@kist.re.kr

** 연세대학교 세라믹공학과

2. 실험 방법

본 실험에서 출발물질로서 99.9%의 Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , Sb_2O_5 와 소결조제로서 CuO , V_2O_5 를 사용하였다. 혼합은 전자 저울을 사용하여 각각의 칭량한 후 에탄올을 용매로 사용하고 zircona ball을 media로 사용하였으며 24시간 동안 습식으로 혼합하였다. 전기 oven에서 건조 후 알루미늄 도가니에 넣어 하소하였다. 하소는 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 실시하였다. 하소된 시료분말에 소결조제로 $0.03\text{ wt}\%$ CuO 와 $0.012\text{ wt}\%$ V_2O_5 를 첨가하였으며 소결조제를 첨가한 후 다시 24시간 동안 습식 혼합한 후 다시 건조하였다. 건조된 분말에 binder로서 $5\text{ wt}\%$ PVA 수용액을 첨가하여 혼합하여 직경이 12 mm 인 disk 형 mold에서 $1000\text{ kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형하였다. 성형한 각각의 시편들은 알루미늄 기판 위에서 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $880\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $960\text{ }^\circ\text{C}$ 의 각각의 소결온도에서 2시간동안 소결한 후 노냉하였다. XRD 분석은 $\text{Cu K}\alpha$ 선으로 택하여 2θ 가 20 ° ~ 70 ° 사이에서 측정하였다. 소결한 시편의 밀도는 ASTM C373-72에 표시된 함수법[6]을 이용하여 측정하였다. 유전특성은 두 개의 평행 도체판 사이에 유전체를 넣고 Hakki와 Coleman에 의해 제시된 방법을 사용하여 Network analyzer(HP9720c)로 공진주파수 f_0 , 공진주파수 양쪽에서 3 dB 떨어진 지점에서 공진폭 Δf 와 공진주파수에서의 삽입손실을 측정하여 유전 상수(ϵ_r), 무 부하 품질 계수($f_0 \cdot Q$)를 구하였다. 공진 주파수의 온도 계수는 항온장치에 시편을 장착하여 항온장치의 온도를 $20\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $80\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 변화시키면서 나타나는 공진주파수의 변화로써 구하였다.

3. 결과 및 고찰

$\text{A}^{3+}\text{B}^{5+}\text{O}_4$ 산화물 형태를 가진 BiNbO_4 유전체 세라믹스의 8면체 자리인 B자리의 Nb^{5+} 대신에 같은 산화물 형태를 가진 다른 원소를 치환하면 유전특성이 변화할 것으로 예상된다. 따라서 원자가 같고 이온반경이 작은 Sb_2O_5 로 B자리의 일부를 치환하여 치환량에 따른 유전특성의 변화를 관찰하였다.

Fig. 1은 $\text{BiNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ 유전체 세라믹스를 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 온도로 2시간 동안 소결한 시편의 조성변화에 따른 소결체의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. X-선 회절 패턴을 비교해 보면 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 치환량이 증가하여도 삼사정의 고온구조와 제 2상의

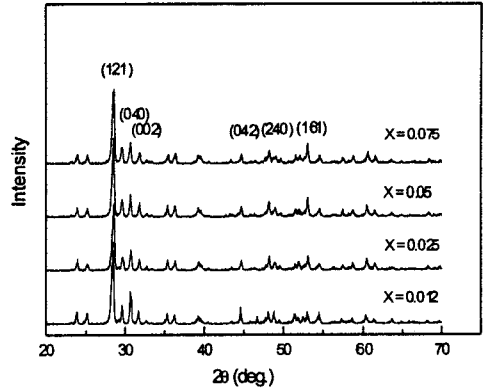


그림 1. $900\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소결한 $\text{BiNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ 의 XRD선 회절 패턴

Fig. 1. XRD patterns of $\text{BiNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ system sintered at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 2h

생성 없이 저온 안정구조인 정방정 결정구조의 완전한 상이 형성되고 있음을 알 수 있으며 Sb_2O_5 의 치환량이 많아짐에 따라 정방정구조의 피크강도가 다소 감소하는 경향을 나타냈었다. Fig. 2는 $\text{BiNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ 유전체 세라믹스의 소결온도에 따른 밀도 변화를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가함에

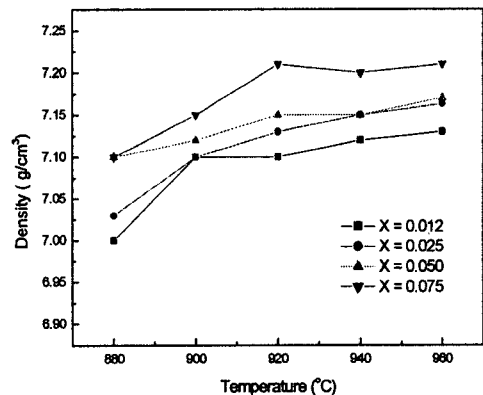


그림 2. $\text{BiNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ 유전체 세라믹스의 소결 온도에 따른 밀도변화

Fig. 2. The various density of $\text{BiNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ ceramics according to sintering temperature

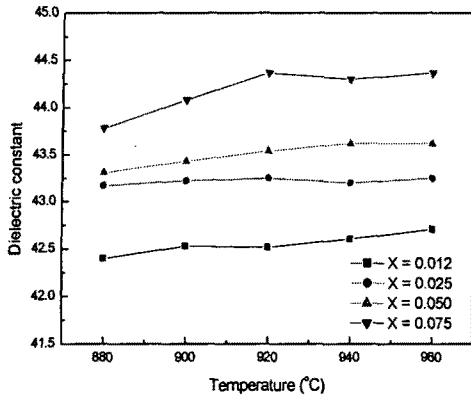


그림 3. BiNb_{1-x}Sb_xO₄ 유전체 세라믹스의 소결 온도에 따른 유전상수 변화

Fig. 3. The various dielectric constant of BiNb_{1-x}Sb_xO₄ ceramics according to sintering temperature

따라 밀도가 증가하다가 920 °C 이상부터는 증가량이 감소되어 포화되는 경향을 나타내었고 Sb₂O₅의 치환량이 증가함에 따라 밀도가 증가하는 경향을 나타내었다. 소결조제로 사용된 CuO는 융점이 1020 °C로서 1000 °C에서 소결하는 경우에는 그 자체로는 액상을 형성하지 않는다. 하지만 상태도에 따르면 V₂O₅와 CuO가 공존하는 경우에는 eutectic melting이 일어나 650 °C 온도이하에서 액상이 형성된다. 따라서 본 실험의 경우 저온에서 생성된 액상에 의하여 저온에서의 소결성이 촉진되는 것으로 생각된다. Fig. 3은 BiNb_{1-x}Sb_xO₄ 유전체 세라믹스의 소결온도에 따른 유전 상수의 변화를 나타낸 것이다. 유전상수는 소결온도가 증가함에 따라 조금씩 증가하는 경향을 나타내었고 있으나 소결온도에 따른 유전상수 변화는 그리 크지 않았으나 치환된 Sb의 첨가량에 따른 유전상수의 살펴보면 Sb의 첨가량이 증가함에 따라 유전상수가 증가함을 알 수 있었다. Fig. 4는 BiNb_{1-x}Sb_xO₄ 유전체 세라믹스의 소결온도에 따른 Q*f 값의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 품질계수는 소결온도에 따라서 증가하다 감소하는 포물선 거동을 보이고 있다. 즉 소결온도가 증가함에 따라서 품질계수는 증가하여 920 °C에서 최대 값을 나타내었으며 그 이상의 온도에서는 품질계수가 다시 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는

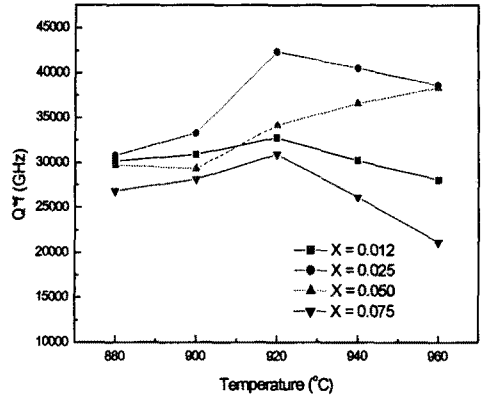


그림 4. BiNb_{1-x}Sb_xO₄ 유전체 세라믹스의 소결 온도에 따른 품질계수 변화

Fig. 4. The various Q x f value of BiNb_{1-x}Sb_xO₄ ceramics according to sintering temperature

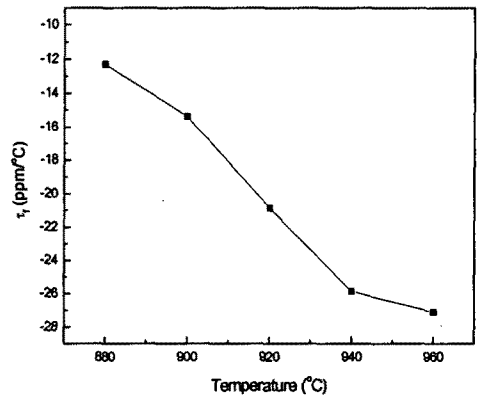


그림 5. BiNb_{0.975}Sb_{0.025}O₄ 유전체 세라믹스의 소결 온도에 따른 온도계수 변화

Fig. 5. The various temperature coefficients of BiNb_{0.975}Sb_{0.025}O₄ ceramics according to sintering temperature

소결온도가 높아짐에 따라 액상이 증가하고 액상 소결과정에서 비정상적인 입자의 성장에 의해 품질계수의 값이 감소하는 것으로 보인다. 품질계수는 Sb의 치환량이 0.025 mol % 일 때 최대를 나타내어 42000의 값을 나타내었고 Sb의 치환량이 증가함에 따라 품질계수의 값이 다시 감소하는 경

참고 문헌

- [1] H. Kagata, T. Inoue, et. al., "Low-fire dielectric ceramics for multilayer microwave devices", Jpn. Nat. Tech. Report, Vol 40, 1, p 17, 1992.
- [2] E. A. Nenasheva, N. F. Kartenko, "High dielectric microwave ceramics", J. Eur. Ceram. Soc., Vol 21, p 2697, 2001.
- [3] J. Plourde and C. L. Ren, "Application of Dielectric Resonator in Microwave Component", IEE Trans. Microwave Tech., MTT-29, p 754, 1981.
- [4] T. Takada, S. F. Wang, S. Yoshikawa, and R. E. Newnham, "Effect of Glass Addition on BaO-TiO₂-WO₃ Microwave Ceramics" J. Am. Ceram. Sos., Vol 77, p 2485, 1994.
- [5] V. Tolme and G. Desgardin, "Low - Temperature Sintering and Influence of the Process on the Dielectric Properties of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃" J. Am. Ceram. Soc., Vol 80, p 1981, 1997.
- [6] ASTM C 373-72, "Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Product", 1982.

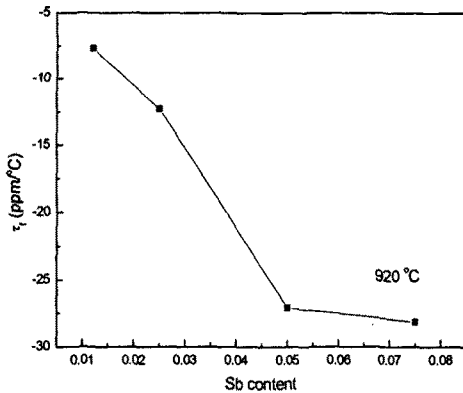


그림 6. BiNb_{1-x}Sb_xO₄ 유전체 세라믹스의 Sb 치환량에 따른 온도계수 변화

Fig. 6. The various temperature coefficients of BiNb_{1-x}Sb_xO₄ ceramics according to Sb content

향을 나타내었다. Fig. 5는 BiNb_{1-x}Sb_xO₄ 유전체 세라믹스의 소결온도에 따른 온도계수의 변화를 나타낸 것이고 fig. 6은 BiNb_{1-x}Sb_xO₄ 유전체 세라믹스의 Sb 치환량에 따른 온도계수의 변화를 나타낸 것이다. 공진주파수 온도계수에 영향을 주는 요인으로는 유전상수의 온도계수와 선형열팽창 계수를 들 수 있으며 이 두 가지가 복합적으로 작용하여 공진주파수 온도계수를 나타내게 된다. 소결에 따른 온도계수의 변화를 보면 소결온도가 증가함에 따라 온도 계수가 감소하는 경향을 나타내고 있으며 Sb의 치환량에 따른 온도계수의 변화를 보면 치환량이 많아짐에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다.

4. 결 론

BiNbO₄ 유전체에 B 자리에 Nb⁵⁺ 대신에 이온반경이 작은 Sb⁵⁺으로 치환하여 BiNb_{1-x}B_xO₄ (0 ≤ x ≤ 0.075)인 유전체 세라믹스에 Sb₂O₅의 치환량을 조절하여 합성조건에 따른 소결거동과 소결온도 및 유전특성의 변화를 연구하여 ε_r = 42~44, Q · f₀ = 20,000 ~ 42,000 GHz, τ_r = -7 ~ -28 ppm/°C의 값을 얻을 수 있었다.