

마이크로파 유전체 $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ 의 유전특성

The microwave dielectric properties of $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$

황창규, 장건의

(Chang-Gyu Hwang, Gun-Eik Jang)

Abstract

The microwave dielectric properties and the microstructures of Tm_2O_3 -modified BiNbO_4 ceramics were investigated. $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ ceramics combined with orthorhombic and triclinic phases were identified at sintering temperatures of 920~960°C. The apparent density decreased slightly with the increasing Tm content. Regardless of the Tm content the dielectric constant (ϵ_r) of all compositions except $x=0.1$ in $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ ceramics saturated at the range of 42~44. The $Q \times f_0$ values of 6,000~12,000(GHz) were obtained for all compositions when the sintering temperatures were in the range of 920~960°C. The temperature coefficient of the resonant frequency(τ_f) can be also adjusted with increasing the amount of the doped Tm from a positive value of +15ppm/°C to a negative value of -20ppm/°C. The $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ ceramics can be possibly applied to multilayer microwave devices with low processing temperatures.

Key Words : electronic materials, microwave, dielectric properties, low sintering temperatures dielectric constant, temperature coefficient

1. 서 론

최근 전자산업의 경박 단소화의 추세에 따라 마이크로파 유전체 세라믹스의 고성능화 및 저가격화의 요구가 강조되고 있고 전자, 통신 및 방송 기기의 대역 통과 필터, 유전체 공진기 소자 또는 마이크로파 집적 회로 등에 마이크로파 유전체의 응용이 크게 증가되고 있다.[1,2]

다층 디바이스를 제작하기 위해서 마이크로파 유전체가 가져야하는 가장 중요한 특성으로는 1) 전극과 함께 소결되기 위해 낮은 온도에서 소결되어야 하며 2) 공진기의 크기가 $1/\epsilon_r$ 에 비례하여 감소하므로 유전상수(ϵ)가 커야 한다. 또한 3) 공진 주파수의 선택성을 좋게 하기 위해서는 유전손실이 작아야 하며(즉 품질계수가 커야 한다). 4) 온도 변화에 따른 안정성을 높이기 위해 공진 주파

수의 온도계수(τ_f)이 작아야 한다.[3]

지금까지 보고된 마이크로파 유전체인 복합 페로브스카이트형 유전체 공진기 재료는 품질계수가 매우 크기 때문에 10[GHz]이상에서 사용할 수 있는 장점이 있으나 소결온도가 1500[°C] 이상으로 높고 품질계수를 향상시키기 위해서는 N_2 분위기 중에서 장시간 고온 열처리를 행하여야 하는 단점이 있다.[4,5] 반면 $\text{BaO-Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Ln=Sm,Nd)계는 많은 중간화합물이 존재하기 쉽게 때문에 제조공정상 단일상을 얻기 어려우며, 환원되기 쉬운 성질을 가지고 있어 이로 인해 품질계수가 저하하는 문제점을 안고있다.[6,7]

따라서 본 연구에서는 낮은 소결온도를 갖는 즉 소결온도가 980°C 이하인 Bi-based 재료를 선택하여 Tm_2O_3 첨가물의 치환에 따른 마이크로파 유전특성의 변화를 규명하고 미세조직을 관찰하여, Bi-based 재료의 마이크로파 유전특성을 확인하고자 한다.

충북대학교 재료공학과
(청주시 개신동 산 48번지)
Fax : 043-274-8925
E-mail : hcg1975@korea.com

2. 실험

2.1 시편제작

본 실험에서는 순도 99.9[%] 이상의 Bi_2O_3 , Tm_2O_3 , Nb_2O_5 를 조성식 $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ ($X=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1$)에 따라 칭량한 후 증류수를 분산매로 24[h]동안 볼밀로 혼합, 분쇄하였다. 혼합, 분쇄된 시료를 건조 후 $800[^\circ\text{C}]$ 에서 3[h]동안 하소 후 소결조제인 CuO (0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7wt%)를 첨가하여 24[h] 동안 2차 볼밀을 실시하고 바인더인 10%PVA를 첨가하여 5[h] 다시 볼밀 하였다. 이후 시료를 건조하고 100mesh 채를 사용하여 채가를 후 원통형 금형($\phi=15[\text{mm}]$)에 넣고 $100[\text{kg}/\text{cm}^2]$ 의 압력으로 성형한 후 $940\sim 960[^\circ\text{C}]$ 에서 3[h]동안 소결 하였다. 소결된 시편은 CuO 의 영향으로 흰색에서 검은색으로 변화하였다.

2.2 시편측정

소결된 시편은 Archimedes 원리를 이용하여 밀도를 측정하였고, X-선 회절분석을 하여 상을 분석하였다. 또한 SEM을 사용하여 미세구조를 관찰하였다.

마이크로파 유전특성은 Network analyzer를 사용하여 측정하였다. 유전율은 TE_{011} 모드를 이용하여 Hakki and Coleman 지그를 통해 구하였으며, 품질계수는 $\text{TE}_{01\delta}$ 모드를 이용 Cavity 지그를 통해 구하였다. 온도계수는 $20[^\circ\text{C}]$ 와 $80[^\circ\text{C}]$ 에서의 f_0 값을 구하고 이를 식 1에 대입해서 구하였다.

$$\tau_f = \frac{(f_{80} - f_{20})}{(60 \times f_{20})} \times 10^6 \quad 1)$$

3. 결과 및 고찰

920°C 에서 3시간 소결시킨 $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ 시편의 전형적인 XRD 회절패턴을 그림 1에 나타내었다. BiNbO_4 유전체는 1020°C 에서 orthorhombic 상을 갖는 것으로 알려져 있고 이것은 소결 온도가 증가함에 따라 triclinic 구조로 상전이가 일어난다. 920°C 에서 소결된 모든 조성의 시편에서 orthorhombic 상과 triclinic 상이 공존하는 것을 알 수 있었으며 Tm_2O_3 의 치환량이 증가함에 따라 triclinic 상이 증가함을 확인할 수 있었다.

그림 2는 920°C 에서 소결시킨 $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ ($X=0, 0.01, 0.03, 0.05$) 시편의 미세구조를 나타낸

것이다. Tm_2O_3 의 양이 증가할수록 구형의 결정 크기가 감소하는 것을 관찰할 수 있었고 소결조제로 사용된 0.2wt% CuO 가 결정립계 사이에 편석된 것을 확인할 수 있었다. 이는 품질계수에 영향을 줄 것으로 예상되어진다.

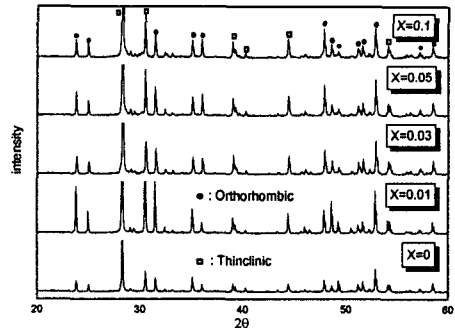


그림 1. 920°C 에서 소결시킨 $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ 유전체의 X-ray 회절패턴

Fig. 1. Typical XRD patterns of $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ ceramics sintered at 920°C .

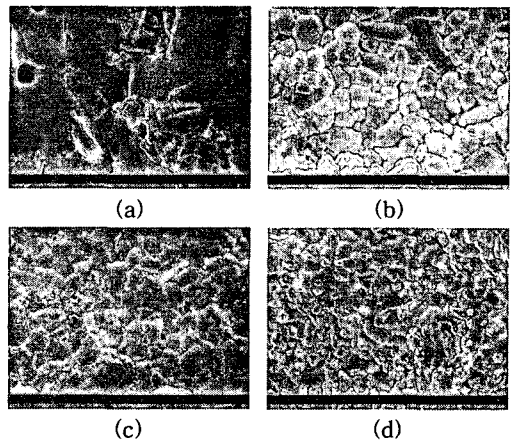


그림 2. 920°C 에서 소결시킨 $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ 유전체의 Tm_2O_3 량에 따른 미세구조 (a) $X=0$ (b) $X=0.01$ (c) $X=0.03$ (d) $X=0.05$

Fig. 2. SEM micrographs of $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ ceramics at 920°C [3h] with (a) $X=0$ (b) $X=0.01$ (c) $X=0.03$ and (d) $X=0.05$

그림 3은 $920\sim 960^\circ\text{C}$ 사이에서 3시간 소결시킨 $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ ($X=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1$) 시편의 소결 밀도이다. 대부분의 조성에서 $7.2[\text{g}/\text{cm}^3]$ 의 밀

도를 나타내었으나 $X=0.1$ 일 때 $6.8[\text{g}/\text{cm}^3]$ 의 작은 값을 나타내었다. 소결온도에 따라서 밀도는 거의 변화하지 않은 것을 알 수 있었으며, TM_2O_3 의 첨가량에 따라서 다소 감소하는 경향을 보였다.

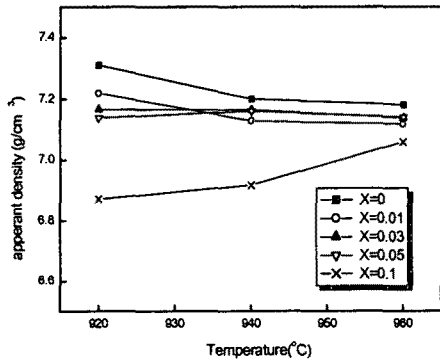


그림 3. 소결 온도에 따른 $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ 유전체의 상대 밀도

Fig. 3. Apparent density of $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ ceramics as a function of sintering temperature and composition

그림 4는 $920\sim 960^\circ\text{C}$ 온도 범위에서 3시간 소결시킨 $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ ($X=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1$) 시편의 유전율 측정 결과이다. 아래 그림에서 $X=0.1$ 을 제외한 모든 조성과 모든 소결온도에서 유전율(ϵ_r) 42~44 정도로 일정한 값이 나타남을 알 수 있었고, 또한 $X=0.1$ 일 때 유전율(ϵ_r) 값은 35로 최소값을 나타내었다. 이는 그림 3에 나타난 소결밀도와 비슷한 경향을 갖는 것으로 분석되었으며 특히 소결밀도가 증가함에 따라 유전율 역시 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

그림 5는 $920\sim 960^\circ\text{C}$ 온도범위에서 3시간 소결시킨 $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ ($X=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1$) 시편의 품질계수이다. 소결온도에 따라서는 수백 정도의 품질계수 변화를 나타내었으며 조성의 변화에 따라서는 $6,000\sim 12,000[\text{GHz}]$ 까지의 비교적 큰 변화를 보여주었다. 또한 $X=0$ 일 때 $8,000[\text{GHz}]$ 의 값을 나타내었으며 조성이 증가함에 따라 감소하다가 $X=0.1$ 일 때 $12,000[\text{GHz}]$ 의 값까지 갑자기 증가하는 것을 알 수 있었다. 품질계수의 최대값은 $X=0.1$ 의 조성에서 920°C 에서 소결시켰을 때 $11,600[\text{GHz}]$ 이었으며 이는 orthorhombic 상이 triclinic 상으로 상전이를 일으키면서 품질계수가 증가한 것으로 사료된다.

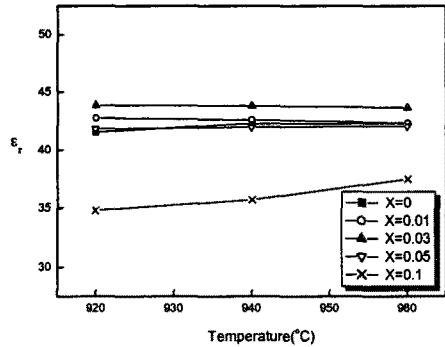


그림 4. 소결 온도에 따른 $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ 유전체의 유전율

Fig. 4. Dielectric constant of $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ ceramics as a function of sintering temperature and composition

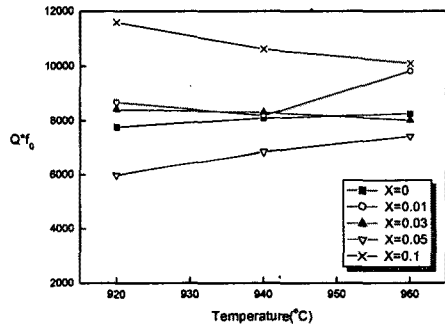


그림 5. 소결 온도에 따른 $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ 유전체의 품질계수

Fig. 5. $Q \times f_0$ values of $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ ceramics as a function of sintering temperature and composition

그림 6는 $920\sim 960^\circ\text{C}$ 사이에서 3시간 소결시킨 $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ ($X=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1$) 시편의 공진주파수의 온도계수(τ_f)를 나타낸 것이다. 소결온도에 따라서는 온도계수의 변화가 거의 나타나지 않았다. $X=0$ 일 때 최대값인 $+15[\text{ppm}/^\circ\text{C}]$ 값을 나타내었고 TM_2O_3 의 양이 증가함에 따라 positive에서 negative로 변화되는 특성을 나타내어 $X=0.1$ 의 시편에선 $-20[\text{ppm}/^\circ\text{C}]$ 의 값을 나타내었다. 최적의 온도계수 값은 $X=0.03$ 의 시편을 940°C 에서 소결시켰을 때 $+0.61[\text{ppm}/^\circ\text{C}]$ 의 값을 나타내었다.

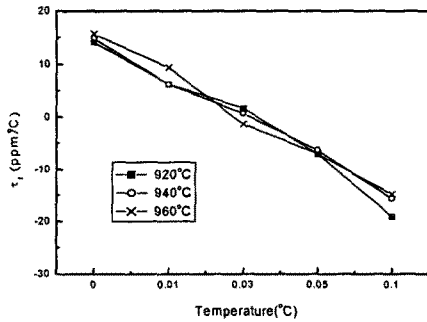


그림 6. 소결 온도에 따른 $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ 유전체의 온도계수의 온도계수

Fig. 6. Temperature coefficient of the resonant frequency τ_f of $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ ceramics as a function of sintering temperature and composition

4. 결 론

본 연구에서는 $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{NbO}_4$ 세라믹을 선택하여 Tm_2O_3 의 치환량과 소결온도에 따른 마이크로파 유전특성에 대한 특성을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

Tm_2O_3 의 치환량을 $X=0$ 에서 $X=0.1$ 로 변화시킴에 따라 시편의 밀도는 $7.3[\text{g}/\text{cm}^3]$ 에서 $6.9[\text{g}/\text{cm}^3]$ 으로 감소하였고, 유전율은 42~44로 거의 일정한 값을 나타내었다. 또 품질계수($Q \times f_0$)의 값은 6,000~12,000[GHz]의 값을 나타내었고 이중 최대 값은 $X=0.1$ 일 때 920°C에서 소결시킨 시편의 11,600[GHz]였다. 온도계수(τ_f)의 값은 +15~20[ppm/°C]의 값을 나타내었고 이중 최적의 값은 $X=0.03$ 의 시편을 940°C에서 소결시켰을 때 +0.61[ppm/°C]의 값을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] H. Ouchi et al., "Dielectric Ceramics for Microwave Application", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 24, Suppl. 24-2, pp.60, 1985.
- [2] B. C. H. Steele, "Electronic Ceramics", ELSEVIER APPLIED SCIENCE, pp.67, 1991
- [3] W. Wersing, "Electronic Ceramics", ELSEVIER APPLIED SCIENCE, pp.67, 1991
- [4] S. Nomura et al., "Ceramics for

Microwave Dielectric Properties", Ferroelectrics, Vol.49, pp.70, 1983.

- [5] K. Kageyama, "Crystal Structure and Microwave Dielectric Properties of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-(\text{Sr},\text{Ba})(\text{Ga}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol.75, No.7, pp.1767, 1992.
- [6] H. O'Bryan et al., "Phase Equilibria in the TiO_2 -Rich Region of the System $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ ", J. Am. Ceram. Soc., Vol.57, No.12, pp.522, 1974.
- [7] D. Kajfez, "Dielectric Resonator", ArTech House Inc., 1986.