

마이크로파 유전체 $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ 의 V_2O_5 첨가에 따른 유전 특성

The Microwave Dielectric Properties of $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ Doped with V_2O_5

황창규*, 장건익*, 윤대호**

(Chang-Gyu Hwang*, Gun-Eik Jang*, and Dae-Ho Yoon**)

Abstract

The microwave dielectric properties and the microstructures on $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ doped with V_2O_5 were systematically investigated. $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ ceramics sintered at 920-960°C were mainly consisted of orthorhombic and triclinic phases after addition of V_2O_5 . The apparent density increased slightly with increasing the V_2O_5 addition. The dielectric constants(ϵ_r) also increased with V_2O_5 addition(30-45). The $Q \times f_0$ values measured on $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ ceramics doped with V_2O_5 were between 2,000 and 12,000[GHz] when the sintering temperatures were in the range of 920-960[°C]. It was confirmed that the temperature coefficient of the resonant frequency(τ_f) can be adjusted from a positive value of +10ppm/°C to a negative value of -15ppm/°C by increasing the amount of V_2O_5 . Based on our experimental results, the $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ (added V_2O_5) ceramics can be applied to multilayer microwave devices at low sintering 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 한다. 2) 공진기의 크기가 $1/\epsilon_r$ 에 비례하여 감소하므로 유전상수(ϵ)가 커야 한다. 3) 공진 주파수의 선택성을 좋게 하기 위해서는 유전손실이 작아야 한다(즉 품질계수가 커야 한다). 4) 온도 변화에 따른 안정성을 높이기 위해 공진 주파수의 온도계수(τ_f)이 작아야 한다[3-5].

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[6,7]. 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

* : 충북대학교 재료공학과
(충북 청주시 개신동 산 48번지,
Fax : 043-274-8925
Corresponding Author : hcg1975@korea.com)

** : 성균관대학교 재료금속공학부
2003년 12월 23일 접수, 2003년 3월 20일 1차 심사완료,
2003년 4월 23일 2차 심사완료, 2003년 6월 2일 최종 심사완료

성질을 가지고 있어 이로 인해 품질계수가 저하하는 문제점을 안고있다[8].

따라서 본 연구에서는 낮은 소결온도를 갖는 즉 소결온도가 980 °C 이하인 Bi-based 재료를 선택하여 Tm_2O_3 를 치환, 소결조제인 V_2O_5 의 변화량에 따른 마이크로파 유전특성을 규명하고 또한 미세조직을 관찰하여 Bi-based 재료의 유전특성과 공진기재료로의 응용 가능성을 타진하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시편제작

본 실험에서는 순도 99.9 % 이상의 Bi_2O_3 , Tm_2O_3 , Nb_2O_5 를 조성식 $Bi_{0.97}Tm_{0.03}NbO_4$ 에 따라 칭량한 후 증류수를 분산매로 24[h]동안 볼밀로 혼합, 분쇄하였다. 혼합, 분쇄된 시료를 건조 후 800 °C에서 3 h동안 하소 후 소결조제인 V_2O_5 (0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1 wt%)를 첨가하여 24 h 동안 2차 볼밀을 실시하고 바인더인 10 PVA를 첨가하여 5 h 시 볼밀 하였다. 이후 시료를 건조하고 100 mesh 체를 사용하여 채가름 후 원통형 금형($\Phi=15$ mm)에 넣고 1000 kg/cm^2 의 압력으로 성형한 후 920-960 °C에서 3 h동안 소결 하였다. 소결된 시편은 V_2O_5 의 영향으로 흰색에서 진한 갈색으로 변화하였다.

2.2 특성측정

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 측정하였으며, 품질계수는 TE_{018} 모드를 이용 Cavity 지그를 통해 구하였다. 온도계수는 20 °C와 80 °C에서의 f_0 값을 구하고 이를 식 (1)에 대입해서 구하였다.

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

3. 결과 및 고찰

940 °C에서 3시간 소결시킨 $Bi_{0.97}Tm_{0.03}NbO_4$ 시편의 전형적인 XRD 회절패턴을 그림 1에 나타내

었다. $BiNbO_4$ 유전체는 1020 °C에서 orthorhombic 상을 갖는 것으로 알려져 있으며 소결 온도가 증가함에 따라 triclinic 구조로 상전이가 일어난다 920-960 °C에서 소결한 모든 조성의 시편에서 orthorhombic 상과 triclinic 상이 공존하는 것을 알 수 있었으며 V_2O_5 가 0.1-1wt%까지 증가함에도 V_2O_5 의 석출이나 2차상을 쉽게 확인할 수 없었다.

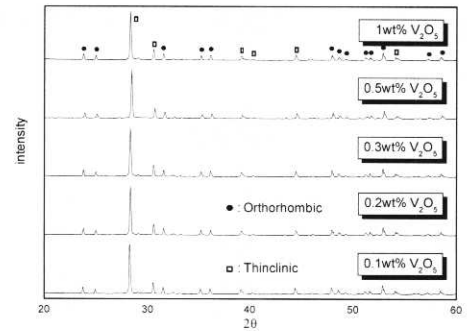


그림 1. 940 °C에서 소결시킨 $Bi_{0.97}Tm_{0.03}NbO_4$ 유전체의 X-ray 회절패턴.

Fig. 1. Typical XRD patterns of $Bi_{0.97}Tm_{0.03}NbO_4$ ceramics sintered at 940 °C.

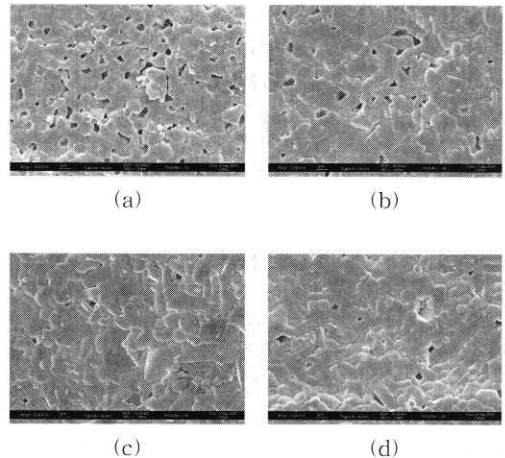


그림 2. 940 °C에서 소결시킨 $Bi_{0.97}Tm_{0.03}NbO_4$ 유전체의 V_2O_5 량에 따른 미세구조 (a) 0.1wt% (b) 0.2wt% (c) 0.3wt% (d) 0.5wt%.

Fig. 2. SEM micrographs of $Bi_{0.97}Tm_{0.03}NbO_4$ ceramics at 940 °C 3h with (a) 0.1wt% (b) 0.2wt% (c) 0.3wt% (d) 0.5wt% V_2O_5 .

그림 2는 940 °C에서 소결시킨 $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ (0.1-0.5wt% V_2O_5) 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. V_2O_5 의 양이 증가할수록 기공이 감소하고 치밀한 조직을 얻을 수 있었다. 기공의 감소와 조직의 미세화는 유전율을 증가시키는 원인으로 사료된다.

그림 3은 920-960 °C 사이에서 3시간 소결시킨 $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ (0.1-1wt% V_2O_5) 시편의 소결 밀도를 나타내고 있다. V_2O_5 의 양이 증가할수록 밀도는 6.25 g/cm^3 에서 7.5 g/cm^3 로 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 소결 온도에 따라서는 일정한 값을 나타내었다. 소결 밀도와 밀접한 관계를 가지는 유전율도 이와 같은 경향을 나타낼 것으로 예상할 수 있다.

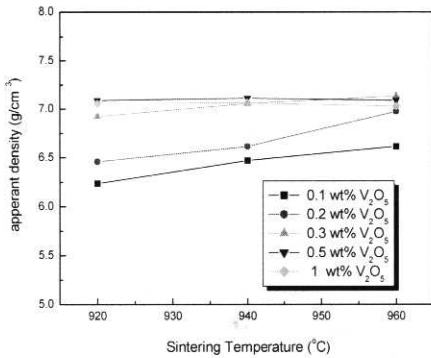


그림 3. 소결 온도와 V_2O_5 의 첨가량에 따른 $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ 유전체의 밀도.

Fig. 3. Apparent density of $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ ceramics as a function of sintering temperature and V_2O_5 addition.

그림 4는 920-960 °C 사이에서 3시간 소결시킨 $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ (0.1-1wt% V_2O_5) 시편의 유전율을 나타내고 있다. 전체적인 밀도값의 경향에서 예상할 수 있듯이 V_2O_5 의 첨가량이 증가함에 따라 유전율은 32에서 45까지 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 소결온도에 따라서는 0.1, 0.2wt% V_2O_5 첨가할 때 작은 증가가 있음을 알 수 있었다. 1wt% V_2O_5 첨가 후 940 °C에서 소결시켰을 때 최대값인 44.78의 값을 나타내었다.

그림 5는 920-960 °C 사이에서 3시간 소결시킨 $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ (0.1-1wt% V_2O_5) 시편의 품질계수를 나타내고 있다. 소결온도에 따라서는 수백의

품질계수 변화를 나타내었고, V_2O_5 첨가량의 변화에 따라서 2,000-12,000 GHz까지의 변화를 나타내었다. 0.1wt% V_2O_5 첨가 후 960 °C에서 소결시켰을 때 최대값 12,000을 얻을 수 있었으며 V_2O_5 의 첨가량이 0.3wt% 이상일 때 4,000 이하의 낮은 품질계수 값을 나타내었다. 품질계수는 입자 크기의 균일성, 내부균열, 비정상 입성장에 큰 영향을 받는데 현재 이것을 규명하기 위한 연구가 진행중에 있다.

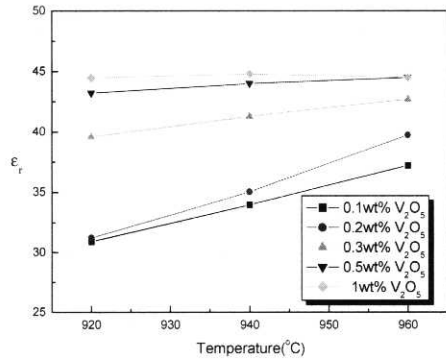


그림 4. 소결 온도와 V_2O_5 의 첨가량에 따른 $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ 유전체의 유전율.

Fig. 4. Dielectric constant of $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ ceramics as a function of sintering temperature and V_2O_5 addition.

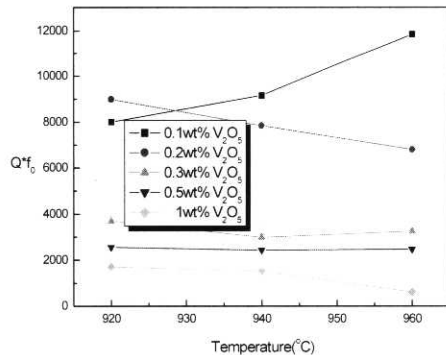


그림 5. 소결 온도와 V_2O_5 의 첨가량에 따른 $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ 유전체의 품질계수.

Fig. 5. $Q \times f_0$ values of $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ ceramics as a function of sintering temperature and V_2O_5 addition.

그림 6은 920-960 °C 사이에서 3시간 소결시킨 $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ (0.1-1wt% V_2O_5) 시편의 공진주파수의 온도계수(τ_f)를 나타낸 것이다. 소결온도와 V_2O_5 의 첨가량이 증가 함에 따라 negative에서 positive쪽으로 온도계수가 증가함을 확인할 수 있었다. 이 결과로 CuO와 V_2O_5 를 첨가 시켰을 때 온도계수의 변화에 대한 기존의 연구를 확인할 수 있었다. 0.1-0.3wt% V_2O_5 첨가 후 960[°C]에서 소결할 때와 0.5-1wt% V_2O_5 첨가 후 920-940[°C]에서 소결할 때 0 ppm/°C에 가까운 값을 얻을 수 있었다.

특히 0.3wt% V_2O_5 첨가 후 960 °C에서 소결하였을 때 최적값인 -0.23의 값을 얻을 수 있었다.

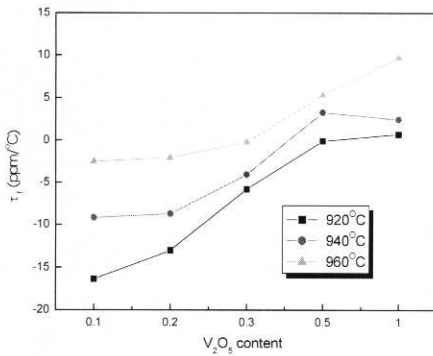


그림 6. 소결 온도와 V_2O_5 의 첨가량에 따른 $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ 유전체의 온도계수.

Fig. 6. Temperature coefficient of the resonant frequency τ_f of $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ ceramics as a function of sintering temperature and V_2O_5 addition.

4. 결론

본 연구에서는 $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ 세라믹을 선택하여 소결조건인 V_2O_5 의 첨가량과 소결온도에 따른 마이크로파 유전특성에 대한 특성을 조사하였다. 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다. V_2O_5 의 첨가량을 0.1wt%에서 1wt%로 변화시키기에 따라 시편의 밀도는 $6.2[\text{g}/\text{cm}^3]$ 에서 $7.2[\text{g}/\text{cm}^3]$ 로 증가하였으며, 유전율은 32-44로 증가 하였다. 또 품질계수($Q \times f_0$)의 값은 2,000-12,000[GHz]의 값을 나타내었고 이중 최대값은 0.1wt% V_2O_5 첨가 후 960[°C]에서 소결하였을 때 11,860[GHz]의 최대값을 나타

내었다. 온도계수(τ_f)의 값은 +10~-17 ppm/°C의 값을 나타내었고 이중 최적의 값은 0.3wt% V_2O_5 첨가 후 960 °C에서 소결하였을 때 -0.23의 값을 나타내었다.

V_2O_5 의 첨가량 증가에 따른 조직 미세화를 통한 유전율의 증가와 온도계수의 positive 쪽으로의 이동, 품질계수의 감소를 분석한 결과 이번 연구에서의 최적의 조건인 0.1wt% V_2O_5 첨가 후 960 °C에서 소결하였을 때 각각 유전율(ϵ_r)=37.19, 품질계수($Q \times f_0$)=11,860 GHz, 온도계수(τ_f)=-2.54 ppm/°C 값을 얻을 수 있었다.

참고 문헌

- [1] 박정흠, 장나원, 윤광희, 최형욱, 박창엽, "적층형 마이크로파 소자용 BiNbO_4 유전체 세라믹스의 유전특성", 한국 전기전자재료학회, 9권 9호, p. 900, 1996.
- [2] B.C.H. Steele, "Electronic Ceramics", Elsevier Applied Science, p. 67, 1991
- [3] W. Wersing, "Electronic Ceramics", Elsevier Applied Science, p. 67, 1991.
- [4] 한진우, 김동영, 전동석, 이상식, "Li 을 첨가한 MgTiO_3 - CaTiO_3 계 세라믹 유전체의 마이크로파 유전특성", 한국 전기전자재료학회, 14권 3호, p. 190, 2001.
- [5] 이지형, 방재철, "ZnTiO3 계 마이크로파용 유전체 세라믹스의 저온소결에 관한 연구", 한국 전기전자재료학회, 15권 1호, p. 30, 2002.
- [6] S. Nomura, "Ceramics for microwave dielectric properties", Ferroelectrics, Vol. 49, p.70, 1983.
- [7] K. Kageyama, "Crystal structure and microwave dielectric properties fo $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - $(\text{Sr},\text{Ba})(\text{Ga}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 75, No. 7, p. 1767, 1992.
- [8] D. Kajfez, "Dielectric Resonator", ArTech House Inc., 1986.