

적층형 마이크로파 소자용 BiNbO₄ 유전체 세라믹스의 유전특성

Dielectric Properties of BiNbO₄ Dielectric Ceramics for Multilayer Microwave Device

박정흠 · 장낙원 · 윤광희 · 최형욱 · 박창엽

(Jeong-Heum Park · Nak-Won Jang · Kwang-Hee Yoon · Hyung-Wook Choi · Chang-Yub Park)

Abstract

We have investigated dielectric properties of low-fired ceramics BiNbO₄ containing 0.05[wt%] V₂O₅ and x[wt%] Cr₂O₃ (x=0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.2). By substituting Cr for Bi, dielectric constant ϵ_r and quality factor $Q \cdot f$ increased and temperature coefficient of resonant frequency τ_f changed to positive value. In the composition of BiNbO₄ + 0.05 [wt%] V₂O₅ + 0.8 [wt%] Cr₂O₃ sintered at 960[°C], we could obtain microwave dielectric properties of $\epsilon_r=49$, $Q \cdot f=3000$ [GHz](at 4.8[GHz]), $\tau_f=0$ [ppm/°C]. As the above ceramics can be sintered near 960[°C], it is applicable to multilayer microwave device with Ag conductor.

Key Words(중요용어) : microwave dielectric ceramics(마이크로파 유전체 세라믹스), BiNbO₄, multilayer microwave device(적층형 마이크로파 소자), Ag conductor device(은 전극 소자)

1. 서론

최근 빠르게 대중화 되고 있는 이동통신용 기기와 가까운 미래에 큰 시장을 형성할 것으로 예상되는 PCS (Personal Communication Service)용 휴대기기의 소형화, 고성능화에 대한 연구가 집중적으로 진행되고 있는 가운데, 이러한 마이크로파대의 통신기에 적용될 마이크로파용 수동소자의 초소형화, 고성능화, 저가화가 강력히 요구되고 있다. 특히, 통신용 기기의 핵심부품인 필터, 듀플렉서, 공진기, 안테나 등의 공진소자는 소형화가 곤란했던 부품이었으나, 유전체 재료의 적용으로 소형화 및 성능향상을 구현할 수 있었다. 이러한 유전체에 요구되는 마이크로파 유전특성으로는 (1)비유전율이 높을 것 (2)고주파에서의 유전손실이 적을 것 (3)비유전율의 온도계수가 적을 것 등을 들 수 있다. 최근에는, 저온에서 소결 가능한 유전체의 green sheet에 도체 패턴을 인쇄하여, 적층, 소결 시켜, 회로 기능을 모듈화시킨 적층형 소자의 개념이 제시되어, 공진소자의 chip화를 실현할 수 있게 되었다.¹⁾ 이러한 응용에서

의 유전체는 전도성이 높은 Ag, Cu 등의 도체와의 동시 소성이 불가결하므로, 낮은 온도(< 960°C)에서 소결이 가능한 동시에 그의 마이크로파 유전특성도 우수함이 요구된다. 상용되는 마이크로파 유전체의 소성온도는 보통 1300°C 이상으로 높아, 1100°C 이하의 용점을 가지는 Ag, Cu, Au 등의 양도체와의 동시소성이 불가능한 것으로 알려졌으나, 최근에 Bi₂O₃-Nb₂O₅계²⁾, Pb(Fe_{1/3}W_{2/3})O₃-(Pb,Ca)(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃계³⁾ 등의 유전체 세라믹스가 950°C이하에서 소결 가능하며, 유전 특성도 우수한 것으로 보고되어, 도체 동시소성이 가능한 적층소자로의 응용가능성을 보이고 있다.

본 연구에서는, 기존에 적층형 콘덴서(MLCC) 재료로 검토되었던, 비교적 낮은 소결온도를 가지는 BiNbO₄ 세라믹스에, 저온소결 촉진을 위해 V₂O₅를 0.05 [wt%] 첨가하고, 온도안정화 및 소결 촉진을 위해 Cr₂O₃를 첨가하여, Cr₂O₃첨가량과 소성온도의 변화에 따른 마이크로파 유전특성을 측정하여 적층형 소자로의 응용가능성을 모색하였다.

2. 실험

본 실험에서는 BiNbO₄를 기본조성으로 하여, 이

* : 연세대학교 전기공학과
접수일자 : 1996년 6월 4일
심사완료 : 1996년 8월 6일

에 0.05 [wt%] V_2O_5 를 첨가하고, x [wt%] Cr_2O_3 (x = 0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.2)를 첨가하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제작하였다.

고순도(>99 %)의 출발물질(Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , Cr_2O_3 , V_2O_5)을 평량한 후, 아세톤을 용매로 하여 20시간 습식분쇄 후, 건조시켜 800°C에서 2시간 하소하였다. 하소된 분말을 다시 습식분쇄, 건조시키고, 바인더 (5% PVA 5 [wt%])를 첨가하여 80 mesh 체로 체가름질(screening)을 행한 후, 이 분말을 1.2 [ton/cm²]의 압력으로 성형하여, 높이 6 [mm], 직경 13 [mm] 인 원통형 시편을 만들었다. 성형된 시편을 930°C~1030°C에서 2시간 소성하고, (직경/높이)=2.0 이 되도록 가공하여, 마이크로파 유전특성 측정용 시편을 제작하였다.

시편의 구조적 특성 조사를 위해, 수은 중에서 시편의 무게를 측정한 후, 아르키메데스 원리를 이용하여 시편의 겉보기 밀도를 계산하였고, CuK- α 선을 사용한 X-RD 패턴분석을 통해, 결정 구조 및 unit cell의 체적을 구하였다. 또한, SEM 분석을 통해 Cr_2O_3 첨가량과 소성온도에 따른 미세구조의 변화를 알아보았다.

마이크로파 유전특성을 조사하기 위해, Hakki-Coleman의 평행도체판형 유전체 공진기법⁴⁾과 Bessel 함수구현 S/W를 작성하여 시편의 비유전율을 계산하였고, 유전손실 평가지수인 $Q \cdot f$ 는 cavity 법⁵⁾에 의해 TE_{011} 공진 peak를 측정하여 계산하였으며, 공진주파수의 온도계수는 20°C~100°C의 온도범위에서 Ag도금된 invar cavity 안에서 시편의 TE_{011} 공진주파수의 변화로 측정하였다. 측정은 Vector Network Analyzer (HP 8753C)를 이용하여 1~6 [GHz]의 범위에서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 $BiNbO_4$ 세라믹스의 구조적 특성

사진 1과 2에 Cr_2O_3 첨가량과 소성온도에 따른 $BiNbO_4$ 세라믹스의 미세구조의 변화를 나타내었다. 960°C에서 소결시켰을 때, Cr_2O_3 가 0.8 [wt%] 첨가된 조성이 양호한 grain 성장을 보이는데, 이는 낮은 용점을 가지는 Bi^{3+} 가 휘발된 격자를 Cr^{3+} 이온이 치환해 들어가 결정성장을 도운 것으로 생각되며, 1.2 [wt%] 첨가된 경우에는, grain size가 작아지고, 기공도 많아짐을 관찰할 수 있는데, 이는 고용한계를 초과한 Cr의 첨가에 의해, 치환하지 않은 Cr이 입계에 모여서, 입자이동도를 저하시킴에 의한 것으로 생각된다. 소성온도에 따른 입자크기의 변화는, 960°C가 넘으면서 소결이 완성되어 입계간

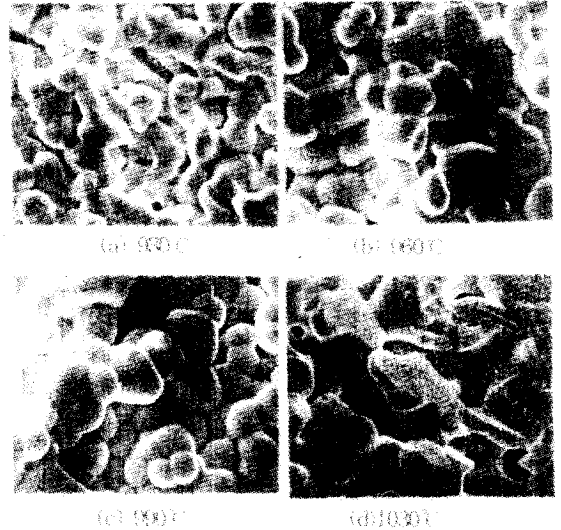


사진 1. Cr_2O_3 첨가량에 따른 $BiNbO_4$ 시편의 미세구조 (960°C 소성)

Photo 1. Microstructure of $BiNbO_4$ specimens with Cr_2O_3 addition (960°C sintered)

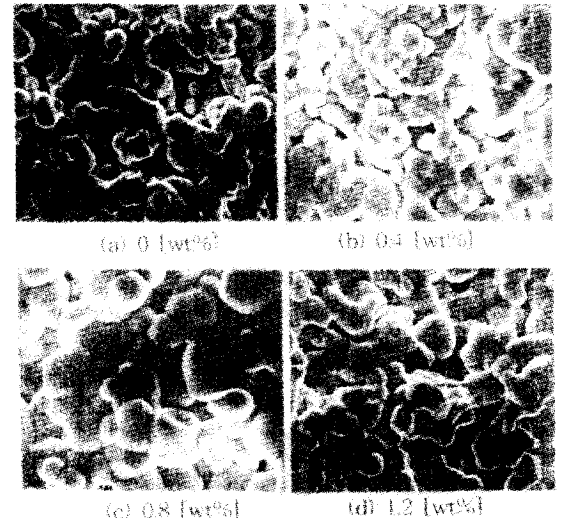


사진 2. 소성온도에 따른 $BiNbO_4$ 시편의 미세구조 (0.8 [wt%] Cr_2O_3 첨가)

Photo 2. Microstructure of $BiNbO_4$ specimens with sintering temperature (0.8 [wt%] Cr_2O_3 addition)

의 분리가 이루어지고, 소성온도의 증가에 의해 grain 이 성장하다가, 1030°C에서는 과잉소결로 입자간이 용착된 것으로 관찰된다.

그림 1에 X-RD 분석 결과를 나타내었다.

Cr₂O₃의 첨가량의 변화에 따른 peak의 변화는 관찰되지 않았고, 소결온도에 따라서는, 930°C 이상에서 사방정계의 결정구조를 이루다가, 1030°C에서 소결시, 삼사정계로의 peak의 변화가 발생하였다. 이것은 BiNbO₄가 저온상에서 고온상으로 비가역적인 상전이를 일으킴⁶⁾에 의한 것으로 생각된다.

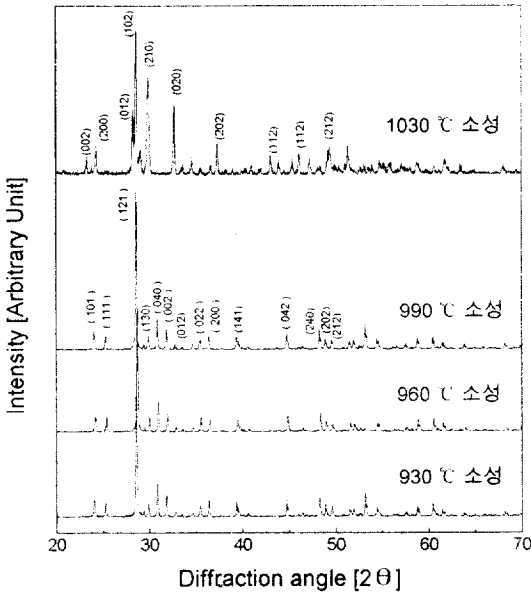


그림 1. 소결온도에 따른 BiNbO₄ 시편의 X-RD peaks

Fig. 1. X-RD peaks of BiNbO₄ specimens with sintering temperature

그림 2와 3에 소결온도와 Cr₂O₃첨가에 따른 BiNbO₄ 세라믹스의 겉보기 밀도와 unit cell의 체적 변화를 나타내었다. 이 때, unit cell의 체적은, X-RD peak의 위치와 밀러지수로부터 lattice parameter를 구하여 계산하였다. Cr₂O₃첨가에 의해서는, 첨가량이 증가하면서 단위격자의 체적이 감소되어 0.8 [wt%]일 때 최소치를 보인다. Cr³⁺이온과 Bi³⁺이온은 같은 oxidation state를 가지므로, Cr³⁺이온이, 휘발된 Bi³⁺ 격자를 치환함에 의한 추가적인 defect의 형성은 없고, Cr³⁺이온의 반경(0.62Å)이 Bi³⁺의 반경(1.03Å)보다 작으므로, unit cell의 체적이 감소한 것으로 생각된다. 또한, 체적이 최소일 때 최대 밀도를 보이는것은, unit cell의 체적이 감소되면 oxygen의 확산이 억제되어 소결체 표면에서의 Bi₂O₃의 휘발이 감소하여 밀도향상에 기여하게 된 것으로 생각된다. 소결온도에 따라서는, unit cell의

체적은 960°C 소성 시 최소치를 보였으나, 밀도는 990°C 소성까지 증가하였다. 이는 Bi₂O₃의 휘발에 따른 공극의 증가보다는 치밀화의 진행에 의한 기공의 제거가 우세하여 소결밀도가 증가한 것으로 보인다. 1030°C에서 소결 시는 밀도가 급격히 감소하는데, 이는 BiNbO₄가 고온상으로 상변이를 일으킴에 의한 것으로 생각된다.

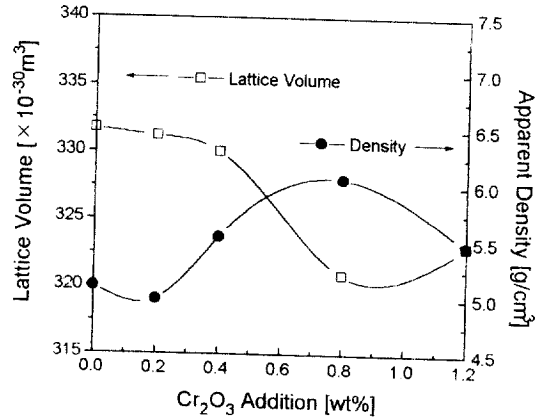


그림 2. Cr₂O₃ 첨가량에 따른 BiNbO₄ 시편의 격자 체적 및 소결밀도

Fig. 2. Unit cell volume and sintered density of BiNbO₄ specimens with Cr₂O₃ addition

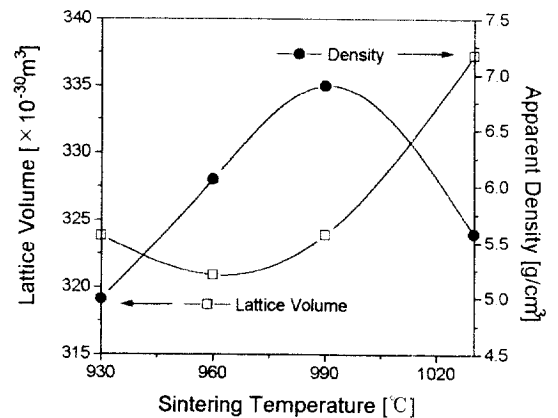


그림 3. 소결온도에 따른 BiNbO₄ 시편의 격자 체적 및 소결밀도

Fig. 3. Unit cell volume and sintered density of BiNbO₄ specimens with sintering temperature

3.2 BiNbO₄ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

그림 4와 5에 Cr₂O₃ 첨가량과 소결온도에 따른

유전율과 품질계수 $Q \cdot f$ 의 변화를 나타내었다. Cr의 첨가가 증가함에 따라 유전율이 증가하여 0.8 [wt%]에서 최대치를 보이는데, 이는 밀도의 변화와 유사하다. 또한, 소성온도에 따른 유전율의 변화도 밀도의 변화와 같은 특성을 보이는데, 이는 밀도의 증가 원인인, 비유전율이 1인 내부기공의 감소와 결정립의 크기 증가에 의한 결정입계의 감소로 기공과 결정입계에서 발생하는 전하포획현상이 감소하기 때문이다.⁷⁾ 또한, 이온반경이 작은 Cr^{3+} 이온이 Bi^{3+} 이온을 치환함으로써 내부이온들간의 거리가 늘어나 분극율

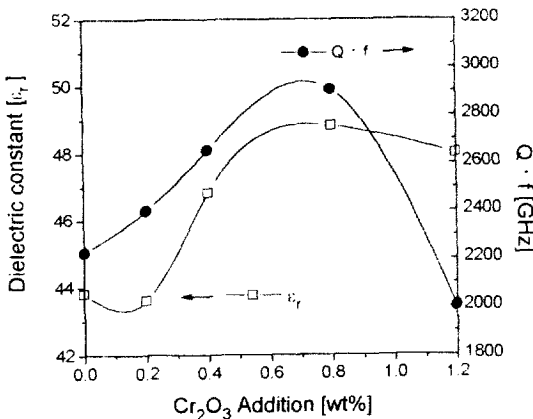


그림 4. Cr_2O_3 첨가량에 따른 $BiNbO_4$ 시편의 유전상수 및 품질계수

Fig. 4. Dielectric constant and quality factor of $BiNbO_4$ specimens with Cr_2O_3 addition

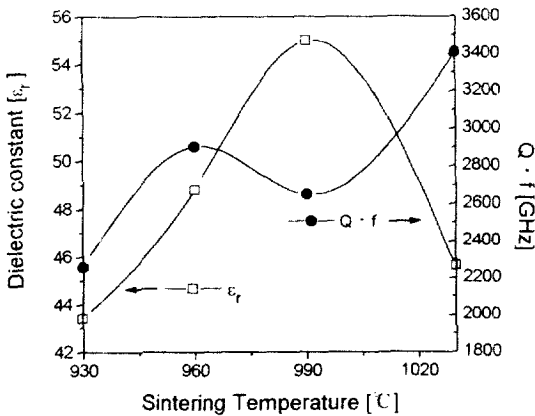


그림 5. 소성온도에 따른 $BiNbO_4$ 시편의 유전상수 및 품질계수

Fig. 5. Dielectric constant and quality factor of $BiNbO_4$ specimens with sintering temperature

이 증가하여 유전율을 높인 것으로 생각된다.

품질계수의 변화는, Cr_2O_3 첨가량이 증가하면서 $Q \cdot f$ 도 증가하나, 1.2 [wt%] 첨가시는 감소하는데, 이는 grain 계면에 집중된 불순물 Cr에 의해 쌍극자 완화 혹은 공간전하분극 완화에 기인한 열적활성화에 의해 유전손실이 생기는 것으로 사료된다.⁸⁾

또한, 소결온도에 따라서는, 960°C에서 최대값 $Q \cdot f$ 는 3000 [GHz]을 보이고, 이후는 감소하다가 상변이를 일으키는 1030°C에서 증가한다. 품질계수는 유전율과 반비례하는 관계를 가지고 이 조성에서도 같은 결과를 보이고 있다.

다층 유전체기판 집적회로는 유전체 기판 tree-plate 전로로 구성되고, 이러한 전로를 이용하여 구성된 공진기의 손실은, 유전체 기판에서의 유전손과 내부도체의 도체손에 의해 생기는데, 이동통신대역인 2 [GHz] 이하의 주파수 대역에서는 도체손이 더욱 크므로, 유전체의 $Q \cdot f$ 가 3000[GHz], 공진주파수가 2 [GHz]라 할 때, 내부도체인 Ag가 이상적으로 형성된 경우에도, 유전손이 도체손의 20% 이하이므로, 품질계수 $Q \cdot f$ 가 3000[GHz] 이상이면 직충형 소자로서의 응용에 충분하다고 할 수 있다.⁹⁾

그림 6 과 7에 Cr_2O_3 첨가량과 소성온도에 따른 공진주파수의 온도변화를 나타내었다.

Cr의 첨가량이 증가하면서, 공진주파수의 온도계수가 (-)에서 (+)로 증가하는 경향을 보인다. 공진주파수의 온도계수는

$$\tau_f = -\frac{1}{2} \tau_\epsilon - \alpha_l$$

(τ_ϵ : 유전율의 온도계수, α_l : 선열팽창계수)

로 나타내지며, Cr^{3+} 이온이 Bi^{3+} 이온의 빈자리로 이동한 경우, 이온반경의 차이로 유전분극이 증가되고, 증대된 분극율의 진동에 의한 열적팽창의 보상¹⁰⁾으로 열팽창계수가 감소되어 τ_f 는 (+)로 접근한다. 또한, 원자가 등방성이 아닌 구조인 경우, 유전율의 온도계수는

$$\tau_\epsilon = \frac{(\epsilon_r - 1)(\epsilon_r + 2)}{\epsilon_r} \left[\frac{1}{3\alpha} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_V - \alpha_l - k \cdot \Delta a \cdot \alpha_l \right]$$

(Δa : dipole field 에 의한 분극율의 증가치, k : 비례상수) 와 같이 제 3항의 dipole field 에 기인한 추가적인 항을 고려해야 하므로, Cr 이온의 치환에 의한 추가적인 이온 분극율은 τ_ϵ 를 (-)로 만들어, 결과적으로 τ_f 를 (+)에 접근시킨다고 생각된다. 소성온도에 따른 공진주파수의 온도계수의 변화도, Cr 첨가량에 따른 변화와 같이 격자체적이 작을수록, 온도계수가 0 에 근접하게 되는데, 이는 이온간의

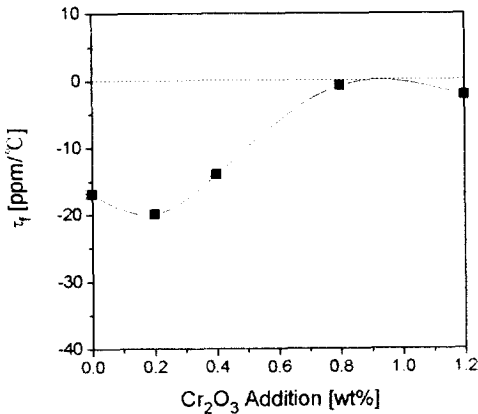


그림 6. Cr₂O₃ 첨가량에 따른 BiNbO₄ 시편의 공진주파수 온도계수

Fig. 6. Temperature coefficient of resonant frequency of BiNbO₄ specimens with Cr₂O₃ addition

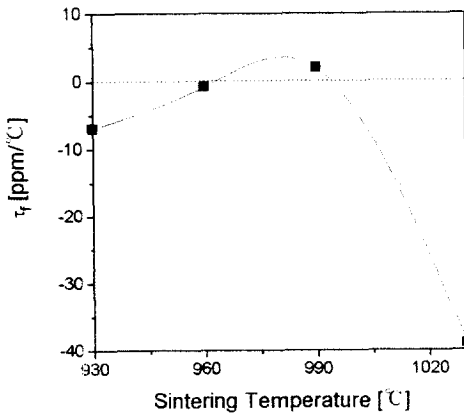


그림 7. 소결온도에 따른 BiNbO₄ 시편의 공진주파수 온도계수

Fig. 7. Temperature coefficient of resonant frequency of BiNbO₄ specimens with sintering temperature

결합거리가 짧을수록 결합력이 높아 선열팽창계수가 작게 되는 것에 기인한다고 생각된다.

4. 결 론

본 논문에서는 이동통신대역에서의 다층 유전체기판 집적회로로의 응용을 위해, 유전체기판 조성으로, BiNbO₄ + 0.05 [wt%] V₂O₅ + x [wt%] Cr₂O₃ 를 선택하여 Cr₂O₃의 첨가량을 변화시켜, 내부도체의

융점 부근인 930°C~1030°C에서 소결하여 그의 구조적 특성과 마이크로파 유전특성을 조사하였다.

그 결과, Cr₂O₃가 소결제로 작용하여 Cr₂O₃ 0.8 [wt%] 첨가 시, 내부도체로 특성이 우수한 Ag의 융점인 960°C에서도 양호한 grain의 성장을 보여, 내부도체 Ag와의 동시소성의 가능성을 보였다. 또한, Cr₂O₃를 0.8 [wt%] 첨가하여 960°C에서 소성했을 때, 격자체적이 최소치를 나타내었는데, 이러한 격자체적의 감소에 의해 공진주파수의 온도변화가 감소하여 τ_r ≃ 0 [ppm/°C]을 얻을 수 있었고, 이 때의 마이크로파 유전특성은 ε_r = 49, Q · f ≃ 3000 [GHz]로, 비교적 낮은 마이크로파 대역인 이동통신대역 (< 2 [GHz])에서의 적층형 마이크로파 소자용 유전체 기판으로의 응용에 적합한 특성을 나타내었다.

※ 본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 기초전력공학공동연구소의 주관으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. T. Okawa et al., "The Application of Microwave Ceramics", Proc. of 9th IEEE. ISAF., pp.367-371, 1994.
2. H. Kaqata et al., "Low-Fire Bismuth-Based Dielectric Ceramics for Microwave use", Jpn.J. Appl.Phys., Vol.31, pp.3152-3155, 1992.
3. M. Nakano et al., "Low-Temperature-Fireable Dielectric Material Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃-(Pb,Ca)(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ for Microwave use", Jpn.J.Appl.Phys., Vol.32, pp.4314-4318, 1993.
4. Y. Kobayashi, "Microwave Measurement of Dielectric Properties of Low-loss Materials by the Dielectric Rod Resonator Method", IEEE Trans. Microwave Theory & Tech., Vol.MTT-33, No.7, pp.588-592, 1985.
5. D. Kajfez, P.Guillon, "Dielectric Resonators", Artech House, pp.53-61, 1986.
6. BiNbO₄(High Temp), JCPDS card, No.16-486
7. 이두희, 박창엽, "마이크로파 유전체 세라믹스의 개발", 기초전력공학공동연구소 연구보고서,1993.
8. R. V. Hippel, "Dielectrics and Waves", John Wiley & Sons, 1954.
9. H. Shimoda et al., "Development of a High-Q

Multilayer Ceramic Resonator", Jpn.J.Appl.Phys., Vol.31, pp.3160-3163, 1992.

10. T. Hiuga, "Ordering of Ba(B_{1/3}B'_{2/3})O₃ Cerami-

cs and Their Microwave Dielectric Properties", Jpn.J.Appl.Phys., Vol 28, Suppl.28-2, pp.56-58, 1989.

저자소개



박정호

1967년 9월 23일생. 1990년 2월 연세대학교 공대 전기공학과 졸업. 1992년 연세대학교 대학원 전기공학과 석사. 현재 연세대학교 대학원 전기공학과 박사과정. 1992년 94년 삼성전기(주) 연구원.

현재 연세대학교 산업기술연구소 연구원.



최형욱

1964년 7월 22일생. 1987년 2월 연세대학교 공대 전기공학과 졸업. 1989년 8월 연세대학교 대학원 전기공학과 석사. 1993년 2월 연세대학교 대학원 전기공학과(공학) 석사. 현재 연세대학교 산업기술연구소 전문연구원.



상낙원

1967년 11월 7일생. 1990년 2월 연세대학교 공대 전기공학과 졸업. 1992년 2월 연세대학교 대학원 전기공학과 석사. 1992년-95년 8월 삼성전자 특수사업부 LCD 3팀 주임연구원. 현재 연세대학교 대학원 전기공학과 박사과정.



박창엽

1935년 2월 13일생. 1958년 연세대학교 전기공학과 졸업. 1960년 연세대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1973년 연세대학교 대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 연세대학교 전기공학과 교수.



윤광희

1964년 1월 18일생. 1988년 연세대학교 전기공학과 졸업. 1990년 연세대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 연세대학교 대학원 전기공학과 박사과정.