

BiNbO₄ 마이크로파 유전체의 저온 소결 및 유전 특성

윤상옥, 권혁중, 김관수, 이현식, 심상흥*, 박종국*
 강릉대학교, 강원대학교*

Low sintering and dielectric properties of BiNbO₄ microwave dielectrics

Sang-Ok Yoon, Hyeok-Jung Kwon, Kwan-Soo Kim, Hyun-Sik Lee, Sang-Heung Shim* and Jong-Guk Park*
 KangNung Nat. Uni., Kangwon Nat. Uni.*

Abstract

BiNbO₄ ceramics were sintered under the presence of zinc-borosilicate(ZBS) glass and resultant microwave dielectric properties were investigated with a view to applying the composition to LTCC technology. The addition of 5~20 wt% ZBS glass ensured successful sintering below 900°C. In general, increased addition of ZBS glass increased sinterability and temperature coefficient of resonant frequency(τ_f), but it decreased the dielectric constant(ϵ_r) and quality factor($Q \times f_0$) significantly due to the formation of an excessive liquid.

The sintered BiNbO₄ ceramics at 900°C with 15 wt% ZBS glass demonstrated 25 in dielectric constant(ϵ_r), 3,700 in quality factor($Q \times f_0$), and -32 ppm/°C in temperature coefficient of resonant frequency(τ_f).

Key Words : BiNbO₄, LTCC, Zinc-borosilicate, Dielectrics

1. 서 론

최근 이동통신의 발달로 인해 전자부품의 고주파화, 소형화가 필수적인 요소로 대두되었다. 이러한 경향에 따라 전자부품의 MCM(Multi chip module), SMD(Surface mounting device)가 빠르게 진행되고 있다. 이처럼 부품의 집적, 모듈화를 위해서는 MLP(Multi layer process) 공정과 전극과의 동시소성이 필수요소이다.

최근엔 LTCC용 전극재료로서 전기적 특성이 우수하고, Air 분위기에서 소성이 가능하여 공정적으로 경제적인 Ag 계가 각광 받고 있다. 그러나 Ag의 경우 융점이 960°C로 낮기 때문에 대부분의 LTCC는 900°C이하에서 소성 가능해야 한다. Ag 전극과 동시 소성이 가능한 저온소결 유전체로는 BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂, CaZrO₂, Bi₂O₃-Nb₂O₅ 등이 제시된 바 있다[1-3]. 그 중에서도 특히 Bi₂O₃-Nb₂O₅계 유전체가 다른 조성에 비해 상대적으로 낮은 소결온도를 갖고 있기 때문에 저온 소결용 재료로 주목을 받고 있다. 그러나 BiNbO₄ ceramic의 소결온도(925°C)가 Ag의 용융점보다는 낮은 온도로 자체 소결이 가능하지만, 소결시 Ag의 확산을 충분히 억제시키기 위해서는 875°C 이하에서 소결이 가능해야한다[4].

본 연구는 적층일체형 RF 수동소자 모듈 구현을 위한 저온소결 유전체로의 사용을 위해 Zinc-borosilicate(ZBS) glass를 정량적으로 첨가한 BiNbO₄ ceramic의 마이크로파 유전특성을 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서는 일반적인 고상법인 산화물 혼합법(mixed

oxide method)을 이용하여 Bi₂O₃(일본고순도화학, 99.9%), Nb₂O₅(일본고순도화학, 99.9%)를 사용하여 정량적으로 칭량한 후 24 시간 동안 ball milling하여 혼합한 후, 800 °C에서 2 시간 하소하여 BiNbO₄ ceramics를 합성하였다. Glass frit은 1300°C에서 1 시간 동안 유지, 용융시킨 후, 증류수에 급냉 시켜 제조한 ZBS glass frit을 사용하였다. 저온소결용 마이크로파 유전체를 제조하기 위해 ZnNb₂O₆ 세라믹스에 glass frit 5~20 wt% 까지 정량적으로 첨가한 후, 24 시간 동안 ball milling으로 혼합한 후 건조하여 분말을 합성하였다. 성형은 직경이 15 mm 원통형 mould를 사용하여 1000 kg/cm²의 압력으로 pellet 형태로 성형하였으며, 소결은 각각 800~950°C에서 2 시간 동안 10 °C/min 승온 속도로 공기 중에서 소결한 후 로냉을 하였다. 분말 합성 및 온도에 따른 상변화와 미세구조 분석은 X-선 회절분석기(MO3XHF, MAC Science, Japan), FE-SEM (S-4200, Hitachi, Japan)을 이용하였다. Pellet 소성체의 마이크로파 유전특성은 시편을 두 개의 평행 도체판 사이에 유전체를 넣고 Hakki-Colemann법으로 network analyzer (HP8720ES, Agilent, U.S.A)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

고상반응으로 Bi₂O₃, Nb₂O₅를 정량적으로 합성한 후 800°C에서 2 시간 동안 하소하여 합성된 BiNbO₄ ceramics에 ZBS glass를 5~20 wt% 로 정량적으로 합성한 후 800~925°C에서 2 시간동안 소결한 결과, 15 wt%의 ZBS glass를 첨가하였을 때 875°C 이하에서 완전소결이 이루어지는 것을 확인할 수 있었다. ZBS glass를 첨가하여 소결한 BiNbO₄ ceramics의 이차상의 유무와 미세구조를 관찰하고

자 XRD와 FE-SEM 분석결과 2차상은 관찰되지 않았으며, 미세구조 변화에서는 glass 함량이 증가함에 따라 NLPS (Non-reactive Liquid Phase Sintering) 소결기구에 따라 기공에 액상이 채워지는 것을 그림 1에서 확인할 수 있다.

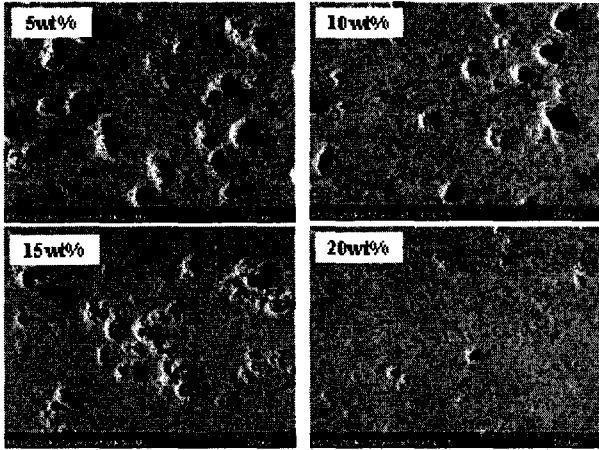


그림 1. ZBS glass 함량에 따라 900°C 에서 소결한 BiNb₂O₆ ceramics의 시편의 내부 미세구조 변화.

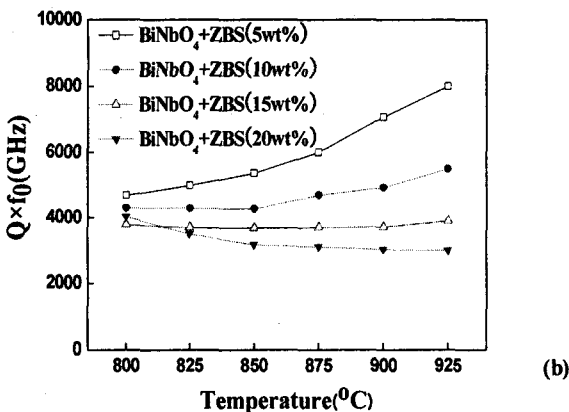
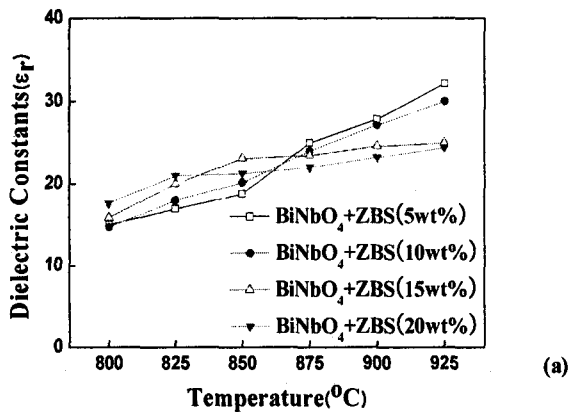


그림 2. 소결온도에 따른 ZBS glass가 첨가된 BiNbO₄ ceramics의 유전율(a) 및 품질계수(b) 변화.

그림 2의 (a)와 (b)는 ZBS glass를 첨가하여 소결한 BiNbO₄ ceramics의 유전 특성을 나타낸 것이다. 일반적으로 유전율은 재료 자체의 특성을 갖기 때문에 소결 온도가 증가함에 따라 선수축을 변화와 같이 증가하는 특성을 나타지만 ZBS glass 함량이 증가함에 따라 감소하는 특성을 나타내었는데, 이는 Bi³⁺에 Zn²⁺가 일부 치환되어 유전을 감소되는 것으로 사료된다. 또한 glass 함량이 증가함에 따라 품질계수가 감소하는 특성을 나타내었는데, 일반적으로 유전손실은 결함, 2 차상, 기공 등에 의해 발생할 수 있는데, X-선 회절 분석 결과에서 2 차상은 발견되지 않았지만, 첨가된 ZBS glass가 결정립 성장을 억제하면서 계면에 다량의 액상 분포시키면서 결정립(grain boundary)의 결함 등에 의한 것으로 사료된다[5]. BiNbO₄ ceramics에 ZBS glass를 5~20 wt% 로 첨가하여 900°C 에서 소결한 시편의 공진주파수 온도계수 변화를 측정된 결과, ZBS glass 함량이 증가함에 따라 온도계수가 음(-)에서 양(+)으로 증가하는 특성을 나타내었다. 따라서 큰 positive 값의 공진주파수 온도계수(τ_f)를 갖는 TiO₂ ceramics를 소량 첨가한 후 공진주파수 온도계수 보정을 통해 적층일체형 RF 수동소자 모듈 구현을 위한 저온소결 유전체로 응용이 가능할 것으로 사료된다.

4. 결론

BiNbO₄ ceramics에 ZBS glass를 5~20 wt%으로 첨가한 후 800~925°C 에서 2 시간동안 소결한 결과 ZBS glass가 15 wt% 일 때 875°C 이하에서 완전 소결이 이루어졌다.

BiNbO₄ ceramics에 ZBS glass를 25 wt% 첨가하여 900°C 에서 소결한 결과 유전율(ε_r) 25, 품질계수(Q×f₀) 3,700, 공진주파수 온도계수(τ_f)=-32 ppm/°C의 유전특성을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] K. Wakino, K. Minai, and H. Thamara, "Microwave characteristics of (Zr,Sn)TiO₄ and BaO-PbO-N₂d₃-TiO₂ dielectrics resonator", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 67, No. 4, p. 278, 1984.
- [2] H. Mandai, S. Okubo, "Low temperature fireable dielectric ceramic material", Am. Ceram. Soc., Vol. 32, p. 91, 1993.
- [3] H. Kagata, T. Inoue and J. Kato, Jpn., "Low-fire microwave dielectric ceramic and multilayer devices with silver internal electrode", J. Ceram. Trans., Vol. 32, p. 81, 1992.
- [4] Smithells, Metal Reference Book, edition, Butterworths, London, 6th, p. 9, 1983.
- [5] M. Takata and K. Kageyama, "Microwave Characteristics of A(B³⁺_{1/2}B⁵⁺_{1/2})O₃ Ceramics (A=Ba, Ca, Sr; B³⁺=La, Nd, Sm, Yb; B⁵⁺=Nb, Ta)," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, No. 10, p. 1955, 1989.