

BiNbO₄ 세라믹스의 유전 특성과 미세구조에 관한 연구

논문
11-3-7

Microwave Dielectric Properties and Microstructure of BiNbO₄ Ceramics

고상기, 김현학, 김경용

(Sang-Ki Ko, Hyeon-Hak Kim, Kyung-Yong Kim)

Abstract

Microwave dielectric properties of BiNbO₄ containing CuO and V₂O₅ (BN ceramics). BN ceramic with 0.07wt% V₂O₅ and 0.03wt% CuO (BNC3V7) was sintered at 900 °C where it is possible for these to be co-fired with Ag electrode. The dielectric constant of 44.3, TCF (Temperature Coefficient of resonance Frequency) of 2 ppm/°C and Q×f₀ value (product of Quality value and resonance Frequency) of 22,000GHz could be obtained from those ceramics. It is observed that orthorhombic structure was stable 1000°C. As sintering temperature increases, the dielectric properties decreased. The main reasons were abnormal grain growth and the main peak of triclinic moved from the main peak of orthorhombic.

Key Words(중요 용어) : BiNbO₄ ceramics(BiNbO₄ 세라믹스), Dielectric property(유전 특성), Co-firing (동시소성)

1. 서 론

전자 산업의 발전과 정보화 시대로의 빠른 진입으로 인하여 이동 통신기기의 사용이 급증하고 있는데 이러한 이동 통신 수요의 주종은 휴대용 전화기로서 주로 UHF대역의 이동 통신 단말기이며 현재 통화 수용 급증으로 인하여 1.9GHz 대역의 PCS대역의 단말기도 각광을 받고 있다. 이런 단말기의 소형, 경량화를 위해 전자부품, 특히 부피가 크고 무게가 많이 나가는 RF필터와 같은 전자 부품은 소형화와 SMD (Surface Mounted Devices) 화가 필수적이다. 이에 따라 적층형 capacitor 나 다층회로기판의 제작 분야에서 보편화되어 있는 Tape casting에 의한 소자의 다층화 기술이 주목을 받고 있다. 이 기술을 이용 소자를 제조하는 경우에는 구성하는 유전체 물질이 내부회로를 구성하는 도체 금속의 용융점보다 낮은

온도에서 소결이 가능해야 한다. 특히 수 백 MHz 이상의 마이크로파 대역에서는 다층 소자의 내부 도체 금속의 저항에 의한 손실이 소자의 성능에 큰 영향을 끼치므로¹⁾ 내부 도체 금속은 Ag 나 Cu 와 같은 높은 전기전도도를 가지는 금속을 사용하는 것이 유리하다. 그러나 휴대용 전화기의 공진 소자나 필터, duplexer 제조에 사용되는 마이크로파 유전체 재료의 경우 소결온도 범위가 대개 1200 °C ~ 1500 °C 사이로 Ag (961 °C) 나 Cu (1064 °C) 의 용융점보다 매우 높으므로 이들을 그대로 사용하는 것은 불가능하다. 따라서 기존의 마이크로파 유전체 재료에 소결조제를 첨가하거나 그 자체로 소결온도가 낮은 저온소결형 마이크로파 유전체 재료를 개발하여 Ag 나 Cu 와 동시소결이 가능토록 하기 위한 연구가 진행되고 있다. 특히 Ag 전극은 소결온도 900°C 에서 대기 중에서 사용이 가능하며 저항이 낮아 제품의 품질계수를 높일 수 있으므로 내부전극의 전도체로 많이 사용된다. 이 중 Bi₂O₃ - Nb₂O₅ 계 유전체는 그 자체가 가지는 상대적으로 낮은 소결온도 (1100 °C)로 인해 주목을 받는 재료이다. Bi₂O₃ - Nb₂O₅ 계의 체계적인 상평형에 대한 연구는 Roth

* : KIST 세라믹 공정센터
(서울시 성북구 하월곡동 39-1, 우편번호: 136-791)
E-mail: ksk@kistmail.kist.re.kr
1997년 10월 27일 접수, 1997년 12월 20일 심사완료

등²⁾에 의해 처음 시도되었으며 그 이후 이를 적층형 capacitor 나 압전재료로 이용하기 위한 저주파 대역에서의 유전 특성에 관한 연구가 다수 보고된 바 있다.^{3),4)} Bi₂O₃ - Nb₂O₅ 계에 CuO, V₂O₅(BN Ceramics)등의 소결조제를 첨가하여 저온소결을 시도한 연구를 보고한 바 있으나 Hiroshi 등은 소결조제의 첨가량 변화에 대한 체계적인 분석과 정량적 분석이 결여되어 있다⁵⁾. 따라서 본 연구에서는 Bi₂O₃ 와 Nb₂O₅ 가 1 : 1 mol 비 조성인 BiNbO₄ 유전체에 소결조제로 CuO 와 V₂O₅ 를 첨가하여 Ag와 동시소결이 가능한 875~950℃ 의 온도 범위에서 소결시켜 소결온도의 변화에 따른 소결거동과 마이크로파 대역에서의 유전 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 또한 SEM사진 관찰을 통해 미세구조의 변화와 XRD분석을 통해 회절 피크의 변화 관계를 비교 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 원료 물질의 제조

Bi₂O₃ 와 Nb₂O₅ (99.9 %, 日, 고순도 화학)를 mol 비로 1 : 1이 되도록 평량한 후 에탄올 중에서 24시간 습식으로 혼합하였다. 혼합 완료 후 전기 오븐에서 건조시킨 다음 전기로에서 5℃/min.의 승온속도로 800℃에서 2시간 하소하였다. 저온소결용 시편을 제조하기 위해 하소한 분말에 소결조제로 CuO(99.9 %, 日, 정동화학) 와 V₂O₅ (99.9 %, 日, 고순도 화학)를 첨가하였으며 소결조제의 첨가량 변화는 Table.1 에 나타내었다. 소결조제를 첨가한 후 하소한 경우와 동일한 조건으로 24시간 습식으로 혼합하여 건조하였다. 건조된 분말의 binder로서 5wt% PVA 수용액을 결합제로 첨가하여 혼합한 다음 BN 세라믹의 조성의 소결성과 유전특성을 조사하기 위해 직경이 15mm인 disk형 mold에서 600 kg/cm²의 압력으로 성형하였다. 소결은 대기 중에서 5℃/min.의 속도로 승온하여 875℃-1000℃ 의 온도 범위에서 2시간 유지한 후 5℃/min.속도로 냉각하였다. 아르키메데스 법으로 소결시편의 밀도를 측정하여 소결거동을 조사하였고 소결체의 상관관계는 X선 회절 분석 장치 (Phillips, PW 17100)를 사용하여 분석하였다. 소결시편의 미세구조를 알기위해 800℃에서 30분간 Thermal etching한 후 주사 전자현미경 (JEOL, JAX 8600)을 사용하여 연마면을 관찰하였다. 마이크로파 대역에서의 유전특성은 원주상의 시편을 평행한 두개의 도체판 사이에 삽입한 다음 TE₀₁₁ 모드의 공진특성곡선을 얻어 유전체의 비유전율 (ϵ_r)

과 품질계수 (Q) 를 계산하는 Hakki - Coleman 법⁶⁾을 이용하였다. 그리고 공진 주파수의 온도계수 (Temperature coefficient of Resonance Frequency, TCF)는 알루미늄으로 만든 cavity 공진기내에 시편을 넣고 25℃ 과 65℃ 에서의 공진 주파수 f_{25} 와 f_{65} 를 측정하여 다음의 식으로 계산하였다.

$$TCF = \frac{1}{f_{25}} \times \left[\frac{f_{65} - f_{25}}{40} \right] \times 10^6 \quad (1)$$

표 1. 시편의 조성

Table.1. Composition of specimens

Specimen	Basic composition. (mol)		additive content. (wt %)	
	Bi ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	CuO	V ₂ O ₅
BNV7	1	1	-	0.07
BNC3V7	1	1	0.03	0.07
BNC5V7	1	1	0.05	0.07

3. 결과 및 고찰

3.1 X선 회절 분석

Fig. 1은 BiNbO₄를 800~1050℃ 온도로 소결하였을 때 소결온도 변화에 따른 소결체의 X선 회절 분석의 결과를 나타내고 있다. 800℃에서 BiNbO₄의 저온 안정구조인 사방정 결정구조의 완전한 상이 형성됨을 알 수 있고 소결온도가 증가함에 따라 1000℃까지 사방정구조의 피크 강도가 증가함을 알 수 있다. 이러한 X선 회절 분석의 결과는 BiNbO₄의 경우 소결온도 1020℃까지 사방정 구조가 안정하다는 Roth 등의 보고와 일치한다.²⁾ 그러나 소결온도 1050℃ 이상의 온도에서는 고온 안정 구조인 복잡한 삼방정 구조로 완전하게 동소변태되어 1000℃이하에서 볼 수 있는 사방정구조의 피크와는 완전히 다른 피크가 발생함을 알 수 있다. Fig.2는 BiNbO₄에 소결조제로 0.07wt% V₂O₅ 과 0.03wt% CuO 첨가한 BNC3V7 시편의 소결온도 변화에 따른 X선 회절 분석 결과를 나타내고 있다. BNC3V7의 경우에도 저온 안정상인 사방정 구조의 X선 회절 피크가 1000℃까지 안정하게 나타남을 알 수 있다. 그러나 소결온도 900℃에서 (121)면의 주회절 피크와 (040), (002)등의 면에서 최대피크 강도를 보이다가 소결온도가 증가함에 따라 피크의 강도가 감소하며 소결온도 950℃ 이상의 온도에서 주회절 피크가 고온에서 안정한 삼

방향 주피크인 (102)의 저 각도 방향으로 약간 이동함을 알 수 있다. 또한 소결온도 1000°C에서는 X선 회절 분석 결과 그림에는 잘 나타나지 않았지만 회절 강도가 매우 작지만 삼방정의 (012) 피크가 발생함을 관찰 할 수 있었다. 이러한 XRD분석으로

BNC3V7 시편은 소결온도 900°C에서 제일 좋은 유전특성을 가지며 소결온도가 증가함에 따라 유전특성이 감소할 것으로 예상되며 각 소결온도에서 소결한 시편의 유전 특성 측정 결과 X선 회절 분석 결과와 일치하였다.

3-2. 소결조제 첨가에 따른 유전 특성 변화 소결 거동

액상 소결조제로 용점이 690°C인 V₂O₅ 만 첨가하는 경우에는 소결조제 양이 0.07 wt% 이하인 경우에는 소결온도 900°C 에서 유전 상수 32, Q×f₀값이 2,500GHz 이하, 소결밀도는 7.0g/cm³로 낮은 유전특성을 가졌다. 또한 소결조제로 V₂O₅만 단독으로 첨가하는 경우에는 소결조제 양이 0.07 wt% 이상 첨가되어도 V₂O₅ 가 0.07wt % 일 때의 유전특성값에 비해 커다란 유전특성 변화가 없었다. 따라서 소결조제중 V₂O₅ 의 첨가량은 0.07 wt% 로 고정된 후 CuO를 변화하면서 실험하였다. CuO는 용점이 1020°C이기 때문에 1000°C에서 소결하는 경우에는 그 자체로 액상을 형성하지 않는다. 하지만 상태도에 따르면 V₂O₅ 와 CuO가 공존하는 경우에는 V₂O₅ 는 CuO와 eutectic melting이 일어나 650°C 온도 이하에서 액상이 형성됨을 알 수 있다.⁷⁾ 따라서 BNV7를 기준으로 CuO 0.03wt%, 0.05wt% 첨가하여 BNC3V7, BNC5V7의 시편을 제작한 후 유전 특성을 비교 검토하였다. 소결조제의 양을 변화시킨 BNV7, BNC3V7, BNC5V7 조성의 시편에 대해 소결온도 변화에 따른 유전 상수의 변화는 Fig.3에 나타내었고 Q×f₀값(product of Quality value and resonance Frequency)의 변화는 Fig.4에 나타내었다. 그림에서 보는바 와 같이 V₂O₅ 만 첨가되어 있는 BNV7 시편 보다는 V₂O₅에 CuO가 함께 첨가되어 있는 BNC3V7, BNC5V7 시편의 경우 875°C에서 소결이 완전하게 진행되어 유전을 43이상, Q×f₀값 15,000GHz 이상의 값을 나타내었다. 이러한 현상은 V₂O₅과 CuO가 공존하는 경우에 V₂O₅의 용점보다 더낮은 온도 인 650°C에서 eutectic melting이 발생하여 액상이 만들어 지므로 더낮은 온도에서 결정립 성장에 필요한 활성화 에너지를 감소시키고 확산 속도를 증가시켜 소결온도 875°C에서 이미 용해와 재석출에 의한 소결 단계를 지나 소결의 다음 단계라 할 수 있는 결정립 성장에 의해 소결이 진행되기 때문으로 생각된다. BNC3V7보다 CuO가 더많이 첨가된 BNC5V7 시편의 경우 유전율은 소결온도 변화에 따라 감소 폭이 작은 반면 공진 주파수 (f₀) 6~7 GHz에서 측정된 Q

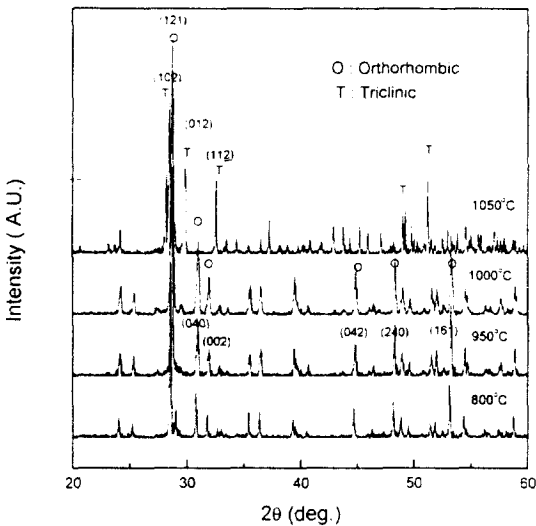


그림 1. 소결온도에 따른 BiNbO₄의 XRD 패턴
Fig. 1. XRD patterns of BiNbO₄ at various sintering temperatures.

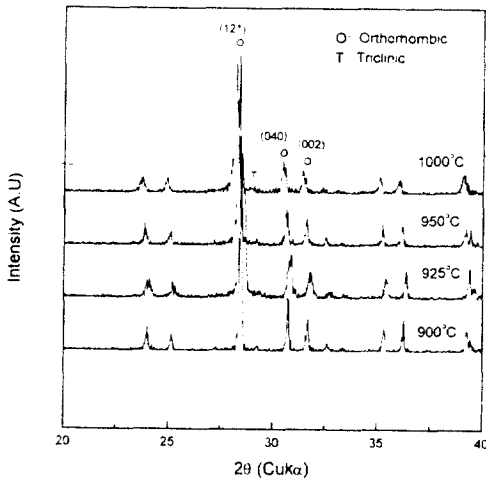


그림 2. 소결온도에 따른 BNC3V7 시편의 XRD 패턴
Fig. 2. XRD patterns of BNC3V7 specimen at various sintering temperatures.

$\times f_0$ 값의 경우 875°C에서 최대 값을 가지다가 급속히 감소함을 보여준다. 이것은 BNC5V7 시편의 경우 BNC3V7에 비해 많은 액상이 형성되어 소결온도

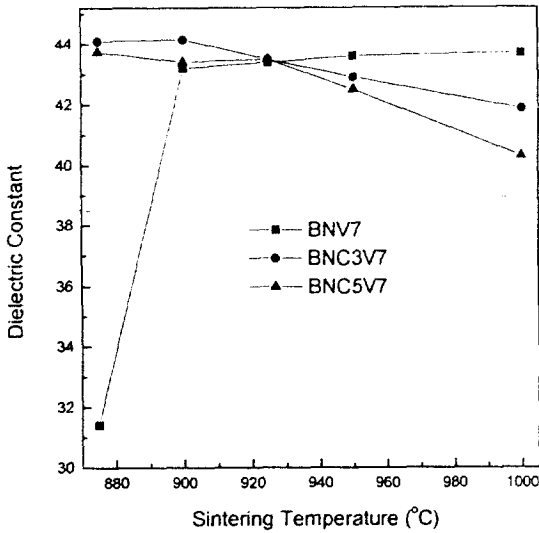


그림 3. 소결온도에 따른 시편들의 유전상수
Fig. 3. Dielectric constant as a function of sintering temperature for various specimens.

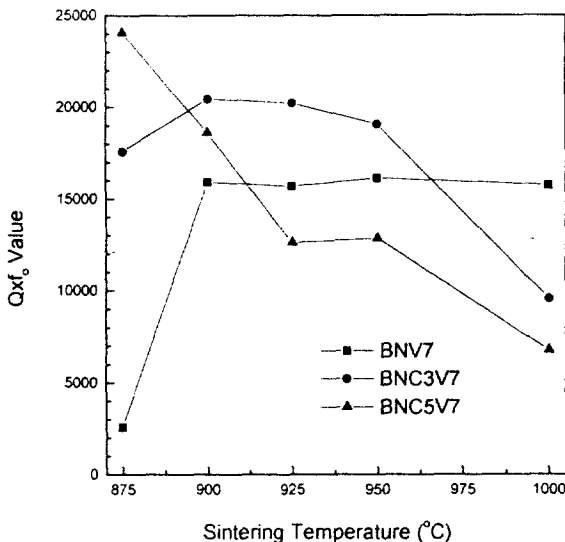


그림 4. 소결온도에 따른 시편들의 Qxf₀ 값
Fig. 4. Qxf₀ value as a function of sintering temperature for various specimens.

875°C에서 대부분의 소결이 진행되며 그 이상으로 소결온도가 증가함에 따라 결정립이 급속하게 성장하여 이로 인한 격자 결함, 입내 기공의 증가 등으로 재료의 유전손실($\tan \delta = 1/Q$)을 결정하는 감쇠정수가 증가하기 때문이라고 생각된다. BNC3V7의 경우 액상 소결조제 양이 BNV7과 BNC5V7에 비해 적당하므로 Ag전극의 확산으로 인한 손실 없이 Ag전극과 유전체 세라믹의 동시소성이 가능한 소결온도 900 °C에서 3가지 시편중 유전율 44.3, Qxf₀값 22,000GHz의 최대값을 나타내었다. 또한 소결온도에 따른 유전율과 $Q \times f_0$ 값 변화도 소결온도 950°C까지 일정하였으나 그 이상의 소결온도에서는 유전상수와 $Q \times f_0$ 값이 급속하게 감소하였는데 이 현상은 Fig.5의 미세조직 관찰결과에서 알 수 있듯이 abnormal grain의 성장과 관계가 있었다.

Fig. 5는 BNC3V7 시편을 소결온도에 따른 온도 계수를 나타내는 그림이다. 소결온도 875°C에서는 TCF 값이 +2.2 ppm/°C을 갖다가 소결온도가 증가함에 따라 약간 감소하다가 소결온도 950°C에서는 TCF 값이 -값으로 바뀌면서 -0.24 ppm/°C를 갖고 계속 감소함을 보여준다. 온도 계수는 조성 의존성이 크고 같은 조성일 때는 온도 계수는 크게 변하지 않는 것으로 알려져있으나 소결온도가 증가함에 따라 TCF가 약간 감소하였고 (-)값쪽으로 이동하였

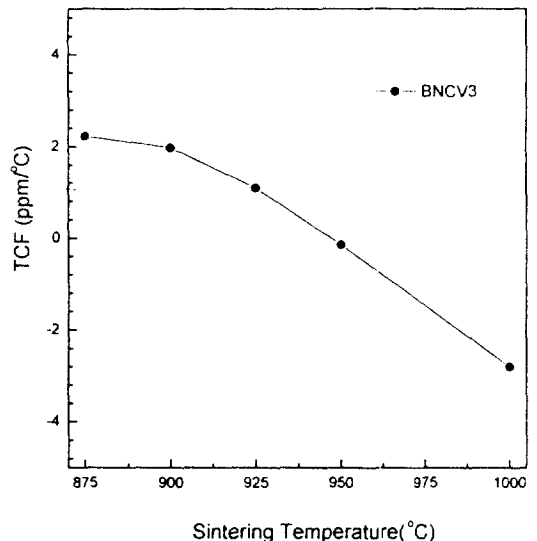


그림 5. 소결온도에 따른 BNC3V7 시편의 TCF
Fig. 5. TCF as a function of sintering temperature for BNC3V7 specimen.

다. 이와 같은 현상은 Fig.2에서 나타낸 XRD 분석결과에서 알 수 있듯이 소결온도가 증가함에 따라 저온 안정상인 사방정 피크들이 고온안정상인 삼방정 피크 쪽으로 이동하는 상전이 과정과 관계가 있다고 생각된다. 소결조제로 0.07wt% V₂O₅ 와 0.03wt% CuO 첨가하여 만든 BNC3V7 시편을 제조하여 소결온도에 따라 유전특성을 연구한 결과 Ag 전극과 동시소결이 가능한 900°C에서 유전상수 44.3, Q×fo값 22,000GHz, TCF값 2 ppm/°C의 우수한 유전 특성을 얻을 수 있었다.

3-3 소결거동 및 미세 구조 관찰

Fig. 6과 Fig. 7은 BNC3V7의 소결온도에 따른 수축률과 소결밀도를 나타내고 있다. 수축률과 소결밀도 모두 소결온도가 증가함에 따라 950°C 까지 같은 양상으로 약간 증가하다가 950°C 이후에는 역시 같이 감소함을 경향을 보인다. 이와 같은 경향은 Fig. 8의 미세구조에서 알 수 있듯이 950°C 이상으로 소결할 경우 abnormal grain의 성장으로 입내 기공과 입계기공이 증가하게되며 이로 인해 소결밀도가 감소하기 때문이라고 생각된다. 하지만 소결온도 875°C에서 1000°C까지의 소결밀도는 7.16~7.18 g/cm³ 이었고 수축률 또한 18~18.4%로 그다지 큰 차이 없이 비슷하였다. Fig. 8은 BNC3V7 시편을 875°C, 900°C, 950°C로 소결 하였을 때 각 소결온도에서의 미세구

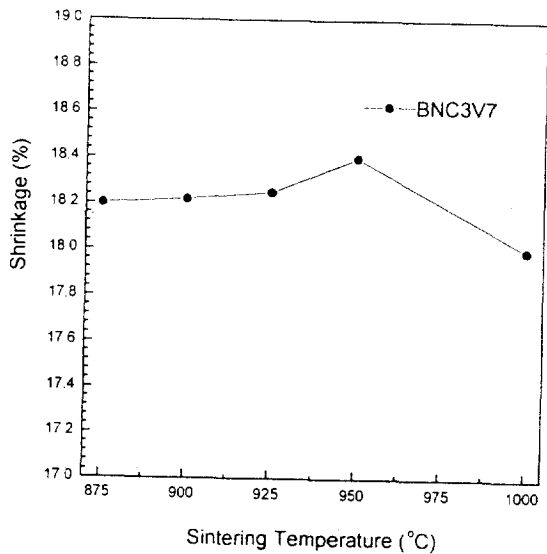


그림 6. 소결온도에 따른 BNC3V7 시편의 수축률
Fig. 6. Shrinkage as a function of sintering temperature for BNC3V7 specimen.

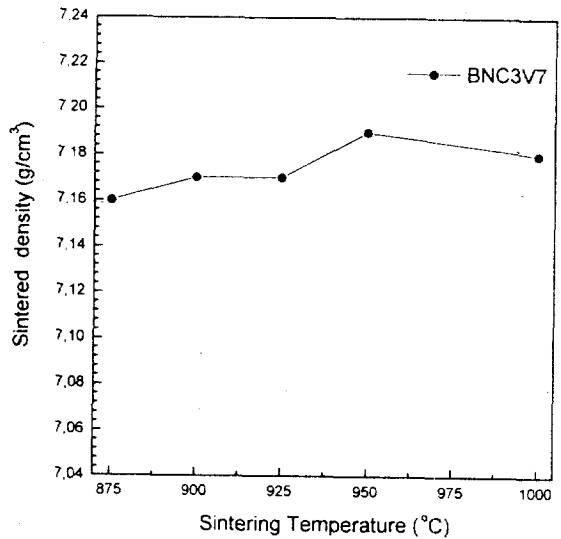


그림 7. 소결온도에 따른 BNC3V7 시편의 Sintered density.
Fig. 7. Sintered density as a function of sintering temperature for BNC3V7 specimen.

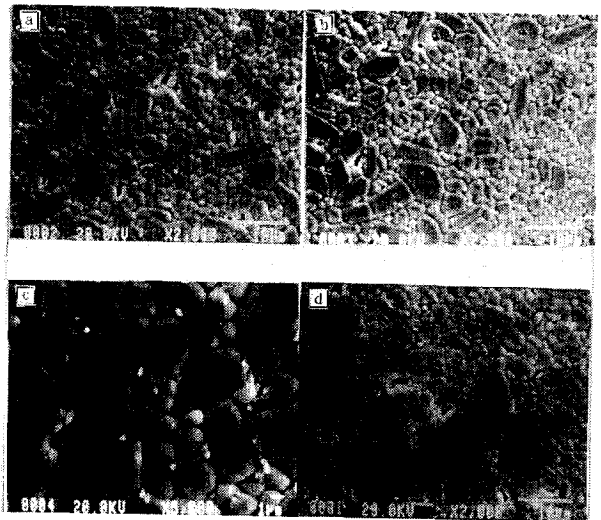


그림 8. 소결온도에 따른 BNC3V7 시편의 SEM 사진.
Fig. 8. SEM photographs as a function of sintering temperature for BNC3V7 specimen.
a) 875°C b) 900°C c) 900°C (magnify of b) d) 950°C

조 변화를 관찰한 SEM 사진을 나타내고 있다. 모든 시편은 잘 연마하여 800℃에서 30분간 Thermal etching하였다. 소결온도가 875℃인 a)와 900℃인 b)의 미세조직의 경우 결정립의 크기가 비슷하지만 900℃의 경우 875℃에 비해 소결밀도가 약간 증가하기 때문에 $Q \times f_0$ 값이 증가함을 알 수 있다. 900℃에서 소결한 시편을 확대한 미세조직 사진을 Fig.8의 c)에 나타내었다. SEM사진에서 보이는 바와 같이 비교적 결정이 잘 발달되어 있으며 결정입계 주변에 액상 소결조제의 석출상이 하얗게 나타나고 있다. 하지만 소결온도가 950℃인 경우 Fig.8의 d)의 사진에서 알 수 있듯이 abnormal grain이 성장되어 있고 국부적으로 입대기공과 입계기공이 존재함을 알 수 있다. 따라서 950℃에서 소결한 시편의 경우 유전특성값이 감소할 것으로 예측되며 Fig. 3과 4의 유전 특성 측정 결과와 일치하였다.

4. 결 론

BiNbO₄ 세라믹스에 CuO 과 V₂O₅ 의 소결조제를 첨가하여 마이크로파 유전특성과 소결온도 변화에 따른 미세구조를 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 소결조제를 첨가하지 않은 BiNbO₄ 세라믹스 시편의 경우 소결시편의 XRD 분석 결과 800℃의 하소 온도에서도 완전한 합성이 이루어졌으며 소결온도 1000℃ 이하의 온도에서는 안정한 사방정 결정 구조임을 확인할 수 있었다.
- 2) 소결조제로 0.07wt% V₂O₅ 과 0.03wt% CuO 첨가하여 만든 BNC3V7 시편의 경우 Ag전극과 동시에 소결이 가능한 소결온도 900℃에서 유전 상수 44.3, $Q \times f_0$ 값 22,000GHz, TCF값 2 ppm/℃의 우수한 유전 특성을 나타내었다.
- 3) 소결조제를 첨가한 BNC3V7 시편의 경우에도 소결온도 1000℃까지 사방정구조를 관찰할 수 있었으나 소결온도가 증가함에 따라 유전특성이 감소하였다. 특히 소결온도 950℃ 이상에서 $Q \times f_0$ 값은 현저하게 감소하였는데 이러한 원인은 미세구조의 관찰 결

과 비정상 결정립 성장 때문이었다.

4) 소결온도 1000℃에서 소결하여 XRD분석한 결과 저온 안정 구조를 갖는 사방정의 주피크 (121)면이 고온안정 구조를 갖는 삼방정의 주피크 (121)면으로 이동하였다. 또한 매우 약한 회절강도를 갖기는 하지만 삼방정의 (012) 피크도 관찰할 수 있었다. 이와 같은 현상은 950℃ 이상의 소결온도에서 유전 상수 감소와 TCF의 (-) 쪽으로 이동과 관계가 있었다.

참고문헌

1. H. Kagata, T. Inoue, et. al., "Low-fire dielectric ceramics for multilayer microwave devices", Jpn. Nat. Tech. Report, Vol. 40, No. 1, Feb, pp. 17 (1994).
2. R. S. Roth, J. L. Waring, "Phase Equilibrium Relations In The Binary System Bismuth Sesquioxide - Niobium Pentoxide.", J. Res. Nat. Bur. Stand. 66, [6], pp.45 (1962).
3. B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics.", 224, Academic Press, New York (1971).
4. H. C. Ling, M. F. Yan, W. W. Rhodes, "High Dielectric Constant And Small Temperature Coefficient Bismuth-Based Dielectric Compositions.", J. Mater. Res., 5, pp.1752 (1990).
5. H. Kagata, T. Inoue and J. Kato, "Low-Fire Bismuth-based Dielectric Ceramics for Microwave Use" J. Appl. Phys., 31(Part 1, No.9B), pp.3152-3155 (1992).
6. B. W. Hakki, P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method Of Measuring Inductive Capacitance In The Millimeter Range.", IRE. Trans., Microwave Theory Tech., 8, pp.402 (1960).
7. Vittorio Cirilli, Aurelio Burdese, and Cesare Brisi, "System CuO-V₂O₅ :subsolidus", Attri. Accad.Sci.Torino. 95, 15 (1961).