

CuO의 첨가가 BiNbO₄ 세라믹스의 마이크로파 유전특성에 미치는 영향

문명립* · 배규식* · 김왕섭 · 김경용

한국과학기술연구원 세라믹스연구단

*수원대학교 전자재료공학과

Effect of CuO Addition on the Microwave Dielectric Properties of BiNbO₄ Ceramics

Myung-Rip Moon*, Kyoo-Sik Bae*, Wang-Sup Kim and Kyung-Yong Kim

Div. Ceramics, KIST

*Department of Electronic Materials Engineering, The University of Suwon

초 록 CuO의 첨가가 BiNbO₄ 세라믹스의 마이크로파 유전특성과 소결거동에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. CuO의 첨가량이 증가함에 따라 액상의 생성에 의해 소결성이 증가하여 시편의 밀도는 증가하며 유전상수는 소결온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. $Q \times f_0$ 값은 CuO 첨가량이 0.065wt%이고 소결온도가 940°C 일 때 최대값을 나타내며 그 이상 CuO 첨가량을 증가시켜도 거의 변화가 없었다. 공진주파수의 온도 계수는 CuO 첨가량이 증가함에 따라 (-)방향으로 증가하였다. 소결온도 920°C-960°C, 소결시간 2시간일 때의 고주파 유전특성으로는 유전상수가 43.6, $Q \times f_0$ 값이 13,200 이상, $\tau_f = -14.36$ ppm/°C 을 얻었다.

Abstract Effects of CuO addition on the microwave dielectric properties and sintering behavior of BiNbO₄ ceramics were studied. As the content of CuO increased, the sintered density increased due to the formation of liquid phase. With increase in the sintering temperature, the relative dielectric constants increased. The maximum $Q \times f_0$ value was shown in the specimen sintered at 940°C with 0.065 wt% CuO. The temperature coefficient of the resonance frequency (τ_f) increased to the negative value with increasing the amount of CuO. The sample sintered between 920°C and 960°C for 2 hr showed dielectric constant of 43.6, $Q \times f_0$ of > 13,200, and $\tau_f = -14.36$ ppm/°C

1. 서 론

휴대용 이동전화기와 같은 고주파 대역에서 사용하는 이동통신 기기의 사용이 보편화됨에 따라 여기에 사용되는 마이크로파 유전체 소자의 소형, 경량화, 고성능화에 대한 요구가 급증하고있다. 이의 해결방안으로 주목을 받는 제작공정상의 기술은 적층형 capacitor나 다층회로기판의 제작분야에서 보편화되어 있는 소자의 다층화 기술인데 이 기술을 적용하려면 소자를 구성하는 유전체 물질의 소결이 내부회로를 구성하는 금속의 용융점보다 낮은 온도에서 가능해야 한다. 특히 수백 MHz 이상의 마이크로파 대역에서는 다층소자의 내부

도체금속의 저항에 의한 손실이 소자의 성능에 큰 영향을 끼치므로¹⁾ 내부도체금속은 Ag나 Cu와 같은 높은 전기전도도를 가지는 금속을 사용하는 것이 유리하다. 그러나 휴대용 전화기의 공진소자나 필터, duplexer 제조에 사용되는 마이크로파 유전체 재료의 경우 소결온도 범위가 대개 1,200-1,500°C 사이로 Ag(961°C)나 Cu(1,064°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 Ag나 Cu와 동시소결이 가능토록 하기위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

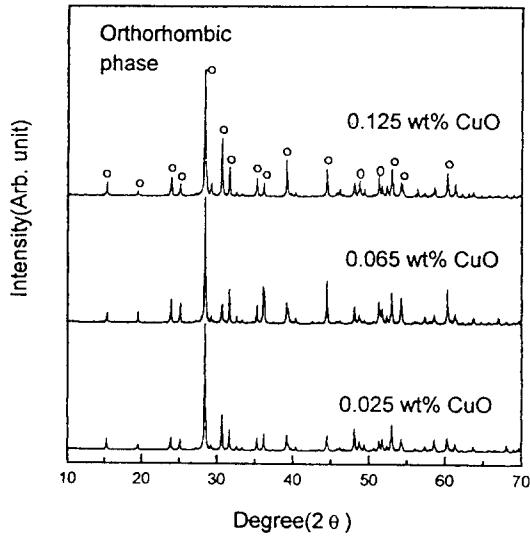


Fig. 1. XRD patterns of sintered BiNbO₄ with the different content of CuO.

이 중 Bi₂O₃-Nb₂O₅계 유전체는 그 자체가 가지는 상대적으로 낮은 소결온도(1,100℃)로 인해 주목을 받는 재료이다. Bi₂O₃-Nb₂O₅계 유전체를 합성하려는 시도는 여러 연구자들에 의해 보고된 바 있으나^{2,3)} 이 계의 체계적인 상평형에 대한 연구는 Roth 등⁴⁾에 의해 처음 시도되었으며 그 이후 이를 적층형 capacitor나 압전재료로 이용하기 위해 저주파 대역에서의 유전특성을 조사한 연구가 다수 보고된 바 있다. H. Kagata 등은 Bi₂O₃-CaO-Nb₂O₅계, Bi₂O₃-CaO-ZnO-Nb₂O₅계에 대한 연구를 보고한 바 있으며⁵⁾, H.C. Ling 등은 Bi₂O₃-NiO-Nb₂O₅계, Bi₂O₃-ZnO-Nb₂O₅계 및 이들의 고용체에 대해 연구한 바 있다⁶⁾. 특히 H. Kagata 등은 Bi₂O₃-Nb₂O₅계에 CuO, V₂O₅ 등의 소결조제를 첨가하여 저온소결을 시도한 연구를 보고한 바 있다. 그러나 이 보고에서는 소결조제의 양 변화에 대한 정량적 분석이 결여되어 있으며 자세한 내용과 이유를 밝히지 못하였다.

따라서 본 연구에서는 Bi₂O₃와 Nb₂O₅가 mol 비로 1 : 1 조성인 BiNbO₄ 유전체에 소결조제로 CuO를 첨가하여 Ag나 Cu와 동시소결이 가능한 920-980℃의 온도범위에서 소결시켜 소결조제인 CuO와 소결온도의 변화가 소결거동과 마이크로파 대역에서의 유전특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

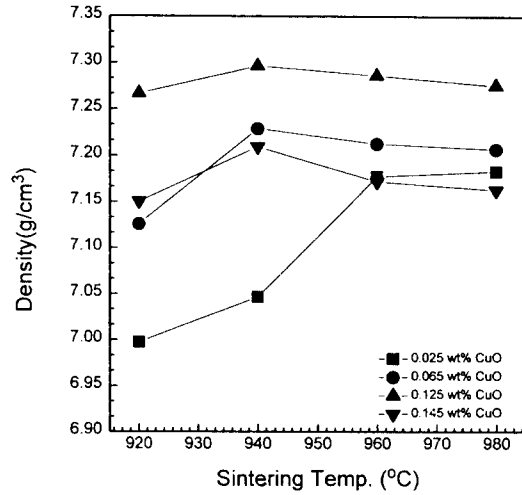


Fig. 2. Relationship between the sintering temperature and the density of BiNbO₄ with the different content of CuO.

2. 실험 방법

Bi₂O₃와 Nb₂O₅(99.9%, 日本, 고순도 화학연구소)를 mol 비로 1 : 1이 되도록 칭량한 후 에탄올 중에서 24시간 습식으로 혼합하였다. 혼합 완료 후 전기오븐에서 건조시킨 다음 전기로에서 5℃/min의 승온속도로 800℃, 2시간의 조건으로 하소하였다. 하소된 분말에 소결조제로 CuO(99.9%, 日本, 고순도 화학연구소)를 각각 0.025, 0.065, 0.125, 0.145wt% 첨가한 다음 24시간 습식분쇄 하고 전기오븐에서 12시간 건조시켰다. 건조된 분말에 binder로서 5wt% PVA 수용액을 첨가하여 혼합한 다음 지름 15mmφ의 원주상 몰드에서 450kg/cm²의 압력으로 성형한 후 전기로에서 5℃/min의 승온속도로 920-980℃의 온도범위에서 2시간 소결하였다. 아르키메데스 법으로 소결시편의 밀도를 측정하여 소결거동을 조사하였고 생성상을 확인하기 위하여 XRD 분석(Philips PW1710)을 실시하였다. 그리고 평균입경 0.1 μm의 diamond suspension을 사용하여 소결시편의 표면을 연마한 다음 연마면을 900-960℃의 온도에서 15분간 열부식시켜 주사전자현미경(S 4100, Hitachi사)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다. 마이크로파 대역에서의 유전특성은 원주상의 시편을 평행한 두개의

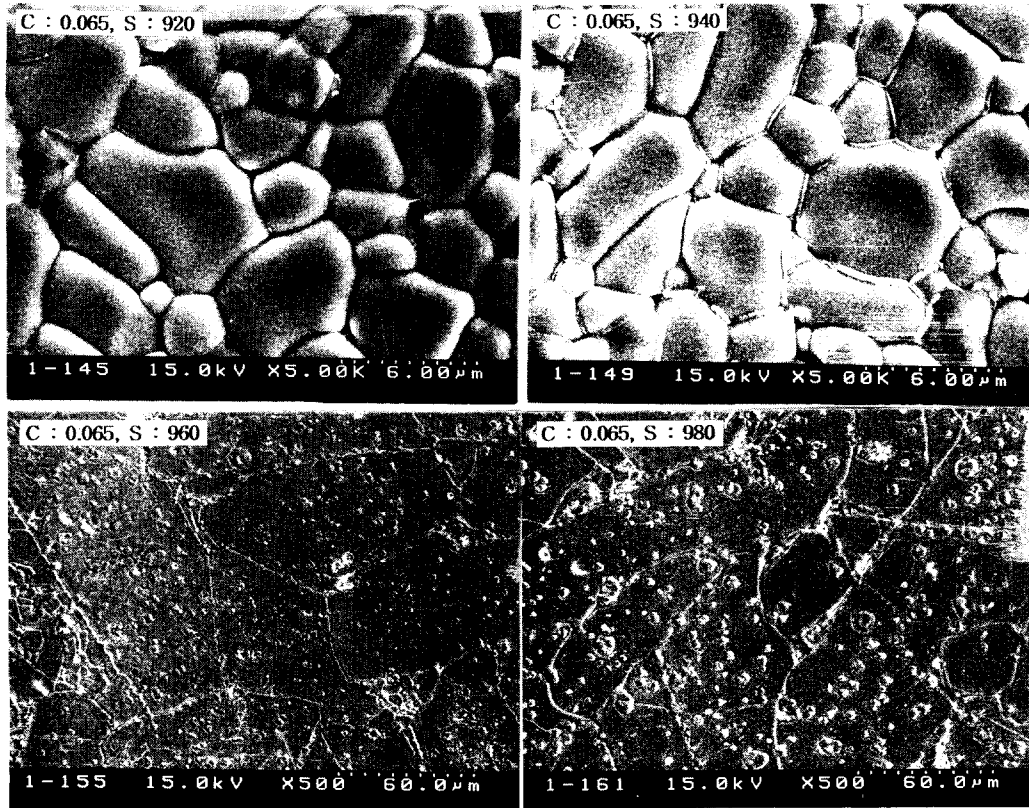


Fig. 3. SEM photographs of sintered body in $\text{BiNbO}_4 + 0.065\text{wt}\% \text{CuO}$ sintered at (a) 920, (b) 940, (c) 960 and (d) 980 °C.

도체판 사이에 삽입한 다음 TE011모드의 공진특성곡선을 얻어 유전체의 비유전율 (ϵ_r)과 품질계수 (Q)를 계산하는 Hakki-Coleman 법⁷⁾을 이용하였다. 그리고 공진주파수의 온도계수(TCF)는 알루미늄으로 만든 cavity 공진기 내에 시편을 넣고 상온과 65°C에서의 공진주파수 f_{25} 와 f_{65} 를 측정하여 다음의 식으로 계산하였다.

$$\text{TCF} = \frac{1}{f_{25}} \times \left(\frac{f_{65} - f_{25}}{40} \right) \times 10^6 \text{ (ppm/°C)} \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

CuO 첨가량과 소결온도변화에 따른 소결거동

Fig. 1은 960°C에서 소결한 시편의 CuO 첨가량에 따른 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. Bi_2O_3 - Nb_2O_5 계의 상평형 관계에 대해 연구한 Roth⁴⁾ 등의 연구결과에 의하면 Bi_2O_3 - Nb_2O_5

의 mole비가 1:1인 경우에는 온도에 따라 1,020°C이하까지는 사방정의 결정구조를 가지고 1,020°C에서 용융점인 약 1,245°C까지의 온도범위에서는 3사정의 결정구조를 가지는 것으로 알려져 있다. 그리고 일단 고온에서 3사정 결정구조를 가지면 온도를 낮추어도 사방정으로 바뀌지는 않는다고 알려져 있다. Fig. 1에 나타낸 XRD 결과는 소결된 BiNbO_4 가 CuO의 첨가량과는 무관하게 1,020°C 이하에서 나타나는 사방정 결정구조를 가짐을 보여주고 있다.

Fig. 2는 CuO 첨가량과 소결온도 변화에 따른 소결시편의 겉보기 밀도를 나타낸 것이다. 소결을 효과적으로 이루는 데 가장 많이 사용되는 방법은 소결 첨가제에 의한 것인데 이 경우 첨가된 소결조제는 소결과정중 원료와 고용체를 형성하거나 액상을 형성하여 소결을 촉진시키는 등의 역할을 한다⁸⁾. 본 실험의 경우에는 소결조제로 첨가된 CuO의 용융점

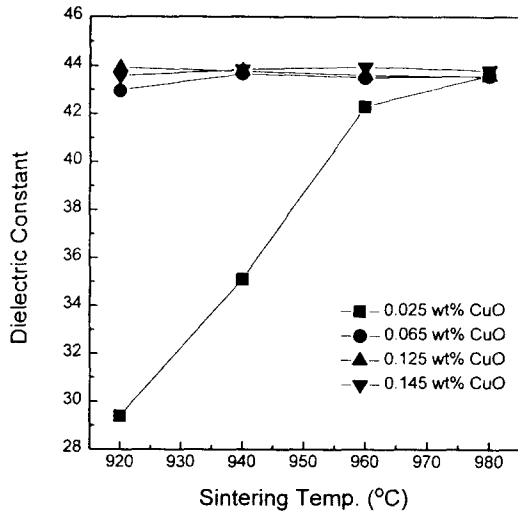


Fig. 4. Relationship between the sintering temperature and the dielectric constant of BiNbO₄ with the different content of CuO.

이 1,026°C이기 때문에 1,000°C 이하의 온도에서 소결을 하는 경우 그 자체로는 액상을 형성하지 않는다. 그러나 첨가된 CuO가 Bi₂O₃와 반응하여 Bi₂Cu₂O₄ 형태의 화합물을 형성하는 경우에는 600°C 정도의 저온에서도 액상을 형성하므로 이 생성된 액상에 의하여 저온에서의 소결성이 촉진되는 것으로 생각된다. 또한, 이 효과는 첨가되는 CuO의 양이 증가할수록 커지는 것으로 생각된다. 첨가된 CuO의 양이 0.025wt%인 경우는 소결온도가 증가할수록 겔보기 밀도가 증가하다가 960°C 부근에서 일정하게 되는 경향을 나타내지만 CuO가 0.065wt% 이상 첨가된 경우에는 940°C 부근에서 최대값을 가지고 그 이상의 온도에서는 오히려 약간 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 CuO양이 과량이라고 생각되는 0.145wt%인 경우에는 오히려 소결밀도가 크게 낮아지는 경향을 볼 수가 있다. 액상소결시 소결밀도의 변화는 소결조제의 첨가에 따라 소결밀도가 증가하지만 첨가량이 과다할 경우에는 오히려 비정상 결정립성장(abnormal grain growth)에 의한 거대결정립의 생성과 과다한 액상의 생성으로 인한 결함이 많은 입계 두께의 증가 및 sweating 혹은 slumping등이 초래되어 밀도가 감소하기도 한다. 따라서 CuO의 첨가량이 0.065wt% 이상에서 소결온도의 증가에 따른 소결밀도의 감소는 소결조제

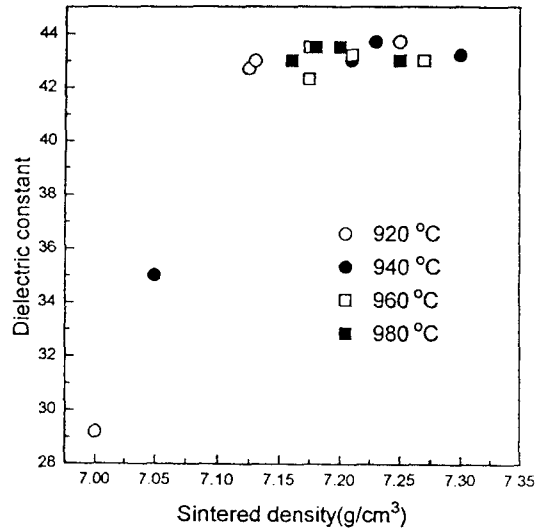


Fig. 5. Relationship between the dielectric constant and the density of BiNbO₄.

가 과다하거나 소결온도가 너무 높을 경우에 발생하는 비정상 결정립 성장(abnormal grain growth)에 의해 거대 결정립이 생성되어 기공의 소멸이 어렵게 되기 때문인 것으로 생각되며¹³⁾, 이는 Fig. 3의 CuO가 0.065wt% 첨가된 시편의 미세구조 관찰사진에서도 소결온도가 960°C 이상에서 결정립이 수 십 μm로 크게 성장한 것을 확인할 수 있었다. 한편 동일소결온도에서 0.145wt%에서의 밀도감소는 과다한 액상의 생성에 기인한다고 생각된다. 결과적으로 CuO를 0.065wt% 이상 첨가하면 Ag의 용융점인 960°C 아래에서도 소결이 거의 완전하게 이루어진 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

CuO 첨가량과 소결온도 변화에 따른 마이크로파 유전특성

Fig. 4는 CuO 첨가량 및 소결온도 변화에 따른 유전상수 변화를 나타낸 것이다. CuO 첨가량이 0.025wt%일 경우 소결온도가 증가할수록 유전상수값이 증가하는 경향을 가지고 그 이상 첨가될 경우 소결온도에 관계없이 일정함을 알 수 있다. 일반적으로 유전체의 유전상수는 그 재료 자체의 조성에 의하여 결정되나 미세구조상 이에 영향을 끼치는 인자로는 결정립의 크기, 기공($\epsilon_r = 1$)과 2차상의 존재유무 등을 들 수 있다. CuO 첨가량이 0.025wt%일 때 소결온도가 증가할수록 유전

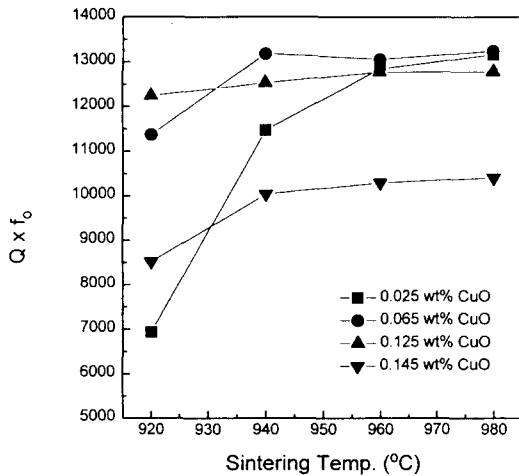


Fig. 6. Relationship between the sintering temperature and the $Q \times f_0$ of BiNbO_4 with the different content of CuO .

상수가 커지는 경향은 소결온도의 증가에 따라 소결밀도가 증가하는 현상과 일치한다. CuO 가 0.065wt% 이상 첨가되면 920°C 소결온도에서도 거의 완전하게 소결이 진행되기 때문에 소결온도에 따른 유전상수의 증가나 감소경향은 거의 없이 일정하게 된다. Fig. 5는 CuO 의 첨가량과 소결온도를 변화시킨 시편의 소결밀도와 유전상수값의 관계를 표시한 것이다. 소결밀도가 $7.125\text{g}/\text{cm}^3$ 이상이 되면 CuO 의 첨가량과 소결온도에 관계없이 일정하게 약 44 정도의 유전상수값을 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 6은 소결온도 및 CuO 첨가량에 따른 $Q \times f_0$ 값의 변화를 나타낸 것이다. 각각의 조성에서 소결온도에 따른 $Q \times f_0$ 값의 변화를 살펴보면 소결이 충분히 이루어진 온도부터는 일정하게 유지됨을 볼 수 있다. 이러한 변화는 Fig. 2의 밀도변화에서와 같은 경향을 보이는데 밀도가 $7.16\text{g}/\text{cm}^3$ 이상이 되는 경우에 $Q \times f_0$ 값도 10,000 이상에서 일정하게 유지되는 경향을 보인다. 한편 동일소결온도에서 CuO 첨가량에 따른 $Q \times f_0$ 값의 변화를 특징적인 것만 살펴보면 먼저 920°C에서는 밀도가 가장 높은 0.125wt%에서 가장 높은 $Q \times f_0$ 값을 갖고, 940°C 이상에서는 0.125wt%보다는 오히려 밀도가 다소 낮은 0.065wt%에서 가장 높은 $Q \times f_0$ 값을 가지며, 0.025wt%일 경우에는 소결온도에 따라 계속증가하여(밀도의 변화와 같은 경향) 980°C에서는 0.065wt%일 경우와 비슷한

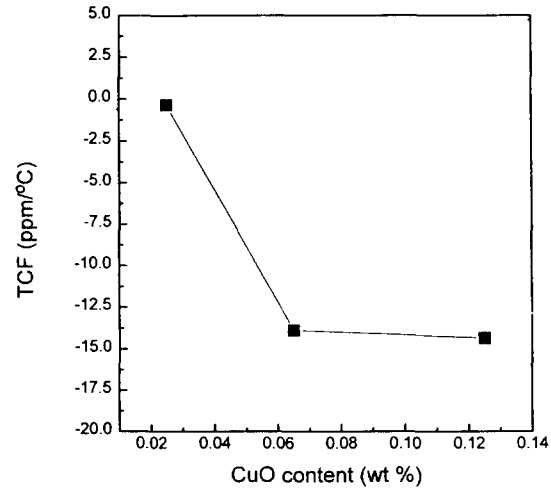


Fig. 7. Temperature coefficients of resonance frequency of BiNbO_4 sintered at 960°C with different content of CuO .

$Q \times f_0$ 값을 갖는 것을 볼 수 있다. $Q \times f_0$ 값에 영향을 끼치는 요인은 기공, 격자결함이나 불순물, 입계 등의 defect, 2차상 등 여러 가지가 있으며, 입계의 경우에는 입계를 형성하는 물질의 유전특성에 의해서도 Q 값이 영향을 받게 된다. Fig. 6의 $Q \times f_0$ 값의 변화는 기공의 영향만을(즉, 소결정도만을)고려할 경우, 기본적으로는 밀도의 변화와 비슷한 변화를 하여야 하나 본 논문에서 선택한 계는 액상소결이 이루어지는 물질이므로 기공의 변화 외에 액상의 형성으로 생기는 2차상의 입계 등 다른 결함들에 의해서도 영향을 받게 된다. 따라서 소결조제가 적게 첨가된 0.025wt%인 경우에는 밀도변화와 동일한 경향을 보이나 동일 소결온도에서 CuO 의 첨가량에 따른 $Q \times f_0$ 값의 변화는 밀도변화와는 다소 다른 경향을 보임을 볼 수 있다. 따라서 Fig. 6의 $Q \times f_0$ 값의 변화는 $Q \times f_0$ 값을 증가시키는 밀도의 증가와, $Q \times f_0$ 값을 감소시키는 2차상의 증가에 의한 복합적인 현상이라 생각된다.

Fig. 7은 유전상수값과 $Q \times f_0$ 특성이 가장 좋은 960°C에서 소결한 시편의 CuO 첨가량에 따른 공진주파수의 온도계수를 나타낸 것인데 CuO 첨가량이 증가할 수록 (-)방향으로 공진주파수의 온도계수가 증가하다가 CuO 첨가량이 0.065wt% 이상이 되면 $-14.36\text{ppm}/\text{°C}$ 정도의 일정한 값을 나타낸다. 공진주파수의 온도계수는 그 시편의 선형열팽창계수 α_1 과 유전

상수의 온도계수 τ_c 에 의존하여 다음의 식과 같이 나타난다¹¹⁾.

$$TCF = -\frac{1}{2} \cdot \tau_c \cdot \alpha_1 \quad (2)$$

시편의 조성이 모두 동일하므로 각 시편들의 유전상수의 온도계수는 실험의 오차범위내에서 일정할 것이므로 공진주파수의 온도계수를 결정하는 인자는 선형열팽창계수를 결정하는 인자들에 의해 영향을 받을 것으로 생각되며, 또한 온도계수가 다른 2차상의 생성에도 영향을 받을 것으로 생각된다. BiNbO₄ + CuO 계에서 가능한 변화는 2차상으로 CuO · 2Bi₂O₃ 상 및 Bi₂O₃가 고용된 CuO-rich상의 생성⁹⁾ 혹은 CuO의 BiNbO₄에의 solid solubility 등의 가능성이 있으나, Fig. 7의 온도계수 변화를 살펴보면 0.065wt% 이상에서는 온도계수가 거의 일정하게 유지하는 것을 고려하여 볼 때 2차상에 의한 영향보다는 BiNbO₄에 첨가된 CuO의 일부가 고용되기 때문인 것으로 생각되나 이에 대한 부분은 좀더 연구할 필요성이 있다고 생각된다.

4. 결 론

Bi₂O₃와 Nb₂O₅를 mole비로 1 : 1로 하여 800°C에서 하소한 분말에 소결조제로 CuO를 첨가하여 920-980°C에서 소결한 유전체의 CuO 첨가량 및 소결온도 변화에 따른 소결거동과 마이크로파 유전특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 소결시편의 XRD분석결과 결정구조는 첨가된 CuO의 양에 관계없이 1,020°C 이하에서 안정한 사방정상이었다.

2) 소결조제로 CuO를 첨가하였을 경우 소결온도가 일정할 때 CuO의 첨가량이 증가함에 따라 소결밀도는 증가하는 경향을 나타내어 CuO가 0.065wt% 이상 첨가되면 Ag의 용융온도 이하인 940°C의 소결온도에서도 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. 이는 첨가된

CuO가 Bi₂O₃와 액상을 형성하여 소결구동력을 증대시키기 때문이다. 그러나 0.145wt%에서는 과다한 액상의 형성으로 오히려 감소하였다.

3) CuO의 첨가에 따른 마이크로파 대역에서의 유전특성은 밀도와 CuO의 첨가에 의해 생성되는 2차상에 영향을 받으며, CuO의 첨가량을 0.145wt%까지 변화시킨 결과 CuO의 첨가량이 0.065wt%이고 960°C에서 2시간 소결했을 때 유전상수가 43.6, Q×f₀값이 13,200 이상, 온도계수는 -14.36ppm/°C인 특성을 갖는 저온소결형 고주파 유전체 재료를 제조할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. H. Kagata, T. Inoue, et. al, Jpn. Nat. Tech. Report, **40**(1), 17 (1994).
2. K. Dihlstrom, Z. Anorg. Allegn Chem, **239**, 57 (1938).
3. B. Aurivillius, Arkiv Kemi., **3**(20), 153 (1951)
4. R.S. Roth and J.L. Waring, J. Res. Nat. Bur. Stand., **66**(6), 45 (1962).
5. H. Kagata, T. Inoue and J. Kato, Jpn. J. Appl. Phys., **31**(Part 1, No. 9B), 3152 (1992).
6. H.C. Ling, M.F. Yan and W.W. Rhodes, J. Mater. Res., **5**(8), 1752 (1990).
7. B.W. Hakki, P.D. Coleman, IEEE. Trans., Microwave Theory Tech., **8**, 402 (1960).
8. W.D. Kingery, J. Appl. Phys., **30** (3), 301 (1959).
9. E.M. Levin, et al., *Phase Diagram for Ceramics*, Vol. 3, pp. 20, Am.Ceram. Soc. (1975).
10. W.D. Kingery, *Introduction To Ceramics.*, Wiley, New York (1976).
11. J. Kato, 세라미쯔라스, **27**(8), 728 (1992).