

# 마이크로파 유전체 $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ 의 $\text{V}_2\text{O}_5$ 첨가에 따른 유전 특성

황창규, 장건익  
충북대학교 재료공학과

## The microwave dielectric properties of $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ doped with $\text{V}_2\text{O}_5$

Chang-Gyu Hwang, Gun-Eik Jang  
Department of Materials Engineering, Chungbuk National University

### Abstract

The microwave dielectric properties and the microstructures on  $\text{Bi}_{0.97}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_4$  doped with  $\text{V}_2\text{O}_5$  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  $\text{V}_2\text{O}_5$ . The apparent density increased slightly with increasing the  $\text{V}_2\text{O}_5$  addition. The dielectric constants( $\epsilon_r$ ) also increased with  $\text{V}_2\text{O}_5$  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  $\text{V}_2\text{O}_5$  were between 2,000 and 12,000[GHz] when the sintering temperatures are in the range of 920-960[°C]. It was confirmed the temperature coefficient of the resonant frequency( $\tau_f$ ) can be adjusted from a positive value of +10[ppm/°C] to a negative value of -15ppm/°C by increasing the amount of  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Based on our experimental results, the  $\text{Bi}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{NbO}_4$ (added  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 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( $\epsilon$ )가 커야 한다. 3) 공진 주파수의 선택성을 좋게 하기 위해서는 유전손실이 작아야 한다(즉 품질계수가 커야 한다). 4) 온도 변

화에 따른 안정성을 높이기 위해 공진 주파수의 온도계수( $\tau_f$ )이 작아야 한다.[3]

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  $\text{N}_2$ 분위기 중에서 장시간 고온 열처리를 행하여야 하는 단점이 있다.[4,5] 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 성질을 가지고 있어 이로 인해 품질계수가 저하하는 문제점을 안고있다.[6,7]

따라서 본 연구에서는 낮은 소결온도를 갖는 즉

소결온도가 980℃ 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 [°C]에서 3[h]동안 하소 후 소결조제인  $V_2O_5$ (0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1wt%)를 첨가하여 24[h] 동안 2차 볼밀을 실시하고 바인더인 10%PVA를 첨가하여 5[h] 다시 볼밀 하였다. 이후 시료를 건조하고 100mesh 체를 사용하여 채가름 후 원통형 금형( $\phi=15$ [mm])에 넣고  $100[kg/cm^2]$ 의 압력으로 성형한 후 920-960[°C]에서 3[h]동안 소결 하였다. 소결된 시편은  $V_2O_5$ 의 영향으로 흰색에서 진한 갈색으로 변화하였다.

### 2.2 시편측정

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  $TE_{01\delta}$  모드를 이용 Cavity 지그를 통해 구하였다. 온도계수는 20[°C]와 80[°C]에서의  $f_0$  값을 구하고 이를 식 1에 대입해서 구하였다.

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

## 3. 결과 및 고찰

920-960℃에서 3시간 소결시킨  $Bi_{0.97}Tm_{0.03}NbO_4$  시편의 전형적인 XRD 회절패턴을 그림 1에 나타내었다.  $BiNbO_4$  유전체는 1020℃에서 orthorhombic 상을 갖는 것으로 알려져 있으며 소결 온도가 증

가함에 따라 triclinic 구조로 상전이가 일어난다 920-960℃에서 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.

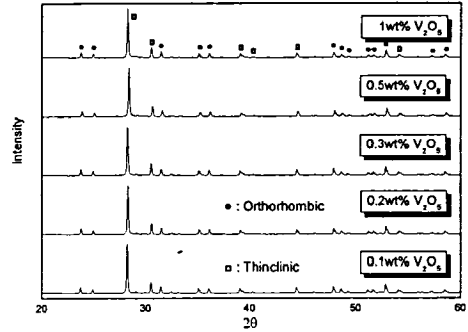


그림 1. 940℃에서 소결시킨  $Bi_{0.97}Tm_{0.03}NbO_4$  유전체의 X-ray 회절패턴

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

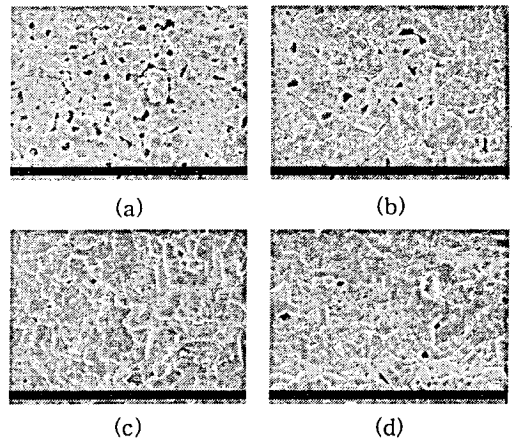


그림 2. 940℃에서 소결시킨  $Bi_{0.97}Tm_{0.03}NbO_4$  유전체의  $V_2O_5$ 량에 따른 미세구조 (a) 0.1wt% (b) 0.2wt% (c) 0.3wt% (d) 0.5wt%

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℃에서 소결시킨  $Bi_{0.97}Tm_{0.03}NbO_4$  (0.1-1wt%  $V_2O_5$ ) 시편의 미세구조를 나타낸 것이

다.  $V_2O_5$ 의 양이 증가할수록 기공이 감소하고 치밀한 조직을 얻을 수 있었지만 반면 비정상 입성장이 부분적을 생성됨을 알 수 있었다. 이러한 비정상 입성장은 품질계수 값을 낮추는데 원인이 될 것으로 예상되어 진다.

그림 3은 920-960°C 사이에서 3시간 소결시킨  $Bi_{0.97}Tm_{0.03}NbO_4$  (0.1-1wt%  $V_2O_5$ ) 시편의 소결 밀도를 나타내고 있다.  $V_2O_5$ 의 양이 증가할수록 밀도는 6.25[g/cm<sup>3</sup>]에서 7.5[g/cm<sup>3</sup>]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.

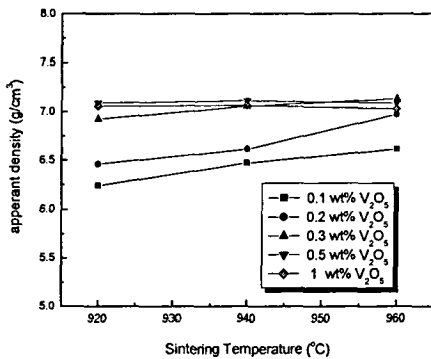


그림 3. 소결 온도와  $V_2O_5$ 의 첨가량에 따른  $Bi_{0.97}Tm_{0.03}NbO_4$  유전체의 상대 밀도

Fig 3. Apparent density of  $Bi_{0.97}Tm_{0.03}NbO_4$  ceramics as a function of sintering temperature and  $V_2O_5$  addition

그림 4는 920-960°C 사이에서 3시간 소결시킨  $Bi_{0.97}Tm_{0.03}NbO_4$  (0.1-1wt%  $V_2O_5$ ) 시편의 유전율을 나타내고 있다. 상대밀도에서 예상했던 것처럼  $V_2O_5$ 의 첨가량이 증가함에 따라 유전율은 32에서 45까지 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 소결 온도에 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  $Bi_{0.97}Tm_{0.03}NbO_4$  (0.1-1wt%  $V_2O_5$ ) 시편의 품질계

수를 나타내고 있다. 소결온도에 따라서는 수백의 품질계수 변화를 나타내었고,  $V_2O_5$  첨가량의 변화에 따라서는 2,000-12,000[GHz]까지의 변화를 나타내었다. 0.1wt $V_2O_5$  첨가 후 960[°C]에서 소결 시켰을 때 최대값 12,000을 얻을 수 있었으며  $V_2O_5$ 의 첨가량이 0.3wt% 이상일 때 4,000 이하의 낮은 품질계수 값을 나타내었다. 이는 품질계수는 입자 크기의 균일성, 내부균열, 비정상 입성장에 큰 영향을 받는데 현재의 연구에서는 비정상 입성장에 기인하는 것으로 분석되어 진다.

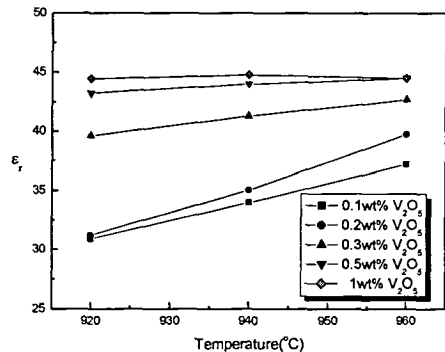


그림 4. 소결 온도와  $V_2O_5$ 의 첨가량에 따른  $Bi_{0.97}Tm_{0.03}NbO_4$  유전체의 유전율

Fig 4. Dielectric constant of  $Bi_{0.97}Tm_{0.03}NbO_4$  ceramics as a function of sintering temperature and  $V_2O_5$  addition

그림 6는 920-960°C 사이에서 3시간 소결시킨  $Bi_{0.97}Tm_{0.03}NbO_4$  (0.1-1wt%  $V_2O_5$ ) 시편의 공진주파수의 온도계수 ( $\tau_f$ )를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가함에 따라 온도계수의 값은 positive 쪽으로 이동함을 확인할 수 있었으며,  $V_2O_5$ 의 첨가량에 따라 negative에서 positive로 온도계수가 변화함을 확인할 수 있었고 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/°C]에 가까운 값을 얻을 수 있었다.

특히 0.3wt% $V_2O_5$  첨가 후 960[°C]에서 소결하였을 때 최적값인 -0.23의 값을 얻을 수 있었다.

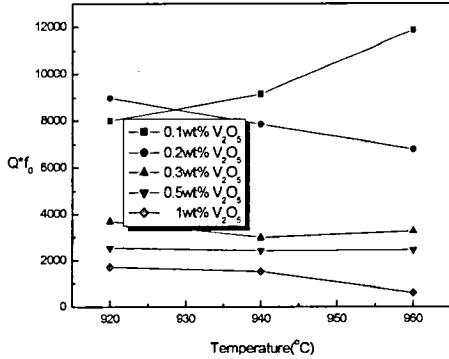


그림 5. 소결 온도와 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량에 따른 Bi<sub>0.97</sub>Tm<sub>0.03</sub>NbO<sub>4</sub> 유전체의 품질계수

Fig 5.  $Q \times f_0$  values of Bi<sub>0.97</sub>Tm<sub>0.03</sub>NbO<sub>4</sub> ceramics as a function of sintering temperature and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition

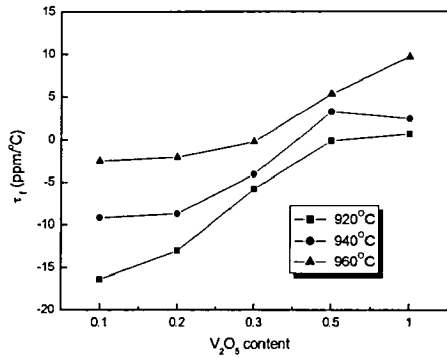


그림 6. 소결 온도와 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량에 따른 Bi<sub>0.97</sub>Tm<sub>0.03</sub>NbO<sub>4</sub> 유전체의 온도계수

Fig 6. Temperature coefficient of the resonant frequency  $\tau_f$  of Bi<sub>0.97</sub>Tm<sub>0.03</sub>NbO<sub>4</sub> ceramics as a function of sintering temperature and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition

#### 4. 결론

본 연구에서는 Bi<sub>0.97</sub>Tm<sub>0.03</sub>NbO<sub>4</sub> 세라믹을 선택하여 소결조제인 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량과 소결온도에 따른 마이크로파 유전특성에 대한 특성을 조사하였다. 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량을 0.1wt%에서 1wt%로 변화시키에 따라

시편의 밀도는 6.2[g/cm<sup>3</sup>]에서 7.2[g/cm<sup>3</sup>]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<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가 후 960 [°C]에서 소결하였을 때 11,860[GHz]의 최대값을 나타내었다. 온도계수( $\tau_f$ )의 값은 +10~-17[ppm/°C]의 값을 나타내었고 이중 최적의 값은 0.3wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가 후 960[°C]에서 소결하였을 때 -0.23의 값을 나타내었다. 이번 연구에서의 최적의 조건인 0.1wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가 후 960[°C]에서 소결하였을 때 각각 유전율( $\epsilon_r$ )=37.19, 품질계수( $Q \times f_0$ )=11,860[GHz], 온도계수( $\tau_f$ )=-2.54[ppm/°C] 값을 얻을 수 있었다.

#### 참고문헌

- [1] H. Ouchi et al., "Dielectric Ceramics for Microwave Application", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 24, Suppl. 24-2, pp.60, 1985.
- [2] B.C.H. Steele, "Electronic Ceramics", ELSEVIER APPLIED SCIENCE, pp.67, 1991
- [3] W. Wersing, "Electronic Ceramics", ELSEVIER APPLIED SCIENCE, pp.67, 1991
- [4] S.Nomura et al., "Ceramics for Microwave Dielectric Properties", Ferroelectrics, Vol.49, pp.70, 1983.
- [5] K.Kageyama, "Crystal Structure and Microwave Dielectric Properties fo Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-(Sr,Ba)(Ga<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics", J.Am.Ceram.Soc., Vol.75, No.7, pp.1767, 1992.
- [6] H.O'Bryan et al., "Phase Equilibria in the TiO<sub>2</sub>-Rich Region of the System BaO-TiO<sub>2</sub>", J.Am.Ceram.Soc., Vol.57, No.12, pp.522, 1974.
- [7] D.Kajfez, "Dielectric Resonator", ArTech House Inc., 1986.