

Bi_{1-x}Nd_xNbO₄ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

문명립 · 배규식 · 김경용*

수원대학교 전자재료공학과

*한국과학기술연구원 세라믹스연구단

Microwave Dielectric Properties of Bi_{1-x}Nd_xNbO₄ Ceramics

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

Department of Electronic Materials Engineering, The University of Suwon, Suwon 440-600

*Div. Ceramics, KIST, Seoul 136-791

(1997년 3월 14일 받음, 1997년 7월 12일 최종수정본 받음)

초 록 Nd 치환이 Ag의 용융점 이하인 940°C에서 소결한 Bi_{1-x}Nd_xNbO₄ 세라믹스의 소결거동과 마이크로파 유전특성에 미치는 영향을 연구하였다. Nd 치환량(x)이 증가함에 따라 사방정에서 삼사정으로 변하는 양이 증가하였고 결정립의 크기, 겉보기밀도, 유전상수는 감소하였다. Q×f₀값은 Nd 치환량이 0.025mole이하의 경우 큰 변화가 없으나, 그 이상에서는 증가하여 0.1mole일 때 최고값을 보이고 다시 급격히 감소하였다. TCF값은 Nd 치환량이 증가할수록 (+)방향으로 증가하였다. 가장 우수한 마이크로파 유전특성은 Nd 치환량이 0.025mole일 때 얻어졌으며, 이때 유전상수는 43.7, Q×f₀값은 11,046GHz, TCF값은 -1.82ppm/°C 이었다.

Abstract Effects of Nd substitution on the sintering behavior and microwave dielectric properties of Bi_{1-x}Nd_xNbO₄ ceramics sintered at 940°C, below the melting temperature of Ag were studied. As the Nd content (x) increased, the amount of the triclinic phase transformed from the orthorhombic phase increased, while grain size, apparent density and dielectric constant decreased. The Q×f₀ value remained nearly unchanged for the Nd content of 0.025mole or less, but then increased, reached the maximum value at the 0.1 mole and then again decreased. The TCF value increased to the positive value with the increasing Nd content. The best microwave dielectric properties obtained were dielectric constant of 43.6, Q×f₀ of 11,046GHz and TCF of -1.82ppm/°C for the Nd content of 0.025 mole.

1. 서 론

휴대용 이동전화기와 같은 고주파 대역에서 사용하는 이동통신 기기의 사용이 보편화됨에 따라 여기에 사용되는 마이크로파 유전체 소자의 소형, 경량화, 고성능화에 대한 요구가 급증하고 있다. 이의 해결방안으로 주목을 받는 제작 공정상의 기술은 적층형 capacitor나 다층회로 기판의 제작분야에서 보편화되어 있는 소자의 다층화 기술인데, 이 기술을 적용하려면 소자를 구성하는 유전체 물질의 소결이 내부회로를 구성하는 금속의 용융점보다 낮은 온도에서 가능해야 한다. 특히 수 백 MHz이상의 마이크로파 대역에서는 다층소자의 내부도체금속의 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 사이이므로 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 Cu

와 동시 소결이 가능토록 하기 위한 연구가 진행되고 있다.

이 중 Bi₂O₃-Nb₂O₅계 유전체는 그 자체가 가지는 상대적으로 낮은 소결온도(1,100°C)로 인해 주목을 받는 재료이다. 이 Bi계 유전체를 적층형 capacitor나 압전재료에 이용하기 위해 저주파 대역에서의 유전특성을 조사한 연구^{2,3)}가 있었으나, 마이크로파 대역에서의 유전특성을 연구한 것은 Kagata 등⁴⁾이 최초이었다. 그들은 BiNbO₄ 유전체에 CuO와 V₂O₅를 첨가하여 유전상수(ε_r)=43, 품질계수(Q)=4,260(4.3 GHz), 공진주파수의 온도계수(Temperature Coefficient of Resonance Frequency, TCF)=+38ppm/°C를 얻었다고 보고하였다. 그런데, 이동통신 기기용 유전체는 유전상수나 Q×f₀값은 높고, 공진주파수가 안정화되고 공진회로의 온도보상이 용이하기 위해서 TCF값은 0에 근접하는 값을 가지는 것이 중요하다. 따라서 Kagata 등이 구한 TCF값+38ppm/°C는 상대적으로 높은 값이다.

본 연구에서는 Bi₂O₃와 Nb₂O₅가 mol비로 1:1조성인 BiNbO₄ 유전체의 Bi₂O₃를 같은 원자수를 갖는 Nd₂O₃로 치환하고 Ag나 Cu와 동시소결이 가능한 940°C에서 소결할 때, Nd 치환이 Bi_{1-x}Nd_xNbO₄ 유전체의 소결거동과 마이크로파 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

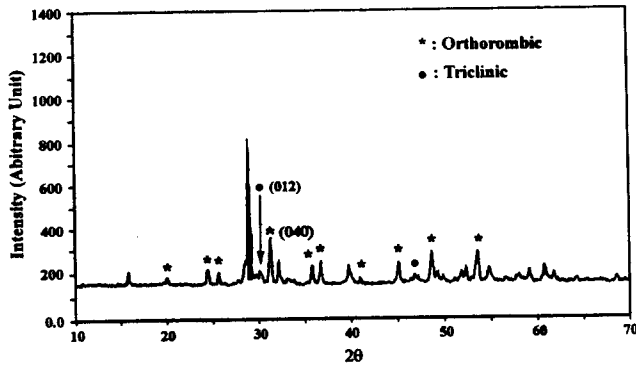


Fig. 1. Typical XRD pattern of $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NbO}_4$ ($x=0.1$) sintered at 940°C for 2 h.

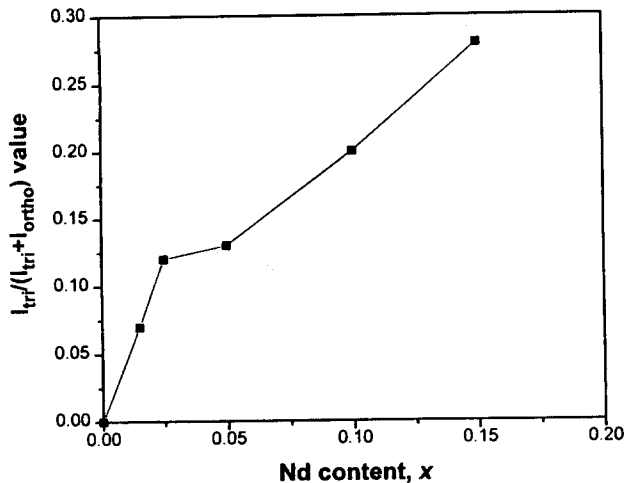


Fig. 2. The variation of $I_{tr}/(I_{tr} + I_{ortho})$ values of sintered $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NbO}_4$ as a function of Nd content, x .

2. 실험 방법

Nd치환량(x)이 0.015, 0.025, 0.05, 0.1, 0.15mole이 되도록 Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , Nd_2O_3 (99.9%, 日本, 고순도 화학사)를 mol비로 0.5 : (0.4625~0.5) : (0.0~0.0375)가 되게 칭량한 후 에탄올 중에서 24 시간 습식으로 혼합하였다. 혼합물은 건조시킨 다음 전기로에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 800°C , 2시간 하소하였다. 하소된 분말에 소결조제로 CuO (99.9%, 日本, 고순도 화학사)를 0.125wt% 첨가한 다음 24시간 습식분쇄하고 전기오븐에서 12시간 이상 건조시켰다. CuO 첨가량은 이전의 연구⁵⁾에서 소결 밀도가 최대가 되는 값, 0.125wt%로 한정하였다. 건조된 분말에 binder로서 5wt% PVA수용액을 첨가하여 혼합한 다음 지름 15mm의 원주상 몰드에서 $450\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형한 후 전기로에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 940°C 에서 2시간 소결하였다.

아르키메데스 법으로 소결시편의 밀도를 측정하여 소결 거동을 조사하였고 생성상을 확인하기 위하여 XRD 분석(Philips PW1710)을 실시하였다. 그리고 평균입경 $0.1\mu\text{m}$ 의 diamond suspension을 사용하여 소결시편의 표면을 연

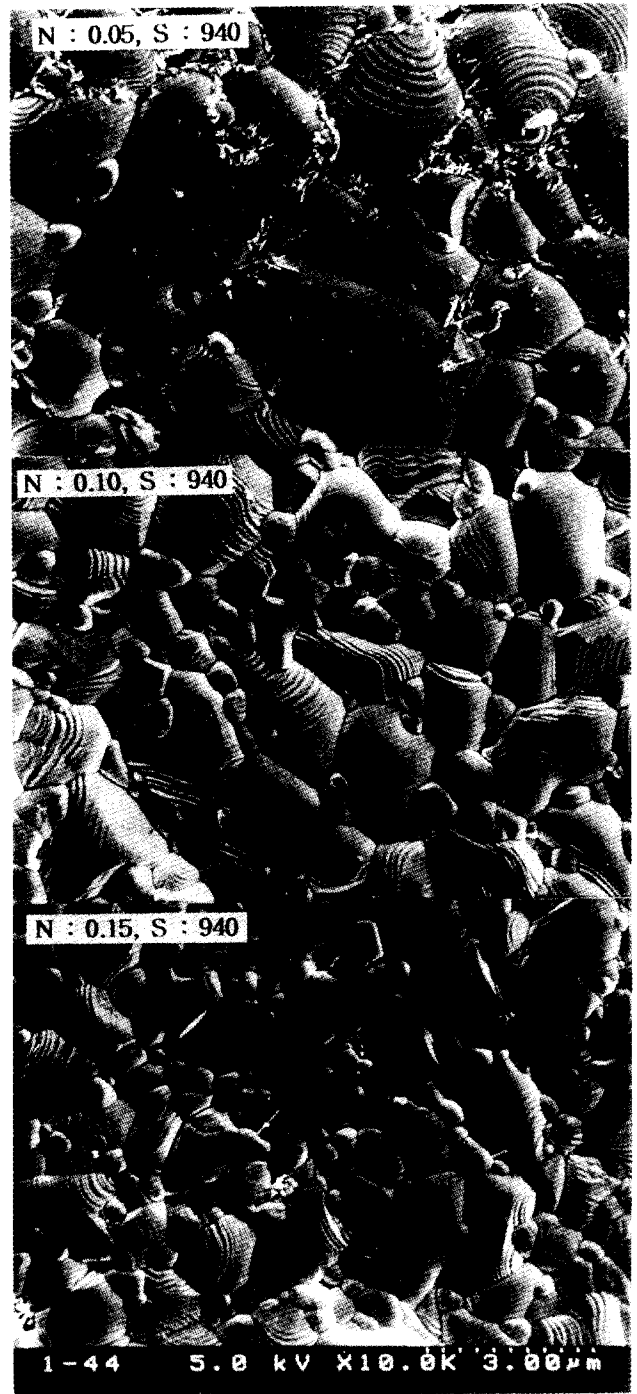


Fig. 3. The variation of SEM microstructure of sintered $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NbO}_4$ as a function of Nd content, x .

마한 다음 연마면을 $900\text{--}960^\circ\text{C}$ 의 온도에서 15분간 열부식시켜 주사전자현미경(S 4100, 日本, Hitachi사)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다. 마이크로파 대역에서의 유전 특성은 원주상의 시편을 평행한 두개의 도체판 사이에 삽입한 다음 TE011모드의 공진특성곡선을 얻어 유전체의 비유전율(ϵ_r)과 품질계수(Q)를 계산하는 Hakki-Coleman법을 이용하였다. 이때 공진주파수 f_0 , 공진주파수에서 상하로 3dB떨어진 지점에서의 주파수 폭인 Δf , 공진주파수에서의 삽입손실은 Network analyzer(HP8510A, 미 Hewlett Packard 사)를 이용하여 측정하였다. 그리고 공

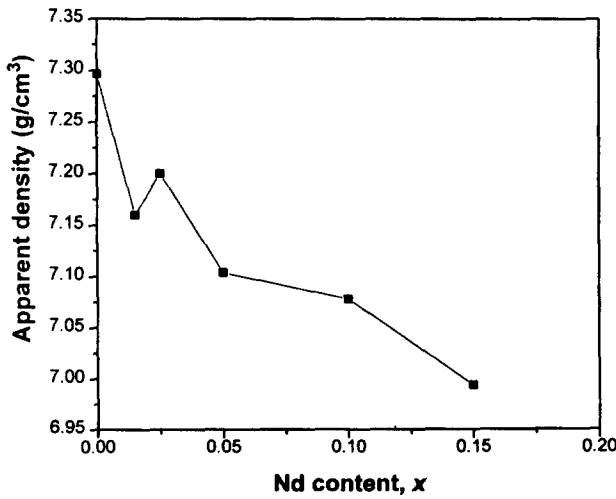


Fig. 4. The variation of sintered density of Bi_{1-x}Nd_xNbO₄ as a function of Nd content, x

진주파수의 온도계수(TCF)는 알루미늄으로 만든 cavity 공진기내에 시편을 넣고 상온과 65°C에서의 공진주파수 f₂₅와 f₆₅를 측정하여 다음의 식으로 계산하였다.

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

3. 결과 및 고찰

그림 1은 940°C에서 소결한 Bi_{1-x}Nd_xNbO₄시편의 전형적인 XRD pattern으로서 사방정(orthorhombic)외에 삼사정(triclinic)피크가 같이 나타남을 알 수 있다. Nd치환량(x)에 따라 결정구조가 변화하는 경향을 알아보기 위하여 사방정의(040)면 피크와 삼사정의(012)면 피크의 강도를 더한 값에서 삼사정의(012)면 피크를 비교한 값(I_{tr}/(I_{tr}+I_{ortho}))을 그림 2에 보였다. Nd치환량이 증가할수록 삼사정의 생성비율이 커지며 특히 x=0.05이상에서는 직선적으로 증가하였다. Nd으로 치환되지 않은 BiNbO₄는 1,020°C까지는 사방정의 결정구조를 가지며 1,020°C에서 용융점인 약 1,245°C까지는 삼사정의 결정구조를 가진다⁶⁾. 그리고 1,020°C 이하에서는, CuO의 첨가량과는 무관하게 사방정 결정구조를 유지한다⁵⁾. 따라서 그림 1과 2의 결과는 Nd치환이 삼사정의 생성온도를 낮춘다는 것을 의미한다. 이것은 Nd³⁺(이온반경=0.098nm)이 보다 큰 Bi³⁺(이온반경=0.103nm)의 자리로 치환함에 따라 이온반경의 차이에 따른 사방정에서 삼사정으로의 격자왜곡 때문인 것으로 판단된다.

Nd치환량(x)에 따른 Bi_{1-x}Nd_xNbO₄세라믹스의 미세구조 변화를 그림 3에 나타내었다. 치환량이 증가함에 따라 기공의 생성은 없었고, 결정립(grain)의 크기는 전반적으로 작아졌다. 이는 위의 XRD결과에서 언급한 Nd 첨가에 따른 삼사정 구조로의 상변화가 결정립의 성장을 억제한 것으로 생각되어진다. 이와 관련하여 특기할 것은 그림 3의 미세구조는 Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO₄계⁷⁾에서 관찰된 바와 같이, 크

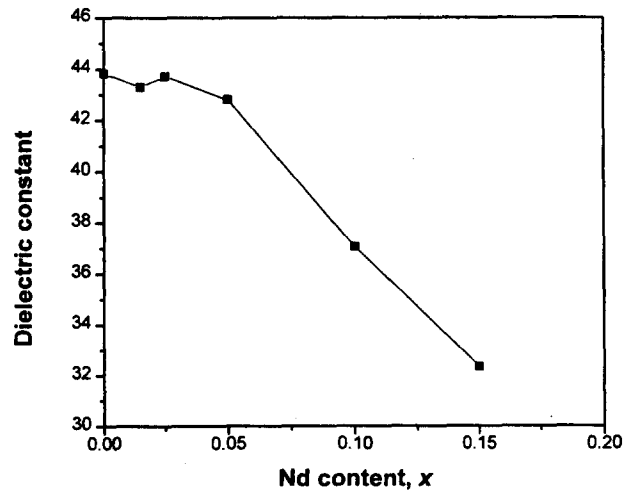


Fig. 5. The variation of dielectric constant of Bi_{1-x}Nd_xNbO₄ as a function of Nd content, x

기가 다른 두종류의 결정립을 보여 주고 있으며, Nd치환량이 증가함에 따라 크기가 작은 결정립의 숫자가 상대적으로 증가하며 크기가 큰 결정립의 평균 크기는 오히려 작아진다는 점이다. 이로 미루어 Nd치환은 핵생성을 증가시키는 반면, 입계내 입자의 확산속도를 저하시켜 결정립 성장을 억제하는 역할을 하는 것으로 생각되어진다. 그런데, 크기가 다른 두 결정립이 다른 결정구조를 가졌는지는 확인되지 않았다.

그림 4는 Nd치환량(x)에 따른 소결시편의 겉보기 밀도를 나타낸 것인데, 치환량이 증가함에 따라 소결밀도는 비교적 급격한 감소를 보이다가 x=0.025이상에서는 완만히 감소하였다. 그러나, x=0.15인 경우에도 겉보기 밀도는 약 7.0g/cm³으로서 최대값 7.3g/cm³의 96%나 되어 Nd치환에 따른 밀도의 감소는 상대적으로 미미한 편이었다. 이러한 밀도의 감소를 그림 2와 3의 결과와 연관시켜 보면 Nd치환이 삼사정 구조로의 상변화를 유도하고 그에 따라 결정 성장이 억제된 결과, 상대적으로 덜 치밀한 소결체가 얻어지는 것으로 설명될 수 있다. 그러나, 사방정에 비해 삼사정의 단위세포 부피가 1.7%밖에 차이가 나지 않고, 삼사정으로 변이한 결정립의 숫자도 제한이 있어 겉보기 밀도의 절대값은 크게 변화하지 않은 것으로 생각되어진다. 이와 관련하여 BiNbO₄세라믹스를 1,030°C에서 소결하면 겉보기 밀도가 최대치 6.9g/cm³에서 5.6g/cm³으로 감소하는 것이 보고된 바 있다⁸⁾.

Nd치환량(x)에 따른 유전상수 변화를 그림 5에 도시하였다. Nd치환량이 0.05mole이 되기까지는 Nd치환에 따른 변화가 거의 없었으나 그 이상의 경우 급격히 감소하는 경향을 보였다. 유전체의 유전상수는 재료 자체의 구성에 의하여 결정되나 미세구조상 이에 영향을 미치는 인자로서 결정립의 크기, 기공 및 2차상의 존재 유무, 구조적 결함등을 들 수 있다. 따라서 Nd치환량의 증가에 따른 유전상수의 감소는 그림 3의 미세구조 관찰에서 고찰한 바와 같이 소결구동 능력의 감소로 인해 결정립의 성장이 저하되기

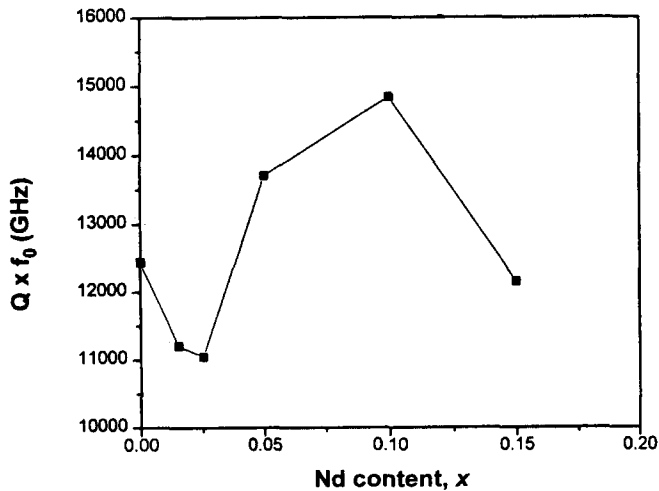


Fig. 6. The variation of $Q \times f_0$ values of $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NbO}_4$ as a function of Nd content, x .

때문인 것으로 생각되며, 이는 그림 4에 나타난 Nd치환량의 증가에 따른 결보기 밀도의 감소 경향과도 일치함을 알 수 있다.

그림 6은 Nd치환량(x)에 따른 $Q \times f_0$ 값의 변화를 나타낸 것이다. Nd치환량이 0.025mole이 되기까지 $Q \times f_0$ 값은 약 13,000~11,000GHz 사이의 값으로 큰 변화가 없으나, 그 이상에서는 증가하여 0.1mole일 때 최고값 14,839GHz가 되고 그 이상에서는 다시 급격히 감소하여 결보기 밀도와 유전상수와는 다른 변화 경향을 보이고 있다. 유전체 재료의 유전손실($\tan \delta = 1/Q$)을 결정하는 감쇠정수 γ 가 기본적으로는 격자의 비조화진동에 의해 결정되지만 다결정 유전체 세라믹스의 경우 이 밖에도 여러가지 격자결함이나 결정립계, 불순물의 존재등이 복합적으로 감쇠정수에 영향을 미친다. 따라서 그림 6에 나타난 $Q \times f_0$ 값의 변화를 결정립의 성장과 같은 한가지 요인으로 규정하기는 어렵다. 또 그림 1과 2에서 보인 바와 같이 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NbO}_4$ 세라믹은 사방정외에 삼사정 결정이 공존하고 있는 데, 이것이 감쇠정수에 영향을 미칠 것으로 생각되어진다. 그러나 이에 대한 연구, 특히 $Q \times f_0$ 값이 최대가 되는 두 결정구조의 점유비율에 대한 연구는 아직 보고된 바가 없다. 이 부분에 대한 추가적인 분석이 요구된다.

그림 7은 Nd치환량(x)에 따른 공진주파수의 온도계수(TCF)를 나타낸 것인데 치환량이 증가할수록 TCF는 (+) 방향으로 증가하며 치환량이 0.025mole일 때 $-1.82\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 로 가장 작은 값을 가짐을 알 수 있다. TCF는 그 시편의 선형열팽창계수 α_1 과 유전상수의 온도계수 τ_e 에 의존하며 다음의 식과 같이 나타난다.

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

시편의 조성이 모두 동일하므로 각 시편들의 선형열팽창계수가 거의 같다고 가정한다면 유전상수의 온도계수가 TCF값을 결정하는 인자로 작용하게 된다. 일반적으로 유

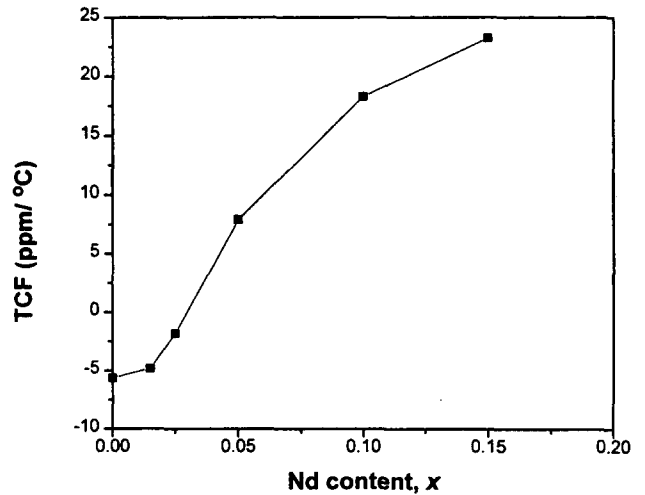


Fig. 7. The variation of TCF values of $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NbO}_4$ as a function of Nd content, x .

전상수값이 크면 유전상수의 온도계수도 커지므로, 유전상수값이 증가하면 TCF값은 식 (2)에 의해 (-) 방향으로 커진다. 따라서 그림 7에 나타난 Nd치환량에 따른 TCF값의 증가는 그림 5에 보인 유전상수값의 감소와 일치함을 알 수 있다.

앞서 언급한 바와 같이 본 연구의 목적은 Ag의 용융점보다 낮은 940°C 에서 소결하여 0에 근접하는 TCF값을 갖는 유전체를 만드는 것이므로, 이 목표에 가장 근접하는 Nd치환량은 0.025mole이며 이때 TCF값은 $-1.82\text{ppm}/^\circ\text{C}$, 유전상수는 43.7, $Q \times f_0$ 값은 11,046GHz이었다. 이 값을 Nd를 전혀 치환하지 않은 BiNbO_4 의 경우(TCF= -10.94 , 유전상수=43.9, $Q \times f_0=12,533\text{GHz}$)와 비교하면 $Q \times f_0$ 값은 다소 감소하나 TCF값은 크게 개선되었음을 알 수 있다. Nd치환량을 보다 세밀히 조절하면 더 우수한 특성의 마이크로파 유전체를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

Bi_2O_3 와 Nb_2O_5 가 mole비로 1 : 1인 조성에 Bi_2O_3 를 Nd_2O_5 로 치환하여 800°C 에서 하소한 분말에 소결조제로 CuO 를 0.125wt% 첨가하여 940°C 에서 소결한 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NbO}_4$ 유전체의 Nd치환량에 따른 소결거동과 마이크로파 유전특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 소결시편의 XRD분석결과 Nd치환이 삼사정의 생성 온도를 낮추었고, 치환량이 증가함에 따라 삼사정 생성 비율을 증가시켰다.
- 2) Nd치환량이 증가함에 따라 결정립의 크기는 작아졌고, 이에 따른 소결구동력의 감소로 인해 결보기밀도와 유전상수는 감소하였다.
- 3) $Q \times f_0$ 값은 Nd치환량이 0.025mole이하의 경우 약 13,000~11,000GHz사이의 값으로 큰 변화가 없으나, 그 이상에서는 증가하여 0.1mole일 때 최고값 14,839GHz가 되고 그 이상에서는 다시 급격히 감소하였다.
- 4) TCF값은 Nd치환량이 증가할수록 (+) 방향으로 증

가하며 치환량이 0.025mole일 때 $-1.82\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 로 가장 작은 값을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. H. Kagata, T. Inoue, J. Kato, I. Kameyama and T. Ishizaki, *Ceramics Trans.*, **32**, 81 (1993).
2. H.C. Ling, M.F. Yan and W.W. Rhodes, *J. Mater. Res.*, **5**, 1752 (1990).
3. T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, Suppl. 30-9B 2236 (1991).
4. H. Kagata, T. Inoue, J. Kato and I. Kameyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3152 (1992).
5. 문명립, 배규식, 김왕섭, 김경용 *한국재료학회지*, **6** (12), (1996)
6. R.S. Roth, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **66** (6), 45 (1962)
7. R. Kidesia, A.E. McHale and R.L. Snyder, *J. Am. Ceriam. Soc.*, **77** (12), 3215 (1994).
8. 박정흠, 장낙원, 윤광희, 최형욱, 박창협, *전기전자재료학회지*, **9** (9), 900 (1996).