

이동 통신용 BiNbO₄ 세라믹스의 CuO 및 CdO 첨가량에 따른 고주파 유전 특성

윤중락 · 이현용 · 김경용*

명지대학교 공대 전기공학과

*한국과학기술연구원 세라믹스연구단

Effect of CuO and CdO Additions on the Microwave Dielectric Properties of BiNbO₄ Ceramics using Mobile Communication

Jung-Rag Yoon, Heun-Yong Lee and Kyung-Yong Kim*

Department of Electric Engineering, The University of Myong Ji, YongIn 449-880

*Div Ceramic, Kist, Seoul 136-701

(1998년 7월 15일 받음, 1998년 9월 24일 최종수정본 받음)

초 록 CuO 및 CdO의 첨가가 BiNbO₄ 세라믹스의 고주파 유전특성에 미치는 영향을 조사하였다. CdO 첨가량이 증가함에 따라 소결밀도 및 품질계수는 감소하였고 소결온도가 증가하면 유전상수 및 품질계수는 증가하였다. BiNbO₄에 CuO 및 CdO를 각각 0.03wt% 첨가한 시편을 960°C에서 소결시 유전율 41.2, 품질계수 ($Q \times f_r$) 6,500 (at 5.6GHz), 공진주파수 온도계수 3ppm/°C의 우수한 고주파 유전특성을 얻을 수 있었다.

Abstract The effect of CuO and CdO addition on the microwave dielectric properties of BiNbO₄ ceramics were investigated. As the content of CdO increased, sintered density and quality factor decreased. With increasing sintering temperature, both the dielectric constant and quality factor increased. In the case of specimen sintered at 960°C with addition of 0.03 wt% of CuO and CdO, respectively, the microwave dielectric properties obtained were dielectric constant of 41.2, quality factor ($Q \times f_r$) of 6,500 (at 5.6GHz), temperature coefficient of resonant frequency of 3ppm/°C.

1. 서 론

최근 개인 휴대 통신의 발달과 더불어 단말기의 소형화가 보편화됨에 따라 여기에 사용되는 부품의 소형, 고 경량화, 표면 실장화가 가능한 적층형 부품의 요구가 증가되고 있다. 고주파 유전체가 이용되는 이동 통신용 부품으로는 듀플렉서, 필타, 다층 VCO (Voltage Controlled Oscillator), 안테나등과 적층 고주파 세라믹 콘덴서가 주류를 이루고 있다.¹⁾ 최근에는 저온에서 소결 가능한 유전체의 green sheet에 도체 패턴을 인쇄한 적층 기술을 이용하여 고주파 대역에서 사용 가능한 공진 소자 및 유전체 필타의 chip화를 실현할 수 있게 되었다. 고주파에서 이용되는 chip 제품을 만들기 위해서는 다층 소자의 내부 전극은 Ag나 Cu와 같이 높은 전기전도도를 가지는 금속을 이용하는 것이 유리하다. 하지만 대부분의 고주파 유전재료의 경우 소결온도 범위가 1200~1600°C로 Ag(961°C)나 Cu(1064°C)의 용융점보다 매우 높으므로 기존의 고주파 유전체를 사용하는 것이 불가능하다. 따라서 기존의 재료에 소결 조제를 첨가하여 소결 온도를 낮추거나 저온 소결형 유전체 재료를 개발하여 Ag나 Cu와 동시 소성이 가능토록 하기 위한 연구가 진행되고 있다. Bi계 유전체는 적층형 세라믹 콘덴서나 압전재료에 응용하기 위하여 저주파 대역의 유전 특성을

연구한 바 있으며 고주파 대역에서의 유전특성은 Kagata 등²⁾이 BiNbO₄에 CuO와 V₂O₅를 첨가하여 우수한 고주파 유전 특성을 얻었으나 공진주파수 온도계수의 경우 +38ppm/°C로서 큰 값을 나타내고 있다고 보고하였다. 따라서 본 논문에서는 BiNbO₄ 유전체에 공진주파수 온도계수 및 유전 특성 향상을 위하여 소결 조제인 CuO와 CdO를 동시에 첨가하여 CdO 첨가량 및 소결 온도에 따른 소결 거동 및 고주파 유전 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였으며 적층형 소자로서의 응용 가능성을 모색하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 기본 원료는 Bi₂O₃, Nb₂O₅ (99%, USA, Ferro 社)로 몰비로 1 : 1이 되도록 칭량한 후 순수물을 분산매로 하여 지르코니아 볼로 24시간 습식 혼합 분쇄하였다. 혼합 분말을 전기 오븐에서 건조한 후 800°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말에 소결조제로 CuO를 0.03wt% 첨가하고 유전 특성 향상을 위하여 CdO를 0, 0.01, 0.03, 0.1wt%를 첨가한 다음 24시간 동안 습식 재분쇄하였다. 건조한 분말에 PVA 수용액을 첨가하여 혼합한 다음 직경이 15mm인 금속제 틀에서 1.0ton/cm²의 압력으로 성형한 후 전기로에서 5°C/min의 승온속도로 930~1020°C의 온도범위에서 2시간 소결하였다. 아르키

메데스법으로 소결밀도를 측정하였으며 소결온도에 따른 수축율은 Dilatometer를 이용하여 측정하였다. 소결체의 결정상은 XRD를 이용하여 분석하였으며 소결 시편의 미세구조는 평균 입경 0.1 μ m의 다이아몬드 페이스트를 이용하여 연마한 후 830 $^{\circ}$ C에서 30분간 열부식한 후 전자주사 현미경으로 관찰하였다. 고주파 유전특성은 두장의 은판 사이에서 TE₀₁₁ 공진모드를 이용한 Hakki and Coleman의 방법³⁾으로 5.6GHz에서 측정하였다. 공진주파수 온도계수 측정은 Cavity법으로서 측정시 열팽창계수를 고려하여 온도급을 한 세라믹스를 이용하였으며 25 $^{\circ}$ C부터 80 $^{\circ}$ C의 온도범위에서 공진주파수 변화를 측정하여 다음 식을 이용하여 공진주파수의 온도계수를 계산하였다.

$$\tau_f = \frac{1}{f_{oc}} \cdot \frac{df_o}{dT} \times 10^6 [\text{ppm}/^{\circ}\text{C}]$$

f_{oc} : 25 $^{\circ}$ C에서의 공진주파수
 df_o : 25 $^{\circ}$ C와 T $^{\circ}$ C사이의 공진주파수의 변화
 dT : 25 $^{\circ}$ C와 T $^{\circ}$ C사이의 온도의 변화

3. 결과 및 고찰

그림 1은 800 $^{\circ}$ C에서 하소한 BiNbO₄ 분말과 CdO, CuO 첨가량이 각각 0.03wt%인 경우의 소결 온도에 따른 XRD 결과로서 800 $^{\circ}$ C에서 하소한 경우 회절 peak를 비교하여 보면 회절선의 강도만 틀릴 뿐 소결체와 동일한 구조를 나타냄을 볼 수 있다. 소결온도에 따른 회절 peak를 보면 소결온도에 관계없이 사방정(orthorhombic)의 결정 구조가 나타남을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 Roth 등⁴⁾의 연구 결과와 일치함을 볼 수 있으며 이들의 연구에 의하면 BiNbO₄의 경우 소결온도에 따라 결정 구조가 1020 $^{\circ}$ C까지는 사방정의 결정 구조를 가지고 1020 $^{\circ}$ C에서 용융점인 1245 $^{\circ}$ C까지의 온도범위에서는 삼사정(triclinic)의 결정 구조를 가진다고 하였다. 실험 과정에서 소결온도가 1020 $^{\circ}$ C를 초과한 경우에는 상변이에 의한 것인지는 명확하지는 않으나 약한 외부 압력에 의해서 유전체가 부서지는 경향을 볼 수 있었으며 CdO의 함량이 증가할수록 그러한 경향은 더욱 크게 나타났다. 이와 같은 결과는 소결온도가 1020 $^{\circ}$ C를 초과하는 온도에서는 고온 안정 구조인 복잡한 삼사정 구조로 비가역적인 상전이를 일으킴으로 나타나는 결과로 예상되며 박정흠 등⁵⁾이 1030 $^{\circ}$ C에서의 결정구조가

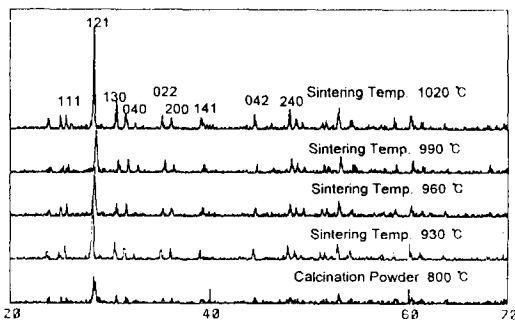


Fig. 1. XRD patterns of BiNbO₄ ceramics as a function of sintering temperature.

삼사정으로 상변이한다는 보고와도 일치한다.

그림 2는 960 $^{\circ}$ C에서 소결한 CdO의 첨가량에 따른 XRD 결과로서 CdO의 첨가량에 의해 결정 구조는 변화되지 않음을 볼 수 있으며 CdO 첨가량에 따른 이차상도 볼 수 없었다. 이와같은 결과는 이온반경이 비슷한 Cd²⁺ (0.97 Å) 이온이 Bi³⁺ (1.03 Å)³⁺ 위치에 치환되므로서 나타나는 현상으로 예상되며 Krstanovic 등⁷⁾의 보고와도 일치함을 볼 수 있다.

그림 3은 CdO 첨가량 및 소결온도에 따른 소결 밀도로서 소결온도가 증가할수록 소결 밀도가 증가함을 볼 수 있으며 CdO 첨가량이 증가하는 경우 920~990 $^{\circ}$ C의 소결 온도 범위에서는 소결 밀도가 감소함을 볼 수 있다. CuO가 단독으로 첨가된 경우 990 $^{\circ}$ C부터 소결 밀도가 감소하는데 비하여 CdO의 경우 소결 밀도가 증가하는 경향을 보인다. 소결조제로서 이용한 CuO의 경우 용융점이 1026 $^{\circ}$ C이기 때문에 1000 $^{\circ}$ C이하의 온도에서 소결하는 경우 그 자체로는 액상을 형성하지 않으나 Bi₂O₃와 반응하여 Bi₃Cu₃O₄ 형태⁸⁾의 화합물을 형성하는 경우에는 600 $^{\circ}$ C정도의 저온에서도 액상을 형성함으로써 소결성이 촉진되는 것으로 예상된다. 반면 CdO의 경우 용융점이 765 $^{\circ}$ C로서 액상 소결조제로서 사용되고 있으나 Bi₃Cu₃O₄ 형태의 화합물보다 Bi₃Cd₃O₄

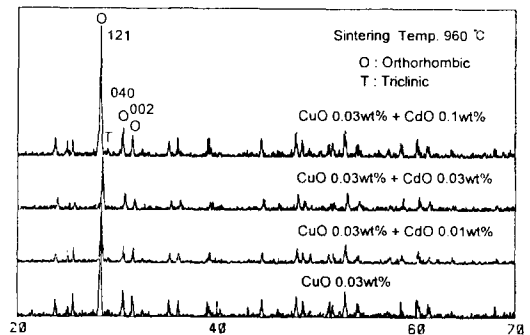


Fig. 2. XRD patterns of BiNbO₄ ceramics as a function of CdO content.

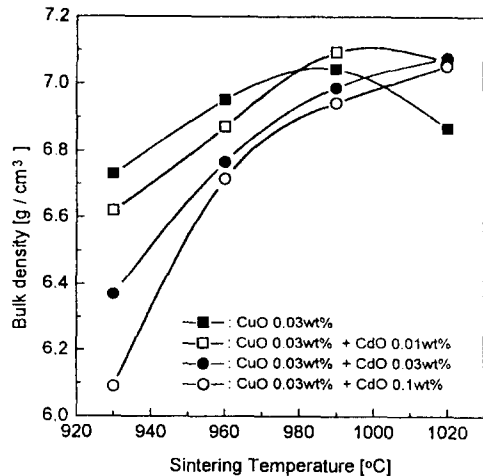


Fig. 3. Sintered density of BiNbO₄ as a function of CdO content and sintering temperature.

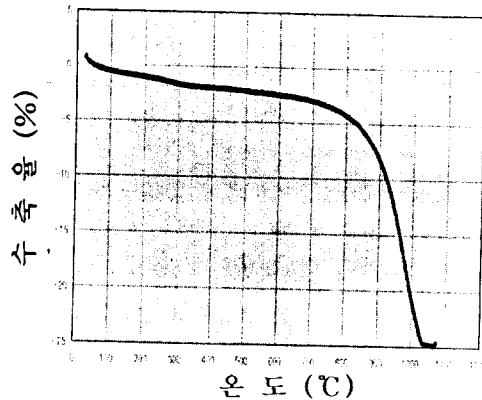


Fig. 4. Shrinkage of BiNbO₄ with CuO 0.03wt%, CdO 0.03wt% content.

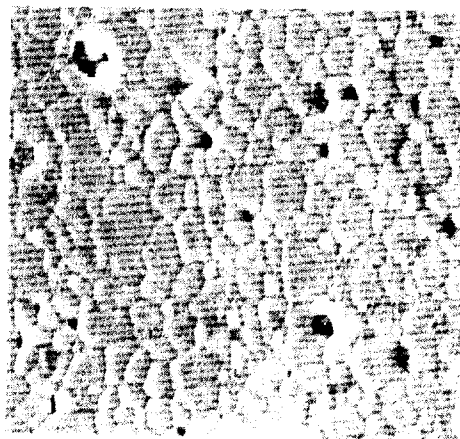
O₄)의 경우 액상을 형성하는 온도가 700°C 정도로 높으므로 CuO를 단독 첨가한 것보다 저온에서의 소결성이 감소하는 것으로 예상된다. CdO를 첨가한 경우 소성온도에 따른 밀도를 보면 CdO 첨가량이 증가할수록 밀도가 감소하고 밀도의 변화가 크게 남을 볼 수 있으며 소결 온도가 증가할수록 소결 밀도가 증가함을 볼 수 있다.

그림 4는 적층 공정시 필요한 소결온도에 따른 수축율 거

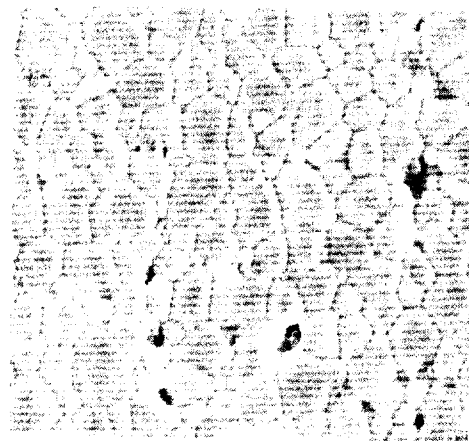
동을 보기 위하여 CuO 0.03wt%, CdO 0.03wt%를 첨가한 경우의 수축율 변화를 나타낸 것으로서 800°C에서부터 수축이 시작되어 960°C에서 약 15%의 수축율이 나타남을 볼 수 있다.

그림 5는 CuO 0.03wt%, CdO 0.03wt%를 첨가한 경우의 소결 온도에 따른 미세구조 사진이고 그림 6은 소결온도가 990°C인 경우 CdO 함량에 따른 미세구조 사진이다. 소결 온도에 따른 미세구조를 보면 소결온도가 증가할수록 결정립의 크기가 증가되는 것을 볼 수 있으며 이와같은 결과는 소결 온도 증가에 따른 소결 구동력의 증가에 의한 것으로 예상된다. 또한 CdO 함량에 따른 미세 구조를 보면 함량에 따른 결정립의 크기는 큰 차이는 없으나 CdO를 0.01wt 첨가한 경우 결정립이 균일하고 기공이 적음을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 Cd 치환이 입계내 입자의 확산속도를 저하시켜 결정립을 균일하게 하는 것으로 예상된다.

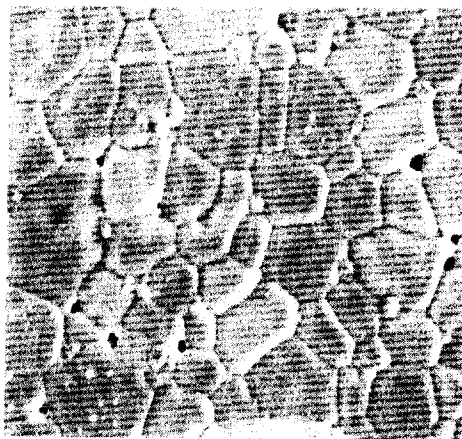
그림 7은 CdO 첨가량 및 소결온도에 따른 유전율의 변화이다. 소결 온도가 증가할수록 유전율이 증가하는 경향을 가짐을 볼 수 있다. 일반적으로 유전체의 유전율은 그 재료 자체의 조성에 의하여 결정되나 미세 구조상 이에 영향을 끼치는 인자로는 결정립의 크기, 기공과 2차상의 유무를 들



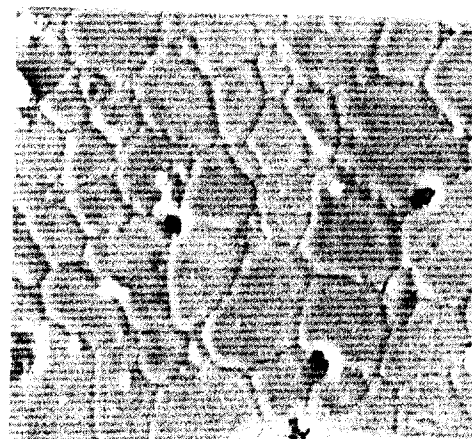
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5. Microstructure of BiNbO₄ ceramics with addition of CuO 0.03wt%, CdO 0.03wt% as a function of sintering temperature. (a) 930°C (b) 960°C (c) 990°C (d) 1020°C

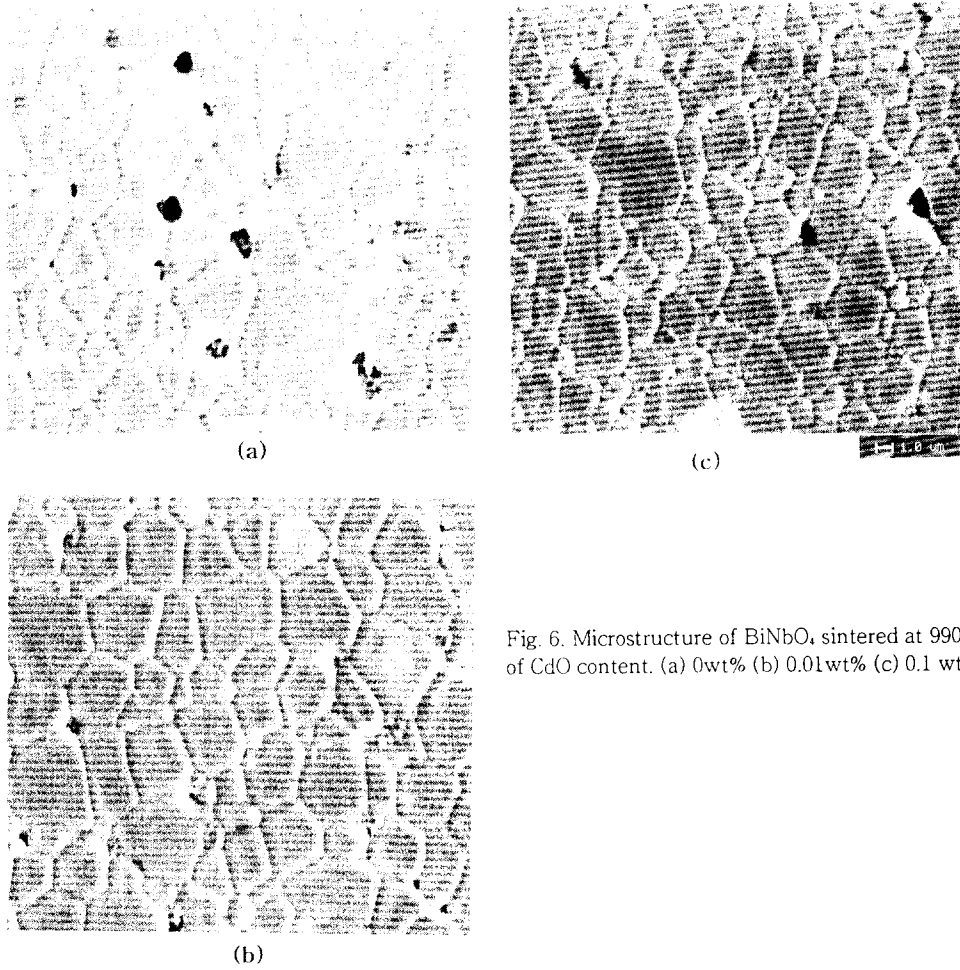


Fig. 6. Microstructure of BiNbO₃ sintered at 990°C as a function of CdO content. (a) 0wt% (b) 0.01wt% (c) 0.1 wt%

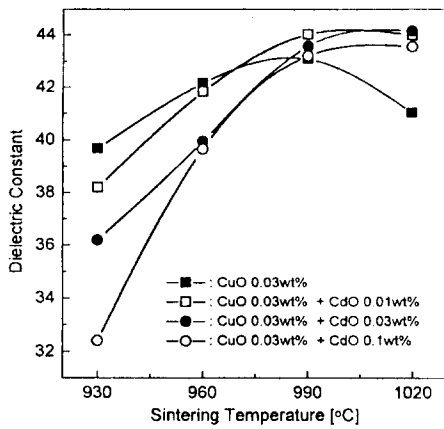


Fig. 7. Dielectric constant of BiNbO₃ as a function of CdO content and sintering temperature.

수 있다. 본 조성의 경우 소결 온도에 따른 유전율의 변화는 밀도의 변화와 같은 특성을 보이는 데 이와같은 결과는 비유전율이 1인 내부 기공의 감소와 결정립의 크기 증가에 의한 결정입계의 감소로 기공과 결정립계에서 발생하는 전하포획현상이 감소하기 때문이다. 또한 CdO 첨가량에 따른 유전율을 보면 첨가량의 증가에 따라 유전율의 변화가 크지 않음을 볼 수 있는데 이와 같은 결과는 Cd²⁺ 이온이

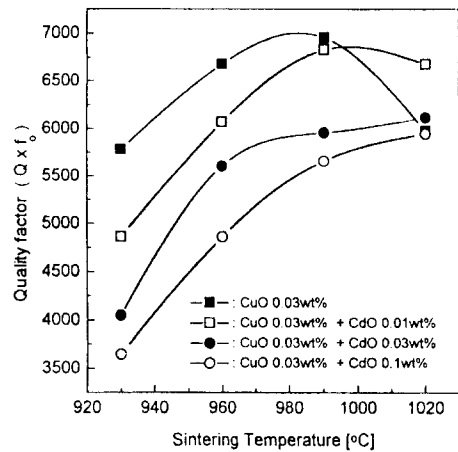


Fig. 8. Quality factor of BiNbO₃ as a function of CdO content and sintering temperature.

Bi³⁺ 이온을 치환하는 데 있어서 내부이온들간의 거리가 증가하지 않으므로 분극율이 증가하지 않아서 나타나는 결과로 예상된다.

그림 8은 CdO 첨가량과 소결온도에 따른 품질 계수의 변화로서 각각의 조성에서 소결 온도에 따른 품질계수의 변화를 보면 소결이 충분히 이루어진 온도부터는 포화치를 보

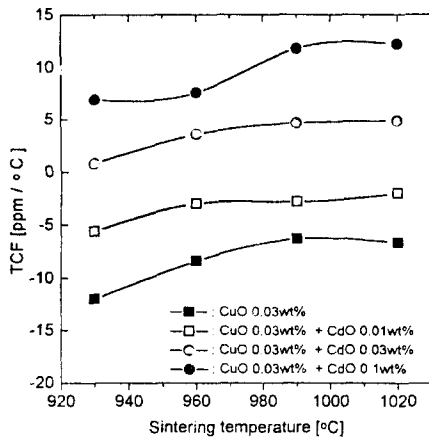


Fig. 9. Temperature coefficient of resonance frequency BiNbO₄ as a function of CdO content and sintering temperature

이고 있으며 CdO첨가량이 증가할수록 감소함을 볼 수 있다. 일반적으로 유전체 재료에서 품질계수는 재료내에서 손실을 유발하는 인자들 예를들면, 격자 결합농도와 같은 결합구조 인자와 기공, 결정립의 크기 및 2차상등과 같은 미세구조 인자로 대별될 수 있다. 고주파용 유전체 재료는 대부분 이온 결합성 상유전체 물질로서 고주파대역에서의 유전특성은 이온분극과 배향분극의 합이 주로 나타나며 이온분극과 배향분극은 격자내에 존재하는 전하결함(charged defect)인 불순물, 격자공공(V_A^{••}, V_B^{••}) 등의 농도에 의해 결정되므로 고주파 유전체의 유전율과 품질계수는 바로 이 전하 결함들과 밀접한 관계가 있다. 특히 격자공공의 농도가 증가하면 품질계수가 저하되는 것으로 알려져 있다.^{1,10)} 소결온도에 따른 품질계수의 증가는 유전율의 경우와 같이 밀도와 결정립의 크기의 경향과 유사한 경향이 있는 것으로 보아 기공 및 미세구조에 의한 영향으로 예상된다.

그림 9는 CdO 첨가량과 소결온도에 따른 공진주파수 온도계수의 변화로서 CdO 첨가량이 증가함에 따라 공진주파수의 온도계수가 (-)에서 (+)로 증가함을 볼 수 있으며 소결온도에 따른 영향은 크게 나타나지 않았다. 공진주파수 온도계수 실제 적용 칩 필터 제작시 온도안정성을 나타내는 요소인데 CdO 0.03wt%를 첨가한 경우 공진주파수 온도계수 τ_f 가 3ppm/°C로서 우수한 특성을 보였다.

4. 결 론

이동통신용 적층 소자를 제작하기 위한 저온 소성용 고주

파 유전체를 얻기 위하여 BiNbO₄ 세라믹스에 CuO 및 CdO를 첨가하여 고주파 유전특성 및 소결 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

1) BiNbO₄ 세라믹스 소결 시편의 결정구조는 기존에 보고된 바와같이 사방정계의 결정 구조를 가지고 있음을 볼 수 있었다.

2) CdO 첨가량에 따른 고주파 유전 특성은 유전율의 경우 CdO 첨가량보다는 소결온도 증가에 따라 증가함을 볼 수 있으며 품질계수는 CdO 첨가량이 증가할수록 품질계수가 감소하고 공진주파수 온도계수는 (+)로 증가함을 볼 수 있다.

3) BiNbO₄에 CuO 0.03wt%, CdO 0.03wt%이고 소결온도가 960°C에서 유전율 41.2, 품질계수(Q×f_o) 6,500, 공진주파수 온도계수 3ppm/°C인 저온 소성용 고주파 유전체를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Wersing, "Electronic Ceramics", Elsevier Appl Sci, (1991)
2. H.Kagata, T.Inoue and J.Kato, Jpn. J. Appl. Phys., **9B**(1) (1992)
3. B.W. Hakki and P.D. Coleman, IRE Trans. on Microwave Theory Tech., MTT-8, (1960)
4. R.S. Roth, J.L. Waring, J. Res. National. Bureau of standards., **66** [6],45 (1962)
5. 박정흠, 장낙원, 윤광희, 최형욱, 박창엽 전기전자재료학회지 Vol.9, No 9 (1996)
6. R.D. Shannon, Acta Cryst., **A32**, 751 (1976)
7. I. Krstanovic, A. Radakovic, S.M. Radic and M.M. Ristic, J. Mat. Sci., **21** 4185 (1986)
8. E.M. Levin, et al., Phase Diagram for Ceramists, Vol.3, pp.126, Am. Ceram. Soc. (1975)
9. E.M. Levin, et al., Phase Diagram for Ceramists, Vol.3, pp.126, Am. Ceram. Soc. 1975
10. W.D. Kingery, H.K.Bowen and D.R.Uhlmann, Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, Second edition, pp.937-45. 1976