

## (1-x)BiNbO<sub>4</sub>-xCaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성 및 적층체 특성

김응수<sup>†</sup> · 최 용 · 김종대 · 강승구 · 심광보\*

경기대학교 재료공학과

\*한양대학교 세라믹공학과

(2002년 11월 12일 접수; 2002년 12월 10일 승인)

### Microwave Dielectric Properties and Multilayer Characteristics of (1-x)BiNbO<sub>4</sub>-xCaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Ceramics

Eung Soo Kim<sup>†</sup>, Woong Choi, Jong Dae Kim, Seung-Gu Kang and Kwang Bo Shim\*

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

\*Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received November 12, 2002; Accepted December 10, 2002)

#### 초 록

(1-x)BiNbO<sub>4</sub>-xCaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (0 ≤ x ≤ 1.0) 세라믹스의 조성 변화에 따른 마이크로파 유전 특성 및 적층체 특성을 연구하였다. 0.25 ≤ x ≤ 0.75의 조성 범위에서 stibotantalate 구조를 갖는 BiNbO<sub>4</sub>와 columbite 구조를 갖는 CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>의 혼합상으로 존재하였으며, 이차상의 형성이나 상전이는 관찰할 수 없었다. (1-x)BiNbO<sub>4</sub>-xCaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스의 유전상수(K)는 존재상의 유전 특성에 크게 의존하여 Maxwell 관계식으로부터 계산된 유전체 혼합법칙으로 정량화가 가능하였다. 0.5BiNbO<sub>4</sub>-0.5CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>에 CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>를 0.8 wt% 첨가하여 1000°C에서 3시간 소결한 결과, 유전상수 26, 품질계수(Qf) 43000 GHz 및 공진주파수 온도계수(TCF) -18 ppm/°C의 마이크로파 유전특성을 얻을 수 있었다. 0.5BiNbO<sub>4</sub>-0.5CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 그린시트(green sheet)를 850~900°C에서 20분간 소결하여 얻은 적층체의 X-Y 수축을 편차와 캠버 값은 BiNbO<sub>4</sub> 적층체 보다 작게 나타났다.

#### ABSTRACT

Microwave dielectric properties and multilayer characteristics of (1-x)BiNbO<sub>4</sub>-xCaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (0 ≤ x ≤ 1.0) ceramics were investigated as a function of CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> content. In the composition range of 0.25 ≤ x ≤ 0.75, the mixture phases of BiNbO<sub>4</sub> with stibotantalate structure and CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> with columbite structure were detected and secondary phase or phase transition were not detected. Dielectric constant (K) of (1-x)BiNbO<sub>4</sub>-xCaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ceramics was largely dependent on the existing phase and could be estimated by the dielectric mixing rule calculated from Maxwell equation. Typically, dielectric constant (K) of 26, quality factor (Qf) of 43000 GHz and Temperature Coefficient of resonant Frequency (TCF) of -18 ppm/°C were obtained for 0.5BiNbO<sub>4</sub>-0.5CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> specimens with 0.8 wt% CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> sintered at 1000°C for 3 h. The deviation of X-Y shrinkage and camber value of the multilayers obtained from 0.5BiNbO<sub>4</sub>-0.5CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> green sheet sintered at 850~950°C for 20 min. were smaller than those of BiNbO<sub>4</sub> multilayers.

**Key words :** (1-x)BiNbO<sub>4</sub>-xCaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Microwave dielectric properties, Multilayers, X-Y shrinkage, Camber value

#### 1. 서 론

최근 이동 통신 및 위성 통신 등 마이크로파 대역을 이용하는 통신 시스템의 보급이 활발하게 진행됨 따라 마이크로파 유전체 세라믹스의 산업적 중요성이 부각되고 있다. 이러한 마이크로파 유전체를 실제 응용하기 위해서는 회로 소자의 소형화를 위한 높은 유전상수(K)와 공진 주파수의 선택성을 높이기 위한 높은 품질계수(Qf) 및 온도 변화에 대한 공진주파수의 안정화를 위해 0 ppm/°C에

가까운 공진 주파수 온도계수(TCF)가 요구되어진다. 마이크로파 유전특성을 예측하고 제어하는 것은 유전특성의 개선 및 다양한 응용을 위해 필요하며, 특히 유전상수는 마이크로파 유전체를 이용한 부품 설계에서 가장 기본적으로 고려하고, 조절되는 특성으로 예측과 제어가 크게 요구된다. 이러한 유전상수는 존재상에 크게 의존하는 특성으로, 유전체 혼합법칙으로 예측과 평가가 가능한데, 유전체 혼합법칙은 존재상의 분포 형태에 따라 다르게 적용할 수 있다.<sup>1)</sup> 이와 같은 마이크로파 유전특성과 더불어 듀플렉서, 필터를 비롯한 통신기기의 핵심 부품에 다양하게 응용이 가능한 적층형 소자로 응용하기 위해서는 Cu 나 Ag 전극과 저온 동시 소결이 가능하도록 1000°C 이하의 낮은 소결온도가 요구된다.

<sup>†</sup>Corresponding author : Eung Soo Kim  
E-mail : eskim@kyonggi.ac.kr  
Tel : +82-31-249-9774 Fax : +82-31-249-9775

마이크로파 유전체 재료의 소결온도를 낮추는 데는 대표적으로 세 가지가 방법이 사용되었는데, 첫째는 저융점 glass 첨가를 첨가하는 방법이고, 둘째는 화학공정을 통해 분말을 합성하는 방법이며, 셋째는 출발물질의 입자 사이 크기를 감소시키는 방법이다.<sup>2,4)</sup> 이와 같은 방법들 중, 저융점 glass를 첨가하는 방법은 가장 간단하고, 비용이 적게 들 뿐 아니라, 소결 온도 저하에 매우 효과적이어서 마이크로파 유전체 재료의 소결 온도를 낮추는데 가장 적절한 방법으로 응용되고 있다.<sup>2)</sup> 그러나 대부분의 마이크로파 유전체 세라믹스는 1300°C 이상의 높은 소결온도를 갖고 있기 때문에, 이를 1000°C 이하로 낮추기 위해서는 과량의 저융점 glass의 첨가가 필요하지만, 이 경우 과량의 저융점 glass 첨가에 의한 이차상의 형성으로 인해 유전특성이 크게 저하되는 단점을 가지고 있다.<sup>4)</sup> 이에 비해, Bi-계 세라믹스의 경우, 낮은 용융점을 갖는 Bi (m.p.=835°C)로 인해 1000°C 정도의 낮은 소결온도를 갖으며, 특히 BiNbO<sub>4</sub> 세라믹스는 CuO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가를 통해 1000°C 이하의 저온에서 우수한 소결 특성 및 마이크로파 유전특성을 나타냄이 보고 되었다.<sup>5)</sup> 또한 Bi-계 세라믹스의 마이크로파 유전 특성의 향상을 위해 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계의 연구가 진행되었으며,<sup>5)</sup> CaO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계는 CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 상으로 안정하며 마이크로파 유전특성을 나타냄이 보고 되었다.<sup>6)</sup> 이와 같은 세라믹스의 저온 소결 및 마이크로파 유전특성과 더불어 실제 전극재료와의 동시 소결시, 설계 패턴의 안정된 구현을 위해 X-Y 및 전극과 세라믹스간의 수축을 편차가 작아야 하며, 전극과 세라믹스간의 수축을 편차는 캠버 값(camber value)의 변화를 통해 평가가 가능하다.

따라서 본 연구에서는 CuO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계중 가장 낮은 용융점을 갖는 CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (m.p.=650°C)를 첨가하여 1000°C 이하에서 소결한 (1-x)BiNbO<sub>4</sub>-xCaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (0≤x≤1.0) 세라믹스의 조성 변화에 따른 마이크로파 유전특성 조사하고, 유전체 혼합법칙을 통해 유전상수의 변화를 고찰하였다. 또한 그린시트(green sheet)의 분말 조성 및 제조 공정 변화에 따른 X-Y 수축을 편차(Δ(X-Y)) 및 캠버 값(camber value)의 변화를 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편제조 및 측정

본 실험에서는 출발 물질로 고순도의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.9%), CaCO<sub>3</sub>(99.0%), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(99.9%)를 사용하였으며, 시편의 제조는 일반적인 산화물 혼합법을 사용하였다. BiNbO<sub>4</sub>와 CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>를 조성별로 칭량하여 증류수를 용매로하고 안정화 지르코니아 구석을 사용하여 24시간 습식 혼합한 후 건조하였다. 건조한 분말은 300°C/h의 승온 속도로 각각 BiNbO<sub>4</sub>는 750°C에서 3시간 1회, CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 1100°C에서 3

시간 2회 하소하였고, 각각 하소된 분말을 (1-x)BiNbO<sub>4</sub>-xCaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (x=0.25, 0.50, 0.75)의 조성별로 칭량하여 습식 혼합한 후, 건조하여 1000°C에서 3시간 하소하였다. CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>는 CuO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 1:1로 혼합한 후, 500°C에서 5시간 하소하여 단일상으로 합성하였다. 각각 하소된 BiNbO<sub>4</sub>, CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 및 (1-x)BiNbO<sub>4</sub>-xCaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (x=0.25, 0.50, 0.75) 분말에 CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>를 0.8 wt% 첨가하여 24시간동안 습식 혼합 및 분쇄한 후, 건조하여 지름이 10 mm인 몰드를 사용하여 700 kg/cm<sup>2</sup>으로 1차 성형한 후 1450 kg/cm<sup>2</sup>로 등압 성형하였다. 성형된 시편은 300°C/h의 승온 속도로 850~1050°C에서 3시간동안 소결한 후 노냉하였다.

하소 후의 생성물 및 미반응 물질의 존재 여부를 확인하고 소결 후 존재 상 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석(D/Max-3C, Rigaku, Japan)을 행하였다. 소결 시편의 밀도는 ASTM C373-72을 이용하여 측정하였다. 소결 시편을 SiC 연마지(#800~#1500)로 순차적으로 연마한 후 1.0 μm의 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말로 최종 연마하고 초음파 세척기로 세척한 후, 소결온도보다 200°C 낮은 온도에서 30분간 열에칭(thermal etching)하였다. 소결 시편의 결정립 크기와 2차상의 생성 여부등을 관찰하기 위해서 연마면에 대하여 SEM(Jeol, JSM 820, Japan)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. Hakki와 Coleman<sup>7)</sup>에 의해 제시되고 Kobayashi와 Tanaka<sup>8)</sup>가 보정한 resonant post method를 사용하여 8~10 GHz에서 마이크로파 유전특성을 측정하였으며, 공진주파수의 온도계수(TCF)는 cavity법<sup>9)</sup>으로 9~11 GHz에서 25~80°C의 온도 범위에서 측정하였다.

### 2.2. 유전체 혼합 법칙

두 종류 이상의 유전체가 혼합상의 형태로 존재하는 경우 평균 유전상수는 일반적인 유전체 혼합법칙에 의해 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{AV} = \sum_i V_i K_i \quad (1)$$

여기서  $K_{AV}$ 는 평균 유전상수이고,  $V_i$ 와  $K_i$ 는 각각 서로 다른 존재상의 부피분률과 유전상수이며,  $n$ 은 -1에서 1 사이의 값을 갖는다. 유전체 혼합법칙은 혼합상의 분포 방식에 따라 크게 네 가지 모델로 구분할 수 있는데, Case 1의 경우 수직으로 두 상이 배열된 경우에 적용 가능하고, 두 종류의 캐패시터(capacitor)가 병렬로 존재하는 것으로 가정할 수 있으며,  $n=1$ 인 경우로 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{AV} = V_1 K_1 + V_2 K_2 \quad (2)$$

Case 2는 두 상이 평행하게 배열된 경우 적용 가능하고, 두 종류의 캐패시터가 직렬로 존재하는 것으로 가정할 수 있으며,  $n=-1$ 인 경우로 식(3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{K_{AV}} = \frac{V_1}{K_1} + \frac{V_2}{K_2} \quad (3)$$

Case 3과 Case 4는 각각 하나의 상이 매트릭스를 이루고 다른 하나의 상이 매트릭스에 혼합되어 분산된 경우, 매트릭스내에 구형으로 분포하는 경우 적용 가능하다.<sup>1)</sup> Case 3에서  $n$ 은 0으로 근접하게 되고,  $K^n$ 은  $1+n\log K$ 에 근접하게 되어 식(4)와 같이 계산되며, Case 4는 Maxwell 식으로부터 식(5)와 같이 계산된다.

$$\text{Log}K_{AV} = V_D \text{Log}K_D + V_m \text{Log}K_m \quad (4)$$

$$K_{AV} = \frac{V_m K_m \left( \frac{2}{3} + \frac{K_D}{3K_m} \right) + V_D K_D}{V_m \left( \frac{2}{3} + \frac{K_D}{3K_m} \right) + V_D} \quad (5)$$

여기서  $V_m$ 과  $V_D$ 는 각각 매트릭스와 분산입자의 부피 분율이며,  $K_m$ 과  $K_D$ 는 각각 매트릭스와 분산입자의 유전 상수이다. 본 연구에서 유전체 혼합 법칙의 네 가지 모델에 의해 계산된 유전상수는  $K_m > K_D$ 일 때,  $\text{Log}(K_{AV}/K_D)$ 로 환산하여 나타내었다.

2.3. 그린쉬트(green sheet) 제조 및 분석

금속 전극과의 동시 소결 특성의 평가를 위한 그린쉬트는 일반적인 테이프 캐스팅(tape casting)법으로 캐스팅하여 제조하였다. 그린쉬트 제조를 위한 슬러리 조성은 Table 1과 같으며, 유기결합제로 PVB(Polyvinyl Butyral), 가소제로 DBP(Di-Butylphthalate)를 사용하였고, 용매로는 에탄올(99.9%)과 톨루엔(99.9%)을 사용하였으며, 분산제로 fish oil을 사용하였다. 하소된  $0.5\text{BiNbO}_4\text{-}0.5\text{CaNb}_2\text{O}_6$ 에 0.8 wt%의  $\text{CuV}_2\text{O}_6$ 를 첨가한 원료 분말에 에탄올과 톨루엔을 용매로 하고, 분산제로 fish oil을 첨가하여 지르코니아 구석을 사용하여 24시간동안 1차 혼합 및 분쇄한 후, 유기결합제(PVB)와 가소제(DBP)를 첨가하여 20시간 동안 2차 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리 내부의 기공 제거를 위해  $-76 \text{ cmHg}$ 의 압력에서 20분간

Table 1. Composition of Slurry

Component	Composition (wt%)	
	Sheet 1 (Particle Size : 1.19 μm)	Sheet 2 (Particle Size : 1.19 μm)
$\text{BiNbO}_4 + 0.8 \text{ wt}\%$	64.9	60.99
$\text{CuV}_2\text{O}_6$ powder		
PVB	3.95	4.39
DBP	2.64	2.93
Toluene	17.11	19.01
Ethanol	11.41	12.68
Fish oil	0.4 wt%	

진공 탈포하였다. 제조된 슬러리는 tape caster를 사용하여 이형제가 미리 도포되어 있는 마일라 필름 위에 성형한 후, 상온에서 12시간 유지하여 건조하였다. 건조된 정형쉬트를 커팅한 후, 실크스크린을 이용하여 0.15 mm의 두께로 Ag 전극을 인쇄하였고, 21 MPa의 압력과 80°C의 온도로 4층 적층하였으며, 공기 중에서 0.5°C/min의 승온 속도로 350°C에서 6시간 유지하여 유기결합제를 burn-out한 후, 5°C/min의 승온 속도로 850~900°C에서 20분간 소결하였다.

금속 전극과 세라믹스간의 동시 소결시 수축을 편차에 의한 휨정도를 확인하기 위하여 식(6)과 같이 캠버 값(camber value)을 측정하였다.

$$\text{Camber value} = \frac{h-t}{l} \quad (6)$$

여기서  $h$ ,  $t$ ,  $l$ 은 각각 소결한 적층체의 최고 높이, 두께, 대각선 길이를 의미한다. 또한 적층체의 조성 및 열처리 온도에 따른 금속 내부 전극과 세라믹스간 계면에서의 Ag 확산 거동 및 계면 반응을 조사하기 위해 EDS line scanning 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1.  $(1-x)\text{BiNbO}_4\text{-}x\text{CaNb}_2\text{O}_6$ 계의 마이크로파 유전특성

Fig. 1에  $\text{CuV}_2\text{O}_6$ 를 0.8 wt% 첨가하여 850~1100°C에서

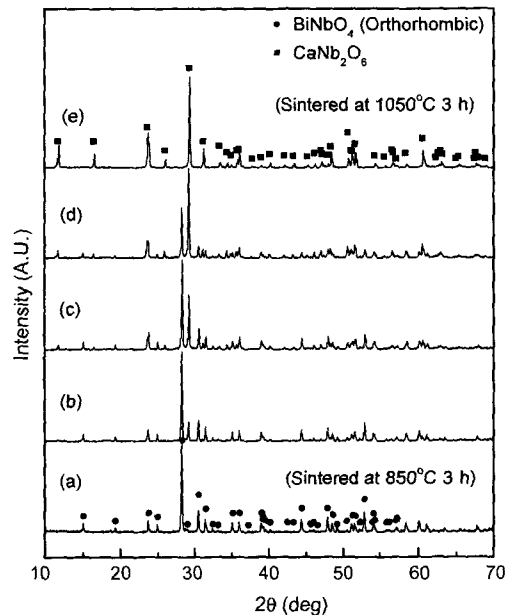


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of  $(1-x)\text{BiNbO}_4\text{-}x\text{CaNb}_2\text{O}_6$  specimens with 0.8 wt%  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  sintered from 850°C to 1050°C for 3 h : (a)  $x=0.0$ , (b)  $x=0.25$ , (c)  $x=0.5$ , (d)  $x=0.75$  and (e)  $x=1.0$ .

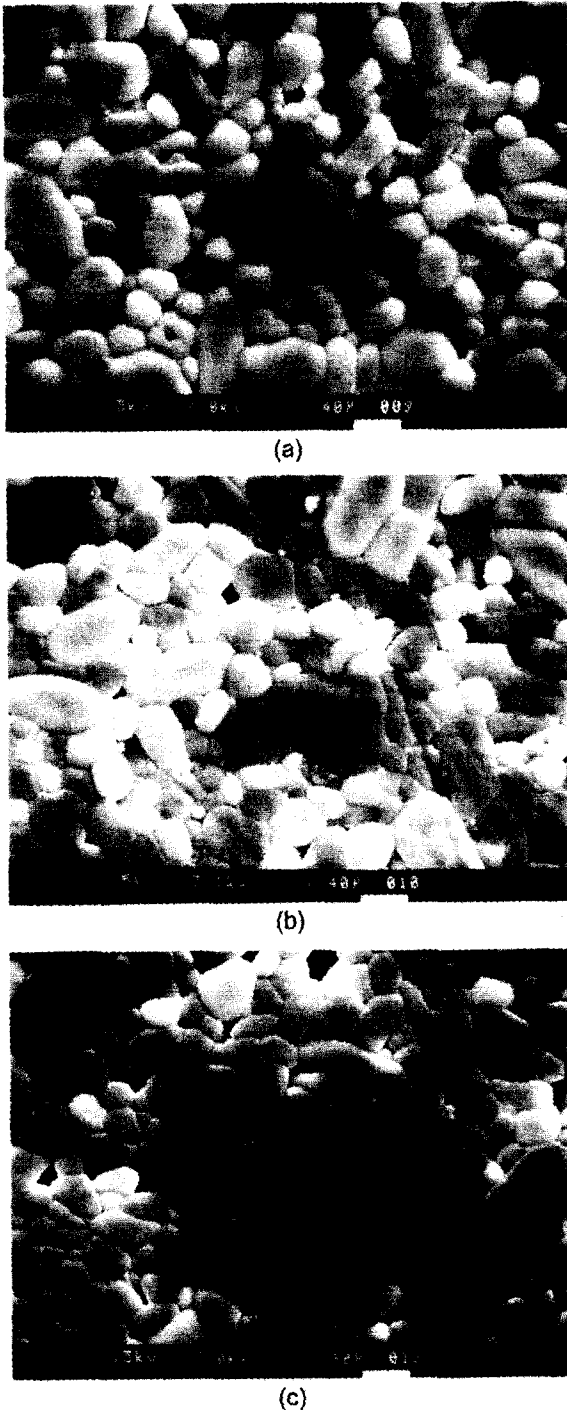


Fig. 2. SEM micrographs of (1-x)BiNbO<sub>4</sub>-xCaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> specimens with 0.8 wt% CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> sintered at 1000°C for 3 h : (a) x=0.25, (b) x=0.5 and (c) x=0.75.

3시간 소결한 (1-x)BiNbO<sub>4</sub>-xCaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (0 ≤ x ≤ 1.00) 시편의 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. x=0 조성에서는 stibotantalate 구조를 갖는 완전한 BiNbO<sub>4</sub> 단일상<sup>5)</sup>이 형성되었고, CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 양이 증가함에 따라 stibotantalate 구조의 BiNbO<sub>4</sub>와 columbite 구조의 CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>6)</sup>가 혼합상으로 존

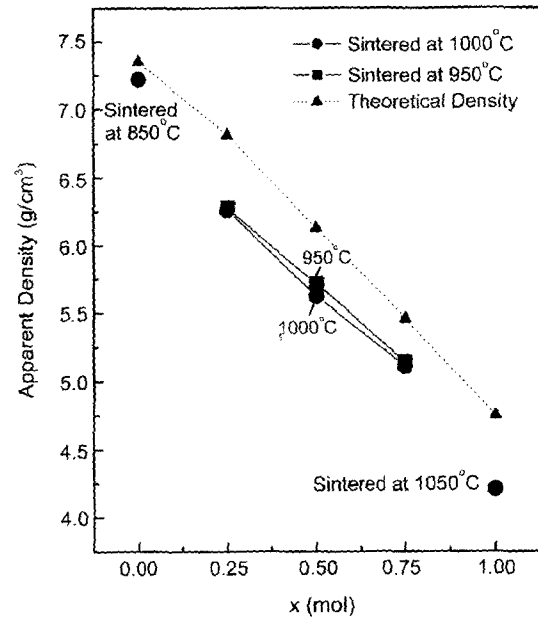


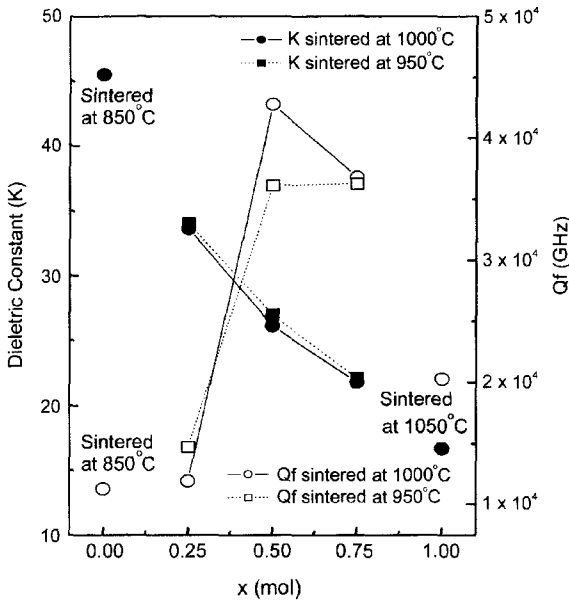
Fig. 3. Apparent density of (1-x)BiNbO<sub>4</sub>-xCaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> specimens with 0.8 wt% CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> sintered from 850°C to 1050°C for 3 h.

재하였으며, 새로운 이차상의 형성이나 상전이는 관찰되지 않았고, 상대적 피크 강도는 조성에 비례하여 x=1.00 조성에서는 완전한 columbite 단일상이 형성됨을 관찰할 수 있었다. Fig. 2에 CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>를 0.8 wt% 첨가하여 1000°C에서 3시간 소결한 (1-x)BiNbO<sub>4</sub>-xCaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (0.25 ≤ x ≤ 0.75) 시편의 미세구조를 나타낸 것으로 서로 색이 다른 두 상이 존재하고 있음을 확인할 수 있었으며, 결정립 크기는 x=0.50 조성에서 가장 크게 관찰되었다.

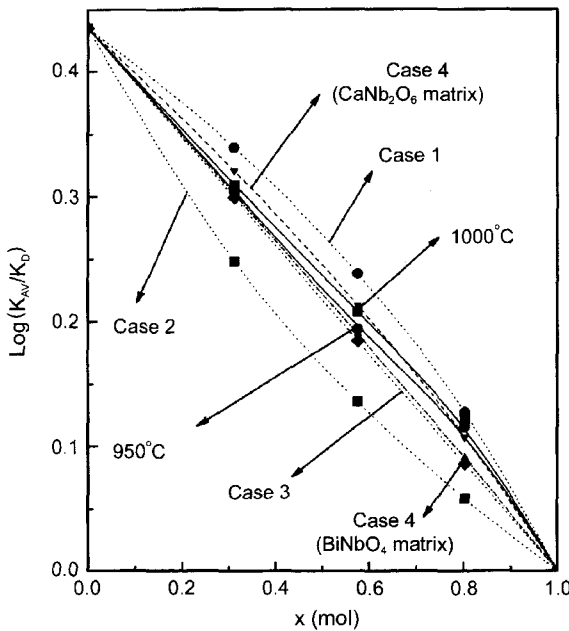
Fig. 3은 0.8 wt%의 CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>를 첨가한 (1-x)BiNbO<sub>4</sub>-xCaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스의 조성변화에 따른 겉보기 밀도의 변화를 나타낸 것이다. CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 양이 증가함에 따라 겉보기 밀도가 선형적으로 감소됨을 알 수 있는데, 이는 CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (4.750 g/cm<sup>3</sup>)의 이론 밀도가 BiNbO<sub>4</sub>(7.345 g/cm<sup>3</sup>) 보다 낮기 때문으로, 순수한 BiNbO<sub>4</sub>와 CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>가 혼합되어 있다고 가정했을 때 계산한 이론밀도의 변화와 일치하는 경향을 보임을 알 수 있으며, 상대밀도가 91% 이상인 치밀한 소결시편을 얻을 수 있었다.

Fig. 4는 0.8 wt%의 CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>를 첨가하여 850~1050°C에서 3시간 소결한 (1-x)BiNbO<sub>4</sub>-xCaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (0 ≤ x ≤ 1.00) 시편의 마이크로파 유전특성의 변화를 나타낸 것이다. BiNbO<sub>4</sub> (K=43)<sup>5)</sup>에 비해 낮은 유전상수(K)를 갖는 CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(K=19.6)<sup>6)</sup> 양이 증가함에 따라 유전상수(K)는 감소하였고, 품질계수(Qf)는 x=0.50 조성에서 36000~43000 GHz의 최대값을 보임을 알 수 있다. 일반적으로 마이크로파 유전체의 유전손실은 결정립계가 증가함에 따라 증가하고, 결정립 크기가 증가함에 따라 결정립계는 감소하기 때문에 Fig. 2에

서 확인했던 바와 같이, 가장 큰 결정립 크기를 나타낸  $x=0.50$  조성에서 최대의 Qf를 보임을 알 수 있다. 유전상수는 서로 다른 두 상이 혼합된 경우, 존재상의 분포 형태에 따른 유전체 혼합법칙을 통해 예측이 가능하며, Fig.



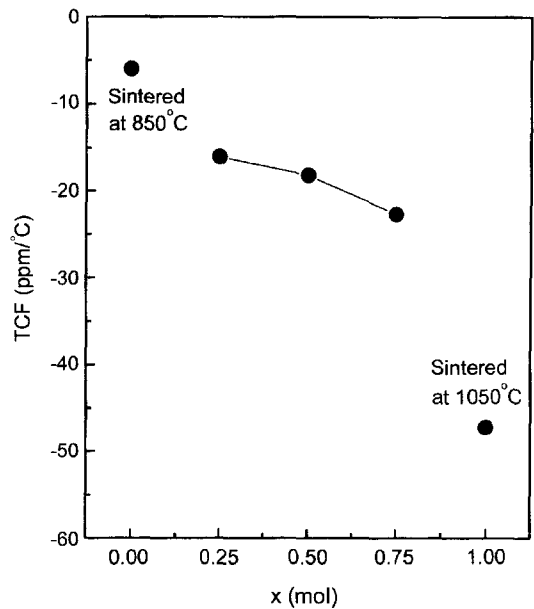
**Fig. 4.** Microwave dielectric properties of  $(1-x)\text{BiNbO}_4-x\text{CaNb}_2\text{O}_6$  specimens with 0.8 wt%  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  sintered from  $950^\circ\text{C}$  to  $1050^\circ\text{C}$  for 3 h.



**Fig. 5.** Comparison of dielectric constant (K) of  $(1-x)\text{BiNbO}_4-x\text{CaNb}_2\text{O}_6$  specimens with 0.8 wt%  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  obtained from measured and calculated by dielectric mixing rule in Case 1 ~ 4.

5에 실제 측정된 유전상수와 유전체 혼합법칙을 통해 예측한 유전상수의 변화를 나타내었다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 조성변화에 따른  $(1-x)\text{BiNbO}_4-x\text{CaNb}_2\text{O}_6$  소결 시편의 측정된 유전상수의 변화는 Maxwell 식으로부터 계산한 Case 4의 경우와 가장 잘 일치되어,  $(1-x)\text{BiNbO}_4-x\text{CaNb}_2\text{O}_6$  소결시편의 경우 하나의 상이 매트릭스로 존재하고, 다른 상이 매트릭스내에 구형으로 불규칙하게 분포함을 예측할 수 있다. 또한 측정된 유전상수의 변화는 각각  $\text{BiNbO}_4$ 와  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ 를 매트릭스로 가정하여 계산한 곡선의 범위안에 모두 포함되어 정확한 예측이 가능하였으며,  $x=0.5$  조성을 기준으로  $\text{BiNbO}_4$ 의 양이 증가되는 그 이하의 조성에서는  $\text{BiNbO}_4$ 를 매트릭스로 가정하여 계산한 경우, 그리고  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ 의 양이 증가되는 그 이상의 조성에서는  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ 를 매트릭스로 가정하여 계산한 경우가 측정된 유전상수의 변화에 보다 근접함을 알 수 있다. 따라서 상대적으로 양이 많은 상을 매트릭스로 가정하여 유전체 혼합법칙을 통해 유전상수를 예측하는 경우 보다 정확한 예측이 가능하며, 이와 같은 유전체 혼합법칙을 이용한 유전상수의 예측을 통해 유전상수를 자유롭게 제어할 수 있어 다양한 응용 소자로의 활용에 적합한 재료 개발에 매우 유용하다.

Fig. 6은 0.8 wt%의  $\text{CuV}_2\text{O}_6$ 를 첨가하여  $850\sim 1050^\circ\text{C}$ 에서 3시간 소결한  $(1-x)\text{BiNbO}_4-x\text{CaNb}_2\text{O}_6$  ( $0\leq x\leq 1.00$ ) 시편의 조성 변화에 따른 공진주파수 온도계수(TCF)의 변화를 나타낸 것으로,  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  양이 증가함에 따라 감소하였으며,  $x=0.50$  조성에서  $-18\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 를 나타내었다.



**Fig. 6.** TCF of  $(1-x)\text{BiNbO}_4-x\text{CaNb}_2\text{O}_6$  specimens with 0.8 wt%  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  sintered from  $850^\circ\text{C}$  to  $1050^\circ\text{C}$  for 3 h.

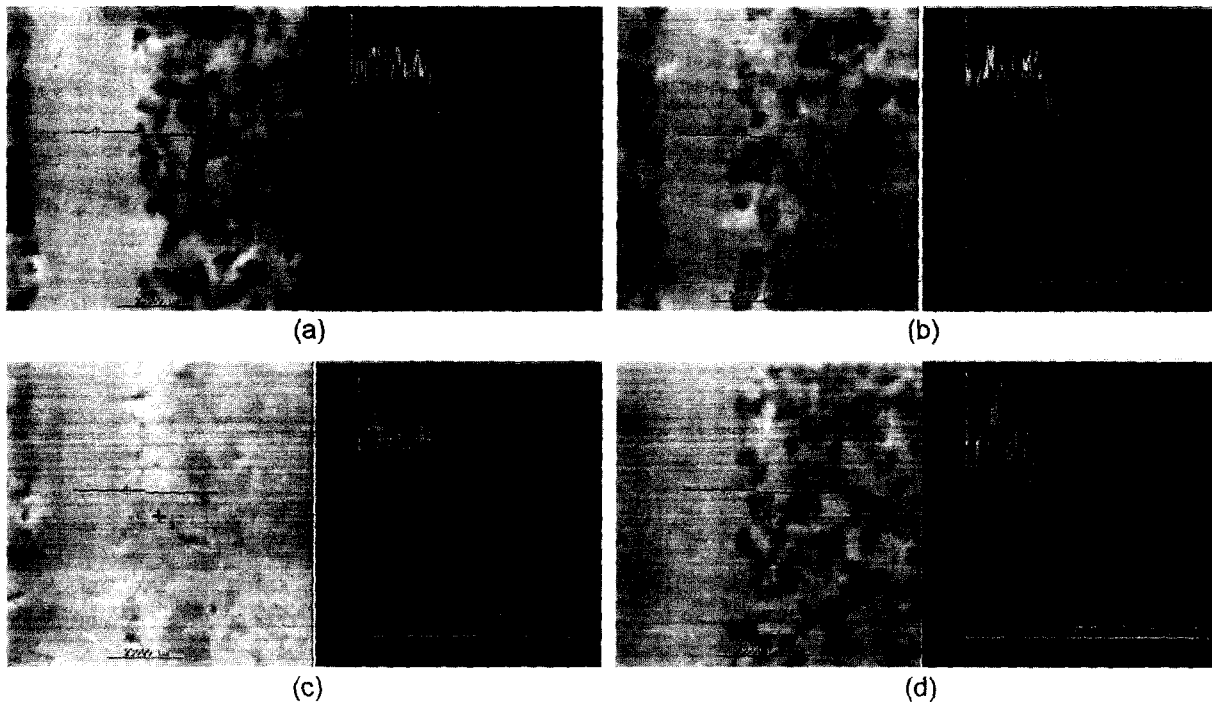
**Table 2.** Physical Properties of BiNbO<sub>4</sub> and 0.5BiNbO<sub>4</sub>-0.5CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> with 0.8 wt% CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Multilayers

Composition and Condition		BiNbO <sub>4</sub> + 0.8 wt% CuV <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		0.5BiNbO <sub>4</sub> -0.5CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + 0.8 wt% CuV <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	
		Sheet 1	Sheet 2	Sintered at 850°C/20 min.	Sintered at 900°C/20 min.
Physical Properties	X	18.8	20.9	17.1	18.3
	Y	19.8	23.25	17.8	19.1
	Δ (X-Y)	5.05	10.1	3.9	4.1
Sintered Density (g/cm <sup>3</sup> )		5.24	6.57	5.33	5.59
Relative Density (%)		71.6	90	86.9	91.2
Camber Value		0.049	0.083	0.011	0.03

### 3.2. 전극-세라믹스 동시소결 특성

Table 2에 0.8 wt%의 CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>를 첨가한 BiNbO<sub>4</sub> (BN-CV) 및 0.5BiNbO<sub>4</sub>-0.5CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (BN-CN-CV) 그린쉬트에 Ag 전극을 인쇄하여 동시 소결한 적층체의 물리적 특성 변화를 나타내었다. BN-CV 적층체의 경우 슬러리에 첨가되는 첨가제의 첨가량 변화에 의해 sheet 1과 sheet 2와 같이 물리적 특성의 변화가 발생됨을 알 수 있다. sheet 1과 sheet 2는 첨가제 조성비는 일정하며, 전체 첨가제의 첨가량은 sheet 1이 35.1 wt%, sheet 2가 39.01 wt%이다. 유전체 소재가 실제 적층형 디바이스로 응용되기 위해서는 내부 회로 패턴의 치수 정밀도가 매우 엄격하게 요구되기 때문에 X-Y 수축을 편차(Δ(X-Y))나 캠버 값(camber value)은 가능한 낮아야 한다. Table 2에서 확인할 수 있

듯이, 전체 첨가제의 첨가량이 적은 sheet 1의 경우 X-Y 수축을 편차가 적고 캠버 값도 낮아 보다 안정적인 적층체의 구현이 가능함을 알 수 있다. 이는 바인더와 가소제로 사용된 폴리머의 양이 증가되면서 분해되는 양이 많아 변형이 크게 발생되기 때문으로, 안정적인 적층형 디바이스 구현 및 치수 정밀도를 높이기 위해서는 가능한 첨가제의 양을 줄여야 한다. 밀도가 BN-CV 보다 낮아 첨가제의 양이 많이 요구되는 BN-CN-CV 세라믹스의 경우, sheet 2의 첨가제 조성비와 동일한 조건으로 제작하여 각각 850°C, 900°C에서 20분간 Ag 전극과 동시 소결하였다. 850°C, 900°C에서 소결한 BN-CN-CV 적층체 모두 BN-CV 적층체보다 높은 상대밀도를 보였으며, 낮은 X-Y 수축을 편차 및 캠버 값을 나타내어 적층형 디바이스로 응

**Fig. 7.** Line profile of Ag across the interface between ceramic and electrode with various multilayers sintered at various temperature: (a) BiNbO<sub>4</sub> at 850°C, 0.5BiNbO<sub>4</sub>-CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> at (b) 850°C, (c) 875°C and (d) 900°C.

용하기 위한 소재로써 보다 적합함을 알 수 있다. 또한 850°C, 900°C에서 소결한 BN-CN-CV 적층체 내부전극의 캡버 값은 모두 0을 나타냈다. 캡버 값은 전극과 세라믹스간의 수축율 차이에 기인한 응력 분포의 불균일에 의해 증가되는 것으로, 내부전극의 경우 아래위로 세라믹스층이 형성되어 있어 수축율 차이에 의한 응력 작용을 상쇄시켜주기 때문으로 판단된다.

Fig. 7은 850~900°C에서 소결한 BN-CV 및 BN-CN-CV 적층체의 단면을 EDS line scanning을 통해 측정된 결과로, 분석결과 소결온도 및 조성에 상관없이 동일한 Ag profile을 나타내었으며, 4 μm의 확산층을 형성하여 소결온도 및 조성 변화가 Ag 전극의 세라믹스내 확산에 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 또한 WDS 분석 결과를 통해 각각 850°C, 875°C 이하에서 소결한 BN-CV 및 BN-CN-CV 적층체 모두 전극과 계면에서 안정된 접합을 이루었으나, 900°C에서 소결한 BN-CN-CV 적층체의 경우 높은 소결온도로 인해 내부 전극이 일부 휘발되는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>를 0.8 wt% 첨가하여 1000°C에서 소결한 (1-x)BiNbO<sub>4</sub>-xCaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (x=0.25, 0.50, 0.75) 시편의 경우, stibotantalate 구조를 갖는 BiNbO<sub>4</sub>와 columbite 구조를 갖는 CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>의 혼합상으로 존재하였고, 새로운 이차상의 형성이나 상전이는 관찰할 수 없었다. (1-x)BiNbO<sub>4</sub>-xCaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 세라믹스의 Qf는 결정립 크기에 의존하여 x=0.50 조성에서 최대값을 보였고, 유전상수는 Maxwell 관계식으로부터 계산된 유전체 혼합법칙으로 예측이 가능하였다. 0.5BiNbO<sub>4</sub>-0.5CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>에 CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>를 0.8 wt% 첨가하여 1000°C에서 3시간 소결한 결과, 유전상수 26, 품질계수(Qf) 43000 GHz 및 공진주파수 온도계수(TCF) -18 ppm/°C의 마이크로파 유전특성을 얻을 수 있었다. 안정적인 적층형 디바이스 구현 및 치수 정밀도를 높이기 위해 가능한 낮아야 하는 적층체의 X-Y 수축율 편차와 캡버 값은 슬러리 제조시 첨가되는 첨가제의 첨가량이 적을수록 낮게 나타났으며, 850~900°C에서 20분간 소결한 0.5BiNbO<sub>4</sub>-0.5CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 적층체가 BiNbO<sub>4</sub> 적층체보다 낮게 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 2001년도 한국과학재단 특정기초연구과제(R01-2001-000-00262-0)의 지원으로 수행되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

#### REFERENCES

1. J. C. Maxwell, *Electricity and Magnetism*, 1 (Clarendon Press, Oxford) (1892).
2. P. Liu, E. S. Kim and K. H. Yoon, "Low-temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of Ca(Li<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3-δ</sub> Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** [9B] 5769-73 (2001).
3. S. Hirano, T. Hayashi and A. Hattori, "Chemical Processing and Microwave Characteristics of (Zr,Sn)TiO<sub>4</sub> Microwave Dielectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [6] 1320-24 (1991).
4. J. H. Jean and S. C. Lin, "Low-fire Processing of ZrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [6] 1417-22 (2000).
5. H. Kagata, T. Inoue and J. Kato, "Low-fire Bismuth-based Dielectric Ceramics for Microwave Use," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** [9B] 3152 (1992).
6. H. J. Lee, I. T. Kim and K. S. Hong, "Dielectric Properties of AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Compounds at Microwave Frequencies (A=Ca, Mg, Mn, Co, Ni, Zn and B=Nb, Ta)," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** [10A] L1318-L20 (1997).
7. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range," *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, **8** 402-10 (1960).
8. Y. Kobayashi and S. Tanaka, "Measurement of Complex Dielectric Constant by Columnar Dielectric Resonator, Tech. Rept. CPM 72-33, Institute of Electron and Communication Engineers of Japan (1972).
9. T. Nishikawa, K. Wakino, H. Tamura, H. Tanaka and Y. Ishikawa, "Precise Measurement Method for Temperature Coefficient of Microwave Dielectric Resonator Material," *IEEE MTT-S Int. Microwave Symp. Dig.*, **3** 277-280 (1987).