

(Ba_{0.5}Pb_{0.5})Nd₂Ti₅O₁₄ 마이크로파 유전체의 저온소결과 마이크로파 특성

박재환 · 박재관

한국과학기술연구원 재료연구부

Low-temperature Sintering and Microwave Properties in (Ba_{0.5}Pb_{0.5})Nd₂Ti₅O₁₄ Ceramics

Jae-Hwan Park and Jae-Gwan Park

Division of Materials, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 130-650, Korea

초 록: (Ba_{0.5}Pb_{0.5})Nd₂Ti₅O₁₄ 마이크로파 유전체 세라믹스에 borosilicate계 유리를 첨가하여 저온소결 특성과 마이크로파 특성을 조사하였다. Borosilicate계 유리가 2~3 wt% 첨가된 경우 950°C의 소결 온도에서 소결성이 향상됨과 동시에 품질계수도 높아지는 것을 확인할 수 있었다. BPNT에 3 wt%의 유리를 첨가함으로써 950°C에서 유전율은 90에서 75 정도로 약간의 감소를 보였으나 마이크로파 품질계수(Q×f)는 4500 정도로 잘 유지되었고 공진주파수의 온도계수도 +10 ppm/°C로서 잘 유지되는 결과를 나타내었다.

Abstract: The effects of glass addition on the densification and the microwave properties of (Ba_{0.5}Pb_{0.5})Nd₂Ti₅O₁₄ dielectric system were studied. When 2~3 wt% of borosilicate glass were added, the density increased and the better microwave properties were obtained. When a sample was sintered at 950°C with 3 wt% of glass, the quality factor and the temperature coefficient of the resonant frequency of the specimen were 4500 and +10 ppm/°C, respectively. The dielectric constant, however, decreased from 90 to 75 with glass addition.

1. 서 론

1939년 Richtmyer의 최초의 유전체 공진기(resonator)가 발표된 이후 많은 마이크로파용 유전체 재료들이 개발되어 왔으며¹⁾ 현재까지도 많은 연구가 진행되고 있다. 지금까지 개발된 유전체 공진기의 종류는 유전율(dielectric constants)과 무부하 Q값에 따라 다음과 같이 크게 3 가지로 분류 될 수 있다. 첫째, 유전율이 20에서 30 정도로 10 GHz의 주파수대역에서 Q×f 값이 200000~300000 부근인 Ba(Mg,Ti)O₃계²⁾와 10 GHz에서 Q×f 값이 70000내외인 (Mg,Ca)TiO₃계³⁾, 둘째 유전율이 30에서 50 정도로 7 GHz에서 Q×f 값이 50000부근인 (Zr,Sn)TiO₄계⁴⁾와 Ba₂Ti₅O₂₀계⁵⁾, 셋째 유전율이 80에서 100정도로 Q×f 값이 5000부근으로 (Ba,Pb)O-Nd₂O_{3.5}TiO₂계⁴⁾와 (Pb,Ca)ZrO₃계⁶⁾ 등으로 나뉘어질 수 있다.

이동통신에 이용되는 단말기의 부품 크기는 유전율의 제곱근에 반비례하므로 높은 유전율은 마이크로파 부

품의 크기를 소형화할 수 있는 잇점이 있다. LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramic)나 MCM 등 적층 chip에서도 단순히 3차원 라우팅을 구현하는 개념에서는 유전율 10 이하의 낮은 유전율 기판이 필요하지만, 고용량의 콘텐츠를 내부에 구현하기 위해서는 높은 유전율을 가지면서 Ag 전극과 같이 동시소성이 가능한 저온소성용 유전체 조성이 필요하게 된다.

고유전율 세라믹 유전체 가운데 (Ba,Pb)O-Nd₂O_{3.5}TiO₂계는 1980년부터 Kolar 등 많은 연구자들에 의해 연구되어 온 BaO-ReO-xTiO₂계⁷⁾의 대표적인 조성으로써 Ba-Nd₂O₃-TiO₂계⁸⁾를 기본 계로 하고 Ba자리에 Pb를 치환함으로써 유전율과 Q값이 증가한다고 알려져 있으며 이에 관한 활발한 연구가 있어 왔다.⁴⁾ 그러나 이와 같은 (Ba,Pb)O-Nd₂O_{3.5}TiO₂계 마이크로파 유전체 조성은 소결을 1300°C 이상의 고온에서 수행하여야 하는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 유전율 90, 품질계수(Q×f) 4500, 공진주파수의 온도계수 0 ppm/°C의 우수한 마이

마이크로파 유전특성을 나타내는 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{O}-\text{Nd}_2\text{O}_3-5\text{TiO}_2$ (이하 BPNT)을 기본 조성으로 하여 alkali borosilicate계 유리의 첨가에 의한 저온소결을 시도하였다. LTCC에서 은 전극과 동시에 소성한다는 것을 전제로 하여 950°C 부근에서의 소성거동과 마이크로파 유전 특성을 검토하였다.

2. 실험 방법

출발원료로는 상용 BaCO_3 , Nd_2O_3 , PbO , 및 TiO_2 (> 99.9%, High Purity Chemetal Lab., Japan)를 이용하였다. 조성은 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{O}-\text{Nd}_2\text{O}_3-5\text{TiO}_2$ 로 고정하였으며 일반적인 고상반응법을 이용하여 시편을 준비하였다. 각각의 원료들을 유효숫자 소숫점 4자리까지 정량비로 칭량한 후 탈이온수와 지르코니아 불을 이용하여 24 시간 불밀링한 후 100°C 이상의 온도에서 충분히 건조하였다. 건조가 끝난 분말은 $300^\circ\text{C}/\text{h}$ 의 승온 속도로 1100°C 까지 가열한 후 2 시간동안 유지하여 합성하였다.

하소된 분말에는 alkali가 첨가된 borosilicate계 유리 저온소결 첨가제를 첨가한 후 24시간 동안 분쇄 혼합을 하여 건조하였다. 유리조성은 SciGlass software package 와 예비실험을 거쳐서 유리전이온도가 낮으면서도 유전 손실이 작은 조성인 borosilicate계 유리조성을 선정하였으며 몰비는 $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{CaO}$ 가 46.5 : 23.1 : 20.3 : 10.1으로 설정하였다.

이와 같이 합성된 분말에 성형성을 향상시키기 위하여 2 wt%의 PVA (poly-vinyl alcohol)을 binder로 첨가한 후 체거름을 통하여 조립화하였다. 시편은 직경 10 mm, 두께 5.5 mm의 디스크 형태로 $1000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 의 압력 하에서 성형하였다. 소결은 승온속도는 $300^\circ\text{C}/\text{h}$ 로 고정하여 850°C 에서 1350°C 까지 다양한 온도에서 수행하였으며 이 때 유지시간은 5 시간으로 동일하게 한 후 서냉하였다.

마이크로파 유전체의 미세구조를 알아보기 위해서 시편의 표면을 경면 연마한 후 thermal etching 한 후 주사 전자현미경 (SEM, 4100, Hitachi, Japan)으로 관찰하여 결정립 크기와 소결성을 확인하였다. 소결 온도 및 소결 첨가제에 따라 생성된 결정상을 살펴보기 위해 소결체를 분쇄하여 X-ray diffractometer (Rigaku, Japan)를 사용하여 $\text{Cu}-\text{K}\alpha$, 40 kV, 126 mA, 주사속도 $10^\circ/\text{min}$ 의 조건으로 각각의 시편을 분석하였다. 소결체의 부분적인 상의 확인은 전자선 미소영역분석기 (Electron probe microanalyzer; EPMA, JEOL, Japan)을 이용하였다. 마이크로파 유전 특성은 network analyzer (8720C, Hewlett-Packard, USA)를 이용하여 측정하였으며 유전

율 및 품질계수의 경우 Hakki & Coleman⁹⁾ 제안한 평행도체판 법을 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

유리의 첨가량을 변화시키고 1350°C 에서 소결한 시편들의 XRD 결과를 Fig. 1에 나타내었다. XRD를 통한 상 분석을 돕기 위해, 저배율 미세구조 사진과 EPMA를 통한 정량분석을 실시하였으며 Fig. 2와 Table 1에 그 결과를 나타내었다. 미세구조상에서는 크게 나누어서 흑색과 백색의 상으로 나타나고 있는데, 어두운 흑색의 상은 EPMA 결과 Table 1의 (B) 조성으로 나타났으며 이 조성은 TiO_2 인 것으로 판단된다. 밝은 상은 조성은 주로 Table 1의 (A) 조성으로 나타나지만 간혹 (C)의 조성으로도 나타나고 있는데 XRD 결과를 참고할 때 각각 $(\text{Ba,Pb})\text{Nd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 상과 $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 상으로 판단된다.

Fig. 1의 결과에서 알 수 있듯이 $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 상의 크기는

Table 1. EPMA results of BPNT with 0 wt% glass sintered at 1350°C

Phase	Ba	Pb	Nd	Ti
A	10.9	7.6	28.3	53.2
B	2.2	0.1	0.2	97.5
C	2.2	0.9	30.8	66.1

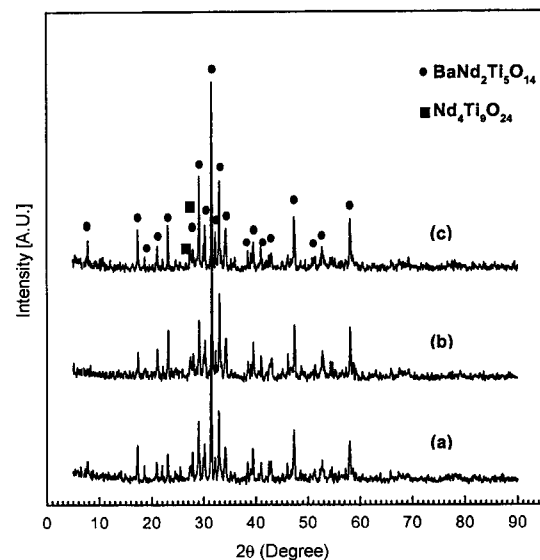


Fig. 1. XRD patterns of BPNT with different glass content sintered at 1350°C . (a) 0 wt%, (b) 1 wt% and (c) 3 wt%.

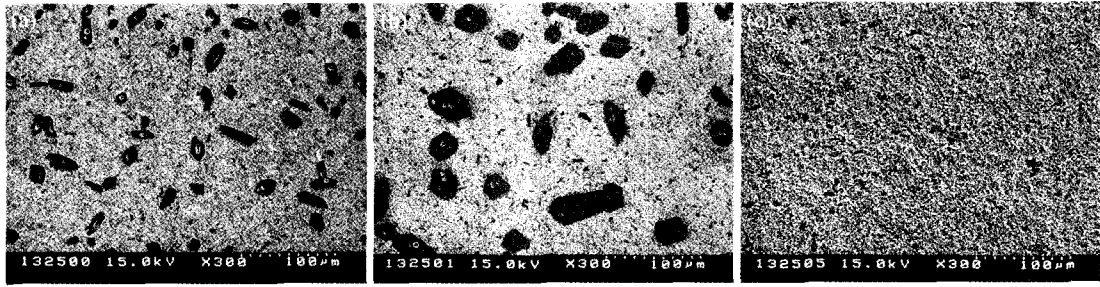


Fig. 2. SEM photographs of BPNT with different glass content sintered at 1350°C: (a) 0 wt%, (b) 1 wt% and (c) 3 wt%.



Fig. 3. SEM photographs of BPNT with different glass content sintered at 1350°C: (a) 0 wt%, (b) 1 wt% and (c) 3 wt%.

B₂O₃의 첨가량이 1 wt%인 경우 커졌다가 3 wt%일 경우 매우 작아지는 것이 관찰되었다. BaNd₂Ti₅O₁₄에 MnO를 첨가시켜 마이크로파 유전 특성을 살펴본 Yamada 등의 결과를 참고한다면 MnO를 첨가시킨 경우 각각의 상의 크기가 다르게 변하며 이러한 상의 크기에 변화에 MnO가 크게 영향을 미친다고 하였다.¹⁰⁾ 본 연구에서 이용한 유리의 경우에도 Fig. 1에 나타났듯이 각 상의 상대적인 크기가 B₂O₃의 첨가량에 따라 변동된다는 것을 알 수 있는데 이를 통하여 유리가 기지상과의 반응성이 있음을 반증하는 결과라고 사료되어진다. 전체적으로 보면 유리의 첨가량에 따라 상들이 크게 변화하지 않았음을 알 수 있다. 주로 (Ba,Pb)Nd₂Ti₅O₁₄상이 형성된 가운데 일부 Nd₄Ti₉O₂₄상이 확인되고 있다. 이상의 미세구조, XRD 결과, 및 EPMA 분석결과를 종합하면, 결국 BPNT의 소결체 속에는 세가지 상이 공존하는 것을 알 수 있었으며, 이와 같은 상의 크기는 유리 첨가량에 따라 다르게 변하는 것을 알 수 있었다.

1350°C에서 소성된 시편의 정확한 입경을 관찰하기 위하여 배율을 5000배로 확대하여 관찰한 미세구조를 Fig. 3에 나타내었다. 유리의 첨가량이 증가함에 따라 입경이 크게되는 것을 관찰할 수 있었으며 입자의 형상도 침상에 가깝게 변하는 것을 알 수 있었다. 이는 유리액상이 소결과정을 돕는 과정으로 이해된다.

본 연구에서 저온소결 조제로 사용된 유리 조성의 유리전이 온도는 약 500°C 정도로서 900~950°C 범위인

LTCC 소성온도에서도 액상을 형성할 수 있고 소결을 도울 수 있을 것으로 판단된다. Fig. 4는 유리의 첨가량과 소결 온도에 따른 소결체의 밀도의 변화를 저온영역에서 나타낸 것이다. 저온소성 거동을 집중적으로 보기 위해 900°C 전후의 좁은 온도범위에서 실험을 진행하였다. 실험 결과 2~3 wt%의 유리가 첨가된 경우 950°C에서의 온도에서의 밀도가 약 5.1 gr/cm³으로서 1350°C에서 첨가제 없이 소성된 BPNT의 밀도인 5.5 gr/cm³에 비

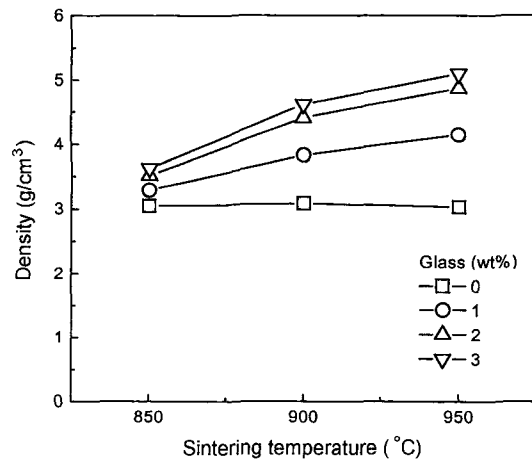


Fig. 4. Densities of BPNT with different glass content at various sintering temperatures.

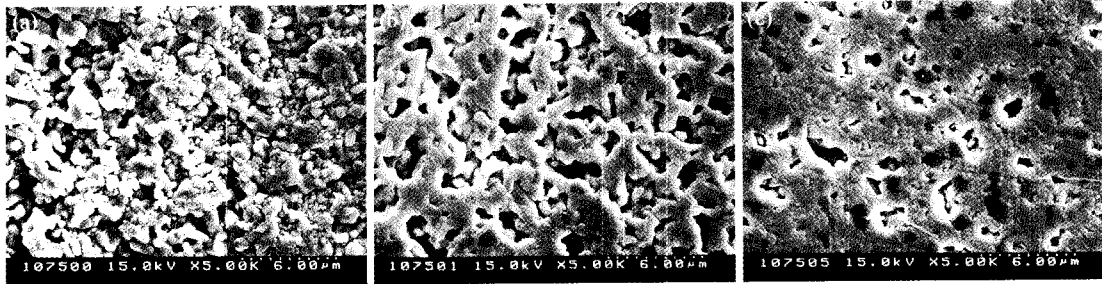


Fig. 5. SEM photographs of BPNT with different glass content sintered at 950°C: (a) 0 wt%, (b) 1 wt% and (c) 3 wt%.

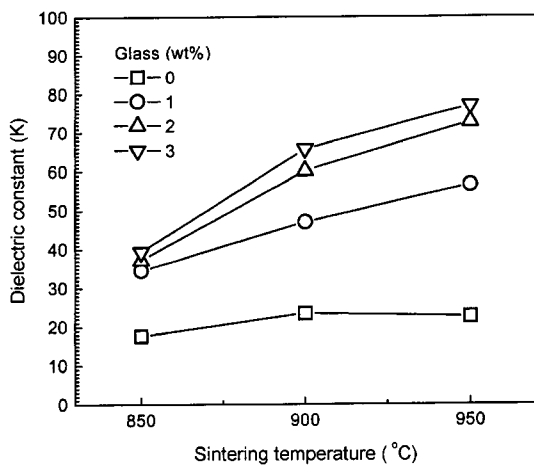


Fig. 6. Dielectric constants of BPNT with different glass content at various sintering temperatures.

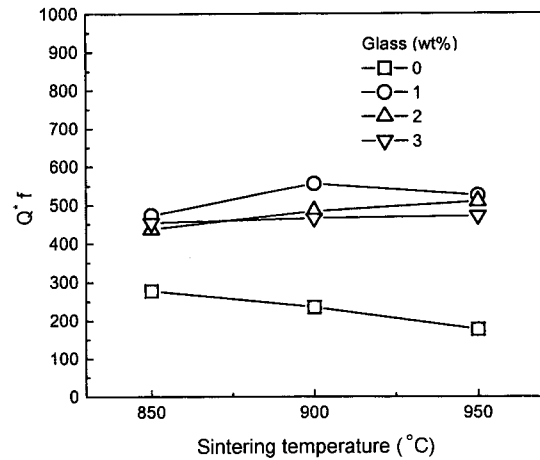


Fig. 7. Quality factor ($Q \times f$) of BPNT with different glass content at various sintering temperatures.

해 약 90% 정도의 밀도로 접근하는 것을 확인할 수 있었다. 위와 같은 결과로부터 유리의 첨가에 의해 소결 온도를 크게 낮출 수 있다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 LTCC에서 가장 관심있는 온도인 950°C의 소결 온도에서 유리의 첨가량을 다르게 변화시켜 소결한 시편의 미세구조를 관찰한 것이다. 유리의 첨가량에 따라 액상이 형성되고 이에 의해 소결성이 크게 향상되었음을 알 수 있다.

Fig. 6은 유리의 첨가량과 소결 온도에 따른 유전율의 변화를 관찰한 결과이다. 결과에서 확인할 수 있듯이 유전율의 변화는 소결 밀도와 밀접하게 관련이 있음을 알 수 있었다. 유리가 첨가되지 않은 경우의 시편은 1350°C의 소결 온도에서 90 정도인 유전율이 950°C에서는 20정도로 크게 낮아졌으나 유리가 3 wt% 첨가된 경우에는 90에서 75 정도로 변이의 정도가 크게 작았다. 그러나 유리가 3 wt% 첨가된 시편의 경우 850°C의 소결 온도에서는 35 정도의 낮은 유전율 값이 나타나는 것을 볼 수 있는데 이는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 소결 및 치밀

화가 잘 이루어지지 않은 것에 기인한 것으로 판단된다. 품질계수 ($Q \times f$)의 경우도 유전율의 변화와 유사한 경향을 나타내는 것을 Fig. 7에서 확인할 수 있다. 공진주파수의 범위가 대략 8 GHz 부근이므로 품질계수 값은 4500 이상이 얻어짐을 알 수 있으며 이는 BPNT가 높은 유전율을 갖는 재료이며 소성온도가 낮음을 감안할 때 상당히 양호한 값으로 판단된다. Fig. 7에서 관찰해 보면 약간의 시편의 특성 불균일로 인한 변동이 관찰되지만 전체적으로 보면 소결온도가 증가할수록 높은 품질계수를 나타내는 경향성을 확인할 수 있다. 그러나 유리의 첨가량이 증가함에 따라 품질계수는 다소 감소하는 경향성을 보이는데 이는 BPNT 세라믹스에 비해 품질계수가 낮은 유리의 첨가량이 증가되었기 때문인 것으로 판단된다.

한편, 공진주파수의 온도계수를 측정된 결과 유리 첨가량 및 소결온도에 무관하게 전체적으로 약 +10 ppm/°C 이내의 특성을 나타내었는데 이는 실제 응용상에 충분히 사용가능한 우수한 특성이다.

4. 결 론

(Ba_{0.5}Pb_{0.5})O-Nd₂O₃-5TiO₂에 0~3 wt%의 유리를 첨가하여 소결 거동 및 마이크로파 유전특성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. Borosilicate계 유리가 3 wt% 첨가된 경우 950°C의 소결 온도에서 소결성이 향상됨과 동시에 품질계수도 높아지는 것을 확인할 수 있었다. BPNT에 3 wt%의 유리를 첨가함으로써 950°C에서 밀도는 5.1 g/cm³, 유전율은 75, 품질계수 (Q×f)는 4500 정도를 나타내었으며, 공진주파수의 온도계수는 +10 ppm/°C 이내의 변화를 나타내었다.

Referenes

1. R. D. Richtmyer, "Dielectric resonators", Jpn. J. Appl. Phys., 10, 393 (1939).
2. S. Nomura, K. Toyaya and K. Kanete, "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics with temperature-stable high dielectric constant and low microwave loss", Jpn. J. Appl. Phys., 21, 624 (1982).
3. Y. A. Nenasheva, "Ceramic materials for high-quality dielectric resonators of microwave range", Mat. Res. Soc. Proc., 269, 607 (1992).
4. K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, "Microwave characteristics of (Zr,Sn)TiO₄ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ dielectric resonators", J. Am. Ceram. Soc., 67, 278 (1984).
5. T. Negas, G. Yeager, S. Bell and N. Coats, "BaTi₄O₉/Ba₂T₉O₂₀-based ceramics resurrected for modern microwave applications", Am. Ceram. Soc., Bull., 72, 80 (1993).
6. J. Kato, H. Kagata and K. Nishimoto, "Dielectric properties of lead alkaline-earth zirconate at microwave frequencies", Jpn. J. Appl. Phys., 30, 2343 (1991).
7. K. Fukuda, I. Fujii, R. Kitoh, Y. Cho and I. Awai, "Influence of rare earth ions on BaO-TiO₂-Rare earth oxide ceramics for microwave applications", Jpn. J. Appl. Phys., 32, 1712 (1993).
8. D. Kolar, Z. Stadler, S. Gaberscek and D. Suvorov, "Ceramic and dielectric properties of selected compositions in the BaO-TiO₂-Nd₂O₃ system", Ber. Dt. Keram. Ges. 55, 346 (1978).
9. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range," IRE Trans., Microwave Theory Tech., MTT-8, 402 (1960).
10. A. Yamada, Y. Utsumi and H. Watarai "The effect Mn addition on dielectric properties and microstructure of BaO-Nd₂O₃-TiO₂ ceramics", Jap. J. Appl. Phys., 30, 2350 (1991).