

Glass 첨가에 의한 BaO-Nd₂O₃-TiO₂계 세라믹스의 저온소결과 마이크로파 유전특성

신동순* · 최영진* · 박재환[†] · 남 산* · 박재관
한국과학기술연구원 복합기능세라믹스연구센터
*고려대학교 재료공학과
(2002년 12월 17일 접수; 2003년 1월 15일 승인)

The Effect of Glass Addition on the Sintering and Dielectric Properties of BaO-Nd₂O₃-TiO₂ Microwave Ceramics

Dong-Soon Shin,* Young-Jin Choi,* Jae-Hwan Park,[†] Sahn Nahm,* and Jae-Gwan Park
Multifunctional Ceramics Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea
*Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea
(Received December 17, 2002; Accepted January 15, 2003)

초 록

BaO-Nd₂O₃-TiO₂계 유전체 세라믹스에 유리를 첨가하여 저온소결특성과 마이크로파 유전특성을 조사하였다. 알칼리가 첨가된 lithium borosilicate계 유리 프릿을 10~30 wt% 범위로 첨가함으로써 소결온도를 1300°C에서 1000°C로 낮추었으며, 95% 이상의 상대밀도를 갖는 소결체를 얻을 수 있었다. 유리의 첨가량이 10 wt% 이상으로 증가함에 따라 결정상의 변화가 뚜렷이 나타났고 이에 따라 밀도 및 전기적 특성이 크게 변화하였다. 10 wt%의 유리 프릿을 첨가하여 1000°C에서 소결한 경우 유전율(ϵ_r) 65 및 품질계수($Q \times f$) 2800 GHz의 특성을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

The effect of glass addition on the low-temperature sintering and microwave dielectric properties in BaO-Nd₂O₃-TiO₂ dielectric ceramics were studied. When 10~30 wt% of alkali lithium borosilicate glass was added, the sintering temperature decreases from 1300°C to 1000°C and the relative density more than 95% was obtained. When the added amount of glass increased above 10 wt%, the density as well as dielectric properties changed, which was attributed to the second phase formation. When the sample was sintered at 1000°C with 10 wt% of glass, the dielectric properties of $Q \times f_0 \geq 2800$, $\epsilon_r \geq 65$ and $\tau_f = +55$ ppm/°C were obtained.

Key words : BaO-Nd₂O₃-TiO₂, Low temperature sintering, Borosilicate glass, LTCC, Second phase

1. 서 론

최근 통신용 전자 부품의 소형화, 저가격화, 고기능화의 요구가 점점 더 증대되고 있으며 이를 위해서는 기판의 배선밀도를 높이는 것과 개별 부품 또는 모듈의 크기와 무게를 줄이는 것이 절실히 필요하게 된다. 이러한 요구에 부응하기 위하여 기판의 집적화와 수동부품의 모듈화를 동시에 구현할 수 있는 저온동시소성세라믹(Low Temperature Co-fired Ceramic: LTCC) 기술에 많은 관심이 집중되고 있다.^{1,2)} 현재까지의 LTCC는 LCR 수동소자를 내장하지 않는 단순한 3차원 배선기판의 형태로 활용

되어 왔으므로 신호전달 지연이 작도록 하기 위해 유전율이 낮은 기판에 대한 연구가 주로 이루어져 왔다. 그러나, 최근 공진기(resonator) 개념을 이용하는 능동 소자를 LTCC 구조 안에 구현하려는 연구들이 진행되고 있으며 공진기 형태의 필터나 안테나 등의 분산회로(distributed circuit element)를 적절한 크기로 제어하기 위해서는 유효 파장(effective wavelength)의 길이를 줄여야 한다. 현재 마이크로파 대역의 범위는 1~300 GHz 정도가 되며, 이러한 주파수 범위에서 소자로 구현하기에 가장 적절한 유효 파장의 길이를 얻기 위해 필요한 유전율 범위는 20~100 정도가 된다.

이를 위해서는 유전율이 10~100 정도로 높으며 양호한 품질계수를 가지는 마이크로파 유전체 세라믹스 재료가 요구된다. 종래에 일반적으로 유전체 필터나 공진기로 사용되는 마이크로파 세라믹 조성으로서는 (Zr,Sn)TiO₄계,^{3,4)}

[†]Corresponding author : Jae-Hwan Park
E-mail : parkjh@kist.re.kr
Tel : +82-2-958-5510 Fax : +82-2-958-5489

BaO-Ln₂O₃-TiO₂(Ln:La,Sm,Nd)계⁵⁻⁹⁾ 및 BaO-TiO₂계^{10,11)} 등이 대표적이며 이와 같은 세라믹 조성들은 뛰어난 마이크로파 특성을 가지고 있지만 소성온도가 1300°C 이상으로 높아서 LTCC에서 사용되는 Ag, Cu 등의 전기전도도가 우수한 내부전극과 동시소성하기 어렵다는 문제가 있다.

본 연구에서는 높은 유전상수($\epsilon_r > 60$)와 안정된 온도특성으로 인해 이동통신기기의 마이크로파용 유전체 세라믹 공진기와 필터 등에 널리 응용되고 있는 BaO-Nd₂O₃-nTiO₂(BNT)계 세라믹스를 기본 조성으로 하고, 알칼리가 첨가된 lithium borosilicate계 유리 프리트의 첨가를 통해 LTCC에 적용 가능한 중유전을 조성을 개발하고자 하였다. 유리 프리트의 첨가량 및 소결온도에 따른 BNT계 세라믹스의 저온 소성 거동과 마이크로파 유전특성과의 상관관계를 조사하였고, X-선 회절 분석과 미세구조 분석 및 조성·정량분석을 통해 유리의 결정화로 인한 이차상의 존재 여부 및 BNT계 세라믹스의 상변화를 조사하였다.

2. 실험방법

유리조성 설계용 소프트웨어 패키지(Sci-Glass^R, V3.0, Sci-Vision, USA)를 통해서 유리전이온도가 낮고 전기적 특성이 우수한 유리 프리트를 설계한 후, 실제 제조된 유리의 물성을 비교하는 예비실험 단계를 거쳐 최종적으로 유리전이온도(T_g) 450°C, 연화온도(T_s) 479°C로서 저온영역에서 충분히 액상을 형성하여 소결을 도울 수 있을 것으로 판단되는 알칼리가 첨가된 lithium borosilicate계 유리 조성(코드명 : PS1)을 선정하였다. 유리의 제조를 위해 먼저 각 원료분말을 정량비로 칭량하여 건식 혼합한 후 백분도가니에 넣어 1300°C의 온도에서 완전히 용융시킨 뒤 냉각조에서 급냉하였다. 이렇게 제조된 유리는 마노유발을 이용한 조분쇄, 24시간의 습식 볼밀링 및 어트리션 밀티를 통하여 초미분말의 유리 분말을 제조하였다. BNT계 세라믹스는 상용분말(MBRT-90, Fuji Titanium Industry Co., Ltd)을 사용하였으며, 이 상용분말 MBRT-90에 제조한 PS1 유리 분말을 각각 다른 첨가량으로 혼합하였다. 시형성을 부여하기 위해 결합제로 2 wt%의 PVA(Poly-Vinyl Alcohol) 수용액을 5 wt% 첨가한 후, 에탄올을 용매로 지르코니아볼(YSZ ball)과 함께 폴리에틸렌 용기(polyethylene bottle)에서 24시간 동안 습식 혼합하였다. 혼합된 분말은 100°C의 건조기에서 충분히 건조한 다음, 체가름(100 mesh)을 통해 조립화 하였으며, 이렇게 얻어진 최종 복합체는 1000 kg/cm³ 압력으로 직경 10 mm의 몰드에서 일축 가압하여 원통형태로 성형하였다. 성형된 시편은 전기로에서 5°C/min의 승온속도로 900~1100°C의 온도 범위에서 2시간 동안 소결한 후 로냉하였다.

소결체의 밀도는 Archimedes법을 이용하여 측정하였고, 유리가 첨가된 MBRT-90의 이론밀도는 식(1)에 의해 계

산하였다.

$$D = (W_1 + W_2)/(W_1/D_1 + W_2/D_2) \quad (1)$$

여기서 W_1 과 W_2 는 각각 MBRT-90과 유리의 무게비이며 D_1 과 D_2 는 각각 MBRT-90과 유리의 밀도이다.

소결체의 미세구조와 마이크로파 유전특성 측정용 시편은 SiC연마지(#1000, 1500, 2000)로 순차적으로 연마한 후 연마포(polishing cloth)에서 γ -alumina 페이스트(0.3, 0.5 μ m)로 최종 마무리하였다. 미세구조용 시편은 열 에칭 한 후, 주사전자현미경(4100, Hitatch, Japan)으로 관찰하였다. 소결된 시편의 상 분석은 분쇄된 소결체 분말에 대한 X선 회절 분석(Rigaku, Japan, Cu-K α , 40 kV, 126 mA, 0.02°/min)과 전자선 미소영역분석기(electron probe microanalyzer, JEOL, Japan)를 이용하여 실시하였다. 마이크로파 유전특성은 Hakki-Coleman 방법과 금속 공진기 방법에 따라 네트워크 분석기(8720C, Hewlett-Packard, USA)를 이용하여 유전상수(ϵ_r), 품질계수(Q \times f) 및 공진주파수의 온도계수(τ_f)를 측정하였다.¹²⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 모재료 MBRT-90의 치밀화 및 마이크로파 유전특성

유전체 분말 MBRT-90을 1100~1300°C의 범위에서 2.5시간 동안 소결한 시편의 상대밀도와 마이크로파 유전특성을 Fig. 1에 나타내었다. MBRT-90은 소결온도가 증가함에 따라 상대밀도가 증가하며, 1300°C의 소결온도에서는 이론밀도의 100%에 거의 도달함을 알 수 있다. 온도에 따른 치밀화거동과 비례적으로 품질계수(Q \times f)와 유전율(ϵ_r) 또한 온도에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 1300°C에서 2.5시간 동안 소결한 경우 품질계수 6100 GHz와 유전율 90의 특성을 나타내고 있다.

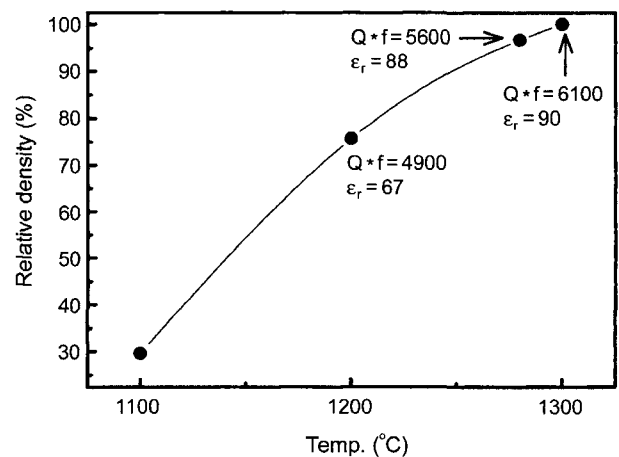


Fig. 1. Effect of firing temperature on relative densities and microwave dielectric properties of MBRT-90.

Table 1. Composition and Properties of MBRT-90 from Fuji Titanium Industry Co., Ltd.

Chemical fomular	BaTiO ₃ +Nd ₂ (TiO ₃) ₃ +Bi ₂ (TiO ₃) ₃	
Ingredients-typical values	BaTiO ₃	25 wt%
	Nd ₂ (TiO ₃) ₃	59 wt%
	Bi ₂ (TiO ₃) ₃	15 wt%
	MnO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂	max. 1 wt%
	H ₂ O	max. 0.2 wt%
Microwave characteristics (at 20°C)	ε _r	90.67
	Q×f ₀ (GHz)	6141
	τ _f (ppm/°C)	+20 ~ +80°C

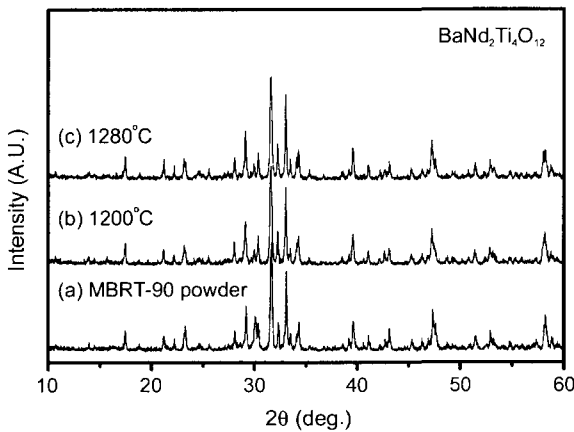


Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of MBRT-90 (a) powder and MBRT-90 sintered at (b) 1200°C and (c) 1280°C.

상용분말인 MBRT-90의 화합물 형태와 그 무게비를 Table 1에 나타내었다. 모든 조성의 무게비를 몰비로 환산하면 BaO : Nd₂O₃ : TiO₂가 약 1 : 1 : 4.5이며, 이 같은 조성범위는 BNT계 세라믹스에서 보고되는^{13,14)} 우수한 마이크로 유전특성을 보이는 조성범위이다. Takahashi 등⁹⁾은 BNT계의 상관계를 조사하였는데, 그 결과 조성범위에서 존재하는 안정한 조성이 1 : 1 : 4이며 1 : 1 : 5는 단일상이 아니라 1 : 1 : 4와 이차상의 혼합상이라 하였고, 또한 BaNd₂Ti₄O₁₂는 BaNd₂Ti₅O₁₄와 동일한 결정구조(isostructure) 즉, orthorhombic임을 보고한 바 있다. Fig. 2는 열처리 온도를 달리하여 소결한 MBRT-90의 X-선 회절 분석 결과이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 MBRT-90은 소결온도에 관계없이 BaNd₂Ti₄O₁₂의 단일상임을 확인할 수 있으며, 첨가되어 있는 Bi는 1 : 1 : 4상의 격자 내에 모두 치환된 것으로 판단된다.

3.2. 유리 프리트 첨가에 의한 MBRT-90의 소결특성

PS1 유리 프리트의 첨가량을 5~30 wt% 범위로 변화시키면서 900~1100°C 범위에서 2시간 동안 소결한 MBRT-90 시편의 수축율 변화와 상대밀도 변화를 Fig. 3에 나타

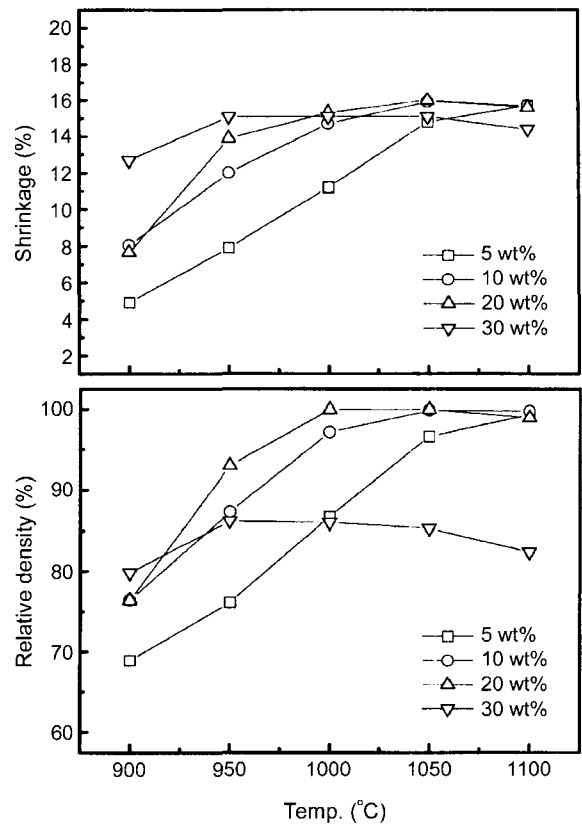


Fig. 3. Shrinkages and relative densities of MBRT-90 with different PS1 glass content sintered at various temperature.

내었다. 소결온도의 증가 및 유리 프리트 첨가량의 증가에 따라 수축율과 상대밀도 모두 증가하는 경향을 나타내고 있다. 특히, PS1 유리 프리트를 20 wt% 첨가하여 1000°C에서 소결한 시편의 경우 98% 이상의 상대밀도를 나타내고 있는데, 이는 저온 소결 조제로 사용된 PS1 유리 프리트가 낮은 유리전이온도와 연화온도로 인해, 900~1100°C의 범위에서 액상을 형성하여 치밀화가 진행된 것으로 판단된다. 그러나, 유리 프리트를 30 wt% 첨가한 MBRT-90의 경우에는 수축율과 상대밀도 모두 크게 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이는 과소결의 영향으로 보기에 너무 그 효과가 과도하며 상변화 등과 같은 다른 요인이 존재하는 것으로 판단되므로 이에 대한 추가적인 분석을 실시하였다.

3.3. X-선 회절 분석 및 미세구조 분석

PS1 유리 프리트의 첨가량을 각각 다르게 하여 1000°C에서 2시간 동안 소결한 MBRT-90의 X-선 회절 패턴을 Fig. 4에 나타내었다. 유리 프리트의 첨가량이 증가함에 따라서 BaNd₂Ti₄O₁₂의 주 피크가 점차적으로 사라지고 새로운 회절 패턴 즉, 새로운 상이 생성되는 것을 볼 수 있으며, 유리 프리트가 30 wt% 첨가된 시편에서는 완전히 다른 상으로 바뀐 것을 볼 수 있다. 이 새로운 회절 패턴은 JCPDS

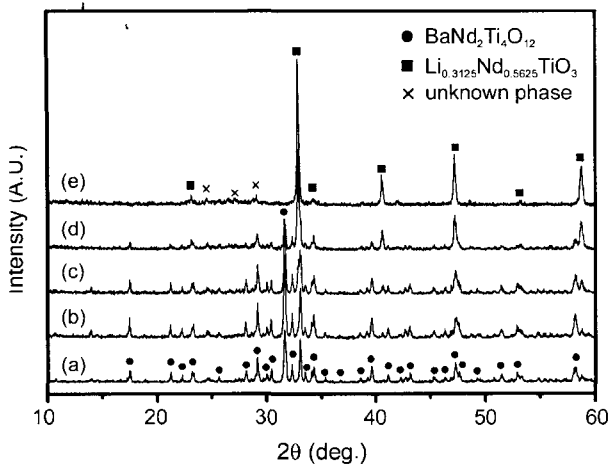


Fig. 4. X-ray powder diffraction patterns of MBRT-90 with different PS1 glass content sintered at 1000°C : (a) MBRT-90 sintered at 1300°C, (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, (d) 20 wt% and (e) 30 wt%.

NO. 46-0461의 회절 패턴과 일치하며, 그 결과 cubic symmetry를 갖는 $\text{Li}_{0.3125}\text{Nd}_{0.5625}\text{TiO}_3$ (LNT)상으로 존재함을 알 수 있다. 이러한 상변화에 따른 미세구조의 변화를 확인하기 위해 유리 프리트의 첨가량을 10, 20, 30 wt%로 증가하여 1100°C에서 소결한 MBRT-90 시편의 미세구조 사진을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5는 950°C에서 열처리(thermal etching)한 결과로서 높은 온도로 인해 유리의 응축이 발생하여 다소 기공이 많은 것처럼 보이나, 낮은 온도에서의 미세구조 분석 결과 매우 치밀화되어 있는 것을 확인하였다. Fig. 5에서의 가장 큰 특징은 입자 모양의 변화이다. 즉, 유리 프리트의 첨가량이 10 wt%에서 30 wt%로 증가할수록 둥근 모양과 봉모양의 입자들이 모두 직진 형태의 입자로 바뀐 것을 확인할 수 있는데, 이는 새롭게 형성된 LNT 상의 배향성이 BNT 상과 다른 것에 기인하는 것으로 판단된다.

PS1 유리 프리트를 30 wt% 첨가한 경우 BNT 상에서 LNT 상으로 상변화함에 따라 지지상에 고용되었던 Ba의 존재 여부를 정확히 규명하기 위해 EPMA를 이용하여 PS1 유리 조성의 일부인 Si와 BNT 조성 중 Ba를 선정하여 line-profile을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 장크 분해능의 한계로 인하여 고배율로의 분석은 불가능하였으나, Fig. 6에서 (b)와 (c)의 결과를 보면 지지상에 존재 하던 Ba이 유리 내에 존재하는 것을 확인할 수 있으며, 이런 결과는 상변화를 간접적으로 뒷받침하는 결과이다. 이상의 X-선 회절 분석, 미세구조 및 EPMA 분석 결과 MBRT-90에 PS1 유리 프리트를 20 wt% 이상 첨가할 경우 MBRT-90 시편의 주결정상 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 은 PS1 유리 프리트 조성중의 일부인 Li와 반응하여 LNT 상으로 바뀐 것을 확인하였고, Ba는 유리 내에 존재하는 것을 확인하였다.

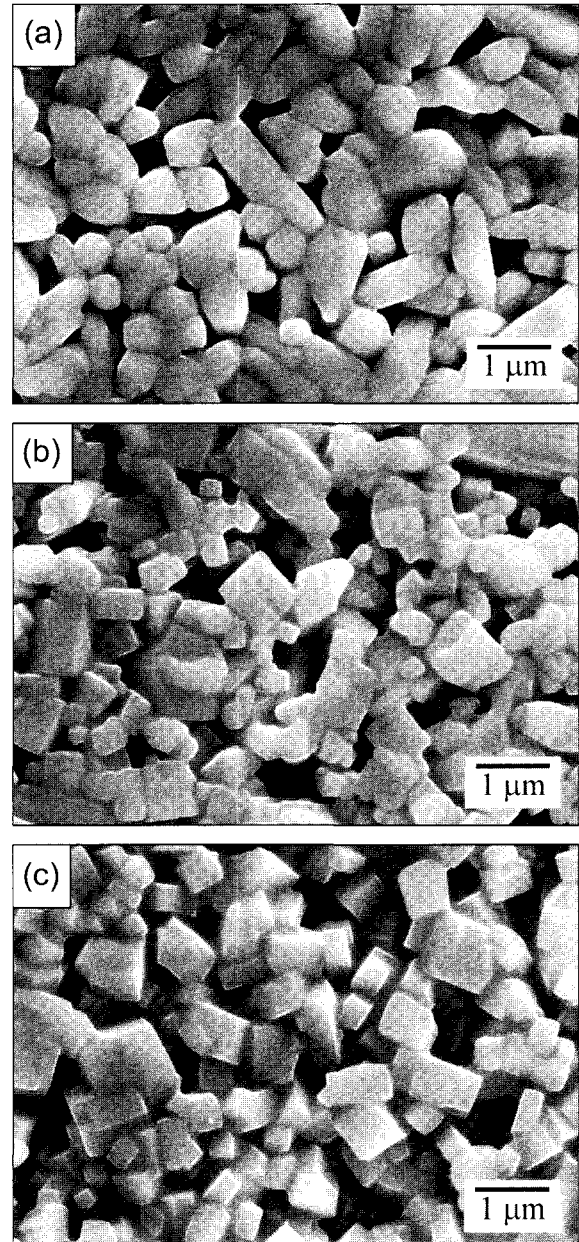


Fig. 5. SEM images of MBRT-90 sintered at 1100°C with different PS1 glass content : (a) 10 wt%, (b) 20 wt%, and (c) 30 wt%.

따라서 Fig. 4에서 PS1 유리 프리트를 30 wt% 첨가하여 소결한 MBRT-90 시편에서 상대밀도 값이 크게 낮아진 것은 이러한 상변화로 인한 혼합법칙이 달라져 나타난 현상으로 판단된다.

3.4. 마이크로파 유전특성

Fig. 7은 PS1 유리 프리트의 첨가량에 따라 1000°C, 1050°C, 1100°C에서 소결한 MBRT-90의 유전율(ϵ_r), 품질계수($Q \times f$) 및 공진주파수의 온도계수(τ_f)의 변화를 관찰한 결과이다.

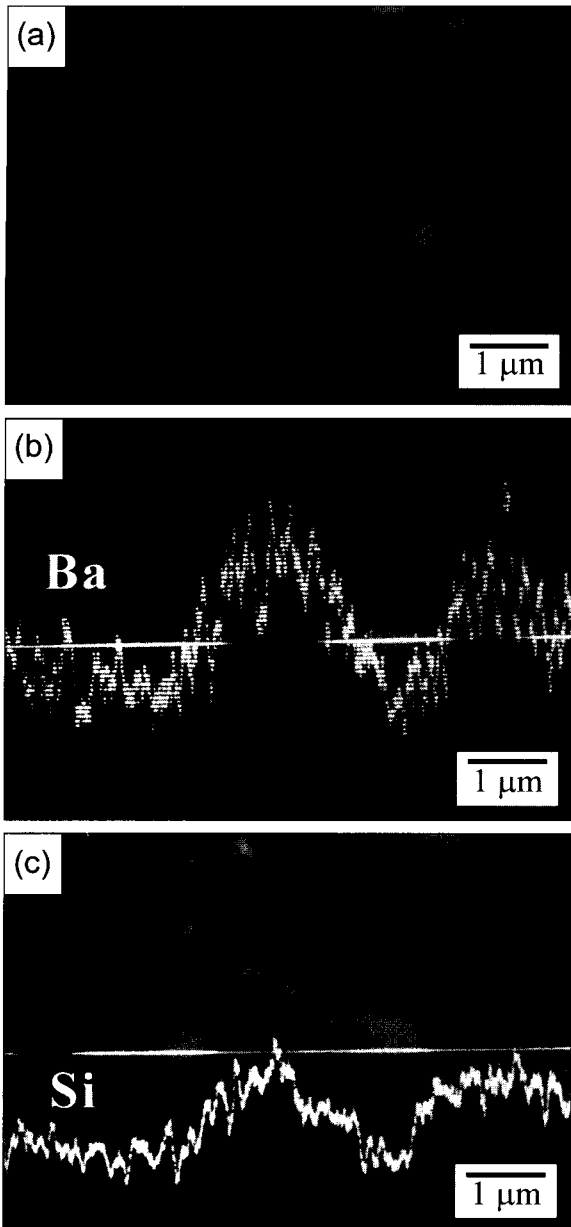


Fig. 6. EPMA analysis of MBRT-90 with 30 wt% PS1 glass content sintered at 1100°C for 2 h : (a) BS image, (b) Ba line-profile, and (c) Si line-profile.

유리의 첨가량이 증가함에 따라 품질계수와 유전율은 감소하나, PS1 유리 프릿을 20 wt% 첨가시킨 MBRT-90 시편을 중심으로 다시 증가하고 있다. 이는 위의 X-선 회절 분석과 미세구조 분석 결과에서 확인된 LNT 상의 출현에 기인하는 것으로 판단된다. A. Silva 등¹⁵⁾은 LNT의 유전특성을 $Q \times f = 2270$, $\epsilon_r = 64$, 그리고 $\tau_f = +1694$ ppm/K로 보고한 바 있는데, 이는 본 연구에서 PS1 유리 프릿을 30 wt% 첨가하여 소결한 MBRT-90의 품질계수 및 유전율 값과 거의 일치하는 결과이다. 공진주파수의 온도계수 변화

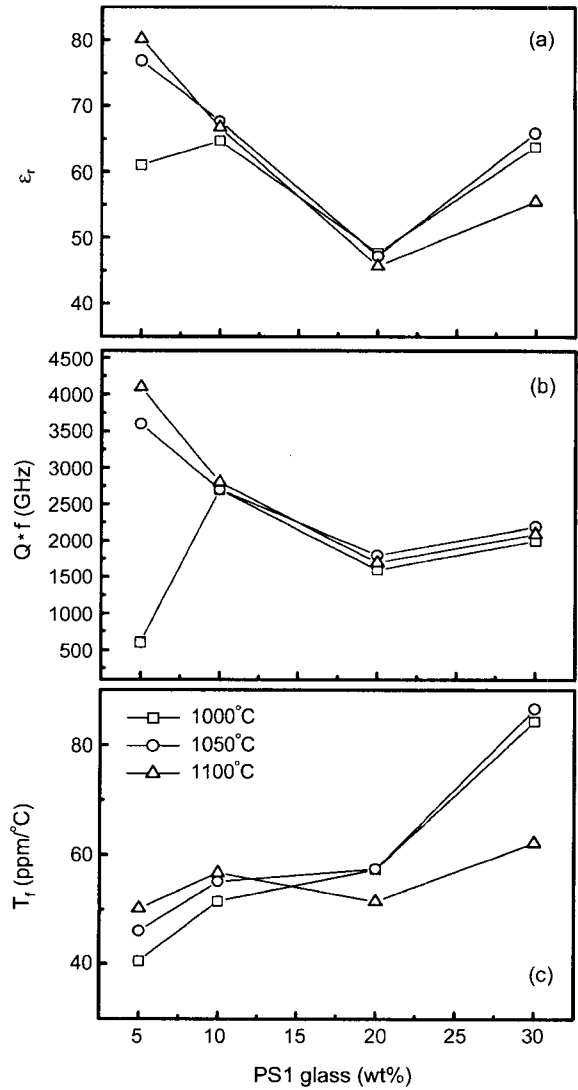


Fig. 7. Effect of PS1 glass addition to MBRT-90 on microwave properties (a) ϵ_r , (b) $Q \times f$, and (c) T_f with selected firing temperature.

는 전체적으로 그 값이 증가하는 경향을 나타내었으며, 품질계수 및 유전율 변화와 마찬가지로 PS1 유리 프릿을 20 wt% 첨가한 MBRT-90 시편을 중심으로 τ_f 값이 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 τ_f 값의 증가 역시 높은 양의 온도계수를 가지는 LNT에 기인하는 결과라고 판단된다.

4. 결 론

BNT계 상용 분말에 알카리가 첨가된 lithium borosilicate 계 유리를 첨가하여 저온소결특성과 마이크로파 유전특성을 조사하였다. 순수한 상용분말 MBRT-90은 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 의 단일상임을 확인하였고, 1300°C에서 소결한 경우 품질

자수(Q×f)는 6100, 유전율(ε_r)은 90이었다. PS1 유리를 10 ~ 30 wt% 범위로 첨가한 경우 MBRT-90의 소결온도를 1300°C 보다 낮은 온도인 1000°C에서 소결하여 상대밀도가 95% 이상의 소결체를 얻을 수 있었다. PS1 유리의 첨가량이 20 wt% 이상으로 증가할 경우 MBRT-90 조성에서의 주상이 BaNd₂Ti₄O₁₂에서 LNT 상으로 변화하는 것이 관찰되었다. MBRT-90에 PS1 유리를 10 wt% 첨가함으로써 1000°C의 소결온도에서 유전율(ε_r) 65, 품질계수(Q×f)는 2800, 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 +55 ppm/°C의 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업의 일환인 '차세대소재성형기술개발사업단'의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- R. R. Tummala, "Ceramic and Glass-ceramic Packaging in the 1990s," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [5] 895-908 (1991).
- S. D. Park, H. G. Kang, Y. H. Park, and J. D. Mun, "LTCC and LTCC-M Technologies for Multichip Module," *J. Microelectronic & Packaging Soc.*, **6** [3] 25-35 (1999).
- 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** [4] 278-81 (1984).
- T. Takahiro, S. F. Wang, S. Yoshikawa, S.-J. Jang, and R. E. Newnham, "Effect of Glass Additions on (Zr,Sn)TiO₄ for Microwave Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [9] 2485-88 (1994).
- W. Wersing, "High Frequency Ceramic Dielectrics and their Application for Microwave Components," *Electronic Ceramics*, pp. 67, B. C. H. Steele, Elsevier Science Publ. London (1991).
- S. Gabrscsek and D. Kolar, "Compounds in the BaO-RE₂O₃-TiO₂ Systems," *J. Mater. Sci. Lett.*, **1** 37-8 (1982).
- D. Kolar, S. Gabrscsek, Z. Stadlker, and D. Suvorov, "High Stability, Low Loss Dielectrics in the System BaO-Nd₂O₃-TiO₂-Bi₂O₃," *Ferroelectrics*, **27** 269-72 (1980).
- B. S. Lim and B. H. Lee, "The Synthesis and Dielectric Properties of BaO · Sm₂O₃ · xTiO₂ (x=3,4,5) Microwave Dielectrics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [6] 590-98 (1999).
- J. Takahashi, T. Ikegami, and K. Kageyama, "Occurrence of Dielectric 1 : 1 : 4 Compound in the Ternary System BaO-Ln₂O₃-TiO₂ [Ln=La, Nd and Sm]:II, Reexamination of Formation of Isostructural Ternary Compounds in Identical Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [8] 1873-79 (1991).
- H. M. O'Bryan, Jr., J. Thomson, and J. K. Plourde, "A New BaO-TiO₂ Compound with Temperature-stable High Permittivity and Low Microwave Loss," *J. Am. Ceram. Ges.*, **57** [10] 450-53 (1974).
- D. Kolar and D. Suvorov, "High Permittivity Microwave Ceramics," *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **32** 751-60 (1995).
- B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacitance in the Millimeter Range," *IRE Trans.*, **MTT-8** 402-10 (1960).
- X. M. Chen, Y. Suzuki, and N. Sato, "Microstructures and Microwave Dielectric Characteristics of Ceramics with the Composition BaO-Nd₂O₃-5TiO₂," *J. Mat. Sci.: Materials in electronics*, **6** 10-6 (1995).
- J. M. Durand and J. P. Boilot, "Microwave Characteristics of BaO-Bi₂O₂-TiO₂-Nd₂O₃ Dielectric Resonator," *J. Mater. Sci. Lett.*, **6** 134-36 (1987).
- A. Silva, F. Azough, R. Freer, and C. Leach, "Microwave Dielectric Ceramics in the System BaO-Li₂O-Nd₂O₃-TiO₂," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** 2727-34 (2000).