

Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 저온소결 및 마이크로파 유전특성

김종대 · 김응수[†]

경기대학교 재료공학과

(2004년 9월 17일 접수; 2004년 9월 22일 승인)

Low Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of Ba₅Nb₄O₁₅ Ceramics

Jong Dae Kim and Eung Soo Kim[†]

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

(Received September 17, 2004; Accepted September 22, 2004)

초 록

Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 소결 온도를 낮추기 위하여 PbO-B₂O₃-SiO₂계 glass frit를 0.5~10 wt% 첨가하고 소결 조건 변화에 따른 마이크로파 유전특성과 미세구조를 조사하였다. Ba₅Nb₄O₁₅ 유전체의 소결 밀도와 마이크로파 유전특성은 액상 소결 조제로서 첨가한 glass frit의 첨가량에 따라 크게 변화하였다. PbO-B₂O₃-SiO₂계 glass frit를 3 wt% 첨가하고 900°C에서 2 시간 소결한 시편은 유전상수(K) 41.4, 품질계수(Q×f) 13,485 GHz, 공진주파수 온도계수(TCF) 9 ppm/°C의 마이크로파 유전특성을 나타내었다. 또한, 상기 조성의 유전체 재료는 Ag 전극과의 동시소결에도 물리, 화학적 반응이 없어 적층형 유전체 필터 재료로서 적합한 재료라고 판단된다.

ABSTRACT

Microwave dielectric properties and the microstructure of Ba₅Nb₄O₁₅ ceramics with PbO-B₂O₃-SiO₂ glass frit were investigated to reduce the sintering temperature of Ba₅Nb₄O₁₅ ceramics as a function of the amount of glass frit from 0.5 wt% to 10 wt% and the sintering condition. The sintered density and the microwave dielectric properties of Ba₅Nb₄O₁₅ ceramics were remarkably changed with the amount of glass frit which existed as a liquid phase and assisted the densification. Ba₅Nb₄O₁₅ with 3 wt% PbO-B₂O₃-SiO₂ glass frit sintered at 900°C for 2 h showed dielectric constant (K) of 41.4, a quality factor (Q×f) of 13,485 GHz, and a Temperature Coefficient of resonant Frequency (TCF) of 9 ppm/°C. Due to no trace of physical and chemical reaction between this composition and Ag electrode cofired at 900°C for 2 h, this ceramics can be a good candidate for the multilayer dielectric filter.

Key words : Ba₅Nb₄O₁₅, PbO-B₂O₃-SiO₂ glass frit, Low temperature sintering, Microwave dielectric property

1. 서 론

급속한 이동 통신 산업의 발달과 더불어 이동통신단말기에 사용되는 부품의 사용 주파수는 점점 고주파화 되어 가고 있다. 또한 800~900 MHz 대역의 GSM/EGSM/CDMA에서 2.4 GHz 대역의 WLAN, Bluetooth 등이 하나의 단말기 내에 두 가지 이상의 주파수 대역이 동시에 사용되면서 마이크로파 대역에서의 부품이 더욱 우수한 유전 특성을 나타내도록 요구되고 있다. 특히 단말기의 기능이 더욱 복잡화되면서 전자부품의 소형화, 경량화, 저가격화가 가속되고 있다. 이에 대응하기 위하여 이들 부품의 크기를 작게하고, 공정비용이 낮고, 가격이 저렴한 Ag 전극

을 사용할 수 있는 저온 동시소결 세라믹스(LTCC)를 이용한 적층형 칩부품 개발을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 마이크로파 대역의 적층형 칩부품에 응용할 수 있는 유전체 재료는 Ag 전극과의 저온 동시소결을 위해서 소결온도를 900°C 이하로 낮춰야 하며, 적절한 유전상수(K = 20~50), 높은 품질계수(Qf)와 안정된 공진 주파수 온도계수(TCF, ±10 ppm/°C)가 요구된다.^{1,2)}

일반적으로 마이크로파 유전체 재료의 소결온도를 낮추기 위해서는 저융점 유리를 첨가하는 방법, 화학공정을 이용하여 분말을 합성하는 방법 및 출발물질의 입경을 감소시키는 3가지 방법을 이용하고 있지만, 저융점 유리를 첨가하는 방법이 가장 간단하고 비용이 적게 소요되며 소결온도 저하에 매우 효과적이어서 마이크로파 유전체 재료의 소결온도를 낮추는데 가장 많이 사용되고 있다.³⁻⁵⁾

Ba₅Nb₄O₁₅는 유전특성과 발광특성을 나타내기 때문에 마이크로파 통신의 응용에 유용한 재료로서 연구되고 있

[†]Corresponding author : Eung Soo Kim
E-mail : eskim@kyonggi.ac.kr
Tel : +82-31-249-9764 Fax : +82-31-249-9775

다. $Ba_5Nb_4O_{15}$ 의 유전특성에 대해서는 Sreemoolanadhan 등⁶⁾이 초기 연구를 시작하였으며 $K = 38.4$, $Q \times f = 12,675$ GHz, $TCF = -9 \text{ ppm}^\circ\text{C}$ 의 물성을 얻었다. 이후 Vineis 등⁷⁾이 $K = 39.3$, $Q \times f = 26,337$ GHz, $TCF = 79.1 \text{ ppm}^\circ\text{C}$ 의 값을, Jung 등⁸⁾은 far-infrared reflectivity법을 이용하여 $K = 38$, $Q \times f = 75,000$ GHz, $TCF = 50 \text{ ppm}^\circ\text{C}$ 의 우수한 유전특성을 얻었다고 발표하였다. 또한, Ratheesh 등⁹⁾은 whispering gallery mode techniques를 이용하여 $K = 40$, $Q \times f = 53,000$ GHz, $TCF = 78 \text{ ppm}^\circ\text{C}$ 의 특성을 얻었다고 발표하였다. 비록 이들 연구 결과가 높은 품질 계수값을 나타내고 있지만 유전 상수와는 달리 측정 방법 및 조건에 따라 유전 손실의 정도가 변하게 되므로 얻어진 품질 계수값을 직접적으로 비교하기는 곤란하고, 또한 소결온도가 1380~1575°C로 매우 높기 때문에 Ag 또는 Cu 금속을 전극으로 하는 저온소결 세라믹스에 적용하기는 어렵다.

한편, Kim 등¹⁰⁾은 B_2O_3 를 소량 첨가하여 $Ba_5Nb_4O_{15}$ 의 소결온도를 1400°C에서 925°C로 낮출 수 있었고, B_2O_3 의 함량이 3 wt%일 때 $K = 39$, $Q \times f = 18,700$ GHz, $TCF = 0 \text{ ppm}^\circ\text{C}$ 의 결과를 얻었으며, Huang 등¹¹⁾이 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 세라믹스의 저온소결을 위하여 SiO_2 , B_2O_3 및 $PbO-B_2O_3-SiO_2$ (PBS) glass frit을 각각 첨가하여 유전특성을 조사하였고 PBS glass frit을 첨가한 경우 소결온도를 낮추면서도 비교적 우수한 품질계수를 보고하였다.

저온소결용 세라믹스의 소결온도가 900°C 이상이 되는 경우 Ag의 융점보다 낮은 온도에서 소결이 가능하다 할지라도 Ag 전극의 휘발이 시작되므로 제품의 신뢰성 확보를 위하여 고가의 Pd를 전극에 첨가해야 된다는 문제점이 있다. 그러므로, 본 연구에서는 저온소결이 가능하도록 액상 소결조제로서의 역할도 하면서 Pb의 높은 유전분극율(high dielectric polarizability)에 의해 보다 높은 유전상수와 보다 낮은 유전손실을 나타낼 것으로 생각되는 $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 계 glass frit을 $Ba_5Nb_4O_{15}$ 에 첨가하고, 소결 거동과 유전 특성에 대하여 조사하여, Ag 전극과 동시소결이 가능한 온도인 900°C에서 소결 가능성을 검토하였다.

2. 실험 방법

$Ba_5Nb_4O_{15}$ 를 제조하기 위하여 출발물질로 99.9%의 $BaCO_3$ (Kanto, Japan)와 Nb_2O_5 (Aldrich, USA)를 이용하였다. 조성식에 따라 칭량하고, 증류수와 ZrO_2 불을 장입한 폴리에틸렌 병에 넣고 24시간 불밀한 후 혼합물을 건조하고 1150°C

에서 2시간동안 하소하였다. 또한, 저온 소결을 위하여 첨가한 $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 계 glass frit은 무게비로 8.0 : 1.5 : 0.5의 비율로 칭량하고 백금도가니를 사용하여 일반적인 유리제조 방법으로 제조하였으며, 제조된 glass frit의 특성은 Table 1에 나타내었다.

제조된 $Ba_5Nb_4O_{15}$ 에 glass frit의 무게비를 달리하며 알코올과 ZrO_2 불을 장입한 폴리에틸렌 병에 넣고 24시간 동안 불밀한 후 건조하였다. 건조한 분말은 직경 10 mm인 몰드를 사용하여 700 Kg/cm^2 으로 1차 성형한 후 1450 Kg/cm^2 으로 등압 성형하였고, 성형시편은 분당 5°C의 승온속도로 승온하여 900°C/925°C에서 30분~2시간동안 소결하였다.

Ag 전극과의 반응성을 관찰하기 위하여 등압 성형이 끝난 성형시편 위에 Ag 전극을 도포하고 다시 그 위에 다른 성형시편 올려놓은 후 700 Kg/cm^2 로 2차 등압을 성형하여 적층 형태가 되도록 하여 900°C 2시간 소결하였다.

소결이 완료된 시편은 ASTM C373-72를 이용하여 겉보기 밀도를 측정하였다. 소결시편의 존재상 분석을 위하여 X-ray 회절분석기(Rigaku Co., Japan)를 사용하였으며, 소결시편을 경면연마하고 700°C 10분 열 에칭(thermal etching)한 후 주사전자현미경(Model JSM-5500, JEOL, Japan)으로 미세구조를 분석하였다.

또한, Hakki와 Coleman이 제시한 post resonator method를 이용하여 마이크로파 유전 특성을 측정하였고, 공진주파수 온도계수는 cavity법으로 항온조의 온도를 25~85°C까지 변화시키면서 나타나는 공진주파수의 변화로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

$Ba_5Nb_4O_{15}$ 에 $PbO-B_2O_3-SiO_2$ (PBS)계 glass frit을 첨가하고 900°C에서 유지시간을 변화시키며 소결한 시편의 겉보기 밀도를 Fig. 1에 나타내었다. $Ba_5Nb_4O_{15}$ 에 glass frit을 첨가하지 않은 경우에는 900°C에서 2시간 소결한 경우 3.76 g/cm^3 의 낮은 겉보기 밀도를 나타내었으며, glass frit을 0.5 wt% 첨가한 경우에도 밀도가 4.62 g/cm^3 로 낮게 나타났다. PBS glass frit을 3 wt% 이상 첨가하면 소결밀도는 5.90 g/cm^3 로 크게 증가하였으며 925°C에서 1시간 소결시편의 밀도(5.91 g/cm^3)와 비교해볼 때 PBS glass frit을 첨가한 소결체의 밀도는 소결 온도보다는 유지시간에 더욱 크게 의존하였다. Glass frit을 첨가한 경우 이론밀도는 다음 식으로 구할 수 있다.

Table 1. Composition and Properties of Glass Frit

Composition	T_g	T_s	D_{50}	D_{90}	Density
$PbO-B_2O_3-SiO_2$	315°C	335°C	2.1 μm	5.5 μm	5.38 (g/cm^3)

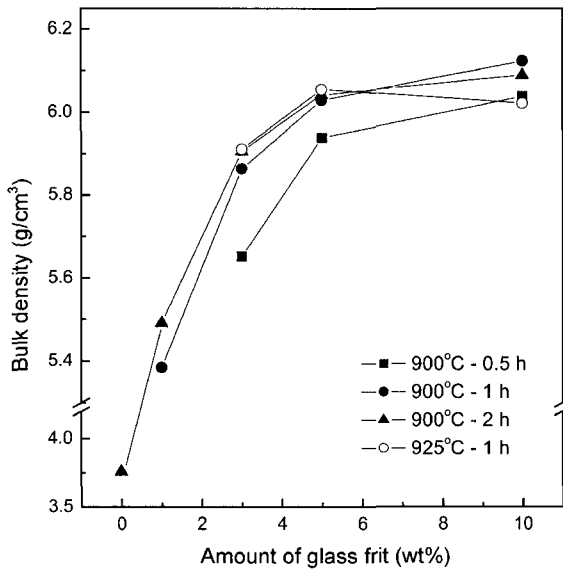


Fig. 1. Bulk density of the Ba₅Nb₄O₁₅ samples with various sintering conditions as a function of the amount of PbO-B₂O₃-SiO₂ glass frit.

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

여기서, W_1 과 W_2 는 Ba₅Nb₄O₁₅와 glass frit의 무게이며 D_1 과 D_2 는 각각의 밀도이다. 식(1)에 따르면 3 wt% 이상 PBS glass frit을 첨가할 경우 상대밀도가 94% 이상이 되며, 10 wt% PBS glass frit을 첨가할 경우 900°C에서 2시간 소결하면 상대밀도 99%의 치밀한 소결체가 됨을 알 수 있었다.

900°C에서 2시간동안 소결한 시편에 대하여 PBS glass frit의 첨가량 변화에 따른 존재상 변화 여부를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Glass frit의 첨가량이 3 wt%까지는 2차상이 생성되지 않았지만 5 wt% 이상 첨가하는 경우 2차상이 생성되기 시작하는 것을 알 수 있다. PbO-B₂O₃-Nb₂O₅계의 경우 Pb₂B₂O₅, Pb₅B₈O₁₇, Pb₄B₂O₇, PbB₄O₇ 등과 같은 화합물 반응이 생성되어 600°C 이상에서는 액상으로 존재하게 되므로¹²⁾ 이러한 유리상이 생성된 후 반응에 관여하지 못하고 석출되어 SiO₂ (quartz)상이 2차상으로 나타났다고 판단된다. BaO-Nb₂O₅계에는 Ba₄Nb₂O₉, Ba₃Nb₂O₈, Ba₅Nb₄O₁₅, BaNb₂O₆, Ba₆Nb₁₄O₄₁의 상이 존재하며 Ba₃Nb₁₀O₂₈과 BaNb₆O₁₆ 사이에는 광범위한 고용체가 형성됨이 보고되고 있으나¹³⁾ X-선 회절의 저각도에서 2차상의 회절피크와 유사한 결과를 찾을 수 없었다. 이 2차상은 Ba₅Nb₄O₁₅에 B₂O₃를 첨가할 때 나타나는 BaNb₂O₆ 상이나 BaB₂O₄은 아니었으며 또한 일반적으로 고용체를 형성하는 경우 나타나는 고각도 회절 피크의 이동(shift)도 Ba₅Nb₄O₁₅ 회절 결과에 관찰되지 않으므로 BaO-Nb₂O₅계가 생성하는 고용체라고 볼

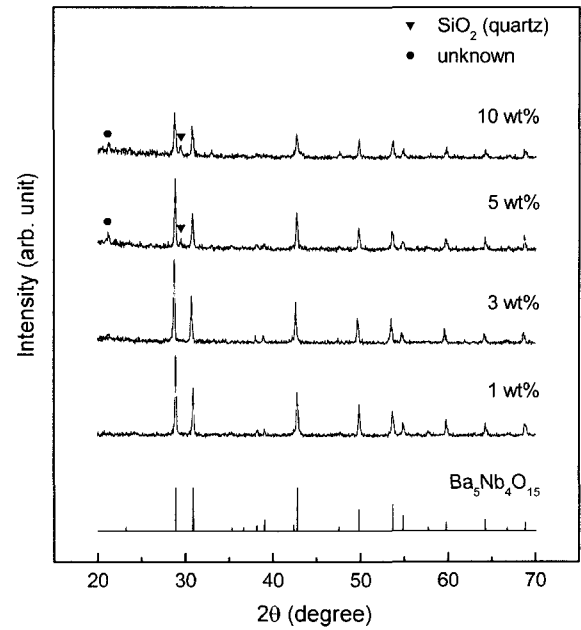


Fig. 2. XRD patterns of Ba₅Nb₄O₁₅ with various amount of glass frit sintered at 900°C for 2 h.

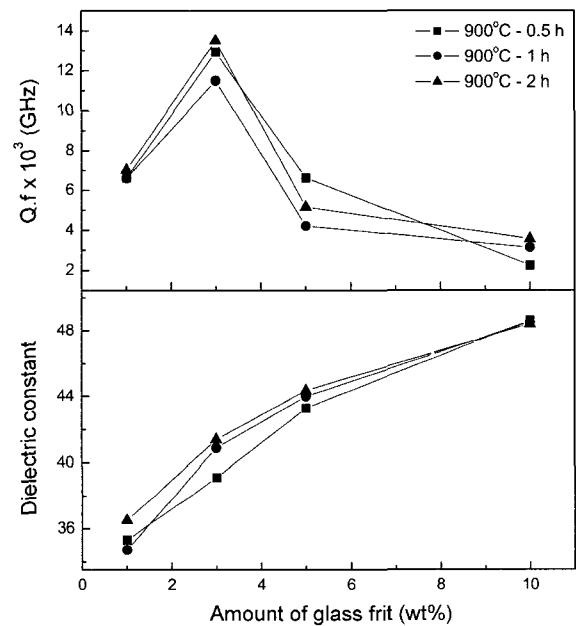


Fig. 3. Microwave properties of Ba₅Nb₄O₁₅ with various sintering conditions as a function of the amount of PbO-B₂O₃-SiO₂ glass frit.

수도 없으므로, PbO-B₂O₃-SiO₂ glass frit이 Ba₅Nb₄O₁₅와 반응하여 나타나는 미지의 상으로 판단된다.

PBS glass frit의 양을 각각 달리하여 첨가하고 900°C에서 각각 30분, 1시간 및 2시간동안 소결한 시편의 마이크로파 유전특성을 Fig. 3에 나타내었다. 유전상수는 첨가한 glass frit의 양이 증가함에 따라 같이 증가하는 현상을

나타내고 있으며 이는 전술한 바와 같이 Ba(6.40 Å), Nb(3.97 Å)의 유전분극률(dielectric polarizability)보다 Pb(6.58 Å)의 높은 유전분극율에 의한 것으로 판단된다. 그러나, 품질 계수($Q \times f$)는 glass frit이 3 wt% 첨가까지는 크게 증가되나, 5 wt% 첨가된 시편부터 급격히 저하되었다. 이와 같은 결과는 Figs. 1과 2에서 확인할 수 있듯이 glass frit이 3 wt% 첨가된 경우에는 소결밀도의 증가와 2차상의 형성이 없는 단일상이 형성되었기 때문이며, 5 wt% 이상의 시편에서 나타나는 SiO_2 (quartz)상과 미지의 2차상에 대한 영향 때문이다. 일반적으로 glass frit을 첨가한 마이크로파 유전체의 유전손실은 유리상의 조성, 화학적 반응, 소결 중의 상변화, 소결 밀도 등에 영향을 받으며 2차상이 게재될 경우 품질 계수가 저하되는 것으로 알려져 있으며,^{1,3,10,11)} $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 세라믹스에 저온 소결을 위해 SiO_2 를 단독으로 첨가한 경우 유전 상수는 밀도 증가에 의해 증가하였으나 품질 계수는 현저하게 저하되었다는 보고와 동일한 결과라고 생각된다.¹¹⁾ PBS glass frit을 1 wt% 이하로 첨가한 경우에는 소결이 치밀하게 되지 않아 기공이 다수 분포하게 되므로 품질 계수가 7,000 GHz 또는 그 이하의 값으로 측정되었으며 유전 상수도 낮게 나타났다. 저온 소결을 위하여 PBS glass frit을 3 wt% 첨가하고 900°C에서 2시간 소결한 $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 조성은 소결 밀도가 5.91 g/cm³(상대밀도 94%)이었으며, 2차상이 게재되지 않아 품질 계수도 높아서 유전상수(K)는 41.4, 품질계수($Q \times f$) 13,485 GHz, 공진주파수 온도계수(TCF) 9 ppm/°C의 마이크로파 유전특성을 얻을 수 있었다.

Fig. 4에는 glass frit을 3 wt% 첨가한 시편의 소결온도

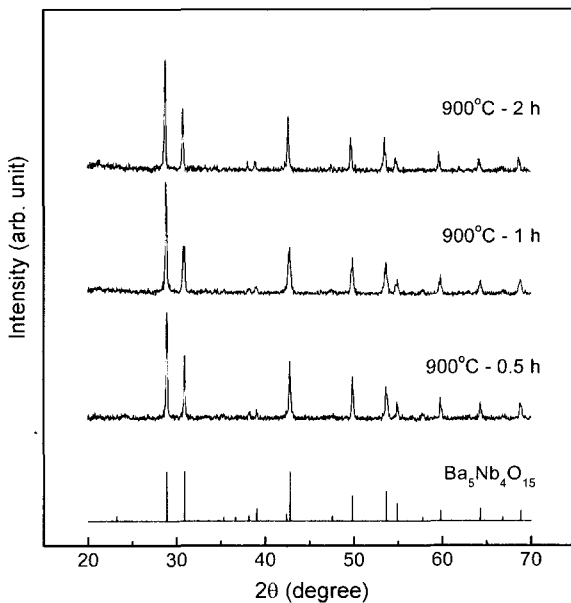


Fig. 4. XRD patterns of $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ with 3 wt% PBS glass frit sintered at 900°C.

900°C에서 소결시간 변화에 따른 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. 회절 피크에서 확인 할 수 있는 것과 같이 소결 시간에 관계없이 2차상이 나타나지 않았으며 이 결과는 Fig. 3의 마이크로파 유전특성 결과에서 가장 높은 품질 계수값을 나타내고 있는 glass frit의 첨가량이 3 wt%인 결과와 일치한다.

미세구조 분석을 위해 900°C에서 2시간 소결한 시편의 표면 주사전자현미경 사진을 Fig. 5에 나타내었다. PBS glass frit의 첨가량이 증가함에 따라 입자크기가 다소 증

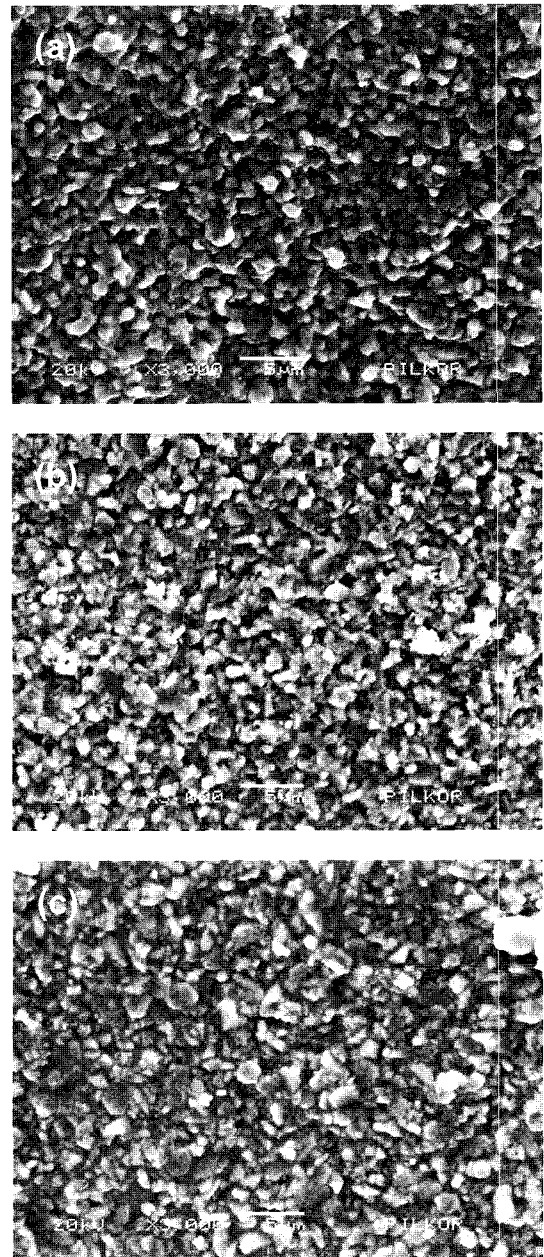


Fig. 5. Scanning electron micrographs of $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ specimens sintered at 900°C for 2 h with (a) 3, (b) 5, and (c) 10 wt% $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass frit.

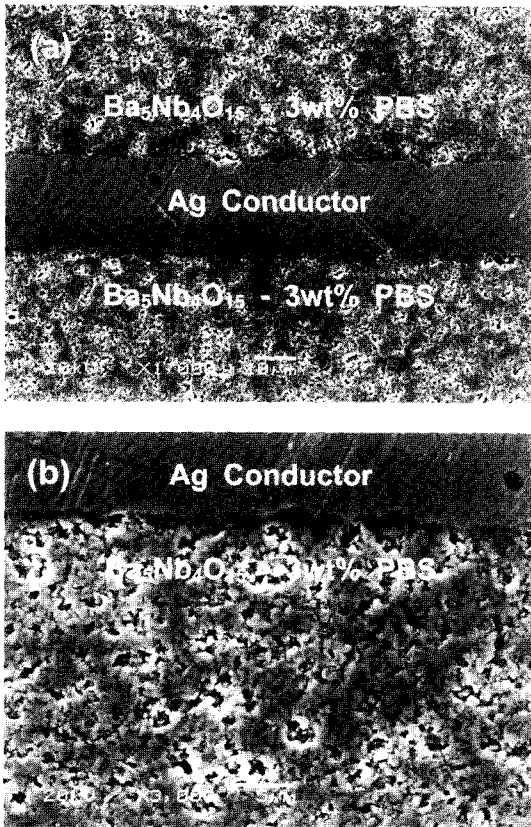


Fig. 6. Scanning electron micrographs of Ba₅Nb₄O₁₅ specimens with 3 wt% PBS glass frit sintered at 900°C for 2 h : (a) ×1,000 and (b) ×3,000.

가하는 것을 알 수 있으나 X-선 회절결과에서 나타난 것과 같은 2차상의 존재 여부를 정확하게 판별하기는 곤란하였다.

유전체와 Ag 전극의 반응 여부를 조사하기 위하여 PBS glass frit을 3 wt% 첨가한 성형시편 위에 Ag 전극을 도포한 후 다시 동일 조성의 성형시편을 올려놓고 900°C에서 2시간 소결한 시편의 단면을 경면 연마하여 관찰한 주사전자현미경 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 주사전자현미경 사진에서 확인할 수 있듯이 3 wt%의 PBS glass frit을 첨가한 Ba₅Nb₄O₁₅ 조성은 Ag 전극과의 계면에 반응층이 관찰되지 않았으므로 900°C에서 Ag전극과 저온 동시소결이 가능하므로 적층형 유전체 필터 제작에 유용하게 사용될 수 있을 것이다.

4. 결 론

Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스를 적층형 유전체 수동부품에 응용하기 위하여 PbO-B₂O₃-SiO₂계 (PBS) glass frit을 0.5~10 wt% 첨가하고 소결온도 900°C에서 유지시간 변화에 따른 마이크로파 유전특성을 조사하였다. PBS glass frit의 첨가량

에 따라 Ba₅Nb₄O₁₅ 유전체의 소결 밀도와 유전 특성이 현저하게 변화하였으나, PBS glass frit을 3 wt% 첨가하고 900°C에서 2시간 소결한 시편은 유전상수(K)는 41.4, 품질계수(Q×f) 13,485 GHz, 공진주파수 온도계수(TCF) 9 ppm/°C의 우수한 마이크로파 유전특성을 나타내었고, Ag 전극과의 반응도 관찰되지 않았다.

REFERENCES

1. W. Wersing, "High Frequency Ceramic Dielectric and their Applications for Microwave Components," in *Electronics Ceramics*, Ed. By B.C.H. Steel, Elsevier Science Pub. Ltd., Ch. 4, 67-119 (1991).
2. J. Flourde and C. L. Ren, "Application of Dielectric Resonators in Microwave Components," *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, **MTT** 754-70 (1981).
3. P. Liu, E. S. Kim, and K. H. Yoon, "Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of Ca(Li_{1/3}Nb_{2/3})O_{3-δ} Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** [9B] 5769-73 (2001).
4. S. Hirano, T. Hayashi, and A. Hattori, "Chemical Processing and Microwave Characteristics of (Zr,Sn)TiO₄ Microwave Dielectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [6] 1320-24 (1991).
5. J. H. Jean and S. C. Lin, "Low-Fire Processing of ZrO₂-SnO₂-TiO₂ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [6] 1417-22 (2000).
6. H. Sreemoolanadhan, M. T. Sebastian, and P. Mohanan, "High Permittivity and Low Loss Ceramics in the BaO-SrO-Nb₂O₅ System," *Mater. Res. Bull.*, **30** [6] 653-58 (1995).
7. C. Vineis, P. K. Davis, T. Negas, and S. Bell, "Microwave Dielectric Properties of Hexagonal Perovskites," *Mater. Res. Bull.*, **31** [5] 431-37 (1996).
8. W. H. Jung, J. H. Sohn, Y. Inaguma, and M. Itoh, "Ba₅Nb₄O₁₅ Ceramics with Temperature-Stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss," *Kor. J. Ceram.*, **2** [2] 111-13 (1996).
9. R. Ratheesh, M. T. Sebastian, P. Mohanan, M. E. Tobar, J. Harnett, R. Woode, and D. G. Blair, "Microwave Characterization of BaCe₂Ti₅O₁₅ and Ba₅Nb₄O₁₅ Ceramics Dielectric Resonators Using Whispering Gallery Mode Method," *Mater. Lett.*, **45** 279-85 (2000).
10. D. W. Kim, J. R. Kim, S. H. Yoon, K. S. Hong, and C. K. Kim, "Microwave Dielectric Properties of Low-Fired Ba₅Nb₄O₁₅," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [11] 2759-62 (2002).
11. C. L. Huang, M. H. Weng, C. T. Lion, and C. C. Wu, "Low Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of Ba₂Ti₉O₂₀ Ceramics Using Glass Additions," *Mater. Res. Bull.*, **35** 2445-56 (2000).
12. R. Roth, *Phase Diagrams for Ceramists*; Vol. 11 pp. 340, The American Ceramic Society, Ohio (1995).
13. T. A. Vanderah, T. R. Collins, W. Wong-Ng, R. S. Roth, and L. Farber, "Phase Equilibria and Crystal Chemistry in the BaO-Al₂O₃-Nb₂O₅ and BaO-Nb₂O₅ Systems," *J. All. Comp.*, **346** 116-28 (2002).