

## Glass 첨가에 의한 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>계 중유전율 LTCC 유전체의 저온소결 및 상변화 거동

최영진\*\*\* · 박재환\* · 남 산\*\* · 박재관†

\*한국과학기술연구원 복합기능세라믹스연구센터

\*\*고려대학교 재료공학과

(2004년 8월 13일 접수; 2004년 10월 20일 승인)

## Low-Temperature Sintering and Phase Change of BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-Based Ceramics Middle-k LTCC Dielectric Compositions by Glass Addition

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 August 13, 2004; Accepted October 20, 2004)

### 초 록

BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>계 세라믹스에 borosilicate계 유리 프리트를 첨가할 때 주결정상이 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>로 변화되는 현상을 XRD와 TEM으로 분석하였다. Borosilicate계 유리 프리트가 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 상으로부터 Ba 이온을 선택적으로 흡수함으로써 주상인 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 상보다 Ti-rich인 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>상으로 변화하는 것으로 추측하였다. 이와 같은 결과는 유리의 첨가량과 열처리 온도에 따라 영향을 받는데 BaO-TiO<sub>2</sub>계의 Ti-rich 영역에 속하는 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>, Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> 등의 결정상도 상변화 과정에 참여하고 있음을 관찰하였다. 중-고유전율 LTCC 조성개발을 위하여 유리 첨가에 의한 중-고유전율 소재의 저온소결을 시도할 때 적절한 저온소결특성을 확보하면서도 상변화를 고려한 유리 프리트 첨가량 제어가 필요함을 알 수 있었다.

### ABSTRACT

The main phase of BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-based ceramics was transformed to BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> caused by the sintering with borosilicate glass, which was analyzed by using XRD and TEM. We considered that the phase change from BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-based ceramics to the Ti-rich BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> phase resulted from borosilicate glass selective absorbing of Ba ions from the BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. In these results, we found a dependence on the amounts of the glass frits and the annealing temperature, and the phase change is also dependent of the main phases of Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> and Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>, which are involved in the BaO-TiO<sub>2</sub>-based Ti-rich region. In the case of sintering of middle- and high- permittivity material with additional glass frits for middle- and high- dielectric coefficients LTCC composition, control of weight fraction of the glass frits accompanying low-temperature sintering property with appropriate phase change is required.

**Key words :** LTCC, BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>, Glass frit

### 1. 서 론

저온동시소성세라믹(Low Temperature Co-fired Ceramic: LTCC) 기술은 가격이 저렴하고 전기적 특성이 우수한 Ag/Cu 전극 및 이와 동시소성이 가능한 유전체 세라믹스 후막을 다층으로 적층하여 900°C 이하의 온도에서 동시에 소성하는 기술로서 전자 부품의 소형화, 저가격화, 고기능화를 구현하기 위해 주목받고 있는 기술이다.<sup>1)</sup> 현재까지의 LTCC는 L/C/R 수동소자를 내장하지 않는 단순한 3

차원 배선기판의 형태로 활용되어 왔으므로 신호전달 지연이 작도록 하기 위해 유전율(k)이 낮은 기판에 대한 연구가 주로 이루어져 왔다. 그러나, 최근 공진기(resonator) 개념을 이용하는 능동 소자를 LTCC 구조 안에 구현하기 위해서 중유전율 유전체를 LTCC 내부에 구현하여야 할 필요성이 대두되었다. 유전율이 20~100 정도로서 기존의 배선기판(k = 5~9) 보다 다소 높으면서도 900°C 이하의 온도에서 소성이 가능한 소재 시스템을 개발하기 위하여 다양한 시도가 이루어져 왔다.<sup>2-8)</sup> 이와 같이 저온소성이 가능한 유전체를 구현하기 위해서는 Sillenide (Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>, Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>, Bi<sub>12</sub>PbO<sub>20</sub>)와 같이 700~800°C의 낮은 소성온도를 가지는 재료를 사용하거나,<sup>2)</sup> 1300°C 이상의 고온에서 소성되어지는 마이크로파 유전체에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 CuO 등과 같은

†Corresponding author : Jae-Gwan Park

E-mail : jgpark@kist.re.kr

Tel : +82-2-958-5503 Fax : +82-2-958-5489

산화물 첨가,<sup>3,4)</sup> 또는 유전체 모재료에 대하여 저용점의 유리 프리트를 첨가하여 액상 소결을 시도하는 방법<sup>5-8)</sup> 등이 보고되고 있다. 그러나 전자의 경우 단순한 보고 수준에 지나지 않아 상용화에 대한 신뢰성이 결여되며 결국 이미 상용화되고 있는 고온 소성용 마이크로파 유전체에 대하여 저온소결특성이 매우 우수한 유리 첨가제를 첨가함으로써 액상 소결을 촉진시키는 방법이 가장 유력한 방법으로 이용되고 있다. 그러나, LTCC 기술에서는 기본적으로 소성온도를 900°C 이하로 제어하여야 하므로 필연적으로 상당량의 유리 프리트 첨가가 이루어지게 되므로 이로 인하여 모재료의 주상이 분해되거나 제 2상의 출현 등이 초래되는 문제점이 있다. 이에 따라 유전율( $k$ ), 품질계수( $Q \times f$ ), 공진주파수 온도계수( $T_{cf}$ ) 등의 유전 특성이 급격하게 변화되거나 저하되고 비히클 시스템과의 불안정성이 초래되는 기술적인 어려움이 상존하고 있다.

전보<sup>8)</sup>에서는 LTCC 중유전율 기능성 기판 소재로 활용하기 위하여  $BaTi_4O_9$ 계 마이크로파 유전체에 저용점의 lithium-borosilicate계 유리 프리트를 첨가하여 저온소성거동 및 마이크로파 유전특성에 대하여 보고한 바 있다. 그 결과 lithium-borosilicate계 유리 프리트를 10 wt% 첨가함으로써  $BaTi_4O_9$ 계 세라믹스의 소결 온도를 1350°C에서 875°C로 낮출 수 있었으며, 이 때 유전율 32, 품질계수 9000 GHz, 공진주파수 온도계수 +10 ppm/°C 값을 가지는 마이크로파 유전 특성을 나타내었다. 유리 프리트 첨가에 의해 일부 유전특성의 저하가 나타났는데 이는 유리 프리트의 첨가로 인해 발생하는 상분해 현상이 유전 특성을 저하시킨 것으로 판단된다. 이러한 현상은 유리 프리트를 사용하는 경우 대부분 예상되는 것이므로, 유리 첨가에 의한 모재료의 상분해 현상을 정확히 해석하고 이에 기초하여 적절한 저온소결특성을 확보하면서도 유리 프리트 첨가량을 적절히 제어하는 기술이 중-고유전율 LTCC 조성개발에서 중요하게 요구된다. 이러한 차원에서 본 연구에서는  $BaTi_4O_9$ 계 세라믹스에 lithium-borosilicate계 유리 프리트를 첨가함으로써 발생하는  $BaTi_4O_9$  상의 상변화 현상에 대해 유리 프리트의 첨가량 및 열처리 온도 변화에 따른 XRD 분석 결과로부터  $BaTi_4O_9$  상의 상변화 과정을 관찰하고 TEM 분석 결과를 다루고자 한다.

## 2. 실험 방법

유전체 모재료로서  $BaTi_4O_9$  상을 중심으로 하고  $ZrO_2$ 가 소량 첨가되어 있는 상용 세라믹스 분말(Hizirco MWF-38, Hayashi Chemical Industry, Co. Ltd., Japan)을 사용하였으며, 저온 소결 조제로 사용된 유리 프리트는 전이점( $T_g$ ) 407°C, 연화점( $T_s$ ) 423°C의 물성을 가지는 lithium-borosilicate계 유리 프리트를 사용하였다.

유전체 모재료인  $BaTi_4O_9$ 계 세라믹스 분말에 유리 프

리트의 첨가량을 0~10 wt%로 변화시켜 첨가한 후 지르코니아 불과 이소프로필 알코올을 사용하여 24시간 혼합하였다. 혼합이 끝난 슬러리는 90°C에서 충분히 건조하고, 성형성을 향상시키기 위하여 3 wt%의 PVA(Poly-Vinyl Alcohol) 용액을 바인더로 첨가하였다. 그 후 체거름을 통하여 조립화 하였으며 1000 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 직경 10 mm, 두께 5 mm의 디스크 형태로 일축 가압 성형하였다. 성형된 시편의 열처리 온도에 따른 상변화를 관찰하기 위해 600~950°C 범위의 소결 온도까지 5°C/min로 승온하고 2시간 유지 후 로냉하였다.

유리 프리트의 첨가량 및 열처리 온도에 따른 상의 변화를 알아보기 위해 소결체를 분쇄한 후 X-ray diffractometer (RINT/DMAX, Rigaku, Japan)를 사용하여 Cu-K $\alpha$ , 40 kV, 126 mA, 0.02°/min의 조건으로 X-선 회절 분석을 행하였다. TEM용 시편은 소결체를 적당한 크기로 diamond cutter를 이용하여 자른 후 100  $\mu$ m 정도의 두께를 가지도록 SiC 연마지와 다이아몬드 페이스트로 연마한 후 직경 3 mm로 절단한 다음 중앙 부분이 30  $\mu$ m 정도의 두께를 가지도록 dimpling 하였다. Dimpling한 시편을 Cu-grid에 부착시킨 다음 Ar<sup>+</sup> beam으로 iron-milling을 행하여 TEM 분석용 박판을 준비하였다. 국부적인 미세구조 및 결정상의 상세한 해석을 위해 투과전자현미경(STEM, CM30, Philips)을 사용하여 200 kV의 가속전압으로 명시야상(Bright field image), 제한시야회절(Selected Area Diffraction : SAD) 패턴 및 수렴성전자회절(Convergent Beam Electron Diffraction : CBED) 패턴을 얻었으며 국부적 조성에 대하여 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) 분석을 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. X-선 회절 분석

Fig. 1은 유전체 모재료인  $BaTi_4O_9$ 계 세라믹스에 유리 프리트를 0~10 wt% 범위로 첨가하여 950°C에서 2시간 동안 열처리 한 후에 얻은 X-선 분말 회절 패턴이다. 유전

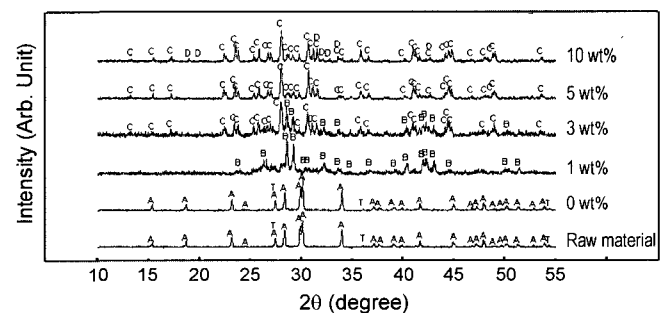
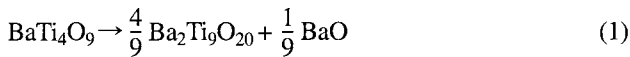
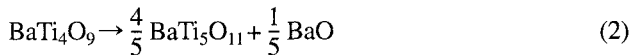


Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of  $BaTi_4O_9$ -based ceramics with different glass contents heat-treated at 950°C for 2 h (A :  $BaTi_4O_9$ , B :  $Ba_2Ti_9O_{20}$ , C :  $BaTi_5O_{11}$ , D :  $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ , T :  $TiO_2$ ).

체 모재료인 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>계 세라믹스의 원료 분말과 이를 950°C에서 2시간 동안 열처리한 후 관찰된 상은 모상인 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상과 소량의 TiO<sub>2</sub>상만이 관찰되었다. 그러나 유리 프리트가 1 wt% 이상 첨가된 경우 모상인 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상의 분해현상이 발생하였으며, 첨가량이 증가할수록 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상보다 Ti-rich 상인 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>상이나 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>상, 또는 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>상과 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>상이 공존하는 상으로 변화하는 것을 관찰할 수 있었다. 먼저 유리 프리트가 1 wt% 첨가된 경우를 보면 모상인 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상은 완전히 소멸되어 식(1)과 같은 반응식으로 분해되었으며, 분해된 Ba 이온은 유리상으로 반응, 흡수되므로써 모상인 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상보다 Ti-rich 상인 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>상으로 변화하는 것으로 여겨진다.



유리 프리트가 3 wt% 첨가된 경우에도 모상인 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상의 분해현상은 발생하였다. 유리 프리트의 첨가량 증가로 인하여 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상보다 Ti-rich 상인 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>상과 그 보다 Ti-rich 상인 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>상으로의 분해되는 것을 알 수 있었다. 유리 프리트가 5, 7 wt% 첨가된 경우 첨가된 유리 프리트의 양이 더욱 증가하여 더 많은 양의 모상의 Ba 이온이 모상인 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상으로부터 분해되어 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>상의 생성을 거치지 않고 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>상보다 Ti-rich 상인 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>상으로 변화하는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 상분해 반응을 다음 식(2)와 같은 반응식으로 표현할 수 있다.



유리 프리트가 10 wt% 첨가된 경우에도 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상은 완전히 소멸되어 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상보다 Ti-rich 상인 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>상이 주상으로, Ba-rich 상인 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>상이 이차상으로 공존하고 있었다. 이러한 분해현상은 유리 프리트의 과량 첨가로 인해 모상 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>에서 Ba 이온의 분해뿐만 아니라 Ti 이온의 분해도 일어나고 있는 것을 알 수 있었다. 이러한 상분해 반응을 다음 식(3)과 같은 반응식으로 표현할 수 있다.

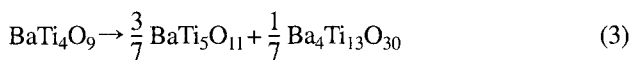


Fig. 2는 유리 프리트를 1 wt% 첨가한 후 열처리 온도에 따른 X-선 분말 회절 패턴이다. 800°C 이하의 열처리 온도에서는 원료 분말의 경우와 아무런 차이가 없이 주상인 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상과 소량의 TiO<sub>2</sub> 이차상만을 관찰할 수 있었다. 그러나 875°C에서 열처리한 경우 모상인 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상의 일부분이 그 보다 Ti-rich 상인 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>상과 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>상으로 분해되어 모상인 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상과 분해상인 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>상, Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>상으로 공존하는 것을 관찰할 수 있었다. 950°C

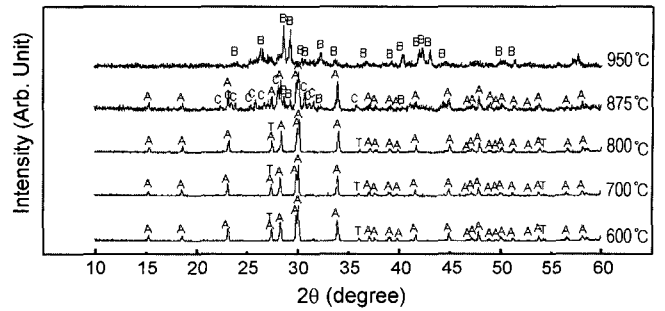


Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-based ceramics with 1 wt% glass contents heat-treated at various temperatures (A : BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, B : Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>, C : BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>, D : Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>, T : TiO<sub>2</sub>).

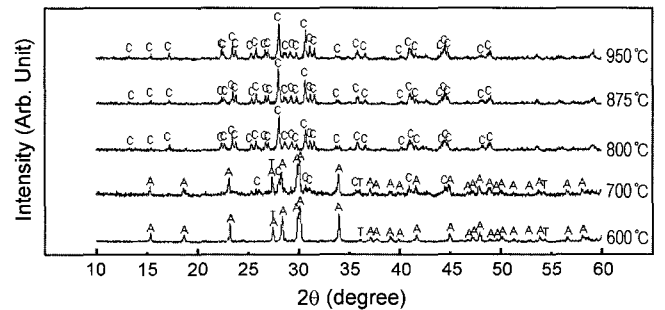


Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns of BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-based ceramics with 5 wt% glass contents heat-treated at various temperatures (A : BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, B : Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>, C : BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>, D : Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>, T : TiO<sub>2</sub>).

에서 열처리한 경우에는 모상이었던 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상은 완전히 소멸되고 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>상이 주상으로 존재하고 있었다.

Fig. 3은 유리 프리트를 5 wt% 첨가한 후 열처리 온도에 따른 X-선 분말 회절 패턴이다. 600°C 이하의 열처리 온도에서는 모상인 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상과 소량의 TiO<sub>2</sub> 이차상만이 공존하였으나, 700°C에서 열처리한 경우에는 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상의 일부분이 분해되어 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>상과 함께 공존하고 있었으며 소량의 TiO<sub>2</sub>상도 관찰되었다. 이로부터 600°C와 700°C 사이에서 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상의 일부분이 그 보다 Ti-rich 상인 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>상으로 분해되기 시작하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 첨가된 유리 프리트가 5 wt% 이하에서는 800°C까지 안정하던 모상인 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상이 첨가량의 증가로 인하여 분해되는 온도가 낮아진 것으로 판단된다. 800°C에서 열처리한 경우에는 식(2)와 같은 상분해 반응이 더욱 진행되어 주상이었던 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>상은 완전히 소멸되고 그 보다 Ti-rich 상인 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>상으로 상변화 되고 있음을 관찰할 수 있었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 더 이상의 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>상의 분해 현상은 발생하지 않았다.

Fig. 4는 유리 프리트를 10 wt% 첨가한 후 열처리 온도에 따른 X-선 분말 회절 패턴이다. 600°C에서 열처리한

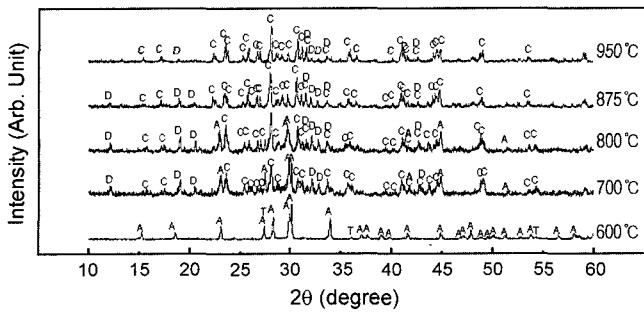
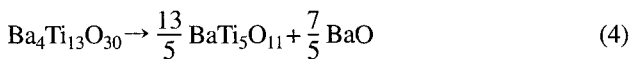


Fig. 4. X-ray powder diffraction patterns of BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-based ceramics with 10 wt% glass contents heat-treated at various temperatures (A : BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, B : Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>, C : BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>, D : Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>, T : TiO<sub>2</sub>).

경우에는 모상인 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 상이 주상으로 관찰되었으나 700°C에서 열처리한 경우에는 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 상이 분해되는 현상이 발생하였다. 모상인 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 상의 일부분이 그 보다 Ti-rich 상인 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> 상과 Ba-rich 상인 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> 상과 함께 공존하고 있었으며, TiO<sub>2</sub> 상의 존재 여부는 확인하기 어려웠다. 이로부터 600°C와 700°C 사이에서 유리 프리트를 5 wt% 첨가한 경우에는 다르게 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 상이 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> 상과 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> 상으로 분해되기 시작하고 있는 것을 확인할 수 있다. 800°C에서 열처리한 경우에는 식(3)과 같은 상분해 반응이 더욱 진행되어 주상이었던 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 상이 크게 감소하고 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> 상과 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> 상으로의 분해반응이 계속 진행되고 있으며, 875°C에서는 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 상이 완전히 분해되어 소멸됨으로써 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> 상이 주상으로 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> 상은 이차상으로 존재하고 있음을 알 수 있다. 950°C에서도 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> 상은 주상으로 존재하고 있었으며 이차상인 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> 상이 상대적으로 감소하고 있는 것을 관찰 할 수 있었다. 이로부터 열처리 온도가 증가함에 따라 식(4)와 같이 Ba 이온이 유리상으로 용해됨으로써 상대적으로 Ba-rich 상인 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> 상이 Ti-rich 상인 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> 상으로 바뀌어 가는 것으로 추정할 수 있다.



또한 Fig. 5의 TEM 분석에서 확인되듯이 Ba 이온이 ZrO<sub>2</sub>와 반응하여 BaZrO<sub>3</sub> 상을 형성하는 것도 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> 상의 감소 및 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> 상의 증가와 관련될 수 있다고 할 수 있다.

3.2. TEM 분석

Fig. 5(a)는 유리 프리트를 10 wt% 첨가하여 875°C에서 2시간 동안 소결한 시편의 TEM 명시야상 사진이다. 1 μm 정도의 크기를 가지는 타원 모양의 입자 중 "1" 영역에서의 에너지 스펙트럼 분석 결과 Ba 및 Zr가 검출되었다. 또한 Fig. 5(b)의 CBED(Convergent Beam Electron Diffraction)

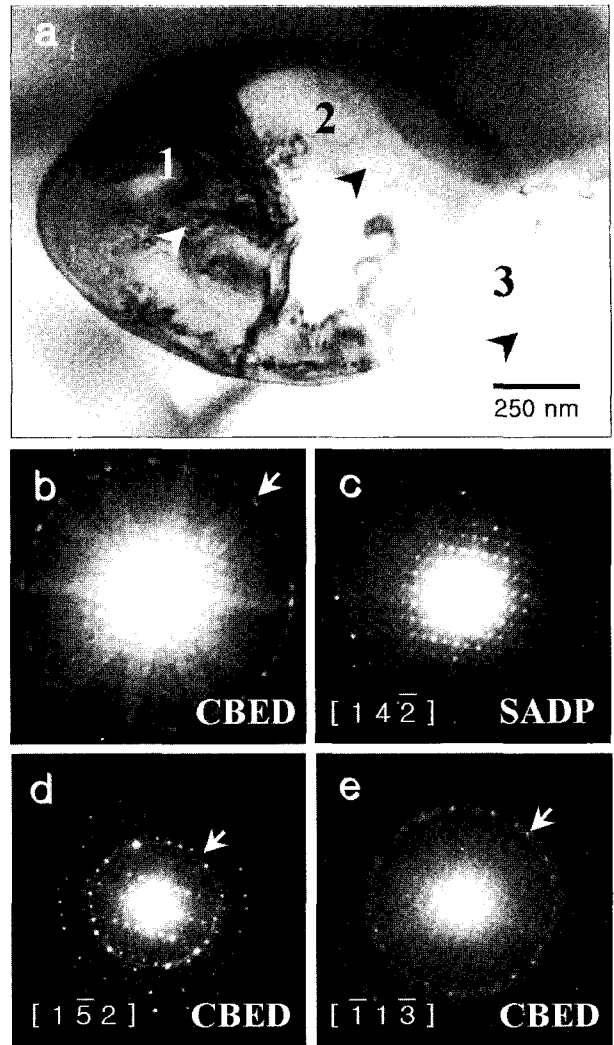


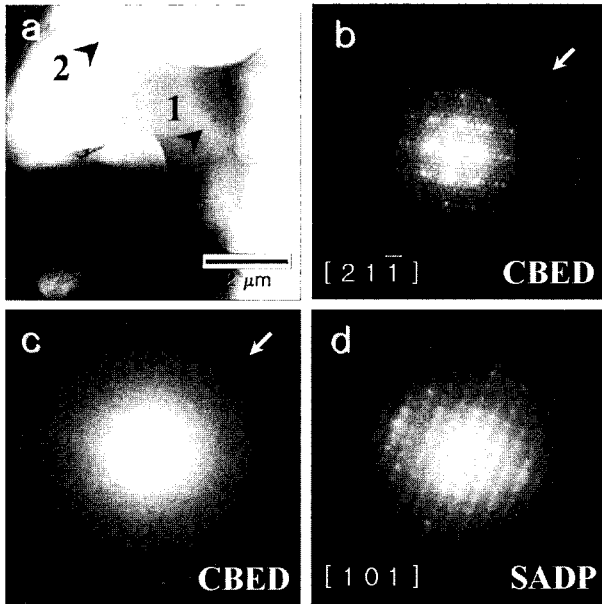
Fig. 5. Transmission electron micrographs of BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-based ceramics with 10 wt% glass contents sintered at 875°C for 2 h : (a) is a bright field image; (b), (c) are for "1"-position; (d) is for "2"-position; and (e) is for "3"-position.

패턴 및 Fig. 5(c)의 SAD(Selected Area Diffraction) 패턴 분석 결과 단위포의 체적이 72 Å<sup>3</sup>으로 측정되었다. 측정된 단위포의 체적은 BaZrO<sub>3</sub> 상의 단위포의 체적과 약간의 차이가 있으나 이론적으로 측정된 역격자층 간격(0.0621 Å<sup>-1</sup>)과 실제로 CBED의 3차원 이미지에서 측정된 역격자층 간격(0.0654 Å<sup>-1</sup>)의 오차범위<sup>9)</sup>가 10% 이내였으므로 [142]의 정대축을 가지는 BaZrO<sub>3</sub> 상으로 판단된다. Fig. 5(a)의 "2" 영역에서는 단위포의 체적이 1288 Å<sup>3</sup>으로 측정되었으며 상분해시 생성된 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> 상으로 확인되었다. 또한 Fig. 5(a)의 "3" 영역에서는 Fig. 5(e)의 CBED 패턴 분석 결과, [113]의 정대축을 가지는 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>상이 확인되었다. 이를 정리하여 Table 1에 나타내었다.

Fig. 6(a)은 유리 프리트를 10 wt% 첨가하여 950°C에서

**Table 1.** Phase Analysis Results of CBED and SAD Patterns Taken from the Positions Marked in Fig. 5

Position	Phase	Primitive cell volume ( $\text{\AA}^3$ )		Height of reciprocal lattice ( $\text{\AA}^{-1}$ )		Zone axis
		Measured value	Theoretical value	Measured value	Theoretical value	
1	BaZrO <sub>3</sub>	72	74	0.0621	0.0654	[142]
2	Ba <sub>4</sub> Ti <sub>13</sub> O <sub>30</sub>	1288	1183	0.0204	0.0226	[152]
3	BaTi <sub>5</sub> O <sub>11</sub>	813	803	0.0351	0.0374	[113]

**Fig. 6.** Transmission electron micrographs of BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-based ceramics with 10 wt% glass contents sintered at 950°C for 2 h : (a), (b) are bright field images; (b) is for "1"-position; and (c), (d) are for "2"-position.

2시간 동안 소결한 시편의 TEM 명시야상 사진이다. Fig. 5(a)의 "2" 영역에서 확인된 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> 상이 Fig. 6(a)의 "1" 영역에서 다시 확인되었다. 이 때 측정된 단위포의 체적은 1178  $\text{\AA}^3$ 으로 이론적인 단위포 체적과 비교하여 볼 때 그 크기는 거의 일치하였다. Fig. 6(a)의 "2" 영역에서는 유리 프리트의 첨가로 인하여 상변화된 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> 상이 관찰되었으며, 이는 Fig. 4의 X-선 회절 분석 결과에서 확인되듯이 고온에서도 주상으로 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 정리하여 Table 2에 나타내었다.

Fig. 7(a), (b)은 유리 프리트를 10 wt% 첨가하여 950°C에서 2시간 동안 소결한 시편의 TEM 명시야상 사진이다.

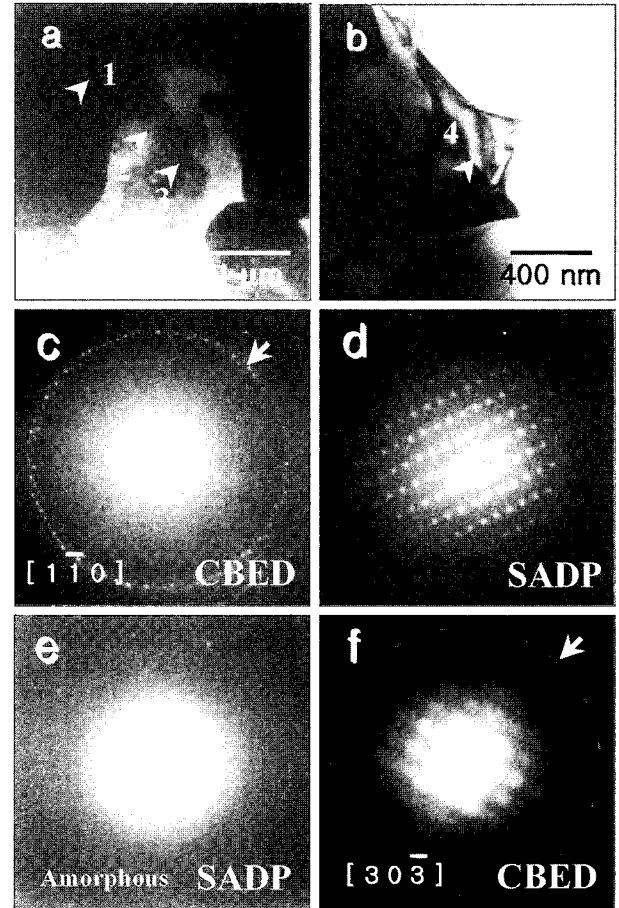
**Fig. 7.** Transmission electron micrographs of BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-based ceramics with 10 wt% glass contents sintered at 950°C for 2 h : (a), (b) are bright field images; (c) is for "1"-position; (d) is for "2"-position; (e) is for "3"-position; (f) is for "4"-position.

Fig. 7(a)의 "1" 영역은 Fig. 7(c)의 CBED 패턴 분석 결과 [110]의 정대축을 가지는 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> 상이 확인되었으며, "1"

**Table 2.** Phase Analysis Results of CBED and SAD Patterns Taken from the Positions Marked in Fig. 6

Position	Phase	Primitive cell volume ( $\text{\AA}^3$ )		Height of reciprocal lattice ( $\text{\AA}^{-1}$ )		Zone axis
		Measured value	Theoretical value	Measured value	Theoretical value	
1	Ba <sub>4</sub> Ti <sub>13</sub> O <sub>30</sub>	1178	1183	0.0567	0.0582	[211]
2	BaTi <sub>5</sub> O <sub>11</sub>	793	803	0.1023	0.1006	[101]

**Table 3.** Phase Analysis Results of CBED and SAD Patterns Taken from the Positions Marked in Fig. 7

Position	Phase	Primitive cell volume ( $\text{\AA}^3$ )		Height of reciprocal lattice ( $\text{\AA}^{-1}$ )		Zone axis
		Measured value	Theoretical value	Measured value	Theoretical value	
1	BaTi <sub>5</sub> O <sub>11</sub>	833	803	0.0625	0.0603	[110]
2	Li <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	195	-	0.1468	-	-
3	Amorphous	-	-	-	-	-
4	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	111	118	0.1071	0.0935	[303]

영역의 주위에 저온 소결 조제로 사용된 유리 프리트가 존재하는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 7(a)의 "2" 영역에서는  $195 \text{\AA}^3$ 의 단위포의 체적을 가지는 유리 프리트의 재결정상인 Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>상이 관찰되었다. Fig. 7(a)의 "3" 영역에서는 Fig. 7(e)의 SAD 패턴에서 알 수 있듯이 비정질에서 얻어지는 패턴으로 유리의 냉각 과정 중 결정화가 일어나지 않은 영역으로 판단된다. Fig. 7(b)의 "4" 영역에서는  $111 \text{\AA}^3$ 의 단위포의 체적을 가지는 유리의 재결정상인 Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>상이 관찰되었다. Fig. 7(a)의 "1", "2", "3" 및 Fig. 7(b)의 "4" 영역에서 측정된 단위포의 체적 및 측정된 역격자층 간격을 이론치와 비교하여 Table 3에 정리하여 나타내었다.

#### 4. 결 론

저온 소결 조제로 사용된 lithium-borosilicate계 유리 프리트의 첨가로 인하여 유전체 모재료로 사용된 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>계 세라믹스의 상분해 현상이 발생하였다. 유리 프리트의 첨가량이 증가할수록 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>계 세라믹스는 주상인 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 상보다 Ti-rich 상인 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> 상, BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> 상, 또는 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> 상과 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>30</sub> 상으로 공존하며 분해되었는데, 이는 유리 프리트의 첨가량이 증가할수록 모상인 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 상으로부터 Ba 이온을 선택적으로 반응, 흡수함으로써 모상이 Ti-rich 상인 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> 상이나 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> 상으로 변화하는 것으로 판단된다. 또한 유리 프리트의 첨가량이 증가할수록 모상인 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 상이 분해되는 열처리 온도가 낮아졌는데, 이는 첨가된 유리 프리트의 양이 증가할수록 모상인 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 상의 Ba 이온을 유리상으로 더 많이 용해시킴으로써 모상인 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 상보다 Ti-rich 상인 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> 상, BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> 상, 또는 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub> 상과 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>30</sub> 상으로 공존하며 분해되는 것으로 추측된다. 이와 같이 중-고유전율 LTCC 조성개발에서 필수적으로 첨가되는 유리프리트의 첨가는 복잡한 상분해 현상을 초래하며 이는 전보에서 보고한 바와 같이 유전특성의 변화를 초래하게 된다. 이러한 현상은 유리 프리트를 사용하는 경우 대부분 예상되는 것이므로, 유리 첨가에 의한 중-고유전율 모재료의 저온소결에서는 적절한 저온소결특성을 확보하면서도 유리 프리

트 첨가량을 적절히 제어하는 것이 중요함을 알 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업의 일환인 차세대소재성형기술개발사업단의 연구비 지원으로 수행되었습니다

#### REFERENCES

1. H. Jantunen, A. Uusimaki, R. Rautioaho, and S. Leppavuori, "Temperature Coefficient of Microwave Resonance Frequency of a Low-Temperature Cofired Ceramic (LTCC) System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [3] 697-99 (2002).
2. M. Valant and D. Suvorov, "Processing and Dielectric Properties of Sillenite Compounds Bi<sub>12</sub>MO<sub>20-8</sub> (M=Si, Ge, Ti, Pb, Mn, B<sub>1/2</sub>P<sub>1/2</sub>)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [12] 2900-04 (2001).
3. A. Silva, F. Azough, R. Freer, and C. Leach, "Microwave Dielectric Ceramics in the System BaO-Li<sub>2</sub>O-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** 2727-34 (2000).
4. H. Jantunen, R. Rautioaho, A. Uusimaki, and S. Leppavuori, "Preparing Low-Loss Low-Temperature Cofired Ceramic Material without Glass Addition," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [11] 2855-57 (2000).
5. C. F. Yang, "The Microwave Characteristics of Glass-BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> Ceramic," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** 3576-79 (1999).
6. C. M. Cheng, C. F. Yang, S. H. Lo, and T. Y. Tseng, "Sintering BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>-Based Ceramics by Glass Addition," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** 1061-67 (2000).
7. T. Takada, S. F. Wang, S. Yoshikawa, S.-J. Jang, and R. E. Newnham, "Effect of Glass Additions on (Zr,Sn)TiO<sub>4</sub> for Microwave Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [9] 2485-88 (1994).
8. Y. J. Choi, D. S. Shin, J. H. Park, and J. G. Park, "Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-Based Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [2] 172-77 (2003).
9. G. H. Kim, H. S. Kim, and D. W. Kum, "Simple Procedure for Phase Identification Using Convergent Beam Electron Diffraction Patterns," *Microscopy Research and Technique*, **33** 510-15 (1996).