

Zn-B-O 글라스 첨가에 의한 $\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.2}\text{Ti}_{0.8}]\text{O}_{3-\delta}$ 세라믹스의 마이크로파 유전특성

인치승¹, 김시연¹, 여동훈^{2,a}, 신호순², 남산¹

¹ 고려대학교 신소재공학부

² 한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹센터

Microwave Dielectric Properties of $\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.2}\text{Ti}_{0.8}]\text{O}_{3-\delta}$ Ceramics with Addition of Zn-B-O Glass Systems

Chi-Seung In¹, Shi Yeon Kim¹, Dong-Hun Yeo^{2,a}, Hyo-Soon Shin², and Sahn Nahm¹

¹ Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

² Engineering Ceramic Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Icheon 17303, Korea

(Received October 31, 2016; Revised November 11, 2016; Accepted November 11, 2016)

Abstract: With trend of the miniaturization and the high-functionalizing of mobile communication system, low-loss microwave dielectric materials are widely used for high frequency communication components. These dielectric materials should be co-sintered with highly electric-conducting metal such as silver or copper for high-frequency and thick film process application. Sintering temperature of $\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_{3-\delta}$, which has excellent dielectric properties such as ϵ_r above 40, quality factor ($Q \cdot f_0$) above 16,000 GHz, and TCF (temperature coefficient of resonant frequency) of $-20 \sim -10$ ppm/°C, is reported as high as 1,175°C, so it could not be co-sintered with silver or copper. Therefore in this study, low-temperature melting glasses of Zn-B-O and Zn-B-Si-O systems were added to $\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}]\text{O}_{3-\delta}$ to lower its sintering temperature under 900°C without losing excellency of dielectric properties. With 15 weight % of Zn-B-Si-O glass and sintered at 875°C, specimen showed density of 4.11 g/cm³, ϵ_r of 40.1, $Q \cdot f_0$ of 4,869 GHz, and TCF of -5.9 ppm/°C. With 15 weight % of Zn-B-O glass and sintered at 875°C, specimen showed density of 4.14 g/cm³, ϵ_r of 40.4, $Q \cdot f_0$ of 7,059 GHz, and TCF of -0.92 ppm/°C.

Keywords: Microwave dielectric properties, $[\text{Ca}(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.2}\text{Ti}_{0.8}]\text{O}_{3-\delta}$, Zn-B-O, Zn-B-Si-O, LTCC (low temperature co-fired ceramics)

1. 서론

이동통신 산업의 발달에 따라 이동통신 단말기 시스템이 다중대역에서 고속의 대용량 자료전송 및 다양한

부가기능들이 요구되면서 filter, diplexer, multiplexer 등과 같은 RF 부품들의 적용이 증가하고 있다 [1,2]. 휴대단말기의 고집적화, 박층화 추세에 따라 다양한 유전율 대역에서 유전손실 특성이 우수한 LTCC 소재가 요구되고 있으며, 외부충격에도 견딜 수 있는 고강도 소재 필요성이 증대되고 있다. LTCC 소재로 적용되기 위해서는 Ag/Cu전극과 동시소성이 이루어져야 하므로 850~900°C에서 소성이 가능하여야 한다 [3]. 그동안 기판 소재로 적용되기 위해서 유전율 8 이하의 저유전

a. Corresponding author; ydh7@kicet.re.kr

울에서 우수한 손실특성을 구현하기 위한 소재관련 연구가 주로 이루어졌으나 [4,5], 고주파 대역용 적층형 필터 등의 부품에 적용되기 위해서는 유전을 20 이상의 저손실 소재가 요구되고 있다.

[Ca(Li_{1/3}Nd_{2/3})_{1-x}Ti_x]O_{3-δ} (0.5 ≥ x ≥ 0) 조성은 유전이 40 이상으로 높고 품질계수가 14,000 이상으로 우수하며 공진주파수의 온도계수가 τ_f ≤ 10로 안정되어 있어 [6] RF부품으로 적용이 가능한 소재이다. 그러나 [Ca(Li_{1/3}Nd_{2/3})_{1-x}Ti_x]O_{3-δ}는 950°C에서 합성한 후 1,150°C에서 소성이 이루어지므로 LTCC 소재로 적용되기 위해서는 소성온도를 낮출 필요가 있다. 소성온도를 낮추기 위해서는 저융점 글라스 첨가, 파우더의 화학적인 합성, 파우더 입자 크기를 줄이는 방법들이 있다 [7,8]. 이러한 방법들에서 저융점 글라스를 첨가하는 방법이 가장 효과적인 방법으로 알려져 있다 [9]. 그동안 [Ca(Li_{1/3}Nd_{2/3})_{1-x}Ti_x]O_{3-δ} 조성에 B₂O₃, Bi₂O₃를 첨가하는 시도가 이루어졌으나 900°C 이상에서 소성이 이루어졌다. 본 연구에서는 저융점 글라스 조성을 첨가하여 치밀화를 촉진시키는 방법으로 소성온도를 낮추고자 하였다. [Ca(Li_{1/3}Nd_{2/3})_{0.2}Ti_{0.8}]O_{3-δ}를 합성하여 단일상을 형성한 후 저융점 글라스인 Zn-B-O (ZB)와 Zn-B-Si-O (ZBS) 글라스를 저온소결용 첨가제로 CLNT 조성에 첨가하여 소결한 후 소결밀도, XRD 및 미세구조를 관찰하였으며, 마이크로파 유전특성을 측정하여 LTCC 소재로 적용 가능성을 확인하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 고순도 CaCO₃(99%), Li₂CO₃(99%), Nb₂O₅(99.9%), TiO₂(99.9%)를 출발원료로 하였으며, Ca[(Li_{1/3}Nb_{2/3})_{0.8}Ti_{0.2}]O_{3-δ} (CLNT) 조성식에 의해 정량적으로 칭량하여 지르코니아 볼과 에탄올을 용매로 하여 24시간 혼합 분쇄하였다. 혼합 후 100°C 오븐에서 24시간 건조한 후 975°C에서 4시간 하소하였다.

Zn-B-O계 글라스 파우더를 12시간동안 충분히 혼합하여 백금 도가니에 담아 900~1,100°C 온도에서 용융시킨 후 급랭하여 글라스 컬릿을 제조하였다. 글라스 프릿을 만들기 위하여 제조된 글라스 컬릿을 1차 분쇄로 마노 유발에서 수십 μm 크기로 조분쇄하였으며, 2차 분쇄로 지르코니아 볼을 이용하여 24시간동안 건식 볼 밀링 한 후 3차 분쇄로 지르코니아 볼과 에탄올을 용매로 하여 24시간동안 습식 볼 밀링 하였다. 이렇게 제조된 글라스 파우더를 100°C에서 24시간 건조하여

평균 입경이 1~2 μm인 글라스 파우더를 제조하였다

앞에서 제조한 CLNT 파우더에 Zn-B-O계 글라스 파우더를 각각 10 wt%, 15 wt%, 20 wt% 혼합한 후 지르코니아 볼과 함께 24시간 볼 밀링 하였다. 혼합 후 100°C 오븐에서 24시간 건조한 후 결합제인 PVA 3 wt%와 혼합하였다. 시편은 100 Mpa 압력에서 Φ10 mm, 두께 4~5 mm로 성형한 후 850~975°C에서 2시간동안 소결하였다.

고상반응법에 의해 제조된 분말과 소결된 시편에서의 결정상 분석을 위하여 X-선 회절기(D/MAX2500, Mac Sci. Co. Ltd., Japan)를 사용하였으며, 소결된 시편의 미세구조는 FE-SEM (JSM 6700F, Jeol, Japan)과 TEM을 이용하여 관찰하였다. 시편의 소결밀도는 Archimedes 원리를 이용한 ASTM-20 방법에 의해 측정하였다. 마이크로파 유전특성은 Network Analyzer (8720ES, Agilent Technologies)를 사용하여 50 MHz~20 GHz 범위에서 측정하였다. 마이크로파 유전특성은 평행도체판을 이용하여 Hakki-Coleman법 [10]을 이용하여 측정하였으며, 공진주파수의 온도계수(τ_f)는 25~85°C 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 CLNT에 ZBS와 ZB 글라스를 10~20 wt% 첨가하여 875°C에서 2시간 소결한 시편의 XRD 패턴을 나타내었다. CaTiO₃와 같은 orthorhombic 구조인 CLNT를 주상으로 하고 있으며 LiNbO₃ 상들의 피크들이 관찰되었다. 첨가되는 ZBS와 ZB 글라스 함량 변화에 따른 XRD 패턴의 변화는 없었으며, CLNT에 ZBS를 20 wt% 첨가한 경우 ZB 글라스를 첨가한 경우와는 달리 CLNT 피크 세기가 줄어든 것을 볼 수 있다.

그림 2는 CLNT 조성에 ZB와 ZBS 글라스를 10~20 wt% 첨가하여 850~975°C에서 소결한 시편의 밀도를 나타내었다. CLNT에 ZB와 ZBS 글라스를 10 wt% 첨가한 경우에는 950°C에서 소결하였을 때 각각 4.13, 4.08로 가장 높은 밀도값을 나타내었다. ZB와 ZBS 글라스를 15 wt%와 20 wt% 첨가한 경우는 875°C에서 가장 우수한 소결성을 보였다. ZB와 ZBS 글라스를 15 wt% 첨가한 경우에는 밀도값은 각각 4.12과 4.11을 나타내었으며, 20 wt% 첨가하였을 때 밀도값은 각각 4.16과 4.14를 나타내었다. CLNT에 ZB와 ZBS 글라스를 10 wt% 첨가한 경우에 비해 첨가되는 글라스 함량을 ZB와 ZBS 글라스를 15, 20 wt%로 증가함에 따라

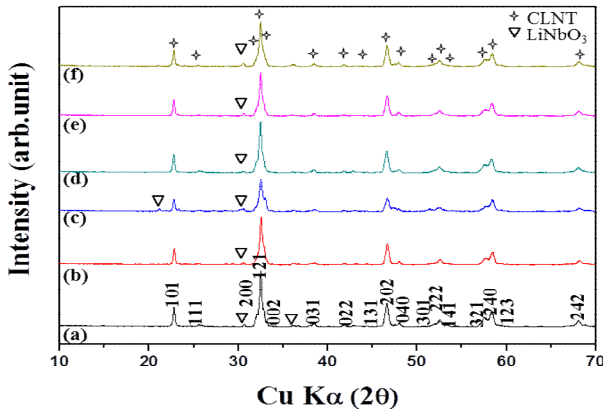


Fig. 1. XRD patterns of $\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}]\text{O}_{3-\delta}$ specimens sintered at 875°C for 2 hours with Zn-B-Si-O: (a) 10 wt%, (b) 15 wt%, (c) 20 wt%, and Zn-B-O: (d) 10 wt%, (e) 15 wt%, (f) 20 wt%.

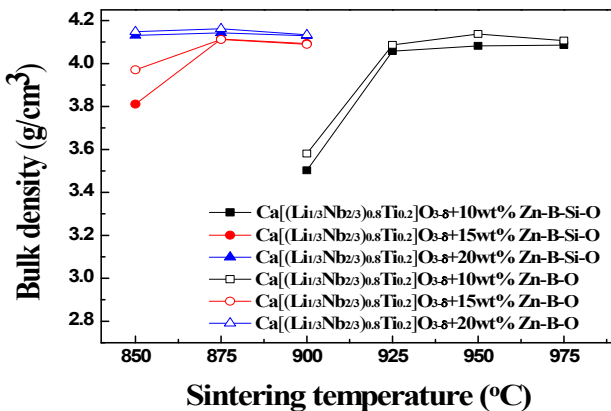


Fig. 2. Bulk density of $\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}]\text{O}_{3-\delta}$ specimens sintered with Zn-B-O and Zn-B-Si-O at various temperature for 2 hours.

글라스의 낮은 연화온도로 인해 액상이 쉽게 형성되어 치밀화를 용이하게 하여 소결온도가 950°C 에서 875°C 로 낮아진 것으로 사료된다.

그림 3은 CLNT에 ZB와 ZBS 글라스를 10 wt% (950°C), 15, 20 wt% (875°C)를 첨가하였을 때 각각 첨가되는 글라스 함량에 따라 소결밀도가 가장 높은 시편의 미세구조를 나타내었다. CLNT에 ZB 글라스를 10 wt% 첨가한 시편에서는 사각형 모양의 그레인이나 수 확인되었으며 부분적으로 액상들이 존재하였다. ZB 글라스를 15 wt% 첨가한 시편에서는 그레인들의 크기가

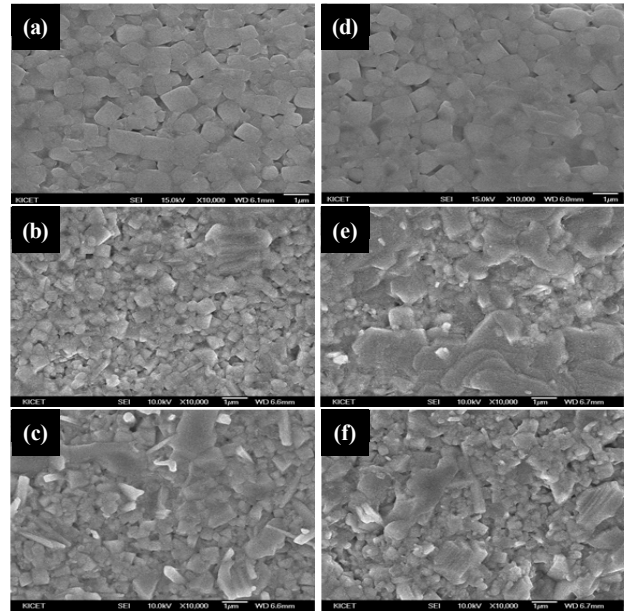
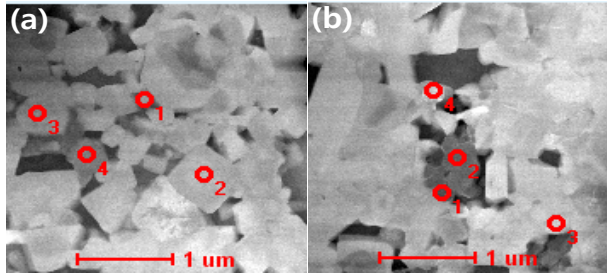


Fig. 3. Microstructure of $\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}]\text{O}_{3-\delta}$ specimens sintered at 950°C (a) and 875°C , (b) and (c) for 2 hours: (a) 10 wt%, (b) 15 wt%, and (c) 20 wt% Zn-B-O, and (d) 10 wt%, (e) 15 wt%, and (f) 20 wt% Zn-B-Si-O.

작아졌으며 침상구조를 갖는 결정상이 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. ZB 글라스를 20 wt% 첨가하였을 때 침상구조를 갖는 결정상과 액상의 양이 증가한 것을 확인하였다. CLNT에 ZBS 글라스를 10 wt% 첨가하였을 때 그레인 사이즈는 약 $0.8\ \mu\text{m}$ 를 나타내었으며 액상소결로 인하여 부분적으로 glassy한 형태가 관찰되었다. ZBS 글라스를 15 wt% 첨가한 시편에서는 글라스들이 일부 뭉쳐진 형태로 존재하는 것을 볼 수 있으며, ZBS 글라스를 20 wt% 첨가한 경우에는 침상구조의 결정상이 확인되었다.

미세구조에서 관찰된 상들의 성분을 관찰하기 위해 CLNT에 ZB와 ZBS 글라스를 각각 15 wt% 첨가한 시편의 TEM 이미지와 EDS 결과를 그림 4에 나타내었다. CLNT에 ZB를 첨가한 시편의 주조성은 Ca, Nb, Ti, Zn 상과 Ca, Ti 상이 관찰되었으며, CLNT에 ZBS를 첨가한 시편은 침상인 Ca, Nb, Ti, Zn 상과 Ca, Ti, Si 상이 관찰되었다.

그림 5에서는 CLNT에 ZB와 ZBS 글라스를 10~20 wt% 첨가한 시편들의 각 조성별로 소결밀도가 가장 높은 시편의 유전특성을 나타내었다. 일반적으로 유전율은 소결성에 의존하나 소결성을 확보한 경우에는 혼



		EDS results (wt%)					
		Ca	Nb	Ti	Zn	Si	O
(a)	Spectrum 1	22.96	31.94	2.43	6.75		35.90
	Spectrum 2	20.87	36.69	1.00	5.79		35.63
	Spectrum 3	27.78	32.40	3.22	7.52		34.06
	Spectrum 4	31.32		32.14			36.52
(b)	Spectrum 1	24.23		33.38		0.23	42.13
	Spectrum 2	25.88		35.61		0.21	38.29
	Spectrum 3	27.86	35.89	2.38	4.90		28.95
	Spectrum 4	26.22	26.59	2.11	7.11		37.93

Fig. 4. TEM images and EDS results for $\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}]\text{O}_{3-\delta}$ specimens sintered with (a) 15 wt% Zn-B-O and (b) 15 wt% Zn-B-Si-O. Specimens were sintered at 875°C for 2 hours.

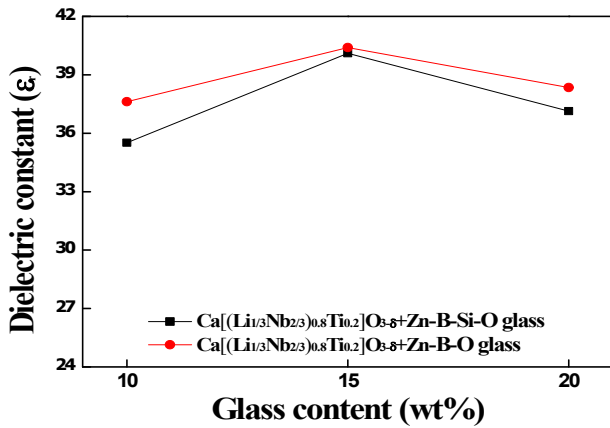


Fig. 5. Dielectric constant (ϵ_r) of $\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}]\text{O}_{3-\delta}$ sintered with Zn-B-O and Zn-B-Si-O for various amount of added glasses after sintering at 950°C (10 wt%), 875°C (15, 20 wt%) for 2 hours.

합되는 상의 물성은 그것을 구성하고 있는 성분의 분포에 따라 좌우된다는 mixing rule [11,12]에 의해 유전율은 변화한다. 유전율이 42인 CLNT 조성에 상대적으로 유전율이 낮은 ZB와 ZBS 글라스 함량을 15 wt%

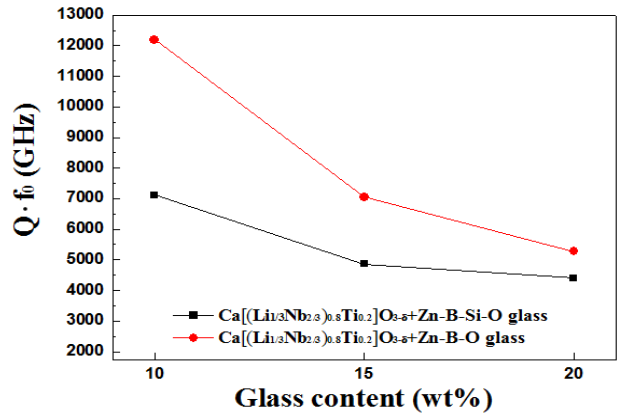


Fig. 6. Quality factor ($Q \cdot f_0$) of $\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}]\text{O}_{3-\delta}$ sintered with Zn-B-O and Zn-B-Si-O for various amount of added glasses after sintering at 950°C (10 wt%), 875°C (15, 20 wt%) for 2 hours.

첨가한 경우 875°C에서 2시간 소결한 시편의 유전상수는 40.1, 40.4로 가장 높은 값을 나타내었다. 글라스 함량이 20 wt%로 증가한 경우에는 글라스 상이 증가함에 따라 유전율은 감소한 것으로 사료된다.

그림 6에서는 CLNT 조성에 ZB와 ZBS 글라스 함량을 10 wt% 첨가하여 950°C에서 2시간 소결한 시편의 $Q \cdot f_0$ 는 12,190, 7,110으로 나타났다. ZB와 ZBS 글라스를 15 wt% 첨가하여 875°C에서 2시간 소결한 시편의 $Q \cdot f_0$ 는 7,060, 4,870로 감소하였으며, 글라스 함량을 20 wt% 첨가한 시편의 $Q \cdot f_0$ 는 5,275, 4,400으로 다시 감소하였다. 그리고 CLNT에 ZBS 글라스를 첨가한 조성이 ZB 글라스를 첨가한 조성에 비해 $Q \cdot f_0$ 특성이 낮게 측정되었다. 이것은 그림 3의 미세구조에서 ZBS 글라스를 첨가한 경우, ZB를 첨가한 경우에 비해 액상이 많은 것에 기인하는 것으로 사료된다. 이와 같이 글라스 함량이 증가할수록 $Q \cdot f_0$ 가 감소하는 것은 CLNT와 비교하여 상대적으로 유전손실이 높은 글라스 함량이 증가하였기 때문이다. 마이크로파 대역에서 통신용 소재로 적용되기 위해서는 공진주파수 온도계수 (τ_f)가 ± 10 ppm/°C 이내의 값을 가져야 한다.

그림 7에서는 CLNT에 ZB와 ZBS 글라스를 10~20 wt% 첨가하여 소결한 시편의 공진주파수 온도계수(τ_f)를 나타내었다. CLNT에 ZB 글라스 함량을 10~20 wt%로 증가함에 따라 τ_f 는 -19, -0.9, 5.6 ppm/°C로 변화하였으며, ZBS 글라스 함량이 10~20 wt%로 증가함에 따라 τ_f 는 -22, -5.9, 3.8 ppm/°C로 음에서 양의

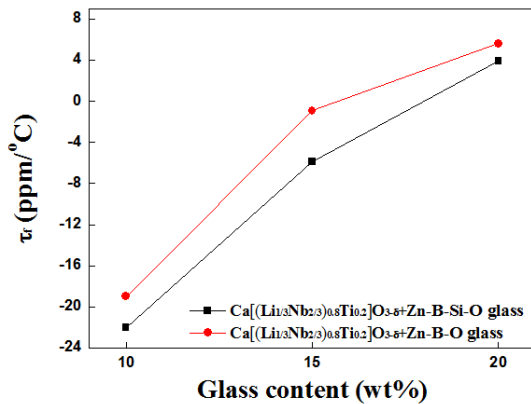


Fig. 7. TCF of $\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}]\text{O}_{3-\delta}$ sintered with Zn-B-O and Zn-B-Si-O for various amount of added glasses after sintering at 950°C (10 wt%), 875°C (15, 20 wt%) for 2 hours.

값으로 변화하였다. 음의 온도계수를 갖는 CLNT 조성에 글라스 함량이 증가함에 따라 τ_f 가 양의 값으로 증가한 것으로 보아 글라스의 온도계수는 양의 값을 가지는 것으로 판단된다. CLNT에 ZB와 ZBS 글라스를 15, 20 wt% 첨가한 조성은 ± 10 ppm/°C 이내의 값을 나타내므로 마이크로파 유전체 조성으로 적용이 가능한 것을 알 수 있다.

4. 결론

$\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}]\text{O}_{3-5}$ 파우더를 합성한 후 Zn-B-O와 Zn-B-Si-O 글라스를 첨가하여 950°C와 875°C에서 소성한 결과 4.08 g/cm³ 이상의 우수한 소결성을 나타내었다. Zn-B-O 글라스 함량을 15 wt% 첨가하여 875°C에서 소성한 결과 유전율은 40.4, Q·f₀ 특성은 7,060, 공진주파수의 온도계수는 -0.9 ppm/°C의 유전 특성을 나타내었으며, Zn-B-Si-O를 15 wt% 첨가한 경우 유전율은 40.1, Q·f₀ 특성은 4,870, 공진 주파수의

온도계수는 -5.9 ppm/°C의 우수한 유전특성을 나타내었다. 그리고 공진주파수의 온도계수가 ± 10 ppm/°C 이내의 값을 나타내므로 마이크로파 유전체 조성으로 적용이 가능한 것을 확인하였다.

REFERENCES

- [1] Y. S. Heo, H. S. Oh, H. C. Jeong, and K. W. Yeom, *J. KIEES*, **23**, 613 (2012).
- [2] Q. W. Liao, L. X. Li, X. Ren, and M. J. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, 3363 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05450.x>]
- [3] S. Hirano, T. Hayashi, and A. Hattori, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1320 (1991). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb04105.x>]
- [4] H. H. Shin, T. Byun, and S. O. Yoon, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **49**, 100 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb04105.x>]
- [5] C. C. Chiang, S. F. Wang, Y. R. Wang, and C. J. Wei, *Ceram. Int.*, **34**, 599 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.12.008>]
- [6] J. W. Choi, C. Y. Kang, S. J. Yoon, and H. J. Kim, *J. Mater. Res.*, **14**, 3567 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.1999.0483>]
- [7] T. Takada, S. Wang, S. Yoshikawa, J. Jang, and R. Newham, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2485 (1994). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb04629.x>]
- [8] C. F. Yang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 3576 (1994). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.38.3576>]
- [9] S. M. Rhim, S. M. Hong, H. J. Bak, and O. K. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**, 767 (1999).
- [10] B. W. Hakki and P. D. Coleman, *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, **8**, 402 (1960). [DOI: <https://doi.org/10.1109/TMTT.1960.1124749>]
- [11] W. Wersing, *Electronic Ceramics* (Elsevier Sci. Publ. Co., New York, 1991) p. 67.
- [12] S. Nomura, *Ferroelectrics*, **49**, 61 (1983). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198308244666>]