

저온 소결제 첨가에 의한 LiNb₃O₈-TiO₂계 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

Microwave Dielectric Properties of the LiNb₃O₈-TiO₂ Ceramic System with the Addition of Low Firing Agents

최명호¹, 김남철^{1,a}

(Myung-Ho Choi¹ and Nam-Chul Kim^{1,a})

Abstract

The microwave dielectric properties of LiNb₃O₈-TiO₂ based ceramics with low firing agents, CuO, Bi₂O₃, B₂O₃, SiO₂, TiO₂, were investigated to improve the sintering condition for the LTCC system. According to the X-ray diffraction and SEM, the ceramics of LiNb₃O₈-TiO₂ with low firing agents showed no significant second phases within a range of experiments, and fine microstructures. By adding the low firing agents, the sintering temperature decreased from 1200 °C to 925 °C. Based on the results of electrical measurements, the LiNb₃O₈-TiO₂ ceramics showed a promising microwave dielectric properties for LTCC applications, those are ϵ_r (dielectric constant) = 44, $Q \cdot f$ (quality factor) = 18000, and τ_f (the temperature coefficient of resonant frequency) = -1.5 ppm/°C.

Key Words : LTCC, LiNb₃O₈, Low firing agents, Microwave dielectrics, Dielectric properties

1. 서론

최근 이동통신 및 정보통신분야의 발달로 인해 전자부품의 고주파화, 소형화, 경량화가 필수적인 기술요소로서 대두되었으며, 이에 따라 전자부품의 적층모듈화(MCM:Multi-Chip Module)가 핵심기술로 요청되고 있다[1,2]. 이를 위해서는 개별부품들의 집적 및 적층공정과 더불어 전극과의 동시소성이 필요하다. 고주파 대역에서 전극으로 사용되는 재료로 도전특성이 우수한 Ag(mp:960 °C), Cu(mp:1080 °C), 등이 사용되기 때문에 유전체 재료는 ~900 °C 근방에서 전극과 함께 소결될 수 있는 저온 동시소결성이 필수적으로 요청되고 있다[3,6].

마이크로파 유전체 재료의 소결온도를 낮추기 위해서는 일반적으로 낮은 용점을 갖는 다양한 유

리조제(Glass frits)를 활용한다. 그러나 저온 소결 첨가제로 glass frit를 사용할 경우 저온 소결(~20 °C/wt% of glass frit)로의 결과를 가져오긴 하나 고주파 유전특성을 현저히 저하시키고, 세라믹 시트(sheet) 제조 과정상 분산의 어려움과 후막 공정 과정에서 적층이나 압착 공정 시 박리의 어려움, 특히 은전극과의 인쇄 밀착성 등 다양한 문제점 초래한다.

이동통신소재로서 유전체 재료는 고주파 유전율 대역에 따라 다양하게 연구되어왔다. 최근 복합 단사정계의 구조를 갖는 LiNb₃O₈-TiO₂ 유전체는 품질계수(Qxf)=5800 GHz, 공진주파수 온도계수(τ_f) = ~0 ppm/°C, 및 유전율(ϵ_r)=46의 우수한 고주파 유전특성을 보고하였으나[7], 1000 °C 미만의 저온 소성의 연구는 이루어 지지 않았다.

따라서 본 연구에서는 유리화(glass-frit) 소재가 아닌 CuO, Bi₂O₃, B₂O₃, SiO₂, TiO₂ 등의 복합 저온 소결제 첨가하여 우수한 마이크로파 유전특성을 갖는 LiNb₃O₈-TiO₂ 세라믹의 소결온도를 은(Ag) 전극 용점온도 이하로 낮추고, 그에 따른 소

1. 공주대학교 공과대학 신소재공학부

(충남 공주시 신관동 182)

a. Corresponding Author : nckim@kongju.ac.kr

접수일자 : 2008. 4. 11

1차 심사 : 2008. 5. 19

심사완료 : 2008. 5. 22

결 거동, 미세구조 및 고주파 유전특성을 평가하여 미래 적용형 LTCC 소자로서의 응용 가능성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험은 순도 99.9 % 이상의 고순도 화학(일본) 특급시약인 LiCO_3 , Nb_2O_5 , 및 TiO_2 출발 원료로 하여 고상반응법을 이용하여 합성하였다. 우선 1차 합성으로서 LiNb_3O_8 및 $0.65\text{LiNb}_3\text{O}_8+0.35\text{TiO}_2$ 시편을 제작하기 위하여 LiCO_3 , Nb_2O_5 , 및 TiO_2 를 화학적량비로 출발 원료를 칭량한 후 에틸알코올을 용매로 하여 지르코니아 볼 밀(Mill)로 분산제 첨가 후 24시간 혼합하였다. 혼합된 슬러리를 건조조에 넣어 90 °C의 온도에 12 hr 동안 완전히 건조한 다음, 650~900 °C의 온도 범위에서 유전 특성이 좋게 나타난 최적의 하소(calcination) 온도를 750 °C로 결정하였다.

하소한 분말을 다시 분쇄하여 PVA binder 10 wt%를 첨가한 다음, 13 Φ 원통형 금형에 넣어 1500 kg/cm²의 압력으로 가 성형 한 시편을 1분당 5 °C의 승온 속도로 1000~1150 °C까지 승온하고, 1050~1150 °C에서 2시간 유지하여 소결한 후 자연 냉각하였다. 이렇게 제작된 $\text{LiNb}_3\text{O}_8(\text{LN}_3)$ 및 $0.65\text{LiNb}_3\text{O}_8+0.35\text{TiO}_2(\text{LN}_3\text{T})$ 시편을 가지고 물리적 및 유전 특성을 측정 평가 하였다. 순수한 LiNb_3O_8 의 온도계수(TCF:-100 ppm/°C) 특성을 보다 안정적인 ~0 ppm/°C에 근접하게 만들기 TiO_2 를 첨가하여 복합 혼합물상을 합성하였다.

이렇게 혼합된 LN_3T 분말에 유리상이 아닌 저온 소결조제인 CuO , Bi_2O_3 , B_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 등을 일정량의 소량 첨가하여 다시 ethyl alcohol을 용매로 하여 볼 밀로 분산제 첨가 후 24시간 혼합하여 여러 저온 소결 조제 (additives)와 합성한 혼합물 ($\text{LN}_3\text{T-BCBST}$)을 합성하였다. 최종적으로 결정된 복합 소결조제의 조성비는 본 연구과정에서 처음으로 결정되었다. 이렇게 합성된 $\text{LN}_3\text{T-BCBST}$ 분말 시편을 1분당 5 °C의 승온 속도로 875~975 °C까지 승온 하고, 875~975 °C에서 2시간 유지하여 소결한 후 자연 냉각하였다. 이렇게 제작된 $\text{LN}_3\text{T-BCBST}$ 소결 시편을 가지고 물리적 및 유전특성을 평가 하였다.

소결된 시편의 조성의 구조와 저온 소결제 첨가에 따른 구조 변화를 고찰하기 위하여 X선 회절기(Rigaku D/M AX-6500)로 각 조성 및 소결온도

변화에 대하여 회절 피크와 위치로부터 합성된 상을 분석하였으며. 소결 체에 형성된 미세구조를 관찰하기 위해서 SEM(JOEL JSM-6335F)으로 분석하였다. 유전특성은 Network-analyzer를 사용하여 Hakki-Coleman의 평행도체판법(post-resonator method)으로 유전상수와 품질계수(Qxf₀)를 측정하였고, 공진 캐비티법(resonant cavity method)을 이용하여 공진 주파수의 온도계수(TCF)를 측정하였다[8,9]. 공진주파수의 온도계수는 25~80 °C의 온도영역에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

각 조성에 있어서의 상 반응과 상변화를 확인해 보기 위하여 XRD분석을 수행하였다. 그림 1에 나타낸 바와 같이 1100 °C에서 소결한 $\text{LiNb}_3\text{O}_8(\text{LN}_3)$ 은 안정한 단사정계(monoclinic)의 단일상(single phase)을 나타내었다[7]. 정방정계 구조인 TiO_2 를 첨가함(~35 mol%)에 따라 1100 °C에서 소결한 LN_3T 조성에서는 미세하게 혼합 상(mixed phase)이 형성되었음을 확인하였다. 그러나 LN_3T 에 다양한 저온 소결 조제(additives)를 첨가한 $\text{LN}_3\text{T-BCBST}$ 조성의 경우 950 °C에서 소결한 결과 LN_3T 와 유사한 결과를 보여, 저온 소결용 첨가제에 의하여 세라믹 결정구조가 심각하게 변형되지 않았음을 확인하였다.

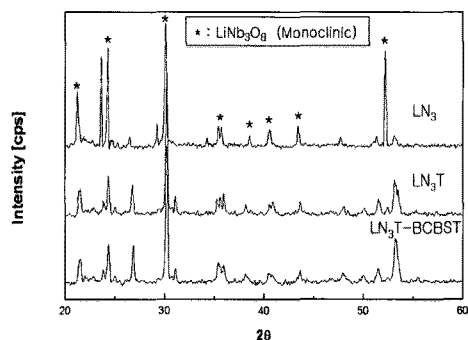


그림 1. 온도 1100 °C에서 소결한 LN_3 , LN_3T 세라믹과 950 °C에서 소결한 $\text{LN}_3\text{T-BCBST}$ 세라믹의 X선 회절 패턴.

Fig. 1. XRD patterns of LN_3 , LN_3T ceramics (sintered at 1100 °C) and $\text{LN}_3\text{T-BCBST}$ ceramics(sintered at 950 °C).

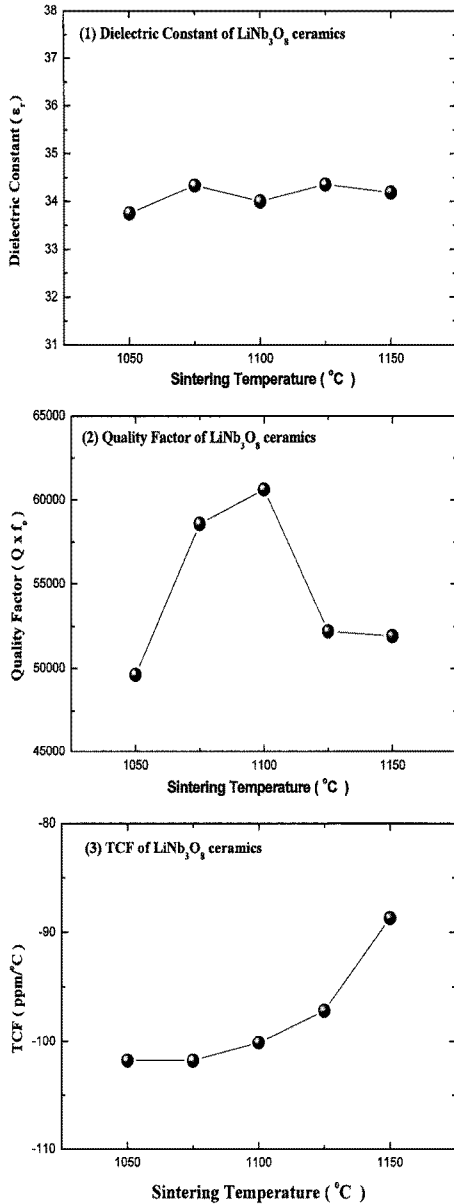


그림 2. LiNb_3O_8 세라믹의 소결온도에 따른 유전 특성.

Fig. 2. Dielectric properties of LiNb_3O_8 ceramics as a function of sintering temperatures.

그림 2에 750 °C에서 하소된 LiNb_3O_8 (LN_3) 세라믹의 소결 온도에 따른 유전 특성 변화를 나타내었다. 그림에서 보듯이 LN_3 유전체 세라믹 조성

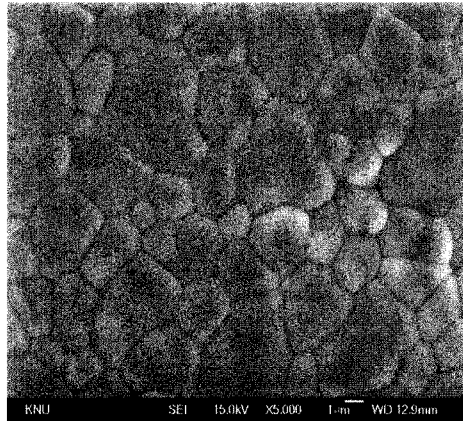


그림 3. 온도 1100 °C에서 소결한 LiNb_3O_8 (LN_3) 세라믹의 SEM 이미지 사진.

Fig. 3. A SEM microphotograph of LiNb_3O_8 (LN_3) ceramics sintered at 1100 °C.

은 소결온도 1100 °C에서 유전율(ϵ_r) 34와 높은 품질계수($Qxf_0:60000$)를 나타내었으나 온도계수(TCF)는 비교적 높은 음의 값(~ -100 ppm/°C)의 특성을 나타내었다. 소결 온도 1100 °C에서 소결한 LN_3 의 미세구조를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 보듯이 LN_3 세라믹은 결정립 크기가 $\sim 4 \mu\text{m}$ 정도이며, 매우 균질하고 치밀한 세라믹 조직을 나타내었다. 이러한 미세 조직의 균일성이 높은 품질계수(Qxf_0)값의 향상을 가져오는 것으로 판단된다.

그림 4에 0.65 mole% $\text{LN}_3+0.35$ mole% TiO_2 (LN_3T)계 세라믹의 소결 온도에 따른 유전 특성 변화를 나타내었다. 그림에서 보듯이 LN_3T 조성은 소결 온도인 1100 °C에서 유전율 46, 품질계수 5600, 온도계수 -27 ppm/°C 유전특성을 나타내었다. 마이크로주파수 대역의 고주파용 유전체 세라믹 재료로 상용화하기 위해서는 온도 변화에 따라 재료의 공진주파수 안정성 즉 ~ 0 ppm/°C의 낮은 TCF 특성이 요구된다. 따라서 LN_3 계의 -100 ppm/°C인 온도계수를 ± 10 ppm/°C 이내로의 개선이 필요함에 따라 높은 양의 온도계수를 보이는 TiO_2 를 선정하여 복합 상을 형성하였다. 여러 복합 상으로 구성된 세라믹에서 공진 주파수의 온도계수는 각 구성상들의 체적 비에 의존하여 대수 혼합 법칙(logarithmic mixing rule)에 따라 결정되는 것으로 보고되고 있다[5,6]. 공진 주파수의 온도계수가 음의 값(-100 ppm/°C)을 갖는 LN_3 에 양의 값

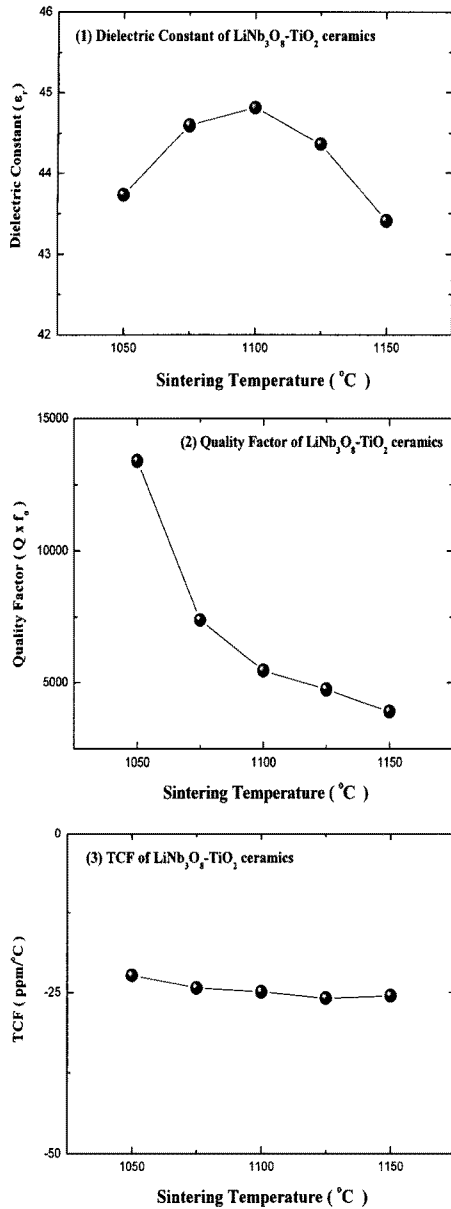


그림 4. $\text{LiNb}_3\text{O}_8\text{-TiO}_2$ (LN_3T) 세라믹의 소결온도에 따른 유전 특성.

Fig. 4. Dielectric properties of $\text{LiNb}_3\text{O}_8\text{-TiO}_2$ (LN_3T) ceramics as a function of sintering temperatures.

(+450 ppm/°C)을 갖는 TiO_2 의 몰 비가 증가할수록 시편의 온도계수는 점차적으로 양의 방향으로 증가

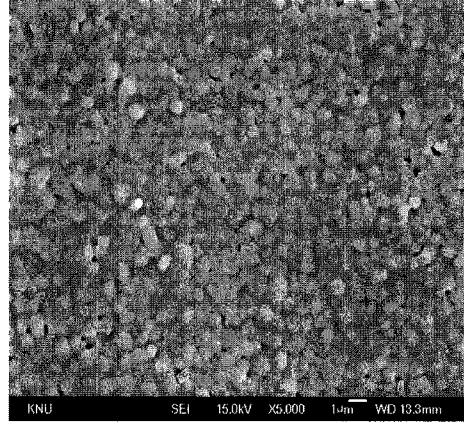


그림 5. 온도 1100 °C에서 소결한 $\text{LiNb}_3\text{O}_8\text{-TiO}_2$ (LN_3T) 세라믹의 SEM 이미지 사진.

Fig. 5. A SEM microphotograph of $\text{LiNb}_3\text{O}_8\text{-TiO}_2$ (LN_3T) ceramics sintered at 1100 °C.

하였으며, 실험 결과 0.65 mole% $\text{LN}_3+0.35$ mole% TiO_2 일 때, 온도계수가 -27 ppm/°C까지 상승하였지만, TiO_2 의 몰 비가 증가할수록 고주파 유전율은 높아지고 품질계수는 낮아지는 결과를 초래하였다. 혼합 상의 유전율 상승의 원인은 유전율 100인 TiO_2 가 상대적으로 낮은 유전율을 갖는 LN_3 에 첨가됨에 따라 조성 자체의 유전율 상승을 일으키는 것으로 판단된다. 반면에 TiO_2 의 첨가에 따라 품질계수가 낮아지는 원인으로는 첨가한 TiO_2 가 비 화학 양론적인 조성을 일으켜 이에 수반되는 복합 상으로 작용하여 구조의 불균일을 초래하였기 때문으로 판단된다. 또한 그림 5에 나타난 바와 같이 LN_3T 조성의 소결 시편 미세 구조를 살펴보면 소결온도인 1100 °C에서 TiO_2 첨가에 의해 다수의 기공이 존재함을 알 수 있는데, 이러한 기공 또한 품질계수의 저하를 가져온 것으로 판단된다.

종합적으로 살펴본 결과 LN_3T 조성은 소결온도가 점차 증가함으로써 기공의 감소와 입계가 성장하여 균일한 입도 및 치밀화 되는 것을 확인할 수 있었다. 그럼에도 불구하고 품질계수 ($Q \times f_r$)값의 저하는 온도계수 보상용으로 첨가한 TiO_2 가 복합 상으로 작용하는 것과 함께 소결과정 중에 발생한 미세 기공 등의 내적·외적요인에 의해 감쇠정수의 상승으로 인한 것으로 판단된다. 결과적으로 LN_3T 는 소결 온도가 증가함에 따라 유전율 및 품질계수, 소결 밀도가 점차 낮아지는 결과를 나타내었다.

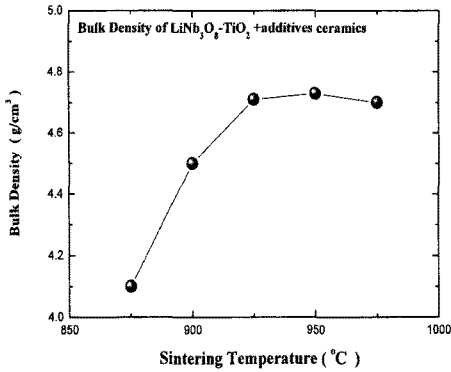


그림 6. LiNb₃O₈-TiO₂-Additives (LN₃T-BCBST) 세라믹의 소결온도에 따른 밀도 변화.

Fig. 6. Bulk densities of LiNb₃O₈-TiO₂-Additives (LN₃T-BCBST) ceramics as a function of sintering temperatures.

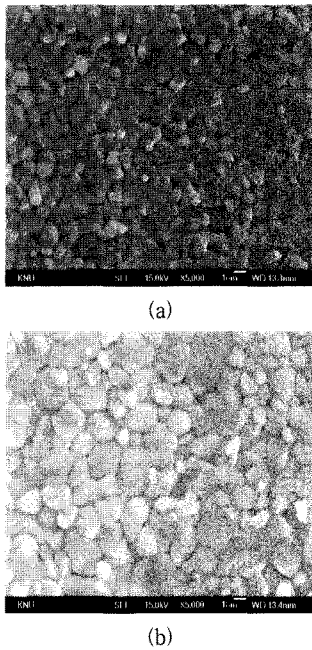


그림 7. 온도 900 °C(a) 및 950 °C(b) 에서 소결한 LiNb₃O₈-TiO₂-Additives (LN₃T-BCBST) 세라믹의 SEM 이미지 사진.

Fig. 7. SEM microphotographs of LiNb₃O₈-TiO₂-Additives (LN₃T-BCBST) ceramics sintered at temperatures of 900 °C(a) and 950 °C(b).

일반적으로 사용되는 저온 소결용 첨가제로서 유리화 조제(glass-frit)를 사용하는데 이는 유전체 조성의 소결 온도를 1000 °C 이하의 낮은 온도로 낮출 수 있으나 고주파 유전 특성 및 은(Ag) 전극과의 인쇄 밀착성 등 LTCC 공정상 매우 좋지 않은 영향을 나타낸다고 보고되고 있다. 따라서 본 연구에서는 저온 소결제로서 비 유리화(non-glass frit) 조성의 복합물(BCBST : 0.2 wt% Bi₂O₃+0.3 wt% CuO+0.15 wt% B₂O₃+0.2 wt% SiO₂+2.5 wt% TiO₂)을 사용하였다[10,11]. 이러한 저온 소결용 조제를 첨가한 LN₃T-BCBST계 유전체의 소결 온도에 따른 밀도 및 미세구조 변화를 그림 6과 7에 나타내었다. 그림에 보듯이 저온 소결제를 첨가함으로써 온도 875 °C에서부터 소결되기 시작하여 925 °C에서 4.6 g/cm³의 밀도를 나타내었다. 그림 8의 미세구조 분석에서 보듯이 소결온도가 점차 증가함으로써 기공의 감소와 입계가 성장하여 치밀화되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 작은 결정립이 고르게 분포하는 균일한 입도분포를 나타내었다. 이러한 균일한 미세 조직과 균질한 입도 분포는 앞서 결과에서 설명하였듯이 유전체 세라믹의 품질계수가 보다 향상 될 것으로 기대된다.

저온 소결제 첨가에 따른 LN₃T-BCBST계 유전체의 유전특성을 그림 8에 나타내었다. 그림에서 보듯이 LN₃T-BCBST계 유전체는 유전율 43.5, 품질계수 18000, 온도계수 -1.5 ppm/°C로 매우 우수한 고주파 유전 특성을 나타내었다. 기초 실험으로부터 복합 저온 소결 첨가제의 구성 성분인 0.2 wt% Bi₂O₃와 0.3 wt% CuO, 0.15 wt% B₂O₃의 첨가량은 1100 °C인 LN₃T의 소결온도를 900 °C까지 낮추는 가장 최적의 함유량으로 나타내었다. 여기서 소결조제로 첨가된 CuO의 경우 용융점이 1064 °C로 1000 °C이하의 온도에서 소결하는 경우 CuO 그 자체만으로는 액상을 형성하지 못한다. Bi₂O₃ 또한 유사한 특성을 갖는다. 그러나 Bi₂O₃-CuO의 상태를 참고하여 위와 같은 적정량의 몰 비로 첨가된 CuO와 Bi₂O₃은 반응하여 Bi_{2-x}Cu_{1-x}O₄ 형태의 반응물이 생성되며, 이 경우 600 °C의 저온에서 액상을 형성하므로 이렇게 생성된 액상과 더불어 B₂O₃의 액상에 의하여 LN₃T의 소결온도인 1100 °C에서 200 °C가량 낮추는 효과를 나타내었다. 또 다른 구성 원소인 SiO₂ 첨가량은 0.2 wt%일 때 가장 소결 밀도의 증진 및 치밀화를 가져왔으며, SiO₂의 미첨가시 보다 밀도가 향상됨을 나타내었다. 마지막으로 2.5 wt% TiO₂ 첨가량은 -27 ppm/°C이었던 LN₃T의 온도계수를 포함하여 기타 여러

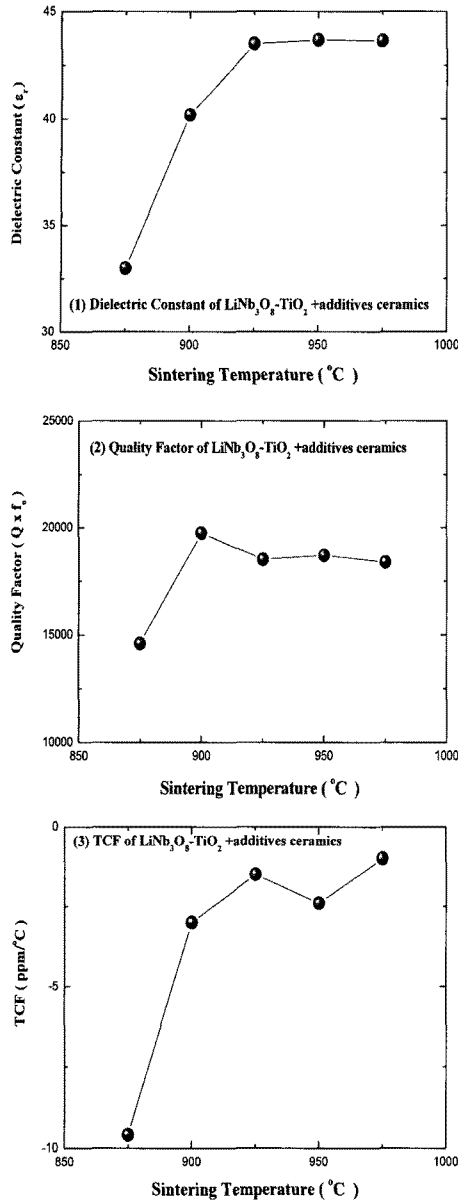


그림 8. LiNb₃O₈-TiO₂-Additives (LN₃T-BCBST) 세라믹의 소결온도에 따른 유전 특성.

Fig. 8. Dielectric properties of LiNb₃O₈-TiO₂-Additives (LN₃T-BCBST) ceramics as a function of sintering temperatures.

가지 저온 소결제 첨가에 따라서 변화된 온도계수의 값을 약 -1 ppm/°C 정도까지 향상시키고 유전율

을 45까지 향상시키는 최적의 함유량을 나타내었지만, 소결 온도가 925 °C까지 상승하였으며 미세한 품질계수(Qxf)의 감소를 나타내었다.

4. 결론

우수한 고주파 유전특성을 갖는 LiNb₃O₈-TiO₂ 세라믹 시스템에 복합 저온 소결제 첨가를 통해 고주파 특성 및 저온 소결화의 고주파 유전특성을 평가하여 미래 적응형 LTCC 소자로서의 응용 가능성을 고찰하였다. 먼저 LiNb₃O₈ (LN₃)계 세라믹을 750 °C에서 하소하여 1100 °C에서 2시간 동안 소결한 결과 유전율 30, 품질계수 60000, 온도계수 -100 ppm/°C을 나타내었다. 이러한 LN₃계의 불안정한 온도계수 특성을 향상시키기 위해 0.65 mole% LiNb₃O₈ + 0.35 mole% TiO₂의 몰 비로 다시 합성하여 1100 °C에서 2시간 동안 소결한 결과, 유전율 46, 품질계수 5600, 온도계수 -27 ppm/°C를 갖는 고주파용 유전체 세라믹을 제조하였다. 그러나 TiO₂의 첨가는 유전율과 온도계수를 향상시키는 반면에 품질계수의 저하를 가져왔다. 이를 극복하기 위하여 0.65 mole LiNb₃O₈ + 0.35 mole TiO₂계 조성에 0.2 wt% Bi₂O₃, 0.3 wt% CuO, 0.15 wt% B₂O₃, 0.2 wt% SiO₂, 2.5 wt% TiO₂를 첨가한 결과 925 °C까지 소결온도를 낮출 수 있었고 유전특성을 측정된 결과 유전율 44, 품질계수 18000, 온도계수 -1.5 ppm/°C의 우수한 저온 소결용(LTCC) 유전체 세라믹 조성을 제조하였다.

참고 문헌

- [1] K. Wakino, T. Nishikawa, T. Ishikawa, and H. Tamura, "Dielectric resonator materials and their applications for mobile communication systems", J. Br. Ceram. Trans, Vol. 89, p. 39, 1990.
- [2] T. Jaakola, J. Mottönen, A. Uusimäki, R. Rautioaho, and S. Leppavuori, "Preparation of Nd-doped Ba₂Ti₉O₂₀ ceramics for use in microwave applications", Ceram. Int., Vol. 13, No. 3, p. 151, 1987.
- [3] C. A. Harper, "Handbook of Ceramics, Glasses, and Diamonds", C.H.I.P.S., p. 323, 2001.
- [4] J. M. Wu, "Reaction sequence and effect of calcination and sintering on microwave

- properties of (Ba,Sr)O-Sm₂O₃-TiO₂ ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 6, p. 1599, 1990.
- [5] J.-B. Lim, J.-O. Son, S. Nahm, M.-J. Yoo, W.-S. Lee, N.-K. Kang, and H.-J. Lee, "Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of the B₂O₃ and CuO added Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics", J. of KIEEME (in Korean), Vol. 18, No. 1, p. 38, 2005.
- [6] J.-S. Kim, E.-S. Choi, M.-K. Lee, S.-G. Bae, and Y.-H. Lee, "Microwave dielectric properties of 0.6TiTe₃O₈-0.4MgTiO₃ ceramics with Addition of H₃BO₃-SnO", J. of KIEEME (in Korean), Vol. 18, No. 1, p. 57, 2005.
- [7] S. O. Yoon, J. H. Yoon, K. S. Kim, S. H. Shim, and Y. K. Pyeon, "Microwave dielectric properties of LiNb₃O₈ ceramics with TiO₂ additions", J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 26, p. 2031, 2006.
- [8] B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range", IEEE Trans. Microwave Theory Tech., Vol. 8, No. 3, p. 402, 1960.
- [9] W. E. Courtney, "Analysis and evaluation of method of measuring the samples permittivity of microwave insulators", IEEE Trans. Microwave Theory Tech., Vol. 18, No. 3, p. 476, 1970.
- [10] C.-L. Huang, "Effect V₂O₅ and CuO additives on sintering behavior and microwave dielectric properties of BiNbO₄ ceramics", Journal of Materials Science, Vol. 35, p. 5441, 2000.
- [11] C.-L. Huang, "The microwave dielectric properties and the microstructures of La₂O₃-modified BiNbO₄ ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 39, p. 3506, 2000.