

## Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 의한 Ca[(Li<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>]O<sub>3-δ</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

### Microwave Dielectric Properties of Ca[(Li<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>]O<sub>3-δ</sub> with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additives

하종윤\*, 최지원\*, 이동윤\*\*, 윤석진\*, 최두진\*\*, 김현재\*  
(J. Y. Ha\*\*, J. W. Choi\*, S. J. Yoon\*, D. J. Choi\*\*, H. J. Kim\*)

#### Abstract

The effect of the addition on the densification, low temperature sintering, and microwave dielectric properties of the Ca[(Li<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>]O<sub>3-δ</sub>(CLNT) was investigated. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives improved the densification and reduced the sintering temperature from 1150°C to 900°C of CLNT microwave dielectric ceramics. As increasing Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents, the dielectric constants and bulk density were increased. The quality factor, however, was decreased slightly. The temperature coefficients of the resonant frequency shifted positive value as increasing Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents. The dielectric properties of Ca[(Li<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub>]O<sub>3-δ</sub> and Ca[(Li<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>]O<sub>3-δ</sub> with 5wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered at 900°C for 3h were ε<sub>r</sub> = 20, 35 Q · f<sub>0</sub> = 6500, 11,000 GHz, τ<sub>f</sub> = -4, 13 ppm/°C, respectively.

**Key Words** : Microwave, Dielectric, Low Sintering Temperature, Additive, Ca[(Li<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>]O<sub>3-δ</sub>(CLNT)

#### 1. 서 론<sup>1)</sup>

최근 들어 이동 통신 및 위성 방송 등 정보 기기의 이용확대로 마이크로파를 이용하는 통신 시스템의 보급이 활발하게 진행됨에 따라 이 대역에서 동작하는 유전체에 대한 관심과 중요성이 부각되고 있다. 여기에 사용되는 부품의 소형, 고경량화, 표면 실장화가 가능한 적층형 부품의 요구가 증가되고 있는 추세이다. 특히, 통신용 기기의 핵심 부품인 필터, 듀플렉서, 공진기, 안테나 등의 수동 소자는 소형화가 어려웠던 부품이었으나, 저온 소결이 가능한 green sheet에 도체 패턴을 인쇄한 후 적층 기술을 이용하여 고주파 대역에서 사용 가능한 필터의 chip화를 실현할 수 있게 되었다. 고주파에서 이용되는 chip소자를 제조하기 위해서는 다층 소자의 내부 전극을 Ag나 Cu와 같이 높은 전기 전도도를 가지는 금속을 이용하는 것이

유리하지만 고주파 유전체 재료의 대부분은 높은 소결 온도(1200 ~ 1600°C)를 갖기 때문에 1000°C 근처의 용융점을 가지고 있는 Ag나 Cu를 전극으로 사용하는 것이 불가능하다. 따라서 기존의 재료에 glass 같은 소결 조제를 첨가하거나,[1],[2] 화학적 반응을 이용,[3] 아니면 출발 물질의 입자 크기를 작게 하여,[4] Ag나 Cu와 동시 소결이 가능하도록 하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 지금 까지 연구 되어진 많은 유전체재료 중에서 소결 온도가 1150°C로써 높지 않으며 유전율은 30-45, 품질 계수가 22,500-40,000(GHz), τ<sub>f</sub>는 -20 - 20 ppm/°C인 Ca[(Li<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>]O<sub>3-δ</sub>[5]를 선택하여 소결 조제로 알려진 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[6]를 첨가하여 소결 온도 저하에 따른 마이크로파 유전 특성을 고찰하였다.

#### 2. 실험 방법

본 실험에서 출발 원료로는 CaCO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (all Aldrich, 99.9%) 원료를 사용하여 고전적인 고상 반응법에 의해 Ca[(Li<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>]O<sub>3-δ</sub> 조성을 합성하였다. 출발

\* 한국과학기술연구원 박막기술연구센터  
E-mail : mickey71@kist.re.kr  
\*\* 연세대학교 세라믹공학과  
\*\*\* 중부대학교 정보공학부

원료는 화학양론 적으로 원하는 조성으로 평량하여 에탄올과 지르코니아 볼을 사용하여 24 시간동안 습식 혼합하였으며 혼합물을 오븐에서 건조후 850℃에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 유발에서 분쇄하여 소결 첨가제로 택한 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 후 24 시간 동안 다시 볼밀을 이용 혼합, 분쇄 후 건조하였다. 건조된 분말을 유발을 이용하여 분쇄한 후 60 mesh 체로 체 가름을 한 후에 이 분말을 20,000 psi 압력으로 CIP(cold isostatic press) 하여 직경 12mm 두께 5-6mm의 시편을 만들었다. 이렇게 만들어진 시편은 5℃/min의 승온속도와 냉각 속도로 900℃에서 3시간 소결하였으며 소결한 후 상의 합성 여부를 알아보기 위하여 소결체를 분쇄한 후 X선 회절 분석을 행하였다. 소결체의 밀도는 Archimedes법으로 측정하였다. 소결된 시편은 SiC 연마지를 사용하여 연마하여 마이크로파 특성을 측정하였다. 마이크로파 유전 특성은 TE<sub>011</sub> 공진 모드를 이용한 Hakki-Coleman 방법으로 Network Analyzer (HP8720C)를 이용하여 측정하였다. 공진 주파수의 온도 계수측정은 20℃ 부터 80℃ 까지 온도 범의 내에서 측정하였다. 또한 시편의 미세 구조 및 액상 소결 상태를 관찰하기 위하여 소결한 시편을 열에칭하지 않고 전자 주사 현미경(SEM)으로 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Ca[(Li<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>]O<sub>3-δ</sub>(CLNT)에 소결 조제인 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 소결 온도에 따른 마이크로파 유전 특성변화에 대하여 연구하였다.

Fig. 1에서는 900℃에서 3시간 소결한 Ca[(Li<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>]O<sub>3-δ</sub>의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 XRD 회절의 변화를 나타내었다. CLNT의 면지수 색인은 CaTiO<sub>3</sub> 사방정 페롭스카이트 구조를 기본으로 하였다. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 5wt%에서 10wt%로 증가할수록 900℃에서 3시간동안 소결된 시편의 체 이상이 증가 하고 있음을 볼 수 있다. 이는 입계에 형성된 액상에 의해 형성된 제 이차상으로 보여진다. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 5wt%에서 10wt%로 증가할수록 900℃에서 3시간동안 소결된 CLNT시편의 밀도가 증가 하고 있음을 볼 수 있다. 이는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 낮은 용융점(800℃)을 가지고 있으며 입계에서 액상으로 존재하고 있다. 입계에서의 액상은 세라믹 구조성인 CLNT와 반응하여 CLNT 입자들간에 확

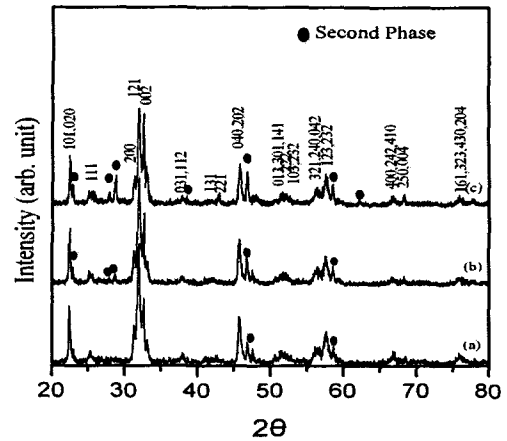


Fig. 1. XRD of Ca[(Li<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>]O<sub>3-δ</sub> specimens sintered at 900℃ for 3hrs with contents of x wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : (a) 5 (b) 7 (c) 10 (wt%).

산 및 mass transportation을 향상시켜 낮은 온도에서 소결이 가능하게 한다. Fig. 2에서는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가제량에 따른 소결 밀도의 변화를 나타내었다.

Fig. 3에서는 Ca[(Li<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>]O<sub>3-δ</sub>에 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 5-10 wt% 첨가한 후 900℃에서 3시간 소결된 시편의 표면 미세 구조 사진을 보여주고 있다. 미세 구조 사진에서 볼 수 있듯이 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하였을 경우 전형적인 platelet morphology가 나타나고 있음을 관찰 할 수 있었다.[6] 그리고 첨가량이 증가할수록 미세 구조가 치밀해 지고 있음을 볼 수 있

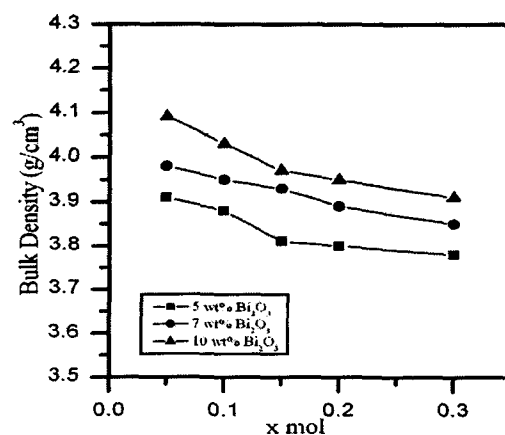


Fig. 2. Density of Ca[(Li<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>]O<sub>3-δ</sub> specimens sintered at 900℃ for 3hrs with contents of x wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

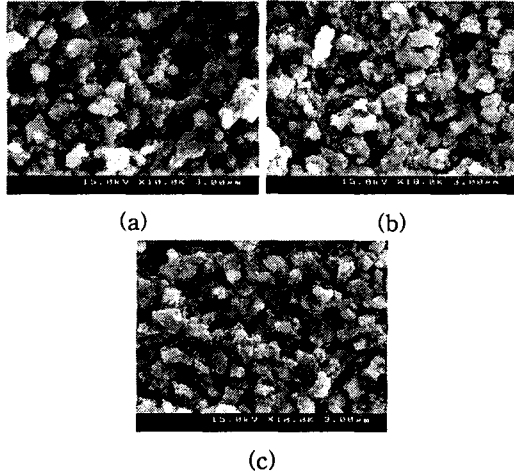


Fig. 3. The SEM of  $\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}]\text{O}_{3-\delta}$  specimens sintered at  $900^\circ\text{C}$  for 3hrs with contents of  $x$  wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : (a) 5, (b) 7, (c) 10 (wt%).

으며, 이로 인해 밀도가 증가하였음을 알 수 있다.

Fig. 4에서는  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 첨가량의 변화에 따른 CLNT의 유전 상수의 변화를 나타내었다. 첨가량이 증가할수록 유전율이 증가 하고 있음을 볼 수 있는데 이는 이미 보고 되어진[7] 것처럼 미세 구조의 치밀화로 인해 기공의 감소로 인하여 밀도가 증가하여 유전율이 증가 한 것으로 보여 진다.

Fig. 5는  $900^\circ\text{C}$ 에서 3시간 소결한 CLNT의 품질 계수를  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 첨가량의 변화에 대하여 나타내었다.

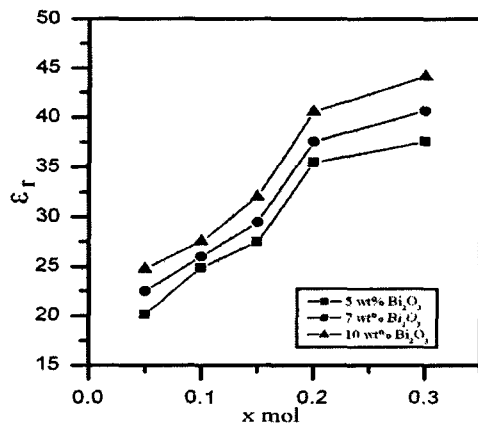


Fig. 4. Dielectric constants of  $\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_{3-\delta}$  specimens sintered at  $900^\circ\text{C}$  for 3hrs with contents of  $x$  wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

품질 계수는 첨가량이 증가하면서 감소하고 있음을 볼 수 있었다. 이는 첨가량이 증가하면서 생긴 제 2차상에 의한 것으로 보여 진다. 본계의 밀도가 이론 밀도의 92%이상이며, 마이크로파 유전체가 이론 밀도의 90%이상이면 품질 계수에 영향을 주는 요인들 중에서 기공보다는 제 이상에 의한 영향이 더 크다는 D. M. Iddles등[8]의 보고와 일치하고 있음을 알 수 있다. 그리고 치환된 Ti가 0.2 mol 일 때  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 첨가량에 상관없이 가장 우수한 값을 얻을 수 있었다. 공진 주파수의 온도 계수 ( $\tau_f$ )는  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 량이 증가 할수록 양의 방향으로 이동하고 있음을 알 수 있으며, Ti의 치환량에 증가 함에 따라서는 음의 값에서 양의 값으로 증가하고 있음을 알 수 있었다. 따라서 주 조성인  $\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.95}\text{Ti}_{0.05}]\text{O}_{3-\delta}$ 에 5 wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 를 첨가하였을 때 유전율 20, 품질 계수는 6500 GHz,  $\tau_f$ 를  $-4\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 로 조절 할 수 있으며, 이는 적층형 안테나의 재료로써 적합하다고 보여진다. 그리고  $\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}]\text{O}_{3-\delta}$ 에 5 wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 를 첨가하였을 때 유전율 35, 품질 계수는 11,000 GHz,  $\tau_f$ 를  $13\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 로 조절 할 수 있었다.

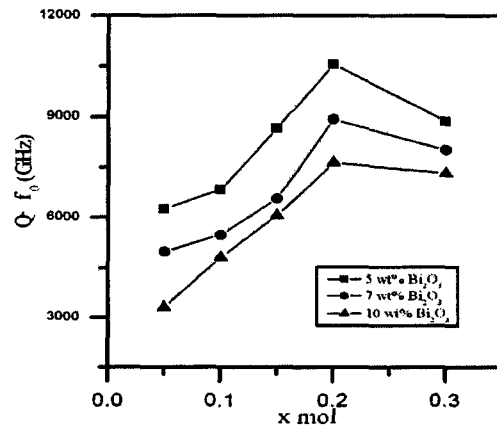


Fig. 5.  $Q \cdot f_0$  of  $\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_{3-\delta}$  specimens sintered at  $900^\circ\text{C}$  for 3hrs with contents of  $x$  wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

#### 4. 결론

$\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_{3-\delta}$ 에  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 를 첨가하여 다음과 같은 특성을 얻었다.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 를 첨가하여 소결 온도를  $1150^\circ\text{C}$ 에서  $900^\circ\text{C}$ 로 낮출 수 있었다.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 를 첨가 할수록 공진주파수의 온도 계수는 양의 방향으로 증가하였다. 그리고 밀도와 유전율

역시 증가하였으며, 품질 계수는 감소하고 있음을 볼 수 있었다.

Ca[(Li<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub>]O<sub>3-δ</sub> 에 5wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 유전을 20, 품질 계수는 6500 GHz 공진주파수의 온도 계수가 -4 ppm/°C인 유전체를 얻을 수 있었다. 그리고 Ca[(Li<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>]O<sub>3-δ</sub> 에 5wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 유전을 35, 품질 계수는 11,000 GHz 공진주파수의 온도 계수가 13 ppm/°C인 유전체를 얻을 수 있었다.

### 참고 문헌

- [1] O. Dernovsek, *et al.* "LTCC Glass-Ceramic Composites for Microwave Application.", *Journal of European Ceramic Society*, 21, 1693-1697, 2001.
- [2] 하중윤, 최지원, 윤석진, 윤기현, 김현재, "CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 의한(Pb,Ca)[(Fe,Nb)Sn]O<sub>3</sub> 세라믹스의 마이크로파 유전특성", 한국전기전자재료학회 추계학술대회논문집, 563-566, 2000.
- [3] S. I. Hirano, T. Hayashi and A. Hattori, "Chemical Processing and Microwave Characteristics of (Zr,Sn)TiO<sub>4</sub> Microwave Dielectrics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 1320-1324, 1991.
- [4] V. Tolmer and G. Desgardin, "Low-Temperature Sintering and Influence of the Process on the Dielectric Properties of Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 1981-1991, 1997.
- [5] Ji-Won Choi, Choung-Yun Kang, Seok-Jin Yoon, Hyn-Jai Kim, Hyung-Jin Jung, and Ki Hyun Yoon, "Microwave Dielectric Properties of Ca[(Li<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>]O<sub>3-δ</sub> (M=Sn, Ti) Ceramics", *Journal Materials Research*, 14, 3567-3570, 1999.
- [6] Hongguo Zhang, *et al.* "Low-Temperature Sintering, Densification, and Properties of Z-type Hexaferrite with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additives", *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 2889-2894, 2001.
- [7] M. Takata and K. Kageyama. "Microwave Characteristics of A(B<sub>1/2</sub><sup>+3</sup>B<sub>1/2</sub><sup>+5</sup>)O<sub>3</sub> Ceramics (A=Ba, Ca, Sr; B<sup>+3</sup>=La, Nd, Sm, Yb; B<sup>+5</sup>=Nb, Ta)", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 1955, 1989.
- [8] D. M. Iddles, *et al.* "Relationship between dopants, microstructure and the microwave dielectric properties of ZrO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> - SnO<sub>2</sub> ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 27, 6303-6310, 1992.