

B₂O₃의 첨가가 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 세라믹스의 소결 온도와 고주파 유전 특성에 미치는 영향

김민한, 손진옥, 남 산, 유명재*, 박종철*, 이학주**
고려대학교 재료공학과, 전자부품연구원*, 한국표준과학연구원**

Effects of B₂O₃ Additives on the Sintering Temperature and Microwave Dielectric Properties of Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Ceramics

Min-Han Kim, Jin-Ok Son, Sahn Nahm, Myong-Jae Yoo*, Jong-Cheol Park* and Hwack-Joo Lee**

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Korea

Korea Electronics Technology Institute, Korea*

New Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science**

Abstract

Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (BZN) 세라믹스의 소결 온도는 약 1350℃ 이다. 그러나 B₂O₃가 첨가된 경우, BZN 세라믹스는 900℃에서 소결되었다. BaB₄O₇, BaB₂O₄ 그리고 BaNb₂O₆ 이차상이 B₂O₃가 첨가된 BZN 세라믹스에서 관찰되었다. BaB₄O₇과 BaB₂O₄ 이차상은 약 900℃에서 공정 온도를 가지기 때문에 B₂O₃를 첨가한 BZN 세라믹스를 900℃에서 소결하는 동안 액상으로 존재할 것으로 여겨지며, 그것이 BZN 세라믹스의 소결온도를 낮출 것으로 생각된다. 소결 온도의 증가에 따라 유전 상수 (ϵ_r)와 품질 계수 ($Q \times f$)의 값은 증가하였는데, 이는 밀도의 증가에 기인한다. 그러나 B₂O₃의 첨가량이 많은 경우 Q 값은 감소하는데, 이는 이차상의 존재가 품질계수의 저하를 초래한다고 생각된다. 2.0 mol% B₂O₃가 첨가된 BZN 세라믹스를 950℃에서 2시간 동안 소결하는 경우, $Q \times f = 13,600$ GHz, $\epsilon_r = 37.6$ 그리고 공진 주파수 온도계수 (τ_f) = 19 ppm/℃의 유전특성을 얻을 수 있었다.

Key words : 저온 소결, 고주파 유전특성, BZN 세라믹스, B₂O₃

1. 서 론

이동통신 및 위성통신 부분에 이용하기 위하여 높은 품질 계수(Q), 높은 유전율(ϵ_r) 및 안정된 공진 주파수 온도계수 (τ_f)를 가진 고주파 유전체에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 최근 소형화, 고기능화에 대한 요구가 증대되면서, 유전체 세라믹과 전극이 교대로 이루어진 다층 디바이스에 대한 연구가 광범위하게 행해지고 있다. 이 때, 전기전도도가 우수하고, 상대적으로 값이 싼 Ag나 Cu를 내부전극으로 사용하기 위하여 900℃ 이하의 저온에서 동시소성 가능한 고주파 유전체 세라믹스의 개발이 요구된다.[1,2]

복합 페로스카이트 세라믹스는 우수한 유전특성 때문에 고주파 유전체 재료로 많은 연구가 진행되어 왔다.[3-5], Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ (BZT), Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ (BMT)와 같이 Ta을 기초로 하는 복합 페로스카이트 세라믹스를 대체하기 위하여, Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 세라믹스에 대한 연구가 활발히

행해져왔다. BZN은 고온에서 소결될 경우 불규칙 구조를 갖지만, 1350℃ 이하에서 소결되는 경우는 1:2 규칙을 가지는 육방 구조를 가진다.[6] BZN은 유전상수 (ϵ_r) = 41, 품질계수 ($Q \times f$) = 56,000 GHz, 그리고 공진주파수 온도계수 (τ_f) = 28 ppm/℃를 가진다고 보고된 바 있다. 또한 유전특성의 향상을 위해, Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃과 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Ba(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 고용체가 연구되었다.[7]

BZN 세라믹스의 고주파 유전 특성은 우수하지만, 소결 온도가 상대적으로 높기 때문에 BZN 세라믹스의 저온 소결에 대해서는 보고된 경우가 없다. 이번 연구에서는 BZN 세라믹스의 소결온도를 감소시키기 위해 B₂O₃를 첨가하였고, B₂O₃가 첨가된 BZN 세라믹스의 미세구조와 고주파 유전 특성에 대해 살펴보았다.

2. 실험

BZN + x B₂O₃ (1.0 ≤ x ≤ 20.0 mol%)는 일반적인 고상합성법을 이용하여 >99% 순도의 산화물로부터 제조하였다. BaCO₃(고순도 화학, >99%, 일본), ZnO(고순도 화학, >99%, 일본) 그리고 Nb₂O₅(고순도 화학, >99%, 일본)의 혼합물을 지르코니아 불과 알코올이 들어있는 나일론 jar에 넣어 24시간 동안 1차 밀링 후 건조하였다. 상합성을 위해 알루미늄 도가니에 넣어 1100℃에서 3시간 동안 하소하였다. BZN 파우더에 B₂O₃(준세이 화학, 일본)를 첨가하여 24시간 동안 2차 밀링 후 건조하였다. 충분히 건조된 혼합물을 1000 kg/cm²의 압력을 가하여 실린더모양의 시편을 만들어 870~1000℃에서 2시간 동안 소결하였다. 시편의 미세구조는 x선 회절기(Rigaku D/max-RC, 일본)와 전자주사현미경(SEM:Hitach S-4300, 일본)을 사용하여 분석하였다. 시편의 밀도는 water-immersion 법(ASTM STD C373-72)을 이용하여 측정하였다. 유전특성은 Network-analyzer를 사용하여 Hakki-Colemann의 평행 도체판법(dielectric post-resonator technique)과 공진 캐비티법(resonant cavity method)을 사용하여 측정하였다.[8.9] 공진주파수의 온도계수는 25~80℃의 온도 영역에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 950℃에서 2시간 동안 소결된 BZN+x mol% B₂O₃ (1.0 ≤ x ≤ 20.0 mol%) 세라믹스의 x선 회절 패턴을 보여주고 있다. 소량의 B₂O₃를 BZN에 첨가한 경우, 이차상의 피크는 관찰되지 않았다. 그러나 B₂O₃가 1.0 mol%를 초과하는 경우 BaB₄O₇, BaB₂O₄ 그리고 BaNb₂O₆ 이차상이 나타났으며, B₂O₃의 첨가량이 증가할수록 이차상에 해당하는 피크의 강도도 증가하였다. BaO-B₂O₃ 상태도를 보면, BaB₂O₄와 BaB₄O₇ 상의 공정온도는 약 900℃임을 알 수 있다. 이전 연구에서, B₂O₃가 첨가된 BZT에서 BaB₄O₇ 상이 관찰되었으며, 그것이 BZT 세라믹스의 소결온도를 감소시키는 것으로 보고된 바 있다.[10] PbO-B₂O₃가 첨가된 BaTiO₃와 B₂O₃가 첨가된 Ba₅Nb₄O₁₅ 세라믹스의 저온 소결도 BaB₂O₄상의 존재에 의해 설명되었다. 그러므로 BaO-B₂O₃ 상이 소결하는 동안 액상으로써 존재하며, BZN의 소결 온도를 950℃까지 낮추는 것으로 여겨진다.

그림 2(a)-2(c)는 950℃에서 2시간 동안 소결한 BZN 세라믹스의 전자주사현미경 사진이다. 그림 2(a)에서 볼 수 있듯이 1.0 mol% B₂O₃가 첨가된 BZN의 경우 다공질의 미세구조를 나타내었다. 그러나 2.0 mol% B₂O₃가 첨가된 BZN의 경우, 200nm

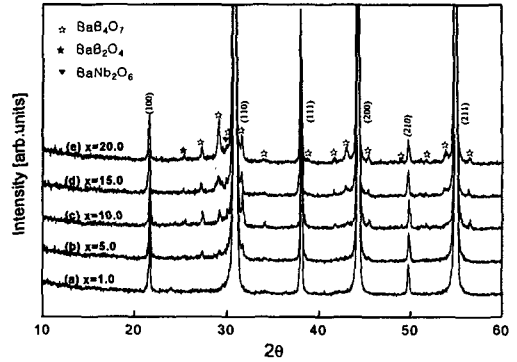


그림 1. 950℃에서 2시간 소결한 BZN+x mol% B₂O₃ (1.0 ≤ x ≤ 20.0) 세라믹스의 x선 회절 패턴.

의 평균 입도 크기를 가지는 치밀한 미세구조를 보였으며, 기공의 수는 감소하였다. B₂O₃가 20.0 mol% 첨가된 경우에도 2.0 mol% B₂O₃가 첨가된 BZN 세라믹스의 미세구조와 유사하였다. x선 회절 패턴으로부터 BaB₄O₇, BaB₂O₄ 그리고 BaNb₂O₆ 이차상이 존재할 것으로 예상되었지만 전자주사현미경 사진으로는 확인할 수 없었다.

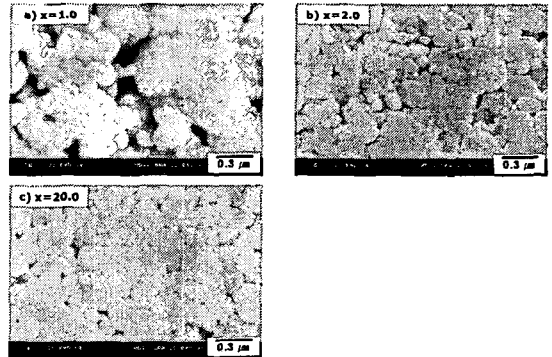


그림 2. 950℃에서 2시간 소결한 BZN+x mol% B₂O₃ 세라믹스의 전자주사현미경 사진.

B₂O₃ 첨가량과 소결온도에 따른 BZN + x mol% B₂O₃ 세라믹스의 밀도 변화를 그림 3에 나타내었다. 870℃에서는 B₂O₃의 첨가량이 20.0 mol%까지 증가하더라도 상대적으로 낮은 밀도를 나타냈지만, 950℃ 이상의 소결 온도에서는 작은 양의 B₂O₃ 첨가에 대해서도 6.0g/cm³ 이상의 높은 밀도를 나타내었다. B₂O₃ 첨가에 따른 밀도의 변화는 앞서 전자주사현미경 사진에서 확인했던 미세구조의 변화

와 밀접한 관련이 있다. 즉, B_2O_3 첨가에 따른 밀도의 증가는 소결하는 동안 BZN의 치밀화에 기여하는 $BaO-B_2O_3$ 액상의 존재에 기인한다.

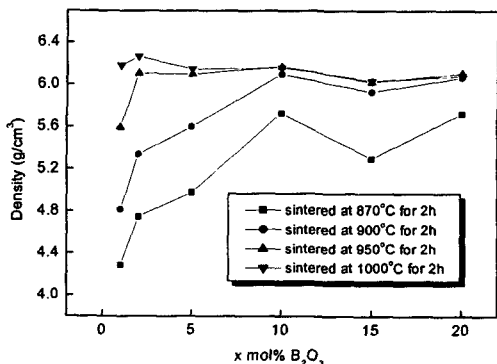


그림 3. B_2O_3 첨가량과 소결 온도에 따른 BZN 세라믹스의 밀도 변화.

그림 4는 B_2O_3 첨가에 따른 BZN 세라믹스의 유전상수 변화를 나타낸 그림이다. $950^\circ C$ 에서 B_2O_3 가 2.0 mol% 이상 첨가된 경우, $1350^\circ C$ 에서 소결한 BZN의 유전상수 값과 거의 비슷한 38을 보였다. 유전상수의 변화는 밀도의 변화와 거의 유사하였다.

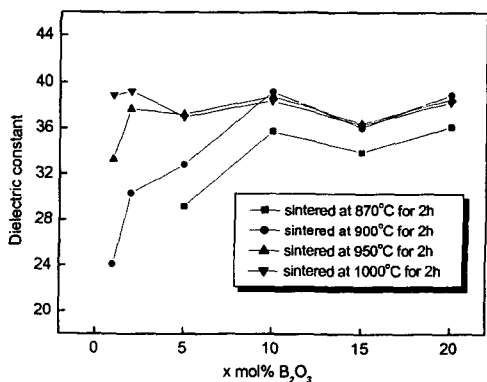


그림 4. B_2O_3 첨가량과 소결 온도에 따른 BZN + x B_2O_3 세라믹스의 유전상수 변화.

그림 5는 BZN + x B_2O_3 세라믹스의 품질계수 값의 변화를 보여주는 그림이다. 시편의 Q값은 B_2O_3 의 첨가에 따라 급격히 증가하여, x=2.0 mol%

일 때 최대값을 얻었다. Q 값의 증가는 밀도의 증가에 기인한다. x가 2.0 mol%를 초과하면, Q값은 밀도가 증가함에도 불구하고 현저히 감소한다. 이것은 B_2O_3 첨가량의 증가에 따라 BaB_4O_7 , BaB_2O_4 및 $BaNb_2O_6$ 이차상의 존재에 의한 것으로 볼 수 있다. 소결 온도의 증가에 따른 Q값의 향상은 밀도의 증가 때문으로 생각되어 진다.

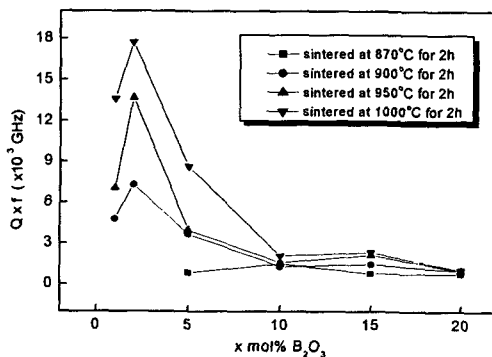


그림 5. B_2O_3 첨가량과 소결 온도에 따른 BZN 세라믹스의 품질계수 값의 변화.

그림 6은 B_2O_3 첨가량에 따른 BZN 세라믹스의 공진주파수 온도계수의 변화를 나타낸 그림이다. $1350^\circ C$ 에서 소결한 순수 BZN 세라믹스의 τ_f 는 약 28 ppm/ $^\circ C$ 이다.[7] 그러나 $950^\circ C$ 에서, 1.0 mol% B_2O_3 가 첨가된 BZN의 τ_f 는 약 21 ppm/ $^\circ C$ 이고, B_2O_3 의 첨가량에 따라 다소 감소하였다. x선 회절 패턴으로부터 B_2O_3 첨가량의 증가에 따라 $BaNb_2O_6$ 상에 해당하는 피크의 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있는데, $BaNb_2O_6$ 상의 τ_f 는 약 -800 ppm/ $^\circ C$ 로 알려져 있다.[12] 따라서 B_2O_3 첨가에 따른 τ_f 의 감소는 이차상의 존재, 특히 $BaNb_2O_6$ 에 의한 것으로 여겨진다. 2.0 mol% B_2O_3 를 첨가한 BZN 세라믹스를 $950^\circ C$ 에서 2시간 동안 소결하는 경우, $\epsilon_r = 37.6$, $Q \times f = 13,600$ GHz, 그리고 $\tau_f = 19$ ppm/ $^\circ C$ 의 우수한 고주파 유전특성을 얻을 수 있었다. 그러므로 B_2O_3 를 첨가한 BZN 세라믹스는 저온동시소성 세라믹스로의 적용이 가능하다는 것을 확인할 수 있다.

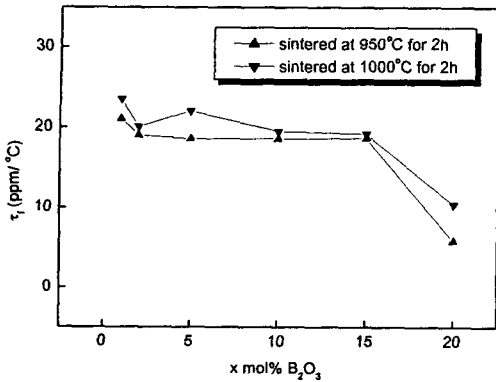


그림 6. B₂O₃ 첨가량과 소결 온도에 따른 BZN 세라믹스의 τ_r 변화.

4. 결론

B₂O₃ 첨가에 따른 BZN 세라믹스의 소결온도와 마이크로파 유전특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다. BZN 세라믹스의 소결온도는 약 1350°C인데, B₂O₃를 첨가하는 경우 900°C 에서도 소결이 가능하였다. B₂O₃ 첨가량에 따라 BaB₄O₇, BaB₂O₄ 및 BaNb₂O₆ 이차상이 관찰되었다. BaB₄O₇과 BaB₂O₄ 이차상의 녹는점은 약 900°C이다. 따라서 BaO-B₂O₃ 이차상이 소결하는 동안 액상으로 존재하여 950°C에서 BZN의 소결에 기여하는 것으로 생각된다. B₂O₃의 첨가량에 따라, 밀도와 유전상수는 증가하였다. B₂O₃가 2.0 mol% 첨가되는 경우, 큰 Q 값을 가지는데, 이는 밀도의 증가에 기인한다. BZN 세라믹스를 950°C에서 2시간 동안 소결하는 경우, ε_r = 37.6, Q×f=13,600 GHz, 그리고 τ_r = 19 ppm/°C의 우수한 고주파 유전특성을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 나노핵심기반기술개발사업 비로 수행하였습니다.

참고 문헌

- [1] T. Okawa: Sumitomo Search, Vol. 47, p. 117, 1991.
- [2] R. R. Tummala: J. Am. Ceram. Soc., Vol. 74 No. 5, p. 895, 1991.
- [3] H. Tamura, T. Konoike, Y. Sakabe and K. Wakino: J. Am. Ceram. Soc., Vol. 67, p. C59,

1984.

- [4] S. B. Desu and H. M. O'Bryan: J. Am. Ceram. Soc. Vol. 68, p. 546, 1985.
- [5] S. Kawashima, J. Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 72, No. 5, p. 120, 1993.
- [6] K. S. Hong, I. T. Kim and C. D. Kim: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 79, p. 3218, 1996.
- [7] M. Onoda, J. Kuwata, K. Kaneta, K. Toyama and S. Nomura: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 21, p. 1707, 1982.
- [8] B.W. Hakki and P.D. Coleman: IEEE Trans. Microwave Theory Tech., Vol. 8, p. 402, 1960.
- [9] W. E. Courtney: IEEE Trans. Microwave Theory Tech., Vol. 18, p. 476, 1970.
- [10] M. H. Kim, S. Nahm, W. S. Lee, M. J. Yoo, N. K. Kang and H. J. Lee: submitted to J. Am. Ceram. Soc
- [11] Y. Kuromitsu, S. F. Wang, S. Yoshikawa, and R. E. Newham: J. Am. Ceram. Soc. Vol. 77, p. 493, 1994.
- [12] D. W. Kim, J. R. Kim, S. H. Yoon and K. S. Hong: J. Am. Ceram. Soc. Vol. 85, No. 11, p. 2759, 2002.