

B₂O₃와 CuO의 첨가가 BaO-Sm₂O₃-4TiO₂ 세라믹스의 소결온도와 고주파 유전특성에 미치는 영향

조경훈, 임종봉, 남 산, 이확주*

고려대학교, 한국표준과학연구원*

Effect of B₂O₃ and CuO on the Sintering Temperature and the Microwave Dielectric Properties of BaO-Sm₂O₃-4TiO₂ Ceramics

Kyung-Hoon Cho, Jong-Bong Lim, Sahn Nahm, Hwack-Joo Lee*

Korea Uni, KRISS*

Abstract

BaO-Sm₂O₃-4TiO₂ 세라믹을 LTCC용 재료로 사용하기 위해 B₂O₃와 CuO를 소결조제로 첨가하여 소결온도를 낮추었다. 10.0 mol%의 B₂O₃만을 첨가하였을 경우 1000℃에서 2시간 소결시 $\epsilon_r=72.23$, $Q_f=4,050\text{GHz}$, $\tau_f=-0.574\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 의 우수한 유전 특성을 얻을 수 있었지만, 960℃ 이하에서는 소결이 잘 이루어지지 않았다. B₂O₃와 CuO를 동시에 소결조제로 첨가하였을 경우에는 900℃에서 2시간 소결시 10.0 mol% B₂O₃, 15.0 mol% CuO의 첨가조성에서 $\epsilon_r=70.09$, $Q_f=4,728\text{GHz}$ 의 우수한 유전특성을 보여 고유전율을 가진 저온 동시 소결용 재료로서의 가능성을 보여주었다. 이처럼 BaO-Sm₂O₃-4TiO₂ 세라믹의 소결온도를 낮출 수 있었던 요인은 소결온도보다 용융점이 낮은 2차상들이 액상을 형성하여 액상소결이 진행되었기 때문이며 이때 소결에 기여한 이차상들은 결정화되지 못하고 비정질 상태로 남아있는 것으로 추정된다.

Key Words : 고주파 유전체, 적층형 세라믹, 저온 동시 소결, 액상 소결

1. 서 론

고주파 유전체 세라믹은 제품의 소형화를 위해 고 유전율을, 적은 유전손실을 위해 높은 품질계수를, 그리고 온도에 따른 공진주파수의 안정성을 위해 0에 가까운 공진주파수 온도계수를 요구한다. 이와 같은 조건을 만족하는 재료로 BaO-R₂O₃-TiO₂ 삼상계 물질들 (R : rare earth)이 연구되어 왔으며, 그중에서도 BaO-Sm₂O₃-4TiO₂ 세라믹(이하 BST 1:1:4)은 1350℃ 2시간 소결시 $\epsilon_r=78.91$, $Q_f=8,357\text{GHz}$ 의 좋은 유전특성을 나타내는 것으로 보고 되었다.^[1]

또한 최근 적층형 세라믹 공정기술이 chip varistor, chip inductor, band pass filter등의 수동소자와 여러 가지 기능의 module로 응용되고 제품으로 생산되면서 크게 각광을 받고 있다. 이러한 적층형 세라믹 소자의 생산을 가능하게 한 것은 세라믹과 전극용 금속의 동시소결이며 이를 위해서는 세라믹의 소결온도가 금속의 용융점보다 충분히 낮아야만 한

다. 전기전도도가 매우 우수하여 적층형 세라믹 공정에 많이 쓰이는 Ag의 경우 용융점이 960℃로 일반적인 세라믹의 소결온도에 비해 매우 낮은 편이다. 그러므로 세라믹스의 소결온도가 900℃보다 낮아야 동시 소결 공정이 안정적으로 진행될 수 있다.

따라서 이 연구에서는 고유전율 재료인 BST를 적층형 세라믹 제품으로 응용하기 위해 BST의 소결온도를 900℃ 이하로 낮추는 것에 목적을 두었으며 저온 액상소결을 유도하기 위해 소결 조제로 B₂O₃와 CuO를 첨가하였다.

2. 실험

실험은 일반적인 세라믹 제조 공정을 따랐다. BST(1:1:4)의 합성을 위해 원료분말로 고순도(99.9%)의 BaCO₃, Sm₂O₃, TiO₂분말을 사용하였으며 지르코니아 불이 들어있는 PP jar에서 증류수를 용매로 사용하여 24시간 동안 1차 불밀하였다. 그

후 1150°C에서 6시간 동안 하소한 후 BST(1:1:4)에 B₂O₃를 소결 조제로 첨가하여 에탄올을 용매로 24시간 동안 2차 불밀을 하였다. 이렇게 준비된 분말을 금속몰드를 이용하여 디스크형태의 성형체로 만들고 고온로에서 1000°C에서 2시간 동안 소결하였다. 그리고 같은 성형체를 960°C에서 2시간 동안 소결하여 각각의 경우 유전특성값과 밀도를 측정하였다.

이렇게 측정된 조성중 결과가 가장 우수한 B₂O₃ 첨가조성을 고정시키고 다시 여기에 CuO를 mol%를 변화시키면서 첨가하여 2차 불밀후 900°C, 875°C, 850°C에서 2시간씩 각각 소결하였다.

준비된 모든 소결시편들의 상분석을 위해 XRD (Rigaku D/max-RC, 일본) 분석을 하였고, 소결상태와 이차상들의 확인을 위해 FE-SEM(Hitach S-4300)을 사용하였다. 유전특성값은 유전상수, 품질계수, 공진주파수 온도계수를 HP8510A Network Analyzer를 이용하여 Hakki-Colemann^[2]에 의해 제시된 평행 도체판법과 공진 케비티법^[3]을 이용하여 측정하였다. 시편의 소결밀도는 Water Immersion 법 (ASTM STD C373-72)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 B₂O₃ 첨가량에 따른 BST(1:1:4)세라믹스의 X선 회절 패턴을 나타내었다.

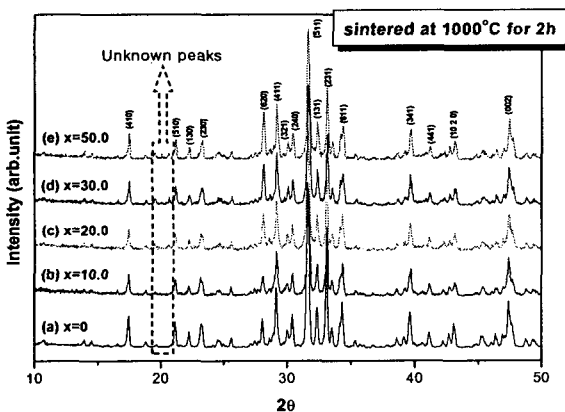


그림 1. 1000°C에서 2시간 동안 소결한 BST(1:1:4) + x mol% B₂O₃ (0 ≤ x ≤ 50.0) 세라믹스의 X선 회절 패턴

BST(1:1:4) 모조성의 패턴 (a)와 B₂O₃가 첨가된 (b)~(e)의 패턴을 비교해 보면 알 수 있듯이 과량의 B₂O₃가 첨가되었을 때 약간의 미확인 피크만이

관찰될 뿐 전체적으로 BST(1:1:4)의 패턴과 크게 다르지 않은 것을 볼 수 있었다. 50.0 mol%라는 과량의 B₂O₃가 첨가되었음에도 불구하고 2차상의 피크나 B₂O₃의 피크가 발견되지 않는 것이 의문점으로 제기되었다. 이전 연구에서 B₂O₃가 첨가된 BZT 및 BMN 세라믹tm의 BaO-B₂O₃ 2차상이 형성되어 소결온도를 낮추는 데 기여하는 것으로 보고된 바 있다.^{[4],[5]} BST(1:1:4)의 경우에도 B₂O₃의 첨가를 통해 소결온도를 낮출 수 있었으며, 비록 X선 회절 패턴을 통해서서는 확인할 수 없었지만 이 경우에도 BaO-B₂O₃상이 형성되어 저온 액상소결이 진행되었을 것으로 생각된다. XRD 패턴의 세밀한 분석결과 2차상으로 생각되는 피크는 Ba₃B₂O₆상, Ba₂B₂O₅상, 그리고 SmTiO₃상으로 관찰되었지만 이 2차상들의 주 피크가 BST(1:1:4)의 피크와 중첩되어 명확한 결론을 얻을 수 없었다.

또 한가지 가능성은 생성된 BaO-B₂O₃상이 소결과정에서 소결온도보다 낮은 온도에서 용융되어 액상소결에 도움을 준 후 결정화되지 못하고 비정질 상태로 남아있을 수 있다는 것이다. SEM 이미지를 통해 시편내부에 액상이 전체적으로 고르게 분포하고 있음을 관찰할 수 있었으며 이는 결정화되지 못한 2차상들이 비정질 액상으로 존재할 수 있음을 시사하고 있다.

그림 2-1을 보면 BST(1:1:4)의 결정립들 사이로 액상이 덮혀 있는 것을 관찰할 수 있고 이러한 곳을 EDAX를 이용하여 분석한 결과 Ba-rich인 부분이 발견되었다. 이는 BaO-B₂O₃상의 응집영역으로 추정되며 시편 전체에 걸쳐 균일하게 분포되어 있다.

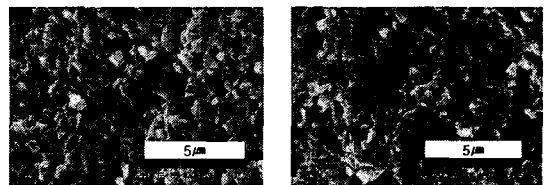


그림 2-1. B₂O₃가 첨가된 BST(1:1:4)의 파단면 SEM 사진

그리고 그림 2-2에서 보는 바와 같이 다른 첨가조성보다 10.0 mol% 첨가조성에서 가장 결정립이 균일하고 치밀화가 잘 일어난 것을 볼 수 있는데 이는 소결 밀도에서도 그대로 나타난다.

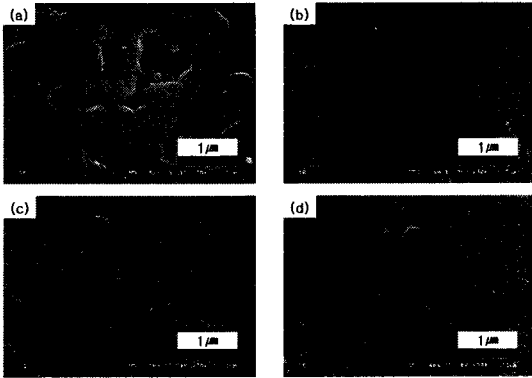


그림 2-2. B₂O₃가 첨가된 BST(1:1:4)의 SEM 사진 (B₂O₃의 첨가량 : (a) 5.0 mol%, (b) 10.0 mol%, (c) 15.0 mol%, (d) 20.0 mol%)

그림 3에 B₂O₃ 첨가량의 변화와 소결온도에 따른 밀도와 유전특성값을 나타내었다.

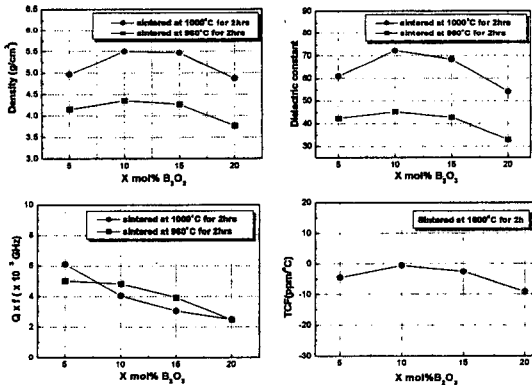


그림 3. B₂O₃가 첨가된 BST(1:1:4)의 소결밀도 및 유전특성

유전상수값은 밀도의 경향과 일치하며 따라서 소결정도에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 10.0 mol%의 B₂O₃ 첨가시 1000°C에서 2시간동안 소결한 결과 $\epsilon_r=72.23$, $Q_f=4,050\text{GHz}$, $\tau_f=-0.574\text{ppm}$ 의 우수한 유전특성을 보였으며 이는 B₂O₃의 첨가로 인해 용융점이 낮은 BaO-B₂O₃의 2차상이 형성되어 액상소결이 진행되었기 때문으로 생각된다. 10mol%보다 적은 양의 B₂O₃가 첨가되었을 경우에는 액상소결을 일으킬 정도의 충분한 BaO-B₂O₃상이 형성되지 않았기 때문에 소결시편의 수축률과 밀도, 유전율이 낮으며 10mol%이상의 B₂O₃ 첨가시

에는 과량의 BaO-B₂O₃상의 형성으로 유전특성에 악영향을 미치는 것으로 생각된다. 품질계수는 B₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 감소하는데 이또한 2차상인 BaO-B₂O₃상이 품질계수를 감소시키는 것으로 추정된다. 공진주파수 온도계수는 -10~0ppm/°C 정도로 온도에 대해 매우 안정한 상이 형성되었음을 알 수 있다.

이렇듯 B₂O₃가 첨가된 BST(1:1:4)세라믹은 유전특성이 매우 좋게 나타났지만 소결온도가 1000°C정도 이므로 전극용 금속으로 많이 쓰이는 Ag의 용융점보다 훨씬 높기 때문에 LTCC용 재료로서는 부적합하다. 따라서 다음의 실험에서는 소결온도를 900°C 이하로 낮추고자 소결조제로 B₂O₃와 CuO를 동시에 첨가하였다. 실제로 BMN 세라믹스에 B₂O₃와 CuO를 동시에 첨가하여 900°C이하의 소결온도에서 좋은 유전특성을 얻은 전례가 있었다.^[6] B₂O₃를 첨가한 BMN 세라믹스의 경우 930°C까지 소결온도를 낮출수 있었고 B₂O₃와 CuO를 동시에 첨가하였을 경우 900°C이하의 소결온도에서도 우수한 유전특성을 나타낸 바 있다.

B₂O₃의 첨가량은 앞서의 실험에서 가장 좋은 유전특성값을 나타냈던 10.0 mol%로 고정시키고 (BST(1:1:4) + 10.0 mol% B₂O₃ : 이하 BBST), CuO의 첨가량을 변화시켜 900°C, 875°C, 850°C의 온도에서 각각 2시간씩 소결하였다.

그림 4에 CuO의 첨가량에 따른 X선 회절 패턴을 나타내었다.

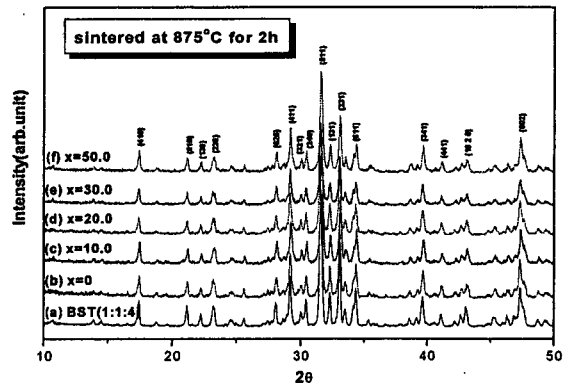


그림 4. BBST + x mol% CuO (0 ≤ x ≤ 50.0) 세라믹스의 X선 회절 패턴

BST(1:1:4)의 패턴 (a)와 소결조제가 첨가된 (b)~(f)의 패턴을 비교해보면 50.0 mol%의 과량의 CuO

의 첨가시에도 약간의 CuO 피크만이 관찰될 뿐 여타의 2차상 피크는 관찰되지 않았다. 따라서 이 경우 역시 앞서의 실험과 마찬가지로 2차상은 액상소결에 도움을 준 뒤 결정화되지 못한 것이거나 2차상의 주 피크가 BST(1:1:4)의 피크에 중첩되어 확연히 관찰되지 않는 것으로 생각된다. 다만 앞서의 B₂O₃만을 첨가하였을 경우와는 다르게 이 경우에는 액상소결을 일으키는 2차상이 BaO-B₂O₃상이 아니라 B₂O₃-CuO상으로 생각된다. BaO-B₂O₃상의 최초 액상 생성온도가 869°C인 반면 B₂O₃-CuO상은 액상의 생성이 600°C부근에서 시작된다.^{[7],[8]} B₂O₃와 CuO가 동시에 첨가된 경우 850°C의 소결온도에서도 좋은 유전특성이 나타나는 것으로 볼 때 이 경우 액상소결의 주된 요인은 저온에서 B₂O₃-CuO상의 용융으로 볼 수 있다.

이 경우 역시 그림 5-1에서 보는 바와 같이 SEM 이미지를 통해 액상의 형성을 확인할 수 있었다.

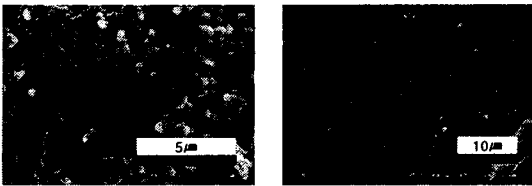


그림 5-1. B₂O₃와 CuO가 첨가된 BST(1:1:4)의 파단면 SEM 사진

또한 그림 5-2를 통하여 CuO의 첨가량이 증가할수록 치밀화가 더욱 잘 되어 소결밀도가 증가함을 알 수 있었다.

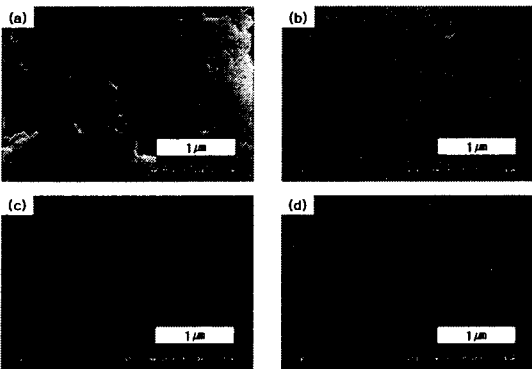


그림 5-2. BBST + x mol% CuO 세라믹스의 SEM 사진 ((a) x=5.0, (b) x=10.0, (c) x=15.0, (d) x=20.0)

그림 6에는 CuO의 첨가량에 따른 각 소결온도별 소결밀도와 유전특성을 나타내었다.

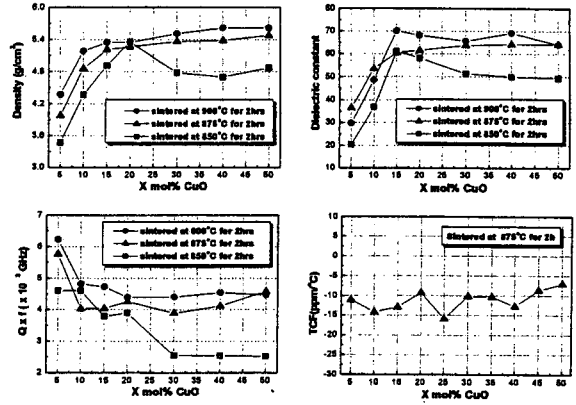


그림 6. B₂O₃와 CuO가 첨가된 BST(1:1:4)의 소결밀도 및 유전특성

CuO의 첨가량이 증가함에 따라 밀도와 유전상수 값은 점차 증가하는 경향을 보인다. 소량의 CuO는 액상소결을 일으킬 충분한 양의 B₂O₃-CuO상을 형성하지 못하지만 충분한 양의 액상을 형성할 정도의 CuO가 첨가되면 소결이 잘 진행되어 밀도와 유전상수 값이 증가하며 어느 한도 이상의 첨가조성에서는 치밀화의 정도가 한계에 이르는 것을 볼 수 있다.

유전상수 값이 밀도의 경향을 따르는 것으로 보아 소결정도에 따라 영향을 받는다는 것을 알 수 있고 품질계수 값이 CuO의 증가에 따라 감소하는 것은 B₂O₃만을 첨가했을 때와 마찬가지로 2차상인 B₂O₃-CuO상이 품질계수에 악영향을 미치기 때문으로 보이며 따라서 CuO의 첨가량이 증가할수록 품질계수 값은 점점 감소하는 것으로 생각된다.

공진주파수 온도계수는 -16~0ppm/°C 정도로 온도에 대해 우수한 안정성을 나타내었다.

4. 결론

소결조제로서 B₂O₃와 CuO의 첨가는 저온에서 2차상의 액상형성을 통하여 900°C이하의 소결온도에서도 BST(1:1:4)의 우수한 유전특성을 얻을 수 있게 해 주었다. 저온에서 용융되어 액상소결에 기여하는 2차상은 소결 후 결정화하지 못하고 비정질 액상으로 남아있는 것으로 생각된다.

900°C이하에서 얻어진 이와 같은 우수한 유전특성과 소결온도를 종합해 볼 때 B₂O₃와 CuO가 첨가된

BST(1:1:4)는 좋은 전도체인 Ag와의 동시소결을 통하여 고유전을 적층형 세라믹 소자로의 개발이 가능하기 때문에 전자부품의 극소형화와 더불어 통신 분야로의 넓은 적용이 기대된다.

참고 문헌

- [1] H. Ohsato, S. Nishigaki, and T. Okuda, Jpn. J. Appl. Phys, Vol. 31, p. 3136, 1992.
- [2] B. W. Hakki, and P.D. Coleman, IRE Trans. Microwave Theory Tech. Vol. 8, p. 402, 1960.
- [3] M. Torou, Electro. Ceram. Vol. 124, p. 38, 1993.
- [4] M. H. Kim, S. Nahm, W. S. Lee, M. J. Yoo, N. K. Kang, and H. J. Lee: submitted to J. Am. Ceram. Soc.
- [5] J. B. Lim, J. O. Son, S. Nahm, W. S. Lee, M. J. Yoo, N. G. Gang, H. J. Lee, S. S. Kim: to be published in Jpn. J. Appl. Phys.
- [6] J. B. Lim, J. O. Son, S. Nahm, W. S. Lee, M. J. Yoo, N. K. Kang, H. J. Lee: submitted to Mater. Res. Bull.
- [7] Earnest M. Levin, and Howard F. McMurdie, J. Research Natl. Bur. Standards, 42 [2] 135, 1949.
- [8] N. S. Shuster, Kh. L. K. Zeinalova, and M. I. Zargarova, Zh. Neorg, Khim, 35 [1] 266-268, 1990.