

# B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 CuO가 첨가된 Ba(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 세라믹스의 저온소결과 마이크로파 유전특성 연구

## Low-temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and CuO-added Ba(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics

임종봉<sup>1</sup>, 손진옥<sup>1</sup>, 남 산<sup>1,a</sup>, 유명재<sup>2</sup>, 이우성<sup>2</sup>, 강남기<sup>2</sup>, 이학주<sup>3</sup>

(Jong-Bong Lim<sup>1</sup>, Jin-Ok Son<sup>1</sup>, Sahn Nahm<sup>1,a</sup>, Myong-Jea Yoo<sup>2</sup>, Woo-Sung Lee<sup>2</sup>, Nam-Kee Kang<sup>2</sup>, and Hwack-Joo Lee<sup>3</sup>)

### Abstract

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> added Ba(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (BBMN) ceramics were not sintered below 900 °C. However, when CuO was added to the BBMN ceramic, it was sintered even at 850 °C. The amount of the Ba<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> second phase decreased with the addition of CuO. Therefore, the CuO additive is considered to react with the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inhibiting the reaction between B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BaO. Moreover, it is suggested that the solid solution of CuO and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> might be responsible for the decrease of the sintering temperature of the specimens. A dense microstructure without pores was developed with the addition of a small amount of CuO. However, a porous microstructure with large pores was formed when a large amount of CuO was added. The bulk density, the dielectric constant (ε<sub>r</sub>) and the Q value increased with the addition of CuO but they decreased when a large amount of CuO was added. The variations of those properties are closely related to the variation of the microstructure. The excellent microwave dielectric properties of Qxf = 21500 GHz, ε<sub>r</sub> = 31 and temperature coefficient of resonance frequency(τ<sub>f</sub>) = 21.3 ppm/°C were obtained for the Ba(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>+2.0 mol%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+10.0 mol%CuO ceramic sintered at 875 °C for 2 h.

**Key Words :** Ba(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, LTCC, Microwave dielectric property

### 1. 서 론

마이크로파 유전체는 낮은 손실값, 안정된 공진 주파수 온도계수 및 높은 유전율 등의 특성들이 요구되고 있다. 하지만 최근 휴대용 통신기기에 사용되는 적층형 유전체 필터 및 캐패시터등의 소자용 유전체는 위의 세 가지 요구특성 외에 은(Ag : 961 °C)이나 구리(Cu : 1060 °C)를 내부전극으로

사용하기 때문에 900 °C 이하의 저온 소결성이 요구되고 있다[1,2].

복합페로스카이트 세라믹스는 우수한 유전특성 때문에 고주파 유전체 재료로 많은 연구가 되어왔다[3-5]. Ba(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(BMN) 세라믹스는 품질계수(Q×f) = 56000 GHz, 유전율(ε<sub>r</sub>) = 32 그리고 공진주파수 온도계수(τ<sub>f</sub>)가 33 ppm/°C의 우수한 유전특성을 가지고 있다[6]. 하지만 우수한 마이크로파 유전특성을 가지고 있음에도 불구하고, BMN 세라믹스의 저온소결에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 최근 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 BMN(BBMN) 세라믹스의 소결온도를 930 °C로 감소시켰다[7]. 그러나 BMN의 소결온도를 900 °C이하로 낮추지는 못하였다.

본 연구에서는 CuO를 첨가하여 BMN 세라믹

1. 고려대학교 재료공학과  
(서울시 성북구 안암동 5가 1)  
2. 전자부품연구원 고주파재료연구센터  
3. 한국표준과학연구원 물질량표준부  
a. Corresponding Author : snahm@korea.ac.kr  
접수일자 : 2004. 9. 1  
1차 심사 : 2004. 11. 10  
심사완료 : 2004. 12. 9

스의 소결온도를 900 °C 이하로 낮추고 그에 따른 미세구조와 마이크로파 유전특성에 관하여 연구하였다.

## 2. 실험

BBMN+xCuO(0.5≤x≤30.0 mol%)는 일반적인 고상합성법을 이용하여 >99 % 순도의 산화물로부터 제조하였다. BaCO<sub>3</sub>(고순도 화학, >99 %, 일본), MgO(고순도 화학, >99 %, 일본) 그리고 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(고순도 화학, >99 %, 일본)의 혼합물을 지르코니아 분과 알코올이 들어있는 나일론 jar에 넣어 24시간 동안 1차 밀링 후 건조하였다. 상합성을 위해 알루미늄 도가니에 넣어 1200 °C에서 4시간동안 하소하였다. BMN 파우더에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 CuO(순세이 화학, 일본)를 첨가하여 24시간 동안 2차 밀링 후 건조하였다. 충분히 건조된 혼합물을 1500 kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 실린더모양의 시편을 만들어 850 ~ 900 °C에서 2시간동안 소결하였다. 시편의 미세구조는 X 선 회절기(Rigaku D/max-RC, 일본), 투과전자현미경(TEM:Hitachi H-9000NAR Ibaraki, 일본) 그리고 전자현미경(SEM:Hitach S-4300, 일본)을 사용하여 분석하였다. 시편의 밀도는 water-immersion 법(ASM 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 °C의 온도영역에서 공진주파수를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 BMN+10.0 mol%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+xCuO(2.0≤x≤15.0 mol%) 세라믹스의 X선 회절 패턴을 보여주고 있다. 소량의 CuO를 BBMN에 첨가한 경우, Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 와 Ba<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 이차상이 확인되었다. 그러나 CuO가 증가되면서 이차상이 감소하고, x>5.0 mol%에서는 완전히 사라지는 것을 알 수 있다. 또한 x>10.0 mol%에서 CuO상이 생성되었다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 BMN에 첨가하였을 경우, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 BaO와 반응하여 Ba<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 이차상을 형성하였고, Ba<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 이차상의 형성이 BMN 세라믹스의 소결온도를 감소 시켰다[7]. 그러나 CuO를 첨가하였을 경우, Ba<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 이차상이 감소하였다. 그러므로 CuO가

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 Ba<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 이차상 형성을 억제하는 것으로 생각된다. 또한 BBMN 세라믹스는 930 °C 이하에서 소결이 잘 되지 않지만, CuO를 첨가하였을 경우, 850 °C까지 소결이 가능하였다. 즉, Ba<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 이차상의 존재만으로 930 °C이하의 BMN 세라믹스 소결을 설명할 수 없다. BMN 세라믹스에 CuO만 첨가한 경우, 950 °C에서 소결되지 않았다. 한편, 상태도에서 CuB<sub>8</sub>O<sub>13</sub>상의 경우 용융온도가 약 750 °C인 것을 확인 할 수 있다[10]. 그러므로 X선 회절 패턴을 통해서도 확인 할 수 없었지만, CuO와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 반응으로 형성된 CuO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 고용체가 900 °C이하의 소결온도에서 BBMN세라믹스의 치밀화에 기여한 것으로 사료된다.

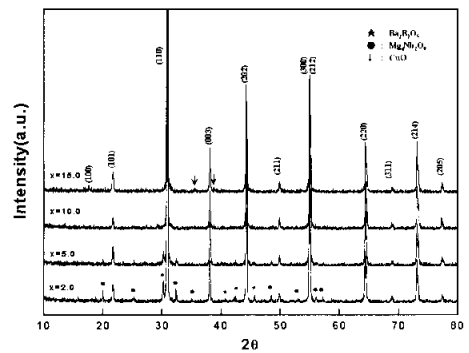


그림 1. 900 °C에서 2시간 소결한 BMN+10.0 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+xCuO(2.0≤x≤15.0 mol%) 세라믹스의 X선 회절패턴.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the BMN +10.0 mol%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+xCuO ceramics with 2.0≤x≤15.0 mol% sintered at 900 °C for 2 hr.

그림 2는 BMN+2.0 mol%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+10.0 mol%CuO 세라믹스의 TEM 명시야상과 동일한 영역에서 얻은 전자회절 패턴을 나타내고 있다. 이것을 통해 CuO가 첨가된 BBMN 세라믹스가 1 : 2 규칙화(화살표)를 형성하고 있으며, 또한 1 : 2 규칙화된 육방정 구조가 유지되고 있는 것을 확인 하였다. 시편의 평균 입자크기는 약 100 nm로서 매우 작은 것을 알 수 있다.

그림 3은 BMN+2.0 mol%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+xCuO(0.0≤x≤20.0 mol%)세라믹스의 파괴단면을 나타내고 있다. TEM 이미지에서 보았듯이, 시편의 입자크기가 매우 작기 때문에 SEM 이미지를 통해 단일 입자들을 확인할 수 없었다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 BMN 세라믹

스를 900 °C에서 소결한 경우 많은 기공이 존재하는 것을 그림 3(a)의 미세구조를 통해 알 수 있다. 그러나 CuO를 소량 첨가하였을 때, 치밀한 미세구조가 형성되었지만[그림 3(b)], 과량의 CuO가 첨가되었을 경우, 큰 기공들의 형성으로 인해 치밀화가 감소하는 것을 알 수 있다[그림 3(c)]. 그러므로 치밀한 미세구조를 얻기 위해서는 적당한 CuO 첨가량이 필요하다는 것을 알 수 있다.

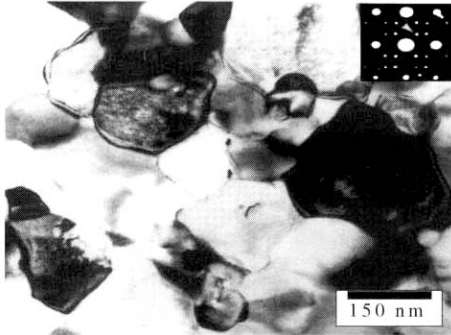


그림 2. 900 °C에서 2시간 소결한 BMN+2.0 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+10.0 mol%CuO 세라믹스의 TEM 명 시야상.

Fig. 2. TEM bright field image of the BMN + 2.0 mol%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+10.0 mol%CuO ceramics sintered at 900 °C for 2 hr.

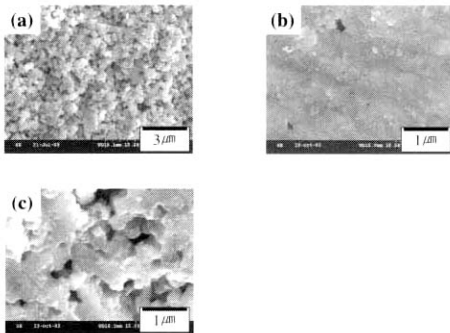


그림 3. BMN+2.0 mol%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+x mol%CuO 세라믹스의 SEM 이미지; (a) x=0.0(900 °C), (b) x=10.0(875 °C), (c) x=20.0(875 °C).

Fig. 3. SEM images of the fracture surface of the BMN+2.0 mol%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+x mol%CuO ceramics with (a) x = 0.0 sintered at 900 °C, (b) x=10.0, and (c) x = 20.0 sintered at 875 °C for 2 hr.

그림 4는 BMN+2.0 mol%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+xCuO(0.5≤x≤30.0 mol%) 세라믹스의 밀도변화를 나타내고 있다. CuO의 첨가량에 따라 밀도가 증가하였으며, x = 10.0 mol%에서 가장 높은 값을 나타내었다. 밀도의 증가는 미세구조의 치밀화에 기인한 것이다. x>10.0 mol% 부터 밀도가 감소하는데 그 이유는 그림 3(c)에서 볼 수 있듯이 CuO양이 증가하면 기공이 형성되어 미세구조의 치밀화가 감소하기 때문이다.

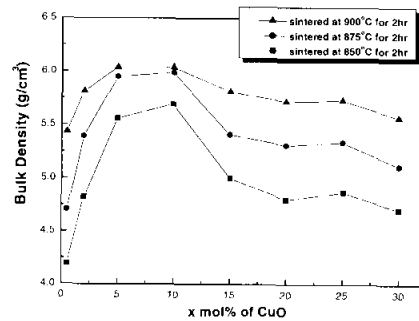


그림 4. BMN+2.0 mol%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+xCuO(0.5≤x≤30.0 mol%) 세라믹스의 밀도 변화.

Fig. 4. Bulk density of the BMN+2.0 mol%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+xCuO ceramics with 0.5≤x≤30.0 mol% sintered at various temperatures.

그림 5는 BMN+2.0 mol%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+xCuO(0.5≤x≤30.0 mol%) 세라믹스의 온도에 따른 유전특성변화를 나타내고 있다. 유전율의 경우, CuO의 첨가량에 따라 유전율이 급격히 증가하였으며, x = 10.0 mol%에서 가장 높은 값을 나타내었다. x = 10.0 mol% 첨가된 시편을 875 °C에서 소결한 경우, 약 31 정도의 높은 유전율(ε<sub>r</sub>)값을 얻을 수 있었으며, 이는 1450 °C의 고온에서 소결한 BMN의 유전율에 가까운 값이다. 과량의 CuO가 첨가되면 유전율은 감소하는데, 그 이유는 기공의 형성으로 치밀화의 감소 때문으로 사료된다.

시편의 품질계수(Q×f)는 소결온도와 CuO 첨가량의 증가에 따라 증가하였다. 850 °C에서 소결된 BMN+2.0 mol%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+xCuO(0.5≤x≤30.0 mol%) 세라믹스의 경우 높은 품질계수(Q×f)를 얻을 수 있었다. 그러나 과량의 CuO의 첨가시 품질계수(Q×f)가 감소하였다. 품질계수(Q×f)의 변화가 밀도 변화와 유사하다. 그러므로 시편의 밀도가 품질계수(Q×f)에 중요한 영향을 미치고 있는 것을 알 수 있다.

그림 6은 875 °C와 900 °C에서 소결한 시편의 CuO에 따른 공진주파수 온도계수( $\tau_f$ )의 변화를 나타내고 있다. 900 °C에서 소결한 BMN+2.0 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.5 mol%CuO세라믹스의  $\tau_f$ 는 25.7 ppm/°C이고, CuO 첨가에 따른  $\tau_f$ 의 변화는 거의 없었다. 가장 좋은 품질계수(Q×f) = 21500 GHz와 유전율( $\epsilon_r$ ) = 31을 나타내는 BMN+2.0 mol%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+10.0 mol% CuO 세라믹스의  $\tau_f$ 는 21.3 ppm/°C이었다. 따라서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CuO가 첨가된 BMN 세라믹스는; 저온 소결 세라믹스로서 가능성이 충분한 것을 알 수 있다.

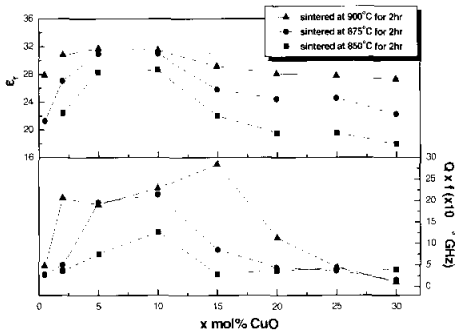


그림 5. BMN+2.0 mol%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+xCuO(0.5 ≤ x ≤ 30.0 mol%) 세라믹스의 유전특성 변화.  
 Fig. 5. Dielectric properties of the BMN+2.0 mol%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+xCuO ceramics with 0.5 ≤ x ≤ 30.0 mol% sintered at various temperatures.

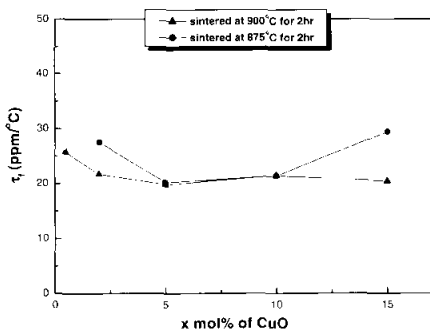


그림 6. BMN+2.0 mol%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+xCuO(0.5 ≤ x ≤ 15.0 mol%) 세라믹스의 공진주파수 온도계수.  
 Fig. 6. Temperature coefficient of the resonance of the BMN+2.0 mol%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+xCuO ceramics with 0.5 ≤ x ≤ 15.0 mol% sintered at 875 °C and 900 °C for 2 hr.

#### 4. 결론

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CuO의 첨가에 따른 BMN 세라믹스의 소결온도와 마이크로파 유전특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 BMN은 930 °C 이하에서 소결되지 않았다. 그러나 CuO와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 함께 첨가하였을 경우, BMN의 소결이 850 °C에서도 가능하였다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하였을 때 형성되는 Ba<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 이차상은 CuO의 첨가에 따라 감소하였다. 그러므로 900 °C이하에서 CuO와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 반응으로 형성된 CuO B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 고용체가 시편의 소결에 기여한 것으로 추측된다. CuO의 첨가에 따라 시편의 미세구조가 치밀화 되었지만 과량의 CuO 첨가시 기공의 형성으로 치밀화가 감소하였다. 밀도, 유전율 그리고 품질계수는 적은 양의 CuO 첨가에 따라 증가하였지만, 과량의 CuO 첨가시 오히려 감소하였다. 875 °C에서 2시간 소결한 BMN+2.0 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+10.0 mol%CuO 세라믹스는;  $\epsilon_r$  = 31, Q×f = 21500 GHz 그리고  $\tau_f$  = 21.3 ppm/°C의 훌륭한 유전특성을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 나노핵심기반기술개발사업 마로 수행하였습니다.

#### 참고 문헌

- [1] T. Okawa: Sumitomo Search, Vol. 47, No. 1, p. 117, 1991.
- [2] T. Takada, S. F. Wang, S. Yoshikawa, S. J. Jang, and R. E. Newham, "Effects of glass additions on (Zr,Sn)TiO<sub>4</sub> for microwave applications", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 77, No. 9, p. 2485, 1994.
- [3] S. Nomura and K. Kaneta, "Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> ceramics with temperature-stable high dielectric constant and low microwave loss", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 21, No. 10, p. L624, 1982.
- [4] S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda, and H. Ouchi, "Proc 1st meeting ferroelectric materials & their applications, Kyoto, 1977 (Keihin Printing Co., Ltd., Tokyo)", Proc. Ferro. Mater. Appl., Vol. 1, No. 2, p. 293.

1977.

- [5] S. B. Desu and H. M. O'Bryan, "Microwave loss quality of  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 68, No. 4, p. 546, 1985.
- [6] S. Nomura, "Ceramics for microwave dielectric resonator", Ferroelectrics, Vol. 49, No. 1, p. 61, 1983.
- [7] J. B. Lim, J. O. Son, S. Nahm, W. S. Lee, M. J. Yoo, N. K. Kang, H. J. Lee, and Y. S. Kim, "Low-temperature sintering of  $\text{B}_2\text{O}_3$ -added  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 43, No. 8A, p. 5388, 2004.
- [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] N. S. Shuster, Kh. L. K. Zelnalova, and M. I. Zargarova: Russ. J. Inorg. Chem., Vol. 35, No. 1, p. 151, 1990.