

## Low-Temperature Sintering and Dielectric Properties of BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Ceramics

Myung-Hwa Nam, Hyo Tae Kim,\*<sup>†</sup> June-Cheol Hwang, Joong-Hee Nam,\*  
Dong-Hoon Yeo,\* Jong-Hee Kim,\* and Sahn Nahm

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 133-791, Korea

\*Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received November 8, 2005; Accepted December 16, 2005)

### BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 세라믹스의 저온소결 및 유전특성

남명화 · 김효태\*<sup>†</sup> · 황준철 · 남중희\* · 여동훈\* · 김종희\* · 남 산

고려대학교 재료공학부

\*요업기술원 시스템모듈사업단

(2005년 11월 8일 접수; 2005년 12월 16일 승인)

#### ABSTRACT

Dolomite type BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ceramics with rhombohedral crystal structure has been synthesized via solid state reaction route. Dielectric properties were measured for the samples sintered at 1050~1200°C for 2 h in air. Dielectric constant, loss tangent, and temperature coefficient were increased with sintering temperature due to the evolution of BaSnO<sub>3</sub>, secondary, phase. Optimum dielectric properties were obtained at the BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ceramics sintered at 1100°C. CuO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was added to BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ceramics to lower the sintering temperature for LTCC application, then Co and Fe-based coloring agents were added for colorizing the LTCC tape. Typical dielectric properties of BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ceramics with 5 wt% CuO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 3 wt% Co-coloring agent that sintered at 900°C were  $\epsilon_r = 9.89$ ,  $\tan\delta = 0.92 \times 10^{-3}$ , and TCC = 112 ppm/°C. Thus obtained LTCC tape was co-fired with Ag paste for compatibility test and revealed no sign of Ag reaction with the ceramics.

**Key words :** BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LTCC, Dielectric properties, Co-fire, Compatibility

#### 1. 서 론

정보 통신 기기의 고주파 영역에서의 발전에 따라 이동통신용 수동 부품은 마이크로웨이브 유전체를 핵심 소재로 사용하고 있다. 유전체 공진기의 경우, 부품 사이즈의 감소를 위해 높은 유전율과 주파수 선택성과 안정성을 위해 높은 품질 계수, 0에 가까운 주파수의 온도 계수를 요구한다.

한편, 주파수 사용 대역이 높아지면서 부품의 삽입 손실이 중요해짐에 따라 유전 손실이 작고 온도 특성이 우수한 세라믹 유전체가 서포트 및 기판 재료로 연구되고 있다. 마이크로웨이브에서는 아주 약한 고속 신호를 취급하므로 신호 손실을 줄이기 위해 전기 저항이 작은 Ag, Au, Cu 를 도체 재료로 사용하는데 이들의 사용을 위해 소성 온도는 900°C 안팎이어야 하며 신호 전달 속도를 높이기 위해 유전율이 작아야 한다. 이런 조건을 만족시키는 기판 재료를 LTCC(Low Temperature Co-fired Ceramics)라고 하며 큰 시장성이 전망되는 고밀도의 다중칩 모듈을

실현할 수 있는 방법으로 각광 받고 있다.

마이크로웨이브 유전체의 조성을 가지는 유전 물질은 여러 가지가 보고 되었지만 대부분 1300~1650°C의 높은 소결 온도를 가지고 있다.<sup>1)</sup> 따라서 낮은 손실과 저용점 도체 재료의 적용을 위해 소결 온도를 낮추는 것이 필수적이다. 소결 온도를 낮추는 방법으로는 저용점 글라스/세라믹 첨가, 화학 공정, 출발 원료의 입도 감소가 있다.<sup>2,3)</sup> 일반적으로 글라스/세라믹 첨가에 따른 액상 소결을 촉진하는 방법이 효과적으로 적용되고 있으나 여러 가지 상의 공존으로 제조 공정 및 유전 특성 제어에 어려움이 따른다. 이에 따라 최근 결정질 세라믹을 기지로 하고 최소한의 소결 조제만으로 전극과 동시 소성이 가능한 Non-glass계 LTCC 에 대한 관심이 고조되고 있다.

본 연구에 기본 조성으로 사용된 BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(이하 BSB) 세라믹스는 Rhombohedral 구조(Dolomite형)를 가지며, 유전율( $\epsilon_r$ ) 8.2, 손실계수( $\tan\delta$ )  $0.8 \times 10^{-3}$ (@10 MHz)의 유전 특성을 가지고 있는 것으로 확인 된 바 있으나 고주파 유전 재료로서의 연구가 미흡하며 1,100°C 이상의 높은 소결 온도로 인해 LTCC 재료로 적용이 곤란하였다.<sup>4)</sup>

저유전율( $\epsilon_r \leq 10$ ) LTCC로 사용되기 위한 일반적인 조건은 유전율 10 이하, 손실계수  $3 \times 10^{-3}$ (@10 MHz) 이하,

<sup>†</sup>Corresponding author : Hyo Tae Kim

E-mail : hytek@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2445 Fax : +82-2-3282-7759

그리고 소결온도 900°C 이하이다. 이에, BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 세라믹스의 저온 소결을 위한 첨가제로, 약 600±20°C의 공융점(eutectic point)을 가지는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO를 첨가하여 LTCC의 적정 소결 온도인 850~900°C로 낮추고, 상기 유전특성을 만족하는 non-glass형의 LTCC 조성을 개발하는 것이 본 연구의 목적이며, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO의 첨가에 의한 BSB 세라믹스의 소결거동 및 미세구조의 변화, 유전특성, 그리고 Ag 전극과의 동시 소성 시 확산 여부를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [이하 BSB]의 출발원료는 BaCO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>(≥99%, High Purity Chemetals, Japan)를 사용하였으며 소결 조제로는 0.88Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.12CuO [이하 BC]를 사용하였다. 화학량론에 따라 칭량된 BSB는 탈이온수를 분산용매로 사용하여 12시간 동안 nylon jar에 zirconia ball과 함께 습식 혼합하였다. 건조된 BSB 분말을 1050°C에서 2시간 동안 하소하고 전기로에서 1050~1200°C 온도로 2시간 동안 소결하여 BSB의 유전 특성을 고찰하였다. 마찬가지로 1050°C에서 2시간 동안 하소한 BSB 분말과 LTCC 적용을 위한 저온 소결 첨가제인 BC(1~7 wt%)를 혼합하여 24시간 동안 습식 혼합한 후 건조하였다. 혼합 분말은 φ10 mm steel 금형 몰드로 1 ton/cm<sup>2</sup> 압력하에서 압축 성형하였으며, 성형체는 전기로에서 각각 5°C/min의 승온율로 825~925°C에서 2시간 동안 소결하였다. BC를 첨가한 BSB 세라믹스의 경우, 외관상 변색을 보였으며 이를 보완하기 위하여 Co계 착색제(Blue)와 Fe계 착색제(Sepia)를 (1~5 wt%) 첨가하여 최적의 조건을 조사하였다.

하소 및 소결한 시편의 상분석은 X-Ray powder Diffractometer(XRD: M03XHF22, Mac Sci. Co. Ltd., Japan, Cu-Kα radiation)을 사용하여 40 KV-30 mA로 20° ≤ 2θ ≤ 60° 구간에서 5°/min로 측정하였다. 미세구조 및 원소분석은 Field Emission Scanning Electron Microscopy(FE-SEM; JSM-6700F, Jeol, Tokyo, Japan)와 X-ray Energy Dispersive Spectroscopy(EDS; 7421, Oxford Instruments, Bucks, U.K.)을 통해 관찰하였다. 소결 시편의 밀도는 Archimedes method에 의해 측정하였다. 정전용량과 유전손실은 Impedance Analyzer(4294A, Agilent Technologies, U.S.A.)를 사용하여 10 MHz에서 측정하고, 유전율은 다음 식으로부터 계산하였다.

$$C = \epsilon_r \times \epsilon_0 \frac{A}{d}$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 세라믹스 상분석 및 유전특성

BSB 세라믹스의 유전특성을 고찰하기 위하여 BaCO<sub>3</sub>,

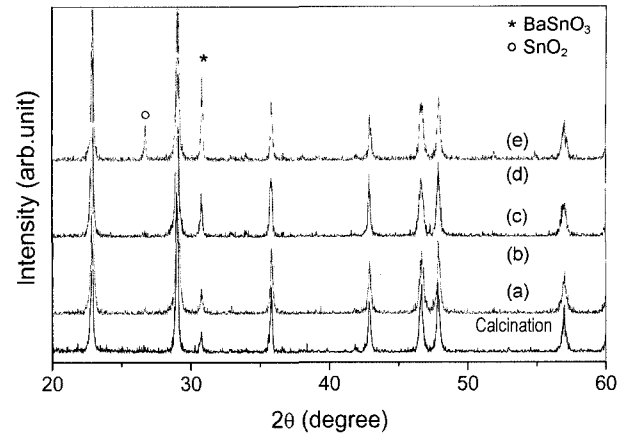


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ceramics sintered at (a) 1050°C, (b) 1075°C, (c) 1100°C, (d) 1150°C, and (e) 1200°C for 2 h.

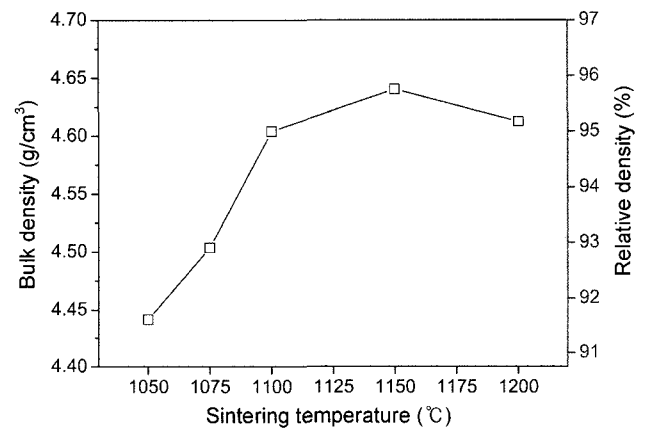


Fig. 2. Bulk density of BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ceramics sintered at different temperatures.

SnO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 분말원료를 몰비로 칭량한 뒤 혼합한 분말을 1050°C에서 하소하고, 1050~1200°C에서 소결한 분말의 X-선 회절 패턴은 Fig. 1과 같다. 주 peak인 BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 함께 이차상으로서 BaSnO<sub>3</sub>이 관찰되었으며 소결온도가 높아질수록 BaSnO<sub>3</sub> 피크의 intensity는 증가하는 경향을 보였다. 이것은 융점이 낮은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 고온 휘발로 인한 것으로 판단된다.<sup>5)</sup> 1150°C 이상에서는 SnO<sub>2</sub> 피크가 이차상으로 관찰되었다.

BSB 세라믹스를 1050~1200°C에서 2시간 동안 각각 소결한 시편의 bulk density는 Fig. 2와 같다. 소결 온도를 높일수록 밀도는 증가하며 1150°C에서 4.64 g/cm<sup>3</sup> 값을 얻었으며, Fig. 3은 1150°C에서 치밀화 된 BSB 세라믹스의 SEM image를 나타낸 것이다. 1200°C에서 밀도가 감소하는 것은 grain 과대 성장에 따른 기공의 증가가 원인일 것으로 생각된다. Fig. 4에는 소결 온도에 따른 BSB 세라믹스의 마이크로웨이브 유전특성을 나타내었다. 소결 온도

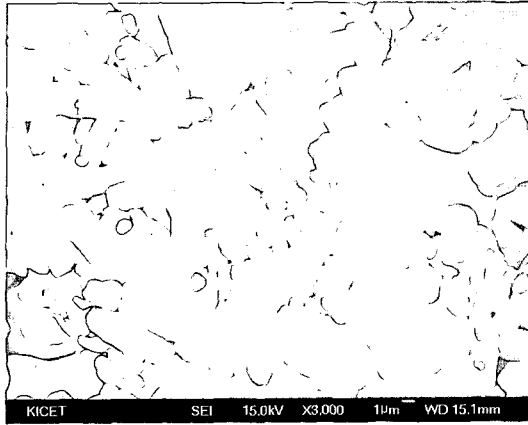


Fig. 3. SEM image of BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ceramics sintered at 1150°C for 2 h.

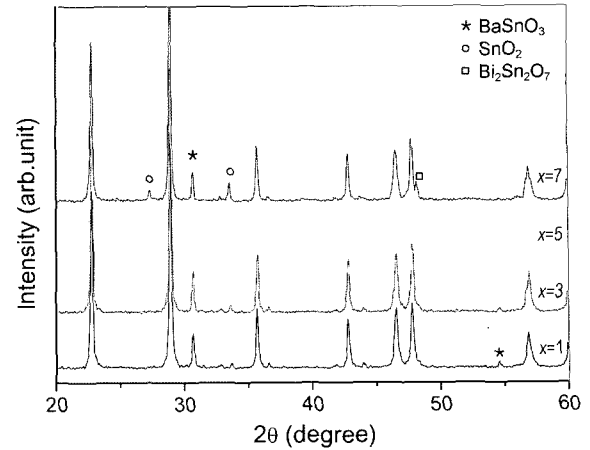


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ceramics with x wt% 0.88Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.12CuO sintered at 900°C for 2 h.

상승에 따라 유전율, 손실율, 유전율의 온도 계수는 상승한다. 이는 Figs. 1과 3에서 나타낸 X-ray 회절 패턴과 소결 밀도와 깊은 연관이 있다. 온도 상승에 따른 치밀화 및 이차상의 생성으로 유전율이 증가하며 1200°C에서 밀도는 감소하지만 유전율이 증가하는 것은 상대적으로 높은 유전율을 가지는 이차상, BaSnO<sub>3</sub>의 증가에 따른 영향으로 판단된다.<sup>6,7)</sup> 마찬가지로 1200°C에서는 과소결로 인한 기공 증가와 이차상 생성에 따른 결정립계 손실 인자 증가로 유전 손실이 증가하였다.

3.2. 0.88Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.12CuO를 첨가한 BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 세라믹스 소결온도가 1100°C 이상인 BSB 세라믹스의 LTCC로의

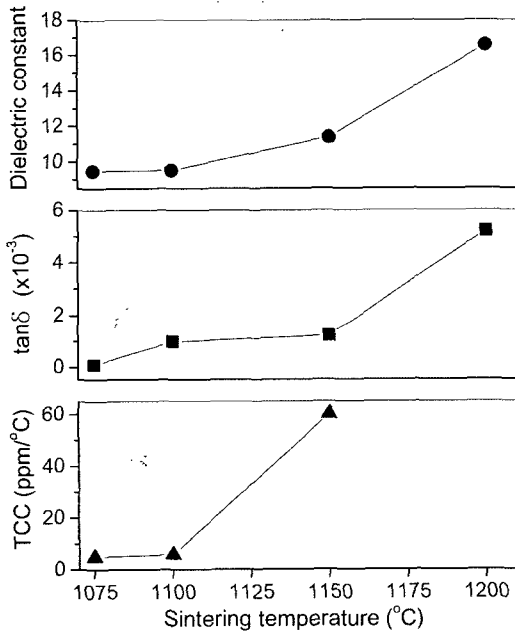


Fig. 4. Microwave dielectric properties of BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ceramics sintered at different temperatures.

적용을 위해 소결 조제인 BC를 첨가하여 소결온도를 낮추었다. BSB 세라믹스를 1050°C에서 하소하고 소결 조제 BC를 1~7 wt% 첨가한 후 900°C에서 2시간 소결한 시편의 X-선 회절 패턴은 Fig. 5와 같다. 공통적으로 소결 조제의 양이 3 wt% 이상부터는 이차상 BaSnO<sub>3</sub> 피크의 intensity 감소와 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 상의 존재가 관찰되었다. 이러한 이차상의 발생은 첨가제에 의한 저온소결 시 예상되는 현상이지만, 유전 거동에 영향을 미칠 것으로 미루어보아 적절히 제어하는 방법을 모색해야 한다.

소결온도(850~925°C)와 BC 함량에 따른 bulk density는 Fig. 6과 같다. 공통적으로 BC 3~5 wt%까지는 밀도가 빠르게 증가하지만, 5~7 wt%에서는 거의 증가를 보이지 않는다. 이는 600°C의 공융점을 가지는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO가 액상을 형성함으로써 저온 소결에 기여하여 치밀화를 증진시킨 것이라 판단된다. 또 액상 소결의 경우 적절한 소결제의

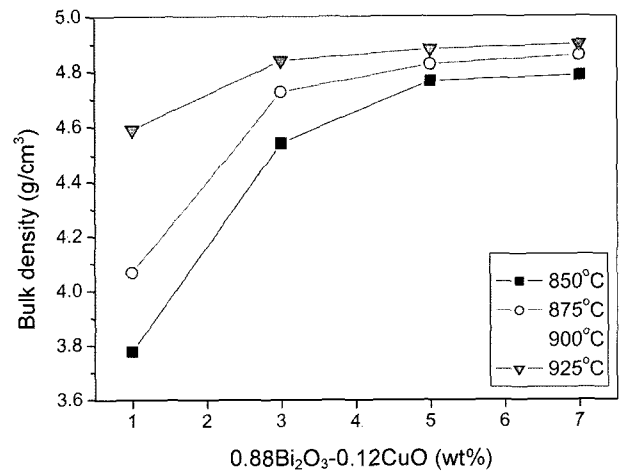


Fig. 6. Bulk density of BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ceramics with 0.88Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.12CuO sintered at different temperatures.

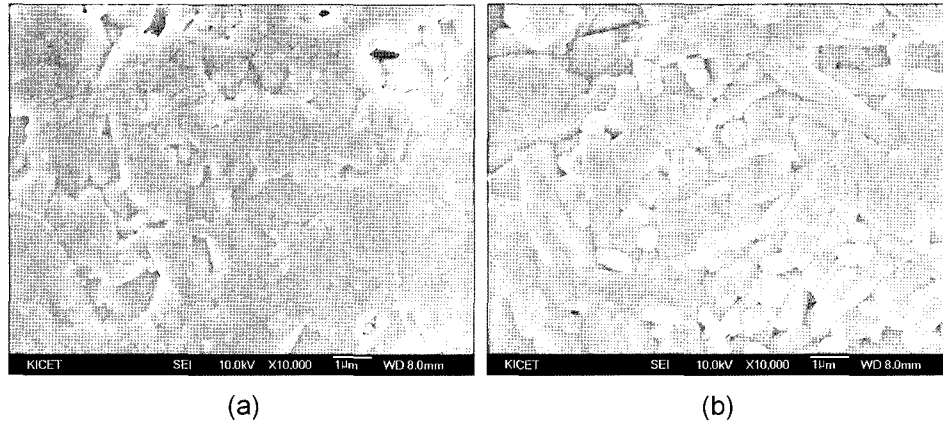


Fig. 7. Scanning electron micrographs of BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ceramics sintered at 900°C with the content of 0.88Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.12CuO; (a) 1.0 and (b) 5.0 wt%.

첨가는 액상 형성에 따른 물질 이동의 촉진으로 소결 특성을 증가시키지만 과다할 경우 이차상 형성이나 고립 기공, 과대 입성장 등으로 밀도 감소를 보이며 유전 특성에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.<sup>8)</sup> 900°C에서 BC가 5 wt%일 때 밀도는 4.85 g/cm<sup>3</sup>으로 치밀화가 잘 이루어졌다.

Fig. 7은 BSB 세라믹스에 BC 1, 5 wt%를 첨가한 시편을 900°C에서 2시간 소결한 시편의 SEM image이다. BC가 1 wt%일 때, 밀도 특성에서 예상 했던 것과 같이 기공과 미성장 결정립(grain)이 보인다. BC 함량이 증가하면서 소결체는 치밀화 되어 Fig. 7(b)에서 나타낸 것과 같이 BC 5 wt%일 때 액상 소결에 따른 입 성장과 치밀화의 결과로 기공이 상당히 줄어든 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 8은 BC 첨가제의 양을 1~7 wt%, 소결 온도 850~

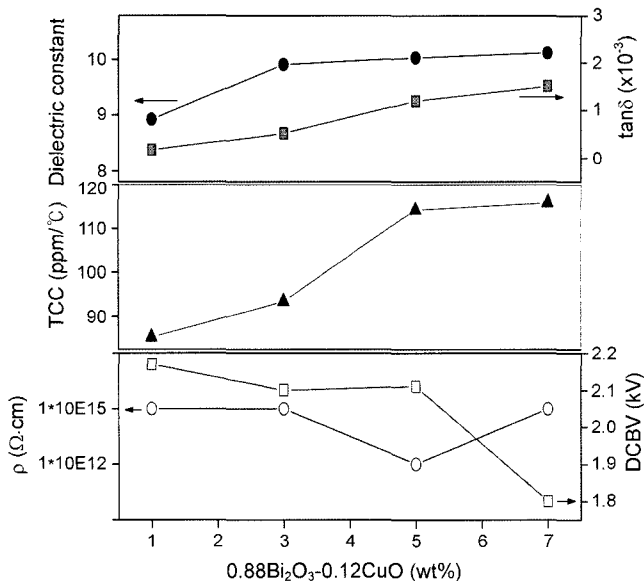


Fig. 8. Dielectric properties of BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ceramics with x wt% 0.88Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.12CuO sintered at 900°C.

925°C로 2시간 소결 시킨 BSB ceramics의 10 MHz에서의 유전 특성을 나타낸다. 치밀화가 잘 이루어지지 않은 1 wt% BC의 경우 유전 특성이 좋지 않았다. 밀도는 유전율과 직접적으로 연관되어 있으며 유전 손실의 경우에도 기공이 존재하면 microwave scattering이 발생하여 손실이 증가한다. BC를 5 wt% 첨가하였을 때 유전율( $\epsilon_r$ )은 10.12 유전손실( $\tan\delta$ )은  $1.5 \times 10^{-3}$  유전율의 온도계수(TCC)는 116 ppm/°C로 나타났다.

### 3.3. 0.88Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.12CuO와 Coloring Agent를 첨가한 BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 세라믹스

소결 기관의 외관상 변색을 보완하기 위하여 두 가지의 착색제를 사용하였다. BSB 세라믹스를 1050°C에서 소하고 소결 조제 BC 5 wt%와 Co계 착색제(Blue)와 Fe계 착색제(Sepia)를 첨가한 후 900°C에서 2시간 소결한 시편의 X-선 회절 패턴은 Fig. 9와 같다. 착색제의 첨가에 따라 이차상 BaSnO<sub>3</sub> 피크의 intensity가 감소하는 경향을 나타내었으며 Co계 착색제의 경우 3 wt% 이상에서는 SnO<sub>2</sub> 피크가 증가하는 것이 관찰되었다.

BSB 세라믹스에 소결 조제인 BC 5 wt%와 Co계 착색제(blue)와 Fe계 착색제(sepia)를 각각 0, 1, 3, 5 wt% 첨가한 후 900°C에서 2시간 소결한 시편의 밀도를 Fig. 10에 나타내었다. 밀도 특성은 coloring agent에 큰 영향을 받지 않는 것으로 보이며 Fig. 11에서 나타낸 유전 특성에서도 이를 확인 할 수 있었다. 특히 Co 계열 coloring agent의 경우, 함량 증가에 따라 밀도가 다소 감소하였으나 유전율 및 유전 손실에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

### 3.4. 전극과의 호환성

Ag 전극과 소결 조제가 첨가된 BSB 세라믹스와의 반응성을 확인하기 위해 900°C에서 동시 소성 한 후 EDS

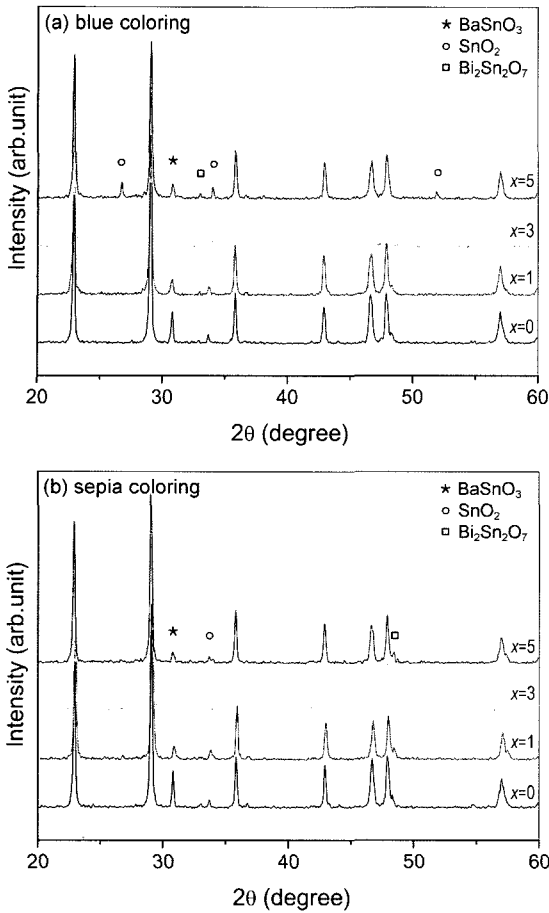


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of  $\text{BaSn}(\text{BO}_3)_2$  ceramics with 5 wt%  $0.88\text{Bi}_2\text{O}_3-0.12\text{CuO}$  sintered at  $900^\circ\text{C}$  2 h colored with (a) blue coloring agent and (b) sepia coloring agent.

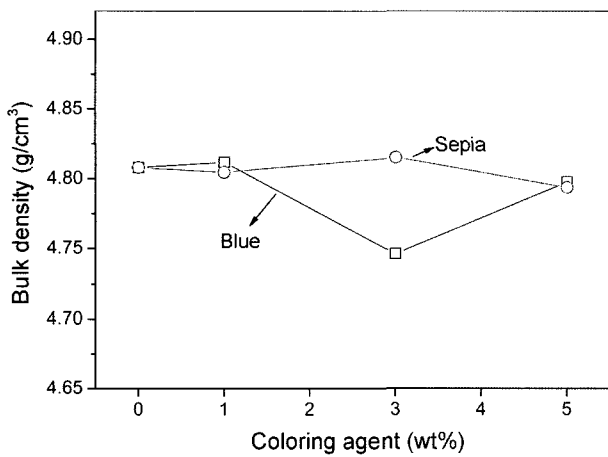


Fig. 10. Bulk density of  $0.88\text{Bi}_2\text{O}_3-0.12\text{CuO}$  added  $\text{BaSn}(\text{BO}_3)_2$  ceramics with coloring agent sintered at  $900^\circ\text{C}$  for 2 h.

를 이용하여 분석한 결과(Fig. 12), 계면에서의 반응 및 확산이 일어나지 않음을 확인할 수 있었으며 계면 접착성이 양호하였다.

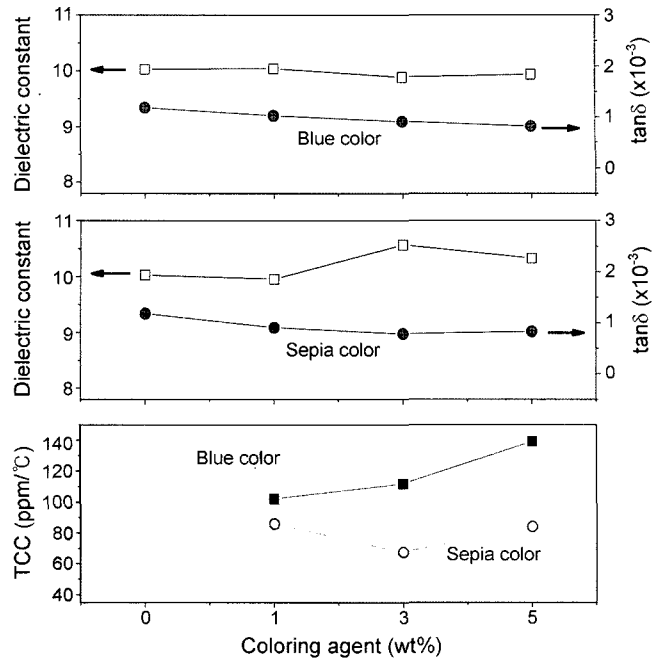


Fig. 11. Dielectric properties of  $0.88\text{Bi}_2\text{O}_3-0.12\text{CuO}$  added  $\text{BaSn}(\text{BO}_3)_2$  ceramics with coloring agent sintered at  $900^\circ\text{C}$  for 2 h.

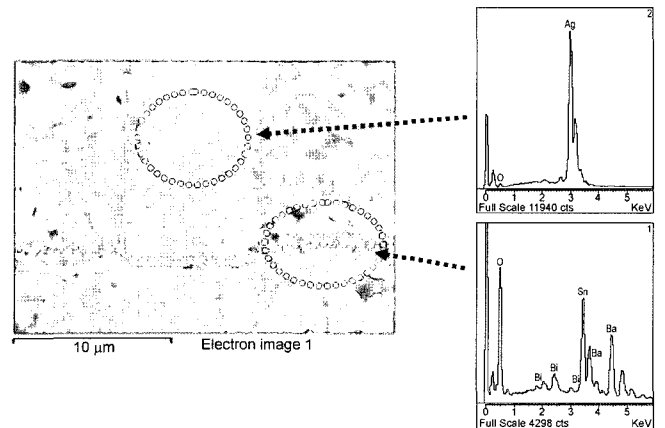


Fig. 12. SEM-EDS analysis of  $\text{BaSn}(\text{BO}_3)_2$  samples co-fired with Ag-electrode at  $900^\circ\text{C}$  for 2 h.

#### 4. 결 론

Rhombohedral 구조를 가진 돌로마이트(Dolomite) 형의 고온소결  $\text{BaSn}(\text{BO}_3)_2$  세라믹스를 LTCC 재료로 사용하기 위한 저온소결화 연구 및 고주파 유전 특성을 조사하였다:

1. 저온소결을 목적으로  $\text{BaSn}(\text{BO}_3)_2$ 에  $0.88\text{Bi}_2\text{O}_3-0.12\text{CuO}$ 를 첨가한 결과 5 wt% 첨가 시 소결 온도를  $900^\circ\text{C}$  까지 낮출 수 있었다.
2. 외관상 변색을 보완하기 위해 Co-계의 coloring agent를 3 wt% 첨가하여  $900^\circ\text{C}$ 에서 소결시, 유전을 9.89, 유전 손실

$0.92 \times 10^{-3}$  (@10 MHz), 유전율의 온도 계수 112 ppm/°C의 유전특성을 얻었다.

3. Ag 전극과 소결 조제가 첨가된 BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 세라믹스와의 반응성을 확인하기 위해 900°C에서 동시 소결 한 후 EDS를 이용하여 분석한 결과, 계면에서의 반응 및 확산이 일어나지 않음을 확인할 수 있었다.

4. CuO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 BSB 조성은 Ag 전극과 동시소결 시 외관상 약간의 변색이 있었으나 유전특성의 변화는 없었으며, 착색제를 사용하여 이를 보완할 수 있었다.

### Acknowledgment

본 연구는 산업자원부 산업기술개발사업의 일환인 공통핵심기술개발사업(과제번호 : 10003191)에 의해 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. Y. C. Lee, W. H. Lee, C. L. Hu, and F. S. Shieu, "Investigation of Dielectric Properties of BaZr(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43** [7] 4306-09 (2004).
2. J.-Y. Ha, J. W. Choi, H. J. Kim, S. J. Yoon, and K. H. Yoon, "The Effect of Sintered Aid CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Microwave Dielectric Properties of (Pb<sub>0.45</sub>Ca<sub>0.55</sub>)(Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> Ceramics," *Mater. Chem. Phys.*, **79** [1] 261-65 (2003).
3. W. W. Cho, K. I. Kakimoto, and H. Ohsato, "Microwave Dielectric Properties and Low-Temperature Sintering of MgTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> Ceramics with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or CuO," *Mater. Sci. Eng. B*, **121** [1] 48-53 (2005).
4. I. Nobuo and T. D. Thanh, "BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Ceramic Substrate," *Elec. Ceram.(in Jpn.)*, **16** [74] 41-5 (1985).
5. Q. L. Zhang, H. Yang, J. L. Zou, and H. P. Wang, "Sintering and Microwave Dielectric Properties of LTCC-Zinc Titanate Multilayers," *Mater. Lett.*, **59** [8] 880-84 (2005).
6. E. S. Kim, B. S. Chun, J. D. Kim, and K. H. Yoon, "Low Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of [Ca<sub>0.6</sub>(Li<sub>0.5</sub>Nd<sub>0.5</sub>)<sub>0.4</sub>]<sub>0.45</sub>Zn<sub>0.55</sub>TiO<sub>3</sub> Ceramics," *Mater. Sci. Eng. B*, **99** [1] 243-46 (2003).
7. K. H. Yoon, J. B. Kim, and W. S. Kim, "Effect of BaSnO<sub>3</sub> on the Microwave Dielectric Properties of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>," *J. Mater. Res.*, **11** [8] 1996 (1997).
8. P. Liu, H. Ogawa, E. S. Kim, and A. Kan, "Microwave Dielectric Properties of Low-Temperature Sintered Ca[(Li<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>),Ti]O<sub>3-δ</sub> Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** [6] 1761-64 (2004).