

## Microwave Dielectric Properties of $\text{CaZr}(\text{BO}_3)_2$ Ceramics

Myung-Hwa Nam, Hyo Tae Kim,\*<sup>†</sup> 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 March 27, 2007; Accepted May 2, 2007)

### $\text{CaZr}(\text{BO}_3)_2$ 세라믹스의 마이크로웨이브 유전특성

남명화 · 김효태\*<sup>†</sup> · 김종희\* · 남산

고려대학교 재료공학과

\*요업기술원 융복합기술본부

(2007년 3월 27일 접수; 2007년 5월 2일 승인)

#### ABSTRACT

The microstructure and microwave dielectric properties of dolomite type borates,  $\text{CaZr}(\text{BO}_3)_2$  ceramics prepared by conventional mixed oxide method were explored. The sintering temperature of  $\text{CaZr}(\text{BO}_3)_2$  ceramics could be reduced from 1150°C to 925°C with little amount of sintering additives. Microwave dielectric properties of 3 wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -CuO added  $\text{CaZr}(\text{BO}_3)_2$  ceramics sintered at 925°C were  $K \approx 10.4$ ,  $Q \times f \approx 80,000$  GHz and  $\text{TCF} \approx +2$  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. Therefore,  $\text{CaZr}(\text{BO}_3)_2$  ceramics is considered as a possible candidate material for low temperature co-fired multilayer devices.

**Key words :**  $\text{CaZr}(\text{BO}_3)_2$ , LTCC, Microwave dielectric properties, Co-fire, Compatibility

#### 1. 서 론

이동 통신 기기와 위성 방송 등 통신 분야에서 마이크로파 대역의 사용량이 급증함에 따라 이동 통신용 수동 부품으로 마이크로파 유전체 세라믹스의 요구가 증대되고 있다. 마이크로파 유전체를 실제 응용하기 위해서는 부품 소형화와 경량화를 위한 높은 유전상수(K)와 주파수 선택성과 안정성을 위한 높은 품질 계수(Q; quality factor), 그리고 부품 자체의 온도 의존성(TCF; temperature coefficient of resonant frequency)이 낮아야 한다. 또한, 고주파의 송수신 회로와 증폭 회로, 고속 디지털 회로에서는 약한 고속 신호를 취급하므로 신호 손실을 줄이기 위해 부품에 사용되는 배선에 저항값이 낮은 도체(Cu, Ag 등)를 사용해야 한다. 이러한 요구를 만족하기 위한 재료를 저온 동시 소성 세라믹스(low temperature co-fired ceramics; LTCC)라고 하며 향후 큰 시장성이 전망되는 고밀도의 다중칩 모듈을 실현할 수 있는 방법으로 각광 받고 있다.<sup>1-3)</sup>

일반적으로 저온 동시 소성 재료를 Ag 또는 Cu 전극과 950°C 이하에서 동시 소성(co-fire)을 하기 위해서는 적어도 50 vol% 이상의 유리 기지(glass matrix)에 유전율과

손실값 및 온도 계수를 보정하기 위한 필러(filler)를 사용한 [유리+세라믹스] 복합체를 많이 사용하고 있지만, 이 경우에 LTCC 테이프에 여러 상이 공존 하므로 상간, 또는 전극재료와 화학적 반응에 대한 경우의 수가 증가해 제조 공정 및 유전 특성의 제어에 어려움이 있다. 이러한 문제의 대안으로 우선 모재의 소결 온도가 가능한 낮고, 최소의 상으로 구성되며 유리의 사용을 가능한 줄일 것을 요구 하고 있는데 이와 같은 요구를 충족시킬 수 있는 방안으로 최근 결정질 세라믹을 기지로 하고 최소한의 소결 조제 만으로 전극과 동시 소성이 가능한 LTCC 연구가 진행되고 있다.<sup>4,5)</sup>

본 연구에서 기본 조성으로 채택한  $\text{CaZr}(\text{BO}_3)_2$  세라믹스[이하 CZB]는 선행 연구된  $\text{BaSn}(\text{BO}_3)_2$  세라믹스와 같은 rhombohedral 구조를 한 dolomite type borate이며,<sup>6-9)</sup> 이 조성에 저온 소결 기관 재료로 응용을 위한 조성개발을 목적으로 소결 조제로서  $0.88\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $0.12\text{CuO}$  [이하 BC]를 첨가하여 950°C 이하의 낮은 소결 온도에서 치밀화가 가능하고 우수한 품질 계수와 안정된 공진 주파수 온도 계수를 얻을 수 있는 가능성을 타진하고자 하였다.

#### 2. 실험 방법

본 실험에서는 출발 원료로 고순도의  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,

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

E-mail : hytek@kicet.re.kr

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

$H_3BO_3$  (>99.9%, High Purity Chemetals, Japan)를 사용하였고, 시편의 제조는 일반적인 산화물 혼합법을 사용하였다. 화학량론에 따라 칭량한 CZB를 증류수를 용매로 하여 nylon jar에서 zirconia ball을 써서 24시간 동안 습식 혼합한 후 건조하였다. 건조한 혼합분말은 하소온도를 결정하기 위해 분당  $10^\circ C$ 의 승온 속도로  $900\sim 1,050^\circ C$ 에서 2시간 동안 열처리 한 뒤 X-선 회절법에 의한 상분석을 통하여 적절한 하소온도를  $950^\circ C$ 로 정하였으며, 하소된 분말은 다시 12시간 동안 습식 분쇄한 후 건조하였다. 건조된 분말에 2 wt%의 PVA 수용액을 binder로 첨가하여 granule화 한 다음 지름이 12 mm인 몰드를 사용하여  $1\text{ ton/cm}^2$  압력으로 성형한 후,  $1,000\sim 1,150^\circ C$ 에서 2시간 동안 대기분위 기에서 소결하였다. LTCC 재료로의 적용을 위해  $950^\circ C$ 에서 하소한 CZB 분말에 저온 소결제로써 1~10 wt%의 BC를 첨가하여 24시간 동안 습식 혼합한 후 건조한 분말은 성형과정 후  $850\sim 925^\circ C$ 에서 2시간 동안 소결하였다.

하소 및 소결 시편은 X-선 회절 분석기(XRD; M03XHF22, Mac Sci. Co. Ltd., Japan, Cu-K $\alpha$  radiation)를 써서 상분석을 하였다. 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 water immersion법(ASTM STD C373-72)을 이용하여 측정하였다. 소결 시편의 유전상수와 품질계수(Qxf)는 12~17 GHz에서 각각 resonant post법(Hakki & Coleman)과 cavity법을 사용하여 TE011모드에서의 값을 측정하였고, 공진주파수의 온도계수(TCF)는 copper cavity를 써서  $20^\circ C\sim 80^\circ C$  온도 범위에서 측정하였으며, 측정 데이터에서 cavity 자체의 온도계수를 보정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. CZB 세라믹스의 고온소결 및 마이크로파 유전특성

CZB 세라믹스를  $950^\circ C$ 에서 2시간 하소한 후  $1,000\sim 1,150^\circ C$  온도구간에서 소결한 시편의 X-선 회절패턴을 Fig. 1에 도시하였다. CZB 세라믹스를  $1,025\sim 1,150^\circ C$ 에서 소성한 시편에서는 미량의  $CaZrO_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $CaB_2O_4$ 가 2차상으로 관찰되었으며, 하소온도  $1,150^\circ C$ 에서는  $CaB_2O_4$ 와  $CaZrO_3$  상이 크게 증가하였다. 여기서  $ZrO_2$ - $B_2O_3$ 사이의 2성분계 형성 반응은 발견되지 않았다.

Fig. 2는 소결온도에 따른 CZB 세라믹스의 밀도의 변화를 나타낸 그래프이다.  $1,050^\circ C$  이하에서는 낮은 소결온도로 인해 치밀화가 충분히 일어나지 못해 밀도가 매우 낮게 나타났다. 소결 밀도는  $1,075^\circ C$ 에서 최대치를 나타내었으며  $1,150^\circ C$ 에서 낮아졌다. 고온에서의 이러한 소결 밀도의 저하 원인은 Fig. 3의 온도에 따른 소결 시편

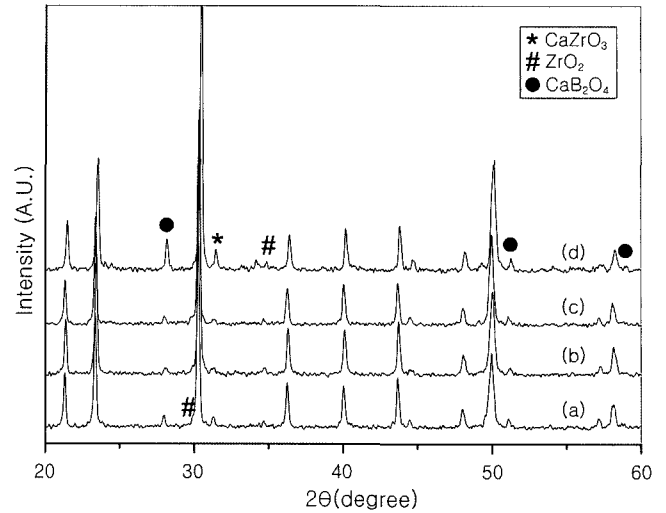


Fig. 1. XRD patterns of  $CaZr(BO_3)_2$  ceramics sintered at various temperatures: (a)  $1,025^\circ C$ , (b)  $1,050^\circ C$ , (c)  $1,125^\circ C$ , and (d)  $1,150^\circ C$  for 2 h.

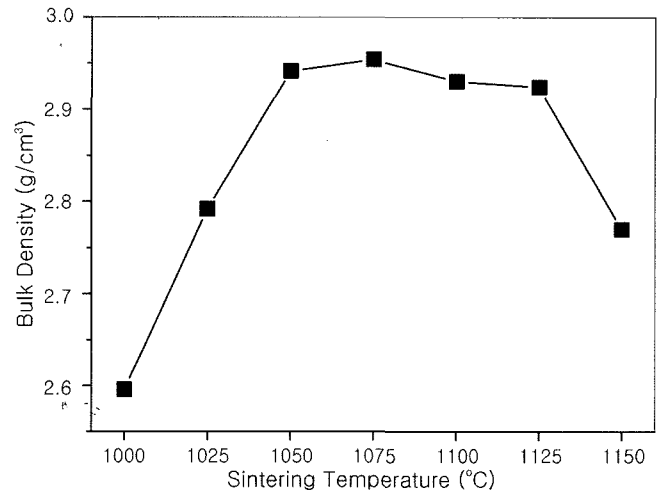


Fig. 2. Bulk densities of  $CaZr(BO_3)_2$  ceramics sintered at various temperatures.

의 미세구조 사진에서 확인할 수 있듯이 결정립 성장에 따른 시편 내부 기공의 증가와 상분해에 의한  $CaB_2O_4$  등과 같은 2차상의 생성에 기인한 것으로 판단된다.

소결 온도 변화에 따른 CZB 세라믹스의 마이크로파 유전특성을 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 유전상수(K)는 resonant post법으로 측정하여 얻어진 값이며, 품질계수(Qxf)는 cavity법으로 측정된 값이다. 유전상수는  $1,050\sim 1,125^\circ C$ 의 소결 온도 범위에서는 큰 차이가 없었으며,  $1,150^\circ C$ 에서는 시편의 소결 밀도 저하로 인해 유전상수가 감소되었다. 소결 온도의 상승에 따라 품질계수는 Fig. 2의 소결 온도 변화에 따른 소결 밀도 변화 그래프에서 확인할 수 있듯이 밀도 증가에 따라 증가하였으며,  $1,075^\circ C$ 에서 최대값( $Q \times f = 40,000$  GHz)을 나타내었다. 소결

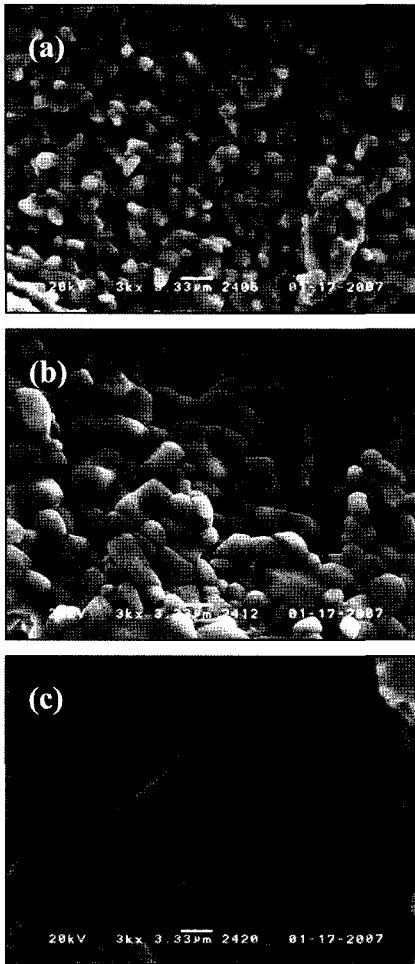


Fig. 3. SEM photographs of CaZr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ceramics sintered at various temperatures: (a) 1,025°C, (b) 1,075°C, and (c) 1,150°C.

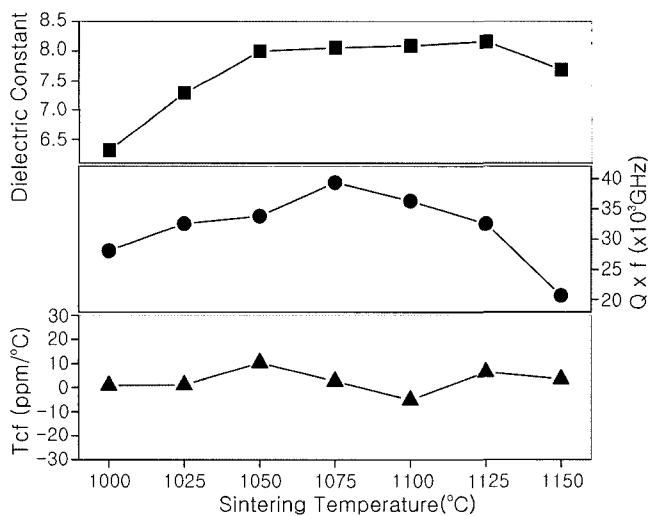


Fig. 4. Microwave dielectric properties of CaZr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ceramics with sintering temperatures.

온도 1,150°C에서 소성한 시편은 Q×f 값이 20,000 GHz 이하로 크게 감소하였으며, 이는 이차상의 형성과 소결 밀도 감소와 관련된다고 판단된다. 한편 공진주파수의 온도 계수(TCF)는 모든 소성 온도범위에서 ±10 ppm/°C로 측정되었으며 소성온도에 따른 특별한 경향성은 찾아 볼 수 없었다. 기존의 대부분의 LTCC 조성물의 모조성에서는 통상 수십 ppm/°C의 양(positive)이나 음(negative)의 온도 계수를 가지므로 실제 RF나 마이크로파용 소자나 모듈의 적용을 위해 추가적인 온도 보정(temperature compensation)을 위한 조성의 변경(modification)을 해왔으며, 주로 모조성의 각 양이온 자리 (cation-site)의 원소 치환(substitution) 또는 모조성의 온도계수와 반대의 온도계수를 가지는 조성을 일정비율로 섞어 영(zero)에 가까운 온도계수를 얻었다. 그러나 본 연구에서의 CZB 조성의 경우 이와 같은 번거로운 추가 작업이 필요치 않으며, 다만 소결 온도가 적어도 1,050°C의 고온에서 이루어지므로 LTCC 소재로의 적용을 위해 950°C 이하에서의 저온 소결화 연구가 필요하게 되었다.

### 3.2. CZB 세라믹스의 저온소결 및 마이크로파 유전특성

CZB 세라믹스의 LTCC 적용을 위한 저온 소결 조제로, 약 600±20°C에서 공융점(eutectic point)을 가지는 0.88Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.12CuO [BC]를 첨가하여 소결특성 및 유전 특성을 조사하였다. 950°C에서 2시간 하소한 CZB 세라믹스 분말에 소결 조제 BC를 각각 1~10 wt%첨가하여 혼합한 후 900°C에서 2시간 소결한 시편의 X선 회절 패턴을 Fig. 5에 나타내었다. 소결 조제 BC첨가에 따른 이차상의 변화는 그다지 발견할 수 없었다. 소결 온도와 소결 조제 함

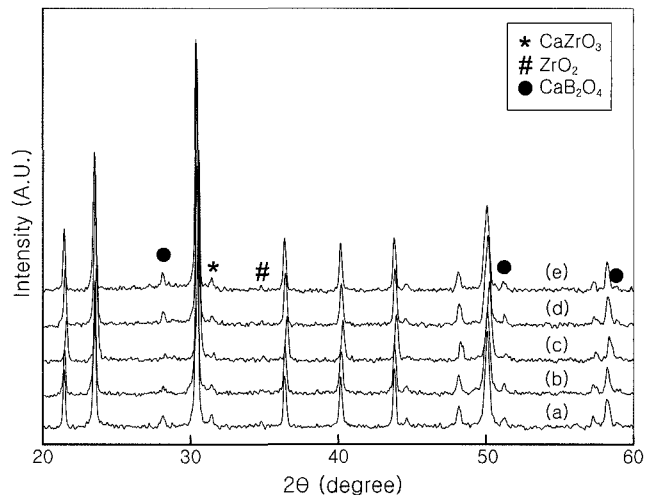


Fig. 5. XRD patterns of CaZr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ceramics with the amount of 0.88Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.12CuO addition. Samples were sintered at 900°C for 2 h: (a) 1 wt%, (b) 3 wt%, (c) 5 wt%, (d) 7 wt%, and (e) 10 wt%.

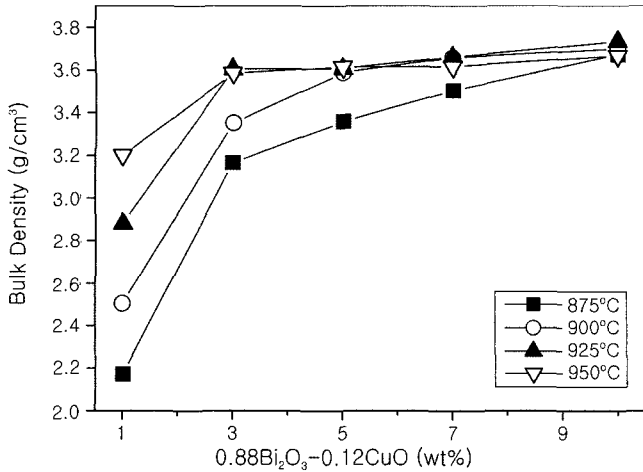


Fig. 6. Bulk densities of CaZr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ceramics with the amount of 0.88Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.12CuO additives.

량의 변화에 따른 밀도는 Fig. 6과 같다. 공통적으로 소결 조제의 첨가량이 3 wt%에서부터 소결 밀도가 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 낮은 공융점을 가지는 BC가 액상을 형성함으로써 CZB 세라믹스의 치밀화를 촉진시키기 때문인 것으로 판단되며, 이는 Fig. 7의 dilatometer에 의해 측정된 온도에 따른 선수축율의 변화에 의해서도 그 근거를 알 수 있다. 즉, Fig. 7의 (a)는 시편의 binder 분해에 의한 미소한 수축율 변화이고, (b)는 600~700°C에서의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO간의 액상형성 구간이며, (c)는 소결이 본격적으로 이루어지는 on-set point이다. 또한 (d)는 BC가 7 wt% 및 10 wt%인 시편의 치밀화가 포화점을 이루는 온도영역을 나타낸다. Fig. 7에서는 승온속도 10°C/min에서의 연속 수축율 데이터인 관계로 BC가 3~5 wt%인 시편의 경우 950°C 이상의 온도구간까지도 계속 치밀화가 진행중인 것으로 보이고 있으나, 실제 소결

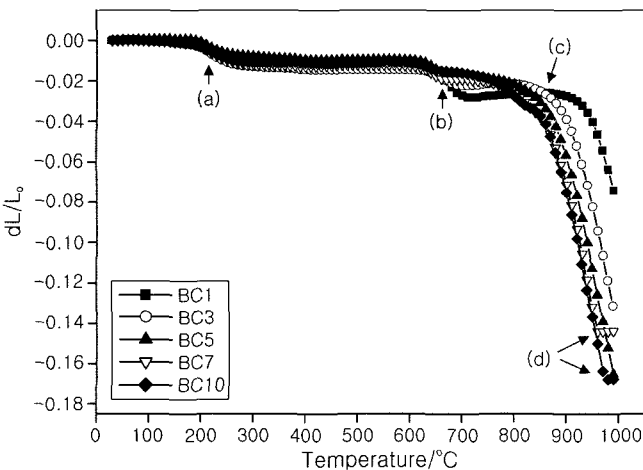


Fig. 7. Linear shrinkage of CaZr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ceramics with temperatures for various amounts of 0.88Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.12CuO additives.

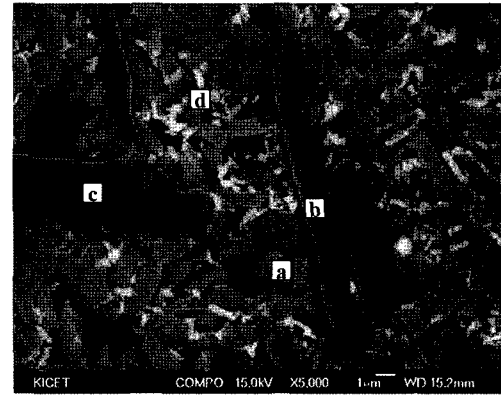


Fig. 8. Back-scattered electron image of CaZr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ceramics with 10 wt% 0.88Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.12CuO sintered at 950°C for 2 h.

환경에서는 각 소성온도에서 2시간씩 유지(hold)하기 때문에 925°C부터 수축율이 포화를 이룬다. 또한 그림에서 800~950°C의 온도구간에서 BC의 함량에 따라 수축율의 기울기가 증가함을 알 수 있다.

Fig. 8은 CZB에 10 wt%의 BC를 첨가한 후 950°C에서 소결한 시편의 후방산란전자 이미지(back-scattered electron image)이다. 이미지에서 콘트라스트에 의해 구분되는 각 상에 대해 FE-SEM EDS를 이용한 정성 분석 결과를 Table 1에 요약하였다. EDS 분석 결과 주조성인 CZB에서 boron의 경우 작은 원자량(10.81)을 가진 원소로서 분석기기의 한계상 정밀한 상량을 확보하기는 어려워 상대적으로 원자량이 큰 Ca이나 Zr과의 상대분율에서 화학양론비(stoichiometry)에 근접한 정확한 값을 얻지는 못했으나, 상(a)는 주 결정상인 CZB 상에 근사함을 확인하였고 상 (b)는 Ca과 Zr이 rich한 것으로 CaZrO<sub>3</sub> 상에 근사하며, 상 (c)는 Ca과 boron이 rich한 상으로 CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 상으로, 상 (d)는 ZrO<sub>2</sub> 및 bismuth가 rich한 상으로 판명되었으며, 이것은 앞서 Fig. 5에서의 X선 회절법을 통한 상 분석 결과와 일치하였다.

저온소성 CZB 세라믹스의 소결 온도와 소결 조제 첨가량에 따른 유전 특성 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 유전상수는 소결 밀도에서와 마찬가지로 3 wt%의 BC 첨가 시 유전상수의 증가가 포화값을 보이며 이후 BC 첨가량과 소성온도에 따라 미소하게 증가하였다. 품질계수는

Table 1. Elemental Analysis Result of Phases in Fig. 8

Element	Phase (atomic%)			
	a	b	c	d
B-K	24.47	-	23.41	-
O-K	60.17	59.98	56.79	80.85
Ca-K	7.09	18.77	14.81	1.67
Zr-L	8.00	20.12	4.86	14.46
Bi-K	0.28	1.13	0.13	3.02

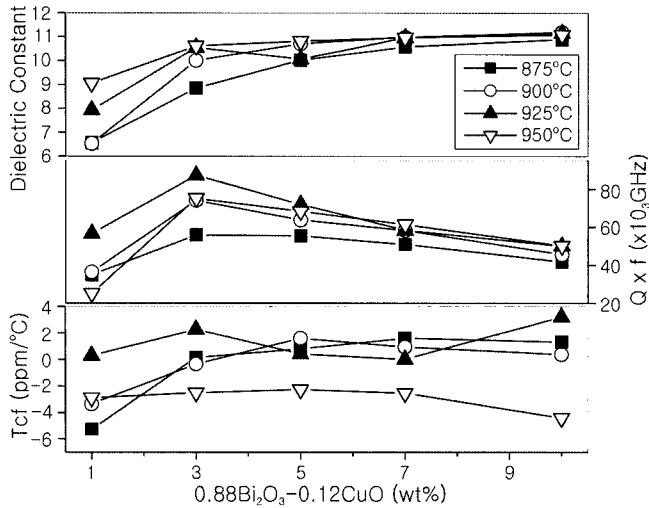


Fig. 9. Microwave dielectric properties of CaZr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ceramics with the amount of 0.88Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.12CuO additives.

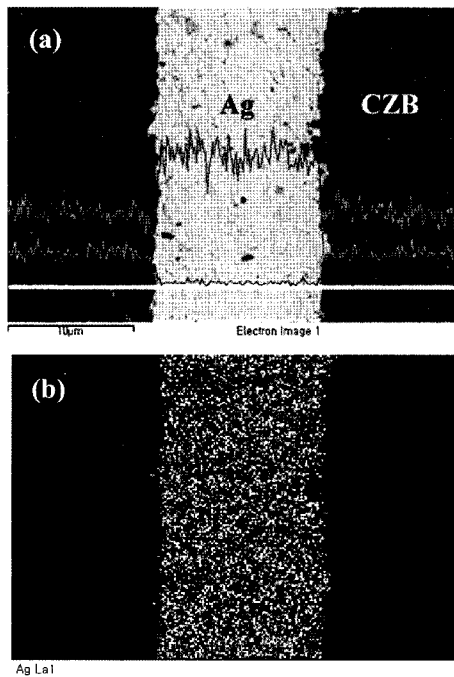


Fig. 10. SEM-EDS analysis of CaZr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ceramics co-fired with Ag-electrode at 925°C for 2 h.

3 wt%의 BC를 첨가한 시편의 경우에 모든 소성 조건에서 가장 높게 나타났다. 본 연구에서 최적의 조성 및 공정조건인 CZB에 3 wt%의 BC 첨가된 시편을 925°C에서 2시간 소결한 경우의 대표적인 마이크로파 유전특성은 유전 상수(K)는 10.4, 품질계수(Q×f)는 80,000 GHz, 그리고 주파수의 온도계수(TCF)는 +2 ppm/°C로 나타났다.

한편 저온소성 CZB 조성에 대한 LTCC 재료로서의 적용성을 검토(feasibility test)하기 위해 Ag 전극과 저온소성 CZB 세라믹스로 diffusion couple을 만들어 925°C에서

동시 소성하여 전극-세라믹스 계면에서의 상호 반응 여부를 조사하였다. Diffusion couple의 파단면에 대한 EDS 분석 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림 (a)는 시편의 단면에 대한 back-scattered electron image 상에서의 Ag-element에 대한 line profile 이며, (b)는 전극-세라믹스 계면에서의 Ag-원소에 대한 elemental mapping image이다. 이로부터 Ag-CZB 계면에서의 상호 반응 및 확산이 일어나지 않음을 확인할 수 있었으며, 또한 이들간의 계면 접착성도 양호 하였다.

#### 4. 결 론

돌로마이트형 보레이트의 일종인 CaZr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 세라믹스를 고상법으로 합성하여 1,075°C에서 소결하였으며, 이 때의 마이크로파 유전특성은 유전 상수(K) 8.06, 품질계수(Q×f) 39,000 GHz, 그리고 공진주파수의 온도계수(TCF)는 2.6 ppm/°C로 측정되었다. 이를 저온 동시 소성 기판 재료(LTCC)로 응용하기 위해 소결 조제로써 0.88Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.12CuO를 3 wt% 첨가하여 925°C에서 소결한 결과 유전 상수(K) 10.4, 품질계수(Q×f) 80,000 GHz, 그리고 주파수의 온도계수(TCF)가 +2 ppm/°C로서 매우 우수한 마이크로파 특성과 온도안정성을 보였다. 또한 Ag 전극과 저온소성 CaZr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 세라믹스 조성과의 반응성 테스트 결과, 전극-세라믹스 계면에서의 상호반응 및 확산이 발견되지 않았다. 본 연구를 통해 비록 소결온도 측면에서 현재의 925°C에서 900°C이하로 더욱 개선할 필요성이 있지만, CZB 세라믹스가 RF 및 마이크로파 부품용 저유전율, 저손실 LTCC 소재로서의 적용가능성을 충분히 시사한다고 판단된다.

#### REFERENCES

1. 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>]0.45Zn<sub>0.55</sub>TiO<sub>3</sub>," *Mat. Sci. Eng.*, **B 99** [1] 243-46 (2003).
2. T. Hu, A. Uusimäki, H. Jantunen, S. Leppävuori, K. Soponmanee, and S. Sirisoonthorn, "Optimization of MgTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> Based LTCC Tapes Containing B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Use in Microwave Applications," *Ceramics International*, **31** [1] 85-93 (2005).
3. A. Yokoi, H. Ogawa, and A. Kan, "Microwave Dielectric Properties of BaO-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> System," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **26** [10] 2069-207 (2006).
4. J.-j. Bian, D.-W. Kim, and K. S. Hong, "Glass-free LTCC Microwave Dielectric Ceramics," *Mat. Res. Bull.*, **40** [12] 2120-29 (2005).
5. M. Valant and D. Suvorov, "Glass-free Low-temperature Co-fired Ceramics: Calcium Germanates, Silicates and Tellurates," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **24** [6] 1715-19 (2004).

6. N. Iwase, "Dolomite Type Boron Compound," *Elec. Ceram.*(in JPN), **87** (2002)
7. T. D. Thangh, N. Iwase, H. Egami, and E. Ichimori, "Low Temperature Sintered Ceramics for Hybrid Functional Circuit (HFC) Substrates," *Proc. 3rd Int'l Microelectronics Conf.*, 220-23 (1984).
8. G. Bayer, "Thermal Expansion Anisotropy of Dolomite-Type Borates  $Me^{2+} Me^{4+}B_2O_6$ ," *Zeitschrift für Kristallographie*, **133** 85-90 (1971).
9. M. H. Nam, H. T. Kim, J. H. Nam, D. H. Yeo, J. H. Kim, and S. Nahm, "Low-temperature Sintering and Dielectric Properties of  $BaSn(BO_3)_2$  Ceramics (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [2] 92-7 (2006).