

# 세라믹 입자가 혼합된 유리분말의 소결, 결정화 및 고주파 유전특성

## (Sintering, Crystallization and Microwave Dielectric properties of a Ceramic Particle Incorporated Glass Powder)

김선영, 이경호

순천향대학교 신소재화학공학과

### Abstract

Zinc-Magnesium borosilicate 유리에  $\text{CaF}_2$  입자를 충전재로 첨가하여 혼합체의 소결거동, 결정화 거동 및 최종 소결체의 마이크로파 유전특성을 측정하였다.  $\text{CaF}_2$  첨가는 유리의 점도를 감소시켜 결정화 및 수축개시온도를 감소시켰다. 이러한  $\text{CaF}_2$ 의 최대 첨가량은 주어진 유리조성에 있어서 15 vol. % 이었다. 이러한 소결성 및 결정화 개시온도의 변화는 모 유리와  $\text{CaF}_2$ 의 반응에 의한 결과로 보여지며 이 반응은 결정상의 변화나 이차상의 형성에는 영향을 미치지 않았다. 따라서 유전을 6.1에 품질계수가 40000GHz 인  $\text{CaF}_2$  입자를 15 vol.% 첨가시 유전상수는 7.1에서 5.6로 품질계수는 2200에서 5000GHz로 유전특성이 향상되었고 소결온도는 750°C이었다.

### 1. Introduction

최근 들어 이러한 RF 모듈의 크기를 줄이는 방안으로 RF 모듈 전체를 적층세라믹 기술(LTCC 기술)을 이용하여 3차원적으로 일체화, 소형화를 도모하는 이들 부품을 적층일체형 소자로 구현하는 방법이 해결책으로 대두되고 있다.[1-4]

그러나 마이크로파 대역에서 적층일체형 소자를 구현하기 위해서는 유전특성이외에 마이크로파 대역에서 전기적 특성이 우수한 Ag 또는 Cu 전극과의 동시소결이 가능한 재료의 개발이 필수적이다. 현재까지 저온소결용 유전체 재료 개발에 대한 연구는 보통 기존에 개발된 고유전을 및 저손실 특성을 갖는 재료에 glass frit, CuO,  $\text{V}_2\text{O}_5$  등을 소량 첨가하여 반응액상소결을 유도하는 방법[5-6]과 저융점 유리 또는 결정화 유리에 유전체를 충전재(filler)로 첨가하여 유리의 점성유동을 이용하여 점성소결하는 방법[7-8]으로 구분할 수 있다. 유리+충진재 형태의 재료의 장점은 유리와 충전재의 적절한 조합으로 원하는 유전특성 및 다른 물리적 특성의 조절이 용이하다는 점이다. 그러나 충전재의 양이 증가할수록 유리의 결보기 점도가 급격히 증가하여 소결성이 떨어지고 따라서 유전특성 및 기계적 특성을 저하시킨다.[8-11] 또한 세라믹 충전제와 유리기지간의 반응이 있는 경우 이러한 반응에 따라 유리의 점도 및 결정화 특성이 변화되고 이에 최종 소결체의 유전특성 또한 변화될 수 있다.[12]

본 연구에서는 적층일체형 마이크로파 디바이스 소자 구현을 위한 저온소결 유전체 조성개발을 목적으로 zinc-magnesium borosilicate 유리에  $\text{CaF}_2$  입자를 충전재로 선택하여  $\text{CaF}_2$  입자의 첨가가 유리의 소결 및 결정화에 미치는 영향과 적정량의  $\text{CaF}_2$  첨가범위에서 유전을 저하에 따른 상호치리 속도의 증가 및 품질계수 증가 가능성을 타진해보고자 하였다.

## 2. Experimental procedure

ZnO, MgO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 분말을 각각 중량%로 25.9%, 25.7%, 19.6%, 28.8%가 되게 칭량하고 지르코니아 불과 에탄올을 사용하여 20시간 습식 밀링 후 120°C에서 건조하였다. 혼합된 분말을 Pt 도가니에 넣고 1550°C에서 5분간 용융시킨 후 quenching하여 유리를 제조하였다. 얻어진 유리를 막자사발을 이용하여 분쇄하고 20시간의 습식밀링하여 평균 3 μm 정도의 유리 분말을 얻었다.

얻어진 유리 분말에 CaF<sub>2</sub>를 부피비로 5~30% 첨가하여 이를 다시 습식 혼합하고 건조 후 15mm 원형 mold에서 100MPa의 압력으로 일축가압 성형하였다. Dilatometer를 이용하여 성형체의 수축 거동 분석 결과를 바탕으로 성형체를 750°C에서 15분간 소결하였다.

소결된 각 조성의 시편에 대해 평행도체판법(parallel plate method)[13]으로 유전상수 및 품질계수를 측정하고, XRD와 DSC 분석을 하여 이차상 형성과 결정화 여부를 알아보았다.

## 3. Results and Discussion

ZMBS 유리분말 및 유리에 CaF<sub>2</sub>가 각각 15 vol.%, 및 20 vol.% 첨가된 시편의 온도증가에 따른 수축거동 변화를 Fig. 1에 보였다. 결과그림에서 알 수 있듯이 CaF<sub>2</sub>의 첨가량이 20 vol.%인 경우 CaF<sub>2</sub>가 물리적 저지체로 작용하여 유리의 점성흐름을 방해하여 소결성이 저하됨을 알 수 있다. 그러나 15 vol.% 첨가의 경우는 오히려 온도변화에 따른 수축률변화(곡선의 기울기) 및 수축 시작온도가 감소함을 보이고 있다. 이것은 CaF<sub>2</sub>와 유리기지와의 반응에 따라 유리의 점도저하에 따른 것으로 보여진다.

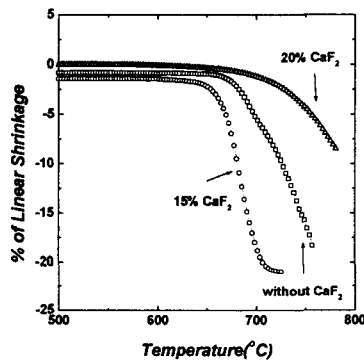


Fig. 1. Shrinkage behavior of CaF<sub>2</sub>+glass mixtures.

이러한 CaF<sub>2</sub>와 ZMBS 유리와의 반응성에 대한 증거는 DSC 측정에서도 알 수가 있었다. Fig. 2에 순수 ZMBS 유리 및 CaF<sub>2</sub>가 첨가된 시편에 대한 DSC 측정결과를 보였다. 순수 ZMBS 유리의 경우의 결정화 개시온도는 약 750°C인데 비하여 CaF<sub>2</sub>가 첨가된 시편의 경우 결정화 개시 온도가 700°C로 낮아짐을 알 수 있다. 일반적으로 유리의 결정화는 점도가 낮은 경우에 쉽게 일어남을 고려할 때 이러한 결정화 개시온도의 감소는 유리의 점도의 감소에 기인 한 것으로 판단된다.

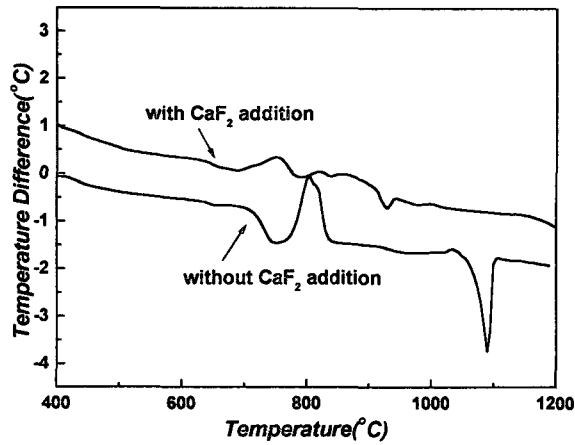


Fig. 2. DSC curves of the ZMBS glass and the ZMBS+CaF<sub>2</sub>.

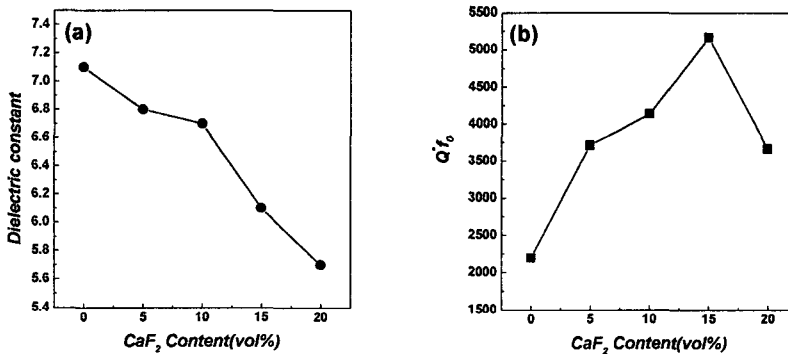


Fig. 3. Dielectric properties change as a function of CaF<sub>2</sub> content; (a) Dielectric constant and (b) Q × f<sub>0</sub>.

CaF<sub>2</sub> 첨가량에 따른 유전상수 및 품질계수 변화를 Fig. 3에 보였다. CaF<sub>2</sub>의 첨가량의 증가는 유전율의 감소 및 품질계수의 증가를 가져왔다. 그러나 CaF<sub>2</sub>의 함량이 20 vol.% 인 경우는 수축률 측정결과에서도 보였듯이 치밀화가 이루어지지 않아 기공형성에 따른 유전율과 품질계수의 감소를 가져왔다. 이러한 유전특성의 변화는 유리에 비해 유전특성이 우수한 CaF<sub>2</sub>의 첨가에 기인한 것으로 보여진다. Fig. 1과 2에 보였듯이 CaF<sub>2</sub>와 유리 혼합물의 소결은 CaF<sub>2</sub> 입자와 유리사이의 반응이 있음을 간접적으로 보여주고 있다. 그러나 이러한 반응은 유리의 결정화시 결정상의 변화를 가져오지는 않았다.

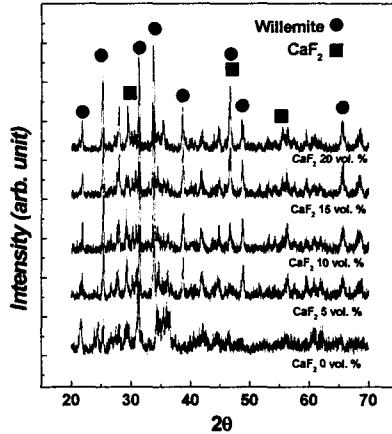


Fig. 4. XRD analysis of the  $\text{CaF}_2$ +ZMBS glass mixtures.

Fig. 4에 순수 ZMBS 유리 및  $\text{CaF}_2$ 가 첨가된 소결시편의 XRD 분석결과를 보였다. 분석결과에서 알 수 있듯이 순수 유리 및  $\text{CaF}_2$ 가 첨가된 경우 모두 willemite상이 주 결정상으로 석출되었다. 따라서  $\text{CaF}_2$ 의 첨가에 따른 유전특성의 변화는 결정상변화에 기인 한 것이 아니고 단순히 유리와  $\text{CaF}_2$  입자간의 유전특성의 혼합법칙으로 예측이 가능하다고 판단된다.

$\text{CaF}_2$  분말을  $1200^\circ\text{C}$ 에서 치밀화 후 유전특성 측정 결과 유전상수 6.1, 품질계수 40000GHz 값을 보였다. 따라서 모유리보다 우수한 특성을 갖는  $\text{CaF}_2$ 의 첨가는 유전특성을 향상시킨다고 판단된다. 또한 이러한  $\text{CaF}_2$  입자는 본 연구에서 선택된 유리의외에 다른 다양한 유리조성에도 같은 효과를 보일 수 있다고 기대된다.

#### 4. Conclusions

ZMBS 유리에  $\text{CaF}_2$  첨가는 유리의 점도를 감소시켜 결정화 온도 및 수축온도를 감소시켰다. 이러한  $\text{CaF}_2$ 의 최대 첨가량은 주어진 유리조성에 있어서 15 vol. %이었다. 이러한 소결성 및 결정화 개시온도의 변화는 모 유리와  $\text{CaF}_2$ 의 반응에 의한 결과로 보여지며 이 반응은 결정상의 변화나 이차상의 형성에는 영향을 미치지 않았다. 15 vol.%의  $\text{CaF}_2$  첨가시 유전상수는 7.1에서 5.6로 감소하였고 품질계수는 2200에서 5000GHz로 유전특성이 향상되었고 소결온도는  $750^\circ\text{C}$ 이었다.

#### 감사의 글

본 연구는 자화전자의 위탁과제 개발로 수행된 것으로 이에 감사 드립니다

#### References

1. R. C. Frye, "The Impact of Passive Component Integration in Mixed-Signal Application," *IEEE EPEP Digest*, pp.181-183 (1996).

2. J. Rector, "Economic and technical Variability of Integral Passive," *IEEE ETCT Digest*, pp.218-224 (1998).
3. R. L. Brown and P. W. Polinski, "The Integration of Passive Components Into MCMs Using Advanced Low-Temperature Cofired Ceramics," *International Journal of Microcircuit and Electronic Packaging*, **16**(4), pp.328-338 (1993).
4. W. Eurskens, "Design and Performance of UHF band Inductors, Capacitors and Resonators Using LTCC Technology for Mobile Communication Systems," *IEEE MTT-S Digest 3*, pp.1285-1288 (1998).
5. H. Kagata, T. Inoue, J. Kato and I. Kameyama, "Low-Fire Bismuth-Base Dielectric Ceramics for Microwave Use," *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**(9B), 3152-3155 (1992).
6. H. Mandai and S. Okubo, "Low Temperature Fireable Dielectric Ceramic Material," *Am. Ceram. Soc. Trans.*, No. 32, pp.91 (1993).
7. N. Kamehara, K. F. D. Kurihara, and K. Niwa, "Multilayer Glass Ceramic Prodn. Structure with Copper Conductors-by Two -Stage Firing with Water vapour in First Stage," U.S. patent No. 4,504,339 (1985)
8. M. Takabatake, J. Chiba, and Y. Kokubu, "Composition for Multilayer Printed Wiring Board-Comprises Borosilicate Glass, Alumina and Forsterite Powders," U.S. patent No. 4,593,006 (1986)
9. L.C. De Jonghe, M.N. Rahaman, and C.H. Hsueh, "Transient Stresses in Bimodal Compacts During Sintering," *Acta Metall.*, **34**[7] pp.1467-71 (1986).
10. R. Raj and R.K. Bordia, "Sintering of Bimodal Powder Compacts," *Acta Metall.*, **32**[7] pp.1003-1019 (1984).
11. C.H. Hsueh, A.G. Evans, R.M. Cannon, and R.J. Brook, "Viscoelastic Stresses and Sintering Damages in Heterogeneous Powder Compacts," *Acta Metall.*, **34**[5] pp.927-36 (1986).
12. K. H. Lee, C. B. Hong, "Synthesis and Characterization of Particle-filled Glass/Glass-Ceramic Composites for Microelectronic Packaging(I), *J. Microelectronics and Packaging Soc.* **6**[1], pp.11-21, (1999)
13. B. W. Hakki and P. D. Colemann, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range," *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, **MTT-8**, pp.401-410 (1960).