

인산염계 유리와 BNT 세라믹 복합체의 저온소결 및 마이크로파 특성평가

이용수*, 오영석*, 강원호*

*단국대학교 신소재공학과

Abstract

저온 소성이 가능한 유전체재료 개발을 글래스-세라믹스 복합체를 제조하고자 하였다. BNT($\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$)계 세라믹스를 기본조성으로 하고, 인산염계 글래스 프리트의 첨가를 통해 제조된 글래스-세라믹스 복합체의 소결특성 및 유전특성을 조사하였다. 글래스 프리트의 첨가량이 증가하고 소결온도가 높아질수록 소결 수축률과 상대밀도가 증가함을 알 수 있었으며, 글래스 프리트의 첨가량을 첨가하였을 경우 BNT계 세라믹스에서의 주결정상인 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 와 더불어 Hexagonal system을 갖는 $\text{KCaNd}(\text{PO}_4)_2$ 을 확인하였다. 복합체를 소결한 후 유전특성을 측정하였는데, 유전율(ϵ_r)은 감소하는 경향을 나타내었다.

1. 서론

오늘날 무선 이동통신산업이 빠른 속도의 성장을 거듭하면서 마이크로파[1] 응용이 가능한 저비용, 고집적 회로 제작에 집중되며, 또한 전기적인 고성능, 신뢰도, 회로 소형화 및 표면실장화(SMD, Surface mounting device)와 복합모듈화(MCM, Multi-chip module)을 요구하고 있다. 이러한 응용을 위해서 최근 저온동시소성세라믹스(LTCC, Low Temperature Cofired Ceramic) [2], [3] 기술이 활발히 연구되고 있다. LTCC 소재는 신호 전달 속도 및 전지의 수명을 위해 낮은 유전율과 저손실이어야 하고 저저항, 저융점 전극인 Ag, Au, Cu 등 전극의 사용을 위해 1000°C 이하에서 저온소성이 가능해야 한다. 현재까지 저온동시소성세라믹스는 크게 기관용 재료와 내장 캐패시터용 재료로 구분할 수 있는데, 기관 재료로서는 신호전달속도를 높이기 위해 10 이하의 저유전율을 갖는 유리와 알루미나 등의 충전제를 혼합한 복합계, 유리와 세라믹스가 열처리과정에서 반응하여 제 2 의 결정상을 형성하는 계, 그리고 코디어라이트(cordierite)와 같은 결정화 유리계 등이 있다. 내장 캐패시터용 재료로서는 필터 등 다기능성 요소(component)를 구성하기 위한 다양한 유전율을 갖는 물질들로, 기관용 재료보다 큰 $10 \sim 100$ 정도의 유전율을 갖는 조성들은 크게 세가지로 분류될 수 있다. 첫째는 기존의 알려진 다양한 유전율 대역의 저손실 물질과 저온소결을 위해 글래스가 첨가된 조성[4]이고, 둘째는 비교적 낮은 소결온도($1100 \sim 1300^\circ\text{C}$)를 갖는 물질에 소결조제로 소량의 산화물이 첨가된 조성, 마지막으로 글래스나 소결조제 없이 자체적으로 900°C 미만의 저온소결이 가능한 새로운 조성들이 연구되고 있다.

본 연구에서는 인산염($K_2O-CaO-P_2O_5$)계 유리를 대상으로 하여 P_2O_5 가 40mol%에서 60mol% 범위 내에서 안정한 유리형성조건을 만족하는 조성을 선정하여 유리를 제조하고, 제조된 유리에 대해 P_2O_5 함량 변화에 따른 글래스-세라믹 복합체를 제조하여, 유리와 세라믹의 혼합비 및 소결온도 등을 변화시켜 실험함으로써 glass frit 의 특성이 저온소성용 글래스-세라믹 복합체에 미치는 영향을 규명하고, 900℃에서 전도도가 높고, 저융점인 Ag, Cu 등의 내장전극과 동시소성할 수 있고, 20~80의 중유전율을 갖는 글래스-세라믹스 복합체를 제조하고자 하였다.

2. 실험 방법

유리의 형성 여부의 확인을 위해 선정된 조성은 $CaCO_3$ (Yakuri pure chemicals co., 99.0%), H_3PO_4 (Daejung chemicals & matals co., 85%), K_2CO_3 (Junsei chemical co., 99.5%)를 출발원료로 사용하여 배치를 제조하였으며, Pt Crucible 에 넣어 전기로에서 조성에 따라 1300℃에서 용융하였다.

Table 1. Chemical composition of glass

Samples	K_2O	CaO	P_2O_5
KCP-4	30	30	40
KCP-5	25	25	50
KCP-6	20	20	60

Table 2. Tg, Ts & α of the glasses

Samples	Tg(℃)	Ts(℃)	TEC($\times 10^{-6}/^{\circ}C$)
KCP-4	412	436	17.02
KCP-5	350	375	15.71
KCP-6	268	304	15.07

선정된 조성별로 준비된 시편은 DTA-TMA(Rigaku, TMA 8140)를 이용하여 유리전이점(Tg), 연화점(Ts) 및 열팽창계수(α)를 측정하였으며, 제조된 유리시편을 분말상으로 하여 DSC(DSC-50, Shimadzu)를 이용하여 전이온도를 측정하였다.

glass-ceramic 복합체 제조를 위한 출발물질로서, 세라믹은 BNT($BaO-Nd_2O_3-TiO_2$)계 상용분말(MBRT-90, Fuji Titanium Industry Co., Ltd)을 사용하였으며, 이 상용분말에 제조된 $K_2O-CaO-P_2O_5$ 계 유리 프릿을 사용하였다. 복합체의 성형성을 부여하기 위해 결합제로 10 wt%의 PVA(Poly-Vinyl Alcohol) 수용액을 부여하기 위해 1 wt% 첨가한 후, 폴리에틸렌 용기내에 분말과 에탄올을 용매로 넣은 후 24 시간 습식 볼밀 혼합하였다. 혼합된 분말로부터 글래스-BNT 계 세라믹 혼합 분말을 각각 3.0g 씩 칭량하여 지름 15 mm ϕ 인 원형몰드로 일축가압 성형하였다. 시편의 소결은 실리콘리트 전기로에서 상온부터 소결온도(900~1200℃, 100℃간격)까지 5℃/min.의 속도로 승온하여 2 시간 동안 유지한 후 상온까지 냉각하였다. 실험에 사용한 출발물질의 상(phase) 및 소결후의 glass/ceramic 복합체의 상을 관찰하고자 시편은 분말시료로 하여 X-선 회절분석(Shimadzu Co., XD-D1)을 실시하였다. 출발물질의 입자형태와 소결체에 형성된 기공분포 및 소결정도를 관찰하고자 주사전자현미경(SEM: JSM-5200, JEOL, Japan)으로 관찰하였다. 제조된 마이크로웨이브용 glass/ceramic 복합체의 유전적 특성을 관찰하고자 유전율(ϵ_r)과 유전손실($\tan\delta$) 및 Quality Factor($Q \times f$)를 측정하였다. 시편의 ϵ_r 과 $Q \times f$ 값은 Hakki-Coleman 의 급속 공진기 방법⁴⁹⁾에 의해 network analyser(HP 8753E U.S.A)를 이용하여 공진주파수를 찾은 후 그 주파수에서 유전특성값을 측정하였고, 이때 시편의 형상은 cylinder 형태로 평행한 두 개의 도체 사이에 삽입한 다음 TE₀₁₁ 모드의 공진주파수를 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

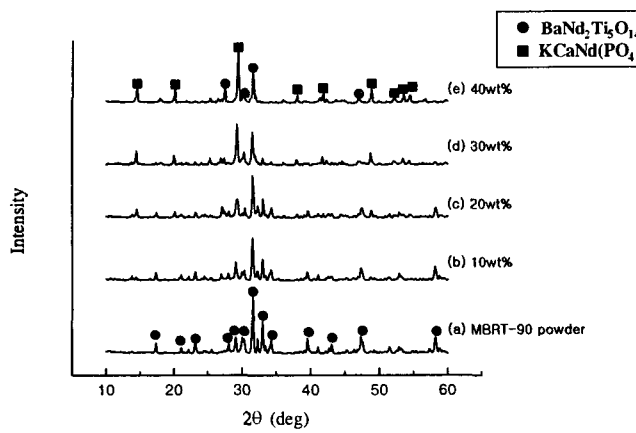


Fig. 1. XRD patterns of MBRT-90 with KCP-4 glasses sintered at 900°C : (a) MBRT-90 and (b) 20wt%, (d) 30wt%, (e) 40wt%

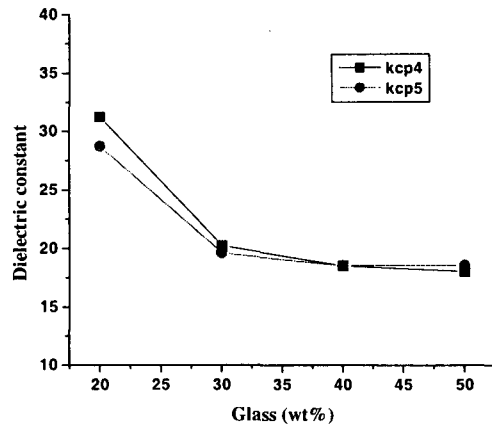


Fig. 2. Dielectric constant(ϵ_r) of MBRT-90 sintered at 1100°C with KCP glasses addition 10wt%

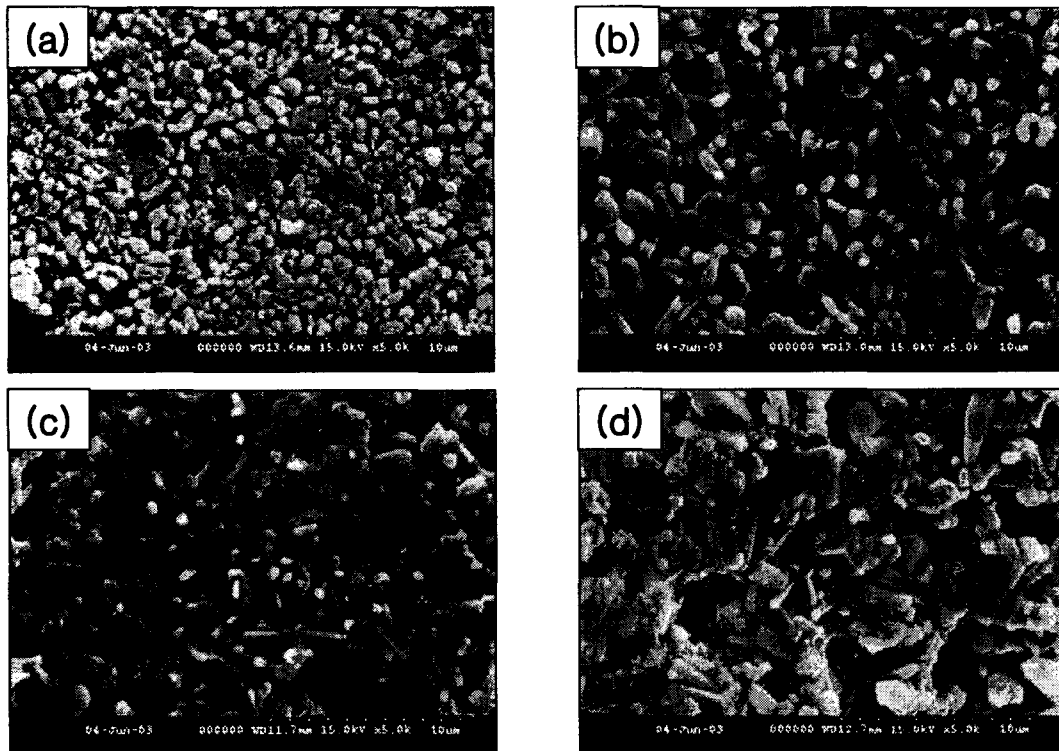


Fig. 3. SEM images of MBRT-90 sintered at 1100°C with different KCP-4 glass content : (a) 10wt%, (b) 20wt%, (c) 30wt% and (d) 40wt%

P_2O_5 조성에 대한 유리 전이온도와 연화점 및 thermal expansion coefficient 를 Table 2.에 나타내었다. P_2O_5 의 함량이 증가할수록 유리 전이온도 및 연화온도는 저온부로 이동하며, thermal expansion coefficient 는 감소하였다. Figure 1.에 나타낸 바와 같이 X-선 회절분석결과 복합체의 분말은 $BaNd_2Ti_3O_{11}$ 의 단일상이었으나 KCP-4 와 KCP-5 의 유리 프릿이

첨가됨에 따라서 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 의 주 피크가 감소하였고 새로운 회절 패턴 즉, 새로운 상이 생성된 것을 볼 수 있다. Fig. 2 에는 KCP-4 의 글래스 프릿 첨가량에 따라 1100°C에서 소결한 MBRT-90 의 유전율(ϵ_r) 변화를 나타내었다. 유전상수의 변화를 살펴보면 KCP-4 의 글래스 프릿 첨가량이 증가할수록 유전율이 감소하는 것을 알 수 있었다. P_2O_5 함량 변화에 따른 유전율에는 KCP-4 와 KCP-5 의 첨가량이 30wt% 이상일 때는 유전율이 20 이하로 감소하면서 두 조성의 유전율이 근접해짐을 볼 수 있었다.

또한 X-선 회절분석 결과 상변화에 따른 미세구조의 변화를 살펴보고자 SEM 측정을 실시하였다. Figure 3. 에는 KCP-4 글래스 프릿의 첨가량을 10 ~ 40wt%로 첨가하여 1100°C에서 소결한 MBRT-90 시편의 미세구조 사진을 나타내었다. KCP-4 글래스 프릿의 첨가량이 10wt%에서 40wt%로 증가할수록 일정한 크기와 모양의 입자들이 점점 모양과 크기가 일정치 않은 입자로 바뀐 것을 확인할 수 있었다. 10~20wt%의 글래스 프릿을 첨가한 경우가 30wt%와 40wt%를 첨가한 경우보다는 치밀도가 높은 것을 알 수 있으며, 표면기공률 또한 상승하고 있음을 관찰할 수 있었다. 표면기공률의 증가는 유전특성에서 유전율을 낮추고 유전손실을 증가시키는 가장 큰 요인이 된다. 이는 X-선 회절분석에서 알 수 있듯이 30~40wt%가 첨가된 MBRT-90 시편의 주결정상인 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 이 감소하면서 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 와 더불어 $\text{KCaNd}(\text{PO}_4)_2$ 이 공존하면서 나타난 현상으로 고려될 수 있다.

4. 결 론

$\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 계 유리 제조시 P_2O_5 의 함량을 40~60mol% 증가시킴에 따라 유리전이온도와 연화온도 및 열팽창계수는 감소하였다. KCP-4 와 KCP-5 유리 프릿의 첨가량이 20wt% 이상으로 증가할 경우 BNT 계 세라믹스에서의 주결정상인 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 의 감소와 $\text{KCaNd}(\text{PO}_4)_2$ 이 생성되어 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 와 더불어 존재하는 것을 관찰하였다. 또한 BNT 계 세라믹스에 KCP 계 유리 프릿을 20~40wt% 첨가함으로써 유전율(ϵ_r)은 감소함 확인하였다.

참고문헌

- [1] S. Y. Liao, "Microwave Devices and Circuits", Prentice-Hall, Inc.
- [2] 김동완, 홍국선, "저온동시소성 세라믹스 소재의 기술 동향", 세라미스트, 6(1), 21-25, (2003)
- [3] K. Kondo, M. Okuyama and Y. Shibata, "Low Temperature Firing Ceramic Material for Multilayer Ceramic Substrates", Advances in Ceramics, 19, 77-87, Edited by J.B Blum and W.R. Cannon, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, (1986)
- [4] K. G. Ewsuk, "Ceramic-Filled-Glass Composite Sintering", pp. 279-295 in Ceramic Transactions, vol. 15, Edited by K. M. Nair, R. Pohanka, R. C. Buchanan, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, (1990)