

Glass Frit 첨가에 따른 LTCC용 마이크로파 유전체의 유전 특성

윤중락, 이석원*, 이현웅**, 김지균**
삼화콘덴서 연구소, 호서대학교*, 명지대학교**

The Microwave Dielectric Properties on Glass Frit Addition of Low Temperature Co-fired Ceramic

Jung Rag Yoon, Serk Won Lee*, Heon Young Lee**, and Jee Gyun Kim**
Samwha Capacitor Co., Ho-Seo University*, Myong-Ji University**

Abstract

The crystalline and dielectric properties on Al_2O_3 filled glass frit ($CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO-B_2O_5$) with admixtures of TiO_2 have been investigated. The dielectric constant value of 7.5~7.8, quality factor value of 700 were obtained for glass frit : Al_2O_3 (50 : 50 wt%) ceramics. As the amount of TiO_2 increased, temperature coefficient of dielectric constant were decreased..

Key Words : Glass Frit, LTCC(Low Temperature Co-fired Ceramic), Dielectric Constant, Quality Factor(Q), Temperature Coefficient

1. 서 론

최근 정보화 사회의 급속한 발전에 따라 무선통신기기를 이용한 고주파 부품의 수요가 급속히 증가되고 있다. 무선통신기기에 사용되는 수동 부품의 경우 상대적으로 큰 부피를 차지하고 있으며 이들의 소형, 경량, 복합 다기능화가 절실히 요구되고 있다. 사용 주파수 대역이 고주파화 되면서 고유전율, 저손실의 고주파 유전 재료들이 개발되어 수동부품의 소형화에 기여하고 있다. 특히, 최근에는 부품의 고기능, 고 신뢰성은 물론 소형 복합화 및 다기능을 가진 일체형 적층 칩 부품 개발이 가속화되고 있다.⁽¹⁾

고주파 부품의 고주파 대역에서 손실을 줄이기 위하여 비저항이 적으면서 용융점이 낮은 Ag 또는 Cu 등과 같이 전극의 사용이 증대되고 있다. 따라서 용융점이 낮은 금속 도체들과 LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics) 기술을 이용하여 유전체 재료를 동시에 소결하기 위해서는 유전체 재료 또한 1000°C 이하의 온도에서 소성이 가능해야 한다.⁽²⁾ 고주파 대역에 적용되는 저온 소결용 유전체 재료는 유전율과 열팽창계수가 낮은 유리 프리트 (glass frit)에 Al_2O_3 를 혼합하여 유리를 매트릭스

로하고 세라믹스를 충전제로 하는 방법과 결정화가 가능한 조성을 갖는 유리 프리트를 열 처리시 결정화하는 유리로부터 원하는 결정상을 석출시키는 방법이 있다. 또한 낮은 용점을 가지는 산화물들을 혼합하여 상대적으로 낮은 온도에서 소결이 가능한 화합물을 만드는 방법이 있으며 대표적인 예로서 $Bi_2O_3-Nb_2O_5$ 계에 CuO, V_2O_5 를 첨가하여 소결 온도를 900°C 이하로 낮추었다.⁽²⁾

본 연구에서는 이동통신용 단말기에 이용되는 다기능을 가진 일체형 적층 칩 부품의 하나인 안테나 스위치 모듈을 제작하기 위한 저온 소결 유전 재료를 연구하였다. 저온 세라믹 유전체 재료로서 $CaO-Al_2O_3-MgO-B_2O_5-SiO_2$ 계를 주성분으로 하는 유리 프리트에 세라믹 충전제로서 Al_2O_3 를 첨가하여 소결 및 유전특성을 조사하였으며, 온도 특성을 개선하기 위해 TiO_2 첨가에 따른 온도 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용한 조성은 [표 1]로서 산화물과 탄산계 원료 분말을 사용하였다. 원료 분말을 표 1과 같이 평량한 후 알루미늄 불을 이용하여 6시간

건식 혼합하였다. 건식 혼합한 원료를 백금도가니를 이용하여 1500℃에서 2시간 열처리하여 용융한 후 상온으로 급냉하여 유리 프리트를 제작하였다. 유리 프리트를 막사사발을 이용하여 1차 분쇄한 후 알루미나 용기에 알루미나 불과 알코올을 이용하여 50시간 분쇄하여 평균입경이 1~1.5um의 glass frit를 제작하였다.

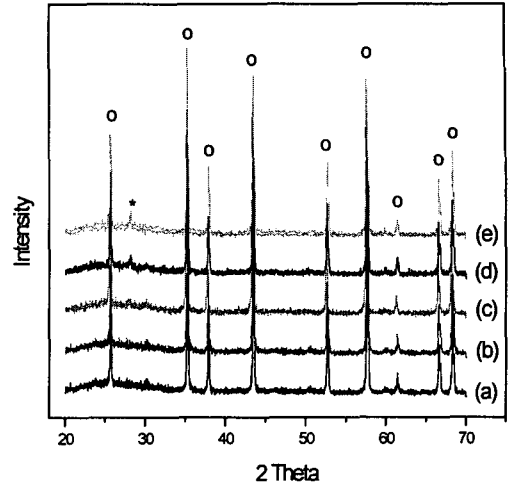
표 1. Composition of glass frit (wt%).

	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	MgO	B ₂ O ₃	SiO ₂
glass 1	24	12	3	15	46
glass 2	22	14	3	15	46
glass 3	20	16	3	15	46

세라믹 충전제로서 Al₂O₃(Sumitomo Chemical Co.)를 사용하였으며 유전특성 및 소결온도를 고려하여 Al₂O₃ 분말과 유리 프리트를 무게비 50 : 50으로 불 밀을 이용하여 혼합하였다. 혼합한 원료는 PVA 바인더를 첨가한 후 1 ton/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편을 600℃까지 분당 3℃로 승온한 후 600℃에서 2시간 유지하여 바인더를 탈지하였으며 본 소결은 810℃~890℃ 범위에서 1시간 유지하였으며 냉각은 노냉하였다. 유전 특성은 HP社 4192A를 이용하여 1 MHz에서의 용량과 품질계수(Q) 값을 측정하였으며 온도 특성은 유전계수 측정기 (S&A Inc)를 이용하였다. 또한, 소결 온도 및 첨가량에 따른 결정상의 변화를 분석하기 위해 XRD(Rigaku 社) 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

[그림 1]은 glass 2와 Al₂O₃를 50 : 50wt%로 혼합한 조성의 소결온도에 따른 XRD 결과 나타내었다. XRD분석 결과, 소결 온도와 상관 없이 유리 프리트와 Al₂O₃에 의한 (Ca,Mg)Al₂ Si₂O₈이 주상으로 나타나고 소성온도가 920℃에서 CaB₂O₄로 예상되는 상이 보이고 있다. 이와 같은 결과는 CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO계 유리 조성을 Al₂O₃와 동시 소결할 경우 MgO양이 5wt%이하 일때 MgAl₂O₄상과 같은 스피넬계와 같은 2차상이 생성되기 어려운 것으로 알려져 있으며 본 실험 결과에서도 유사한 결과를 나타내었다.^(3,4)



o : (Ca,Mg)Al₂ Si₂O₈, * CaB₂O₄

그림 1. XRD patterns for the glass 2 added Al₂O₃ sintered at (a)810℃, (b)830℃, (c)850℃, (d)870℃, (e)890℃.

[그림 2]는 유리 프리트 및 소결온도에 따른 유전을 변화로서 유리 프리트에 따른 유전율은 변화는 크게 보이지 않았으며 소결 온도 증가에 따라 유전율은 증가하는 양상을 보이거나 850℃부터는 유전율이 7.5~7.8 로서 기존에 발표된 저온소결 유전체 재료와 유사 값을 나타내었다.⁽⁴⁾

[그림 3]은 유리 프리트 및 소결 온도에 따른 품질계수로서 유리 프리트에 의한 영향 보다는 소결 온도에 의한 영향이 크게 나타남을 볼 수 있다. 일반적으로 품질계수의 경우 완전 결정에서는 격자 진동의 부조화에 의한 감쇄정수에 밀접한 관계가 있지만 다결정체 세라믹스의 경우 격자 결함, 결정립계, 기공, 2차상 등이 감쇄 정수를 증가시켜 품질 계수를 악화시킨다. 본 실험에서 소결 온도 증가에 따라 품질계수가 증가하는 것은 이차상에 의한 영향보다는 소결성 증가에 의한 것으로 예상된다.

[그림 4]는 소결온도가 890℃에서 glass 2번 조성과 Al₂O₃를 50 : 50wt%로 혼합한 조성의 TiO₂ 첨가량에 따른 XRD 결과를 나타내었다. XRD 분석 결과 (Ca,Mg)Al₂ Si₂O₈이 주상으로 나타나고 TiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 (Ca,Mg)₂ TiSi₂O₈상과 TiO₂ 상이 다수 존재함을 볼 수 있다.

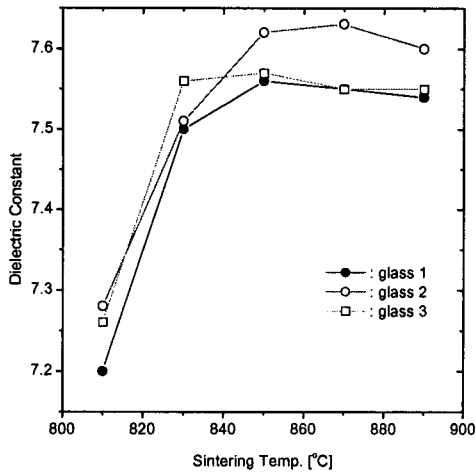


그림 2. Dielectric constant as a function of sintering temperature and glass frit.

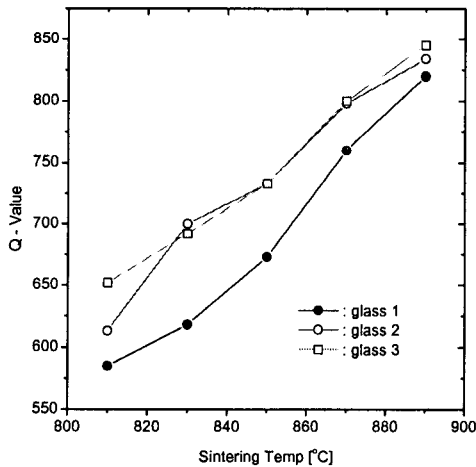
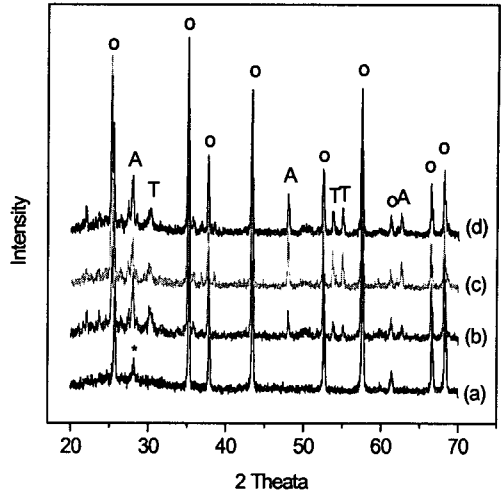


그림 3. Quality factor as a function of sintering temperature and glass frit.



o : $(Ca,Mg)Al_2Si_2O_8$, A : $(Ca,Mg)_2TiSi_2O_8$,
 T : $TiO_2 * CaB_2O_4$
 그림 4. XRD patterns as a function of TiO_2 content for the glass 2 added Al_2O_3 sintered at $890^\circ C$.

[그림 5]는 glass 2번 조성과 Al_2O_3 를 50 : 50wt%로 혼합한 조성의 TiO_2 첨가량 및 소결 온도에 따른 유전율의 변화이다. 소결온도가 $860^\circ C$ 까지는 소결온도가 증가할수록 유전율은 증가하는 양상을 보이나 TiO_2 함량이 10wt% 이상의 경우에는 소결 온도가 증가 할수록 감소하는 경향을 나타낸다. 이와 같은 결과는 [그림 4]의 XRD 결과에서 보듯이 결정상의 변화에 의해 나타나는 것으로 TiO_2 가 5wt%인 경우는 높은 유전율을 가지는 TiO_2 상에 의해 유전율이 증가하나 10wt% 이상에서는 저 유전율 가지는 것으로 알려진 $(Ca,Mg)_2TiSi_2O_8$ 상이 증가하여 유전율이 감소되는 것으로 예상된다.

[그림 6]은 glass 2번 조성과 Al_2O_3 를 50 : 50wt%로 혼합한 조성의 TiO_2 첨가량 및 소결 온도에 따른 품질계수이다. TiO_2 첨가량이 10 wt%, 소성온도 $860^\circ C$ 까지는 첨가량 및 소결 온도 증가에 따라 유전율이 증가하는 양상을 볼 수 있으나 TiO_2 가 15wt% 첨가된 경우 품질계수가 감소하는 것으로 보아 TiO_2 과잉에 의한 소결성 저하나 이차상에 의한 영향으로 것으로 판단된다.

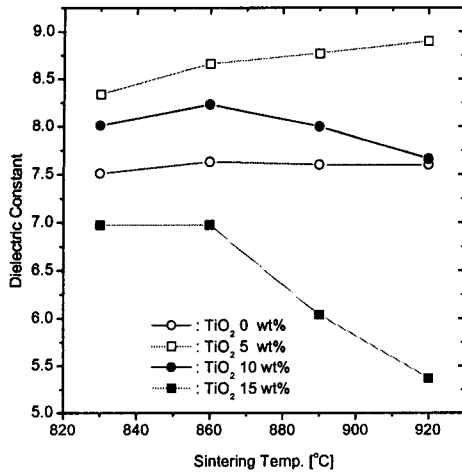


그림 5. Dielectric constant as a function of sintering temperature and TiO₂ content.

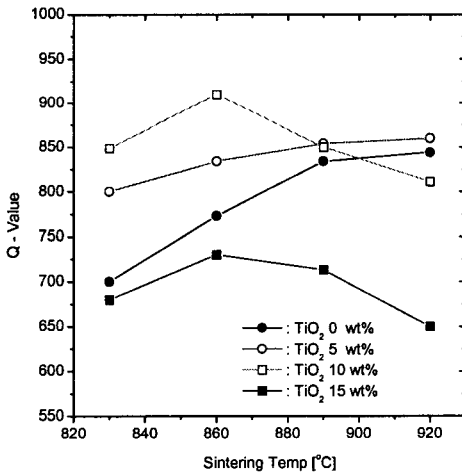


그림 6. Quality factor as a function of sintering temperature and TiO₂ content.

[그림 7]은 glass 2번 조성과 Al₂O₃를 50 : 50wt%로 혼합한 조성의 TiO₂ 첨가량 및 소결 온도에 따른 유전율의 온도계수이다. TiO₂ 첨가량이 10wt%까지는 첨가량 증가 및 소결온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이는 데 비하여 TiO₂

가 15wt%에서는 예상과는 달리 증가하는 양상을 보인다. 저온 소결 유전체로서 사용되기 위해서는 공진주파수 온도계수(T_f)는 0 ppm/°C가 요구되며 공진주파수 온도계수와 유전율의 온도계수(T_ε) 관계식을 보면 유전율의 온도계수가 20~30 ppm/°C인 경우가 공진주파수 온도계수가 0에 가깝다.

$$T_f = -(1/2)T_\epsilon - a$$

(a : 유전체의 열팽창계수, 일반적으로 3~15)

[그림 7]의 결과를 보면 TiO₂를 첨가하지 않은 경우 170~200 ppm/°C로 나타나고 있으며 기존의 보고에 의하며 Al₂O₃ 유전율의 온도특성 계수는 130~150 ppm/°C로서 유사한 특성을 보이고 있다. TiO₂를 첨가한 경우 공진주파수 온도 계수가 감소하는 것은 TiO₂ 유전율의 온도 계수는 750 ppm/°C이고 (Ca,Mg)₂ TiSi₂O₈계의 유전율의 온도 계수가 110 ppm/°C인 상의 존재로 인해 나타나는 결과로 예상된다.⁽⁴⁾

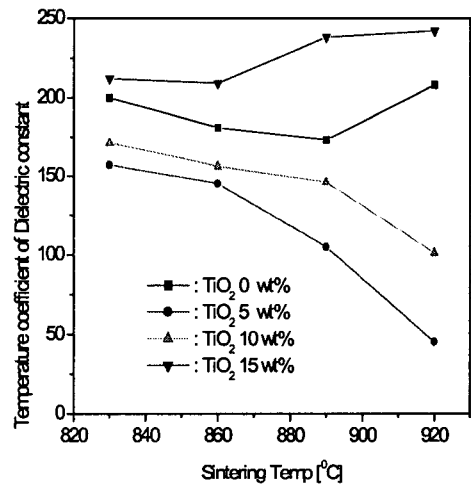


그림 7. Temperature coefficient of dielectric constant as a function of sintering temperature and TiO₂ content.

4. 결론

CaO-Al₂O₃-MgO-B₂O₃-SiO₂계를 주성분으로 하는 유리 프린트에 세라믹 충전제로서 Al₂O₃를 첨가하여 소결 및 유전특성을 조사하여 다음과 특성을 얻었다.

- 1) 유리프릿과 Al_2O_3 이 50 : 50wt%에서 850°C부터 유전율 7.5~7.8, 품질계수 700이상의 유전 특성을 얻을 수 있었다.
- 2) 유리 프릿과 Al_2O_3 이 50 : 50wt%에서 TiO_2 를 첨가하여 유전율의 온도 계수가 감소하였으며 TiO_2 의한 $(Ca,Mg)_2 TiSi_2O_8$ 와 TiO_2 상이 존재하였다.
- 3) 소결 온도와 유전율의 온도계수를 고려시 LTCC 용 재료로서 우수한 특성을 나타내고 있다.

참고 문헌

- [1] Tsutomu ODA, Norio NAKANO, "LTCC Technology for High Frequency Module", Materials Integration ELECTRONIC CERAMICS. No 12, Vol. 15, PP 24 28 (2002)
- [2] H.C.Ling, M.F.Yan and W.W.Rhodes, "High Dielectric Constant and Small Temperature Coefficient Bismuth Based Dielectric Composition", J.Mater.Res.5[8], pp 1752, 1990
- [3] J.J.Kim, B.K.Kim,B.M.Song, D.Y.Kim and D.N.Yoon, "Effect of Sintering Atmosphere on Isolated Pores During the Liquid Phase Sintering of $MgO-CaMgSiO_4$ ", J.Am.Ceram.Soc., 70(10), 734 737, 1987
- [4] Steve Xunhu Dai, Rong Fong Huang and David L, "Use of Titanates to Achieve a Temperature Stable Low Temperature Cofired Ceramics Dielectric for Wireless Application", J.Am.Ceram.Soc., 85[4] 828 832 (2002)
- [5] Wen-Cheng Tzou, Ying-Chung Chen, Sang-Li Chang and Cheng-Fu Yang, "Microwave Dielectric Characteristics of Glass-Added $(1-x)Al_2O_3-xTiO_2$ Ceramics, Jpn.J. Appl.Phys.Vol.41 (2002) pp. 7422-7425