

Zinc-borosilicate Glass Frit 첨가에 따른 0.7Ca(Li_{1/4}Nb_{3/4})O₃-0.3CaTiO₃ 세라믹스의 마이크로파 유전 특성

윤상옥, 김관수, 조태현, 오창용, 김찬항, 심상홍*,
강릉대학교, 삼척대학교*

Microwave Dielectric Properties of 0.7Ca(Li_{1/4}Nb_{3/4})O₃-0.3CaTiO₃ Ceramics Added with zinc-borosilicate Glass Frit.

Sang-Ok Yoon, Kwan-Soo Kim, Tae-Hyun Jo, Chang-Yong Oh, Chan-Hang Kim and Sang-Heung Shim*
KangNung Nat. Uni., SamCheok Nat. Uni.*

Abstract

저온동시 소성용(low temperature co-fired ceramics, LTCC) 마이크로파 유전체를 만들기 위해 Ca(Li_{1/4}Nb_{3/4})O₃ 마이크로파 유전체 세라믹스에 zinc-borosilicate glass를 첨가하여 소결 특성과 마이크로파 유전 특성을 조사하였다.

Ca(Li_{1/4}Nb_{3/4})O₃와 0.7Ca(Li_{1/4}Nb_{3/4})O₃-0.3CaTiO₃에 zinc-borosilicate를 5~30wt% 첨가하여 소결한 결과 875~925℃에서 동시 소성이 가능한 것으로 확인되었으며 zinc-borosilicate glass의 함량이 증가할수록 저온에서 소성이 가능하였지만 과량의 액상과 2차상이 형성되면서 유전율과 품질계수가 저하되는 경향을 나타내었다.

Ca(Li_{1/4}Nb_{3/4})O₃에 5wt%의 zinc-borosilicate를 첨가하여 900℃에서 소성한 결과 가장 우수한 유전 특성($\epsilon_r=17.45$, $Q \times f_0=5487$)을 나타내었고, 유전율을 높이기 위해 CaTiO₃를 0.3mol% 첨가한 0.7Ca(Li_{1/4}Nb_{3/4})O₃-0.3CaTiO₃에 10wt%의 zinc-borosilicate를 첨가하여 925℃에서 소성한 결과 가장 우수한 유전특성($\epsilon_r=44.92$, $Q \times f_0=5567$)을 나타내었다.

Key Words : LTCC, microwave dielectrics, Ca(Li_{1/4}Nb_{3/4})O₃, CaTiO₃, zinc-borosilicate glass

1. 서 론

최근 정보화 사회의 급속한 발전에 따라 시스템이 소형화, 경량화되고 있으며, 여기에 사용되는 수동부품들 또한 개발, 발전되고 있다. 사용 주파수 대역이 마이크로파 대역으로 옮겨가면서 고유전율, 저손실의 고효율성 유전체 재료들이 개발되었는데, 이것은 유전체 재료의 유전율을 높일수록 소자의 크기($\propto 1/\epsilon$)를 감소시킬 수 있기 때문이다. 더욱이 최근 개발되고 있는 휴대용 통신기기 등에 사용되는 마이크로파용 유전체는 내부도체 금속 저항에 의한 손실을 최소화하고 마이크로파 특성을 최적화 하기 위해 비저항이 낮은 Ag 또는

Cu 등으로 대체하고 있다. 그러나 Ag와 Cu는 용융점이 낮은 금속이므로 이들 금속 도체들과 LTCC(low temperature cofired ceramic) 기술을 이용하여 유전체 재료를 동시소성하기 위해서는 유전체 재료 또한 1,000℃ 이하의 저온에서 소성이 가능해야 한다.

저온소결용 마이크로파 유전체를 만드는 방법으로는 낮은 용점을 가지는 산화물과 ceramic을 혼합하여 액상소결 시키는 방법과 glass frit을 매트릭스로 하고 ceramic을 충전제로 하여 혼합하여 복합체를 제조하는 방법, glass-ceramic 공정을 이용하여 열처리시 결정화하는 유리로부터 원하는

결정상을 석출시키는 방법이 있다.

본 연구는 저온소결용(low temperature co-fired ceramics, LTCC) 마이크로파 유전체를 제조하기 위해 $\text{Ca}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3$ 에 zinc-borosilicate(ZBS) 결정화 유리를 첨가하여 LTCC용 마이크로파 유전체로의 응용 가능성에 대해 검토하였다. 또한 마이크로파 유전체에서 중요한 유전 특성을 높여주기 위해 $\text{Ca}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3$ (CLN)에 CaTiO_3 (CT)를 정량적으로 첨가하여 zinc-borosilicate 결정화 유리의 첨가량에 따른 소결특성과 유전 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 실험에서 행한 LTCC용 마이크로파 유전체의 제조공정에 대한 것을 도표로서 Fig. 1에 나타내었고, 일반적인 고상법인 산화물 혼합법(Mixed Oxide Method)을 이용하여 분말을 제조하였다.

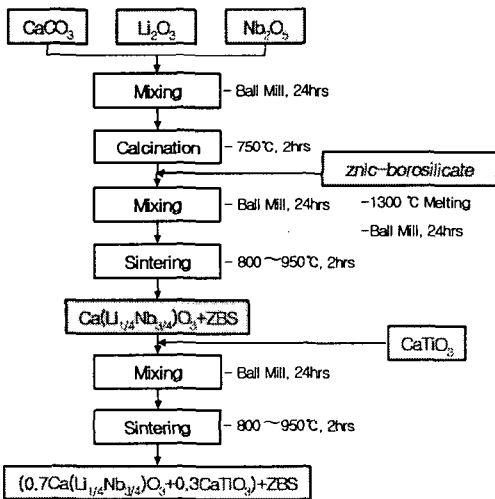


Fig. 1. Experimental procedure for the low temperature sinterable glass/ceramic.

유전체 세라믹 재료로 우베의 CaCO_3 (99.9%), 고순도의 Li_2CO_3 (99.99%), Nb_2O_5 (99.9%), CaTiO_3 (99.9%)를 사용하여 정량적으로 칭량한 후 ball mill로 혼합한 후, 750°C에서 2시간 하소하여 고유전율을 갖는 $\text{Ca}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3$, $0.7\text{Ca}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3-0.3\text{CaTiO}_3$ 을 합성하였다. glass frit은 결정화 특성을 갖고 있는 ZBS glass 사용하였다. glass 재료로 삼보의

ZnO (99.9%), 고순도의 B_2O_3 (99.9%), Junsei의 SiO_2 (99%)를 사용하여 ($\text{SiO}_2:\text{ZnO}:\text{B}_2\text{O}_3=10:65:25$)으로 칭량한 후 ball mill로 혼합하였고 1300°C에서 1시간 용융시킨 후 상온의 물에 급랭시킨 후 attrition milling하였다. 합성된 유전체 세라믹 재료에 glass frit 5~30%까지 정량적으로 칭량하여 다시 ball mill로 혼합한 후 건조하여 LTCC용 재료를 합성하였다. 성형체는 직경이 10 μ m인 원통형 mould를 사용하여 press(Carver)를 이용하여 제조하였다. 소결은 800~950°C에서 승온속도는 10°C/min로 2시간 동안 공기중에서 행하였고, 소결후 냉각은 로냉을 하였다.

2.2 물리적 특성 및 마이크로파 유전특성

분말 합성 및 상의 생성여부를 확인하기 위해 X-선 회절분석기(MO3XHF, MAC Science, Japan)로 Cu-K α target을 사용하였으며 Ni-filter를 이용하여 10°~80°범위를 4deg/min 로 조사하였다.

시편의 소결 특성은 선 수축율의 변화로써 관찰하였다. 시편의 수축율은 원래의 길이에 대한 수축된 길이를 백분율로서 나타내었다.

마이크로파 유전특성은 시편을 두 개의 평행 도체판 사이에 유전체를 넣고 Hakki-Coleman법을 사용하여 Network Analyzer(HP 8720C)로 공진 주파수 f_0 , 공진 주파수 양쪽에서 3dB 떨어진 지점에서 공진폭 Δf 와 공진주파수에서의 삽입손실을 측정하여 유전율을 계산하였다.

표면의 미세구조 관찰은 SEM (Scanning Electron Microscope. LEO420, UK)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 하소한 CLN에 CaTiO_3 를 첨가하여 CLN-CT를 합성하여서 용융시킨 ZBS glass를 5~30%까지 정량적으로 첨가하여 소결에 따른 수축율을 나타낸 것이다. ZBS glass의 함량이 5wt%일 경우에는 925°C 이상에서 소결이 가능하였고, 10~20wt%일 경우 875~925°C에서 수축율 20%의 우수한 소결성을 나타내었고, 30wt%가 되면 825°C에서 소결이 가능하지만 과량의 액상의 통한 치밀화이기 때문에 낮은 소결성을 나타내었다. CLN이 CLN-CT보다 수축율이 높은 것은 CT가 고용되면

서 소결에 영향을 주었기 때문이다. CLN, CLN-CT 모두 ZBS 결정화 유리가 10wt% 첨가하였을 경우 875~925°C에서 안정한 소결성을 나타내었다.

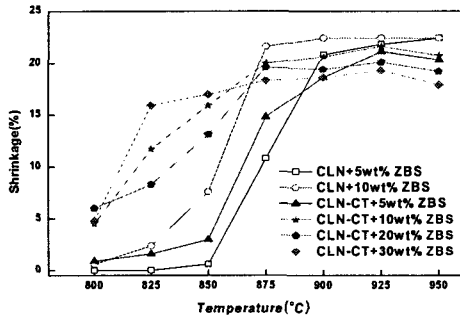


Fig. 2. Shrinkage of (CLN and 0.7CLN-0.3CT) with ZBS glass/ceramics as a function of sintered temperatures.

Fig. 3은 CLN-CT에 ZBS glass을 5~30 wt%로 정량적으로 첨가하여 850°C에서 열처리한 것의 표면 미세구조를 관찰한 결과 ZBS glass의 함량이 증가할수록 액상 형성에 의한 치밀화가 진행되는 것을 확인할 수 있었다

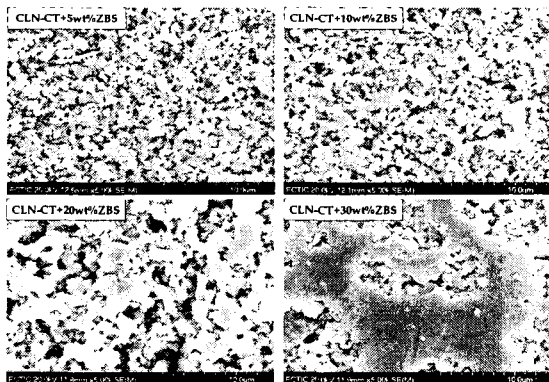


Fig. 3. SEM Micrographs of CLN-CT ceramics as a function of ZBS glass sintered at 925°C

Fig. 4와 Fig. 5는 CLN과 CLN-CT에 ZBS glass를 정량적으로 첨가하여 각각 900°C와 925°C로 열처리한 것을 X-선 회절분석한 결과로서 orthorhombic구조의 CLN과 CLN-CT의 회절상과

CaB₂O₄, Ca₂SiO₄, ZnNb₂O₆의 2차상과 유리의 결정화상인 B₂SiO₅가 관찰되었고 ZBS glass의 함량이 증가함에 따라 2차상이 증가하는데 이는 수축율과 SEM에서 나타난 결과와 일치함을 알 수 있었다.

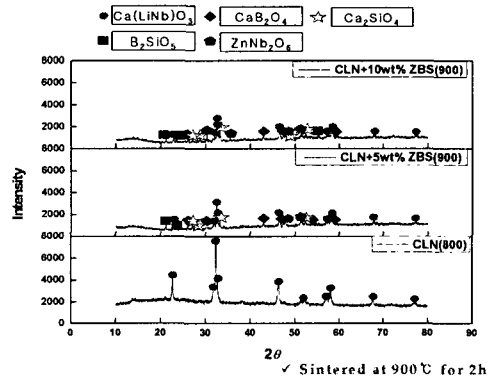


Fig. 4. XRD patterns of sintered CLN ceramics with ZBS glass additions.

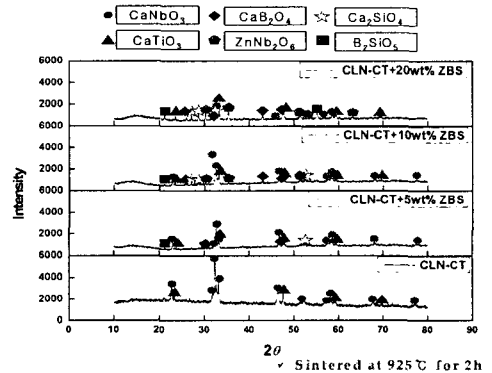


Fig. 5. XRD patterns of sintered (0.7 CLN-0.3CT) With ZBS glass additions.

일반적으로 유전체의 유전상수는 그 재료 자체의 조성에 의하여 결정되나 같은 조성에서는 재료내부에 있는 기공은 유전율이 1이기 때문에 기공이 소결되고 밀도가 증가하면 유전율은 높아지게 된다. 또한 결정립의 크기 및 2차상의 존재 유무가 영향을 미치는데 X-선 회절분석 결과에서처럼 ZBS glass 함량이 증가함에 따라 2차상이 많이 관찰되기 때문에 유전율과 품질계수가 감소하는 결

과를 확인할 수 있었다. Fig. 6.에서 CLN의 경우 소결온도에 따라 유전율이 일정하지만, CLN-CT의 경우 ZBS glass의 함량이 10wt% 이하일 경우에만 높은 유전율은 나타내었지만 함량이 더 증가하게 되면 유전율의 저하를 나타내었다.

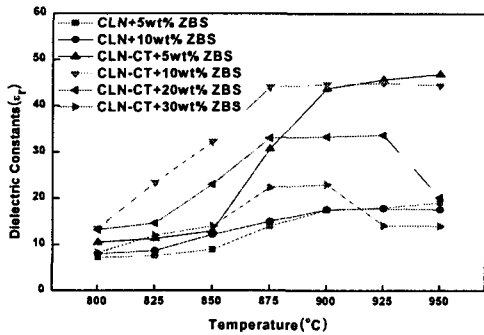


Fig. 6. Dielectric constants of (CLN and 0.7CLN-0.3CT) with ZBS glass/ceramics as a function of Sintered temperatures.

Fig. 7.은 ZBS glass의 함량을 달리하여 소결온도에 따른 시편의 $Q \times f_0$ 을 나타낸 것으로 소결온도가 증가함에 따라 품질계수가 급격히 증가하다가 900~925°C에서 감소하는 경향을 나타내었다.

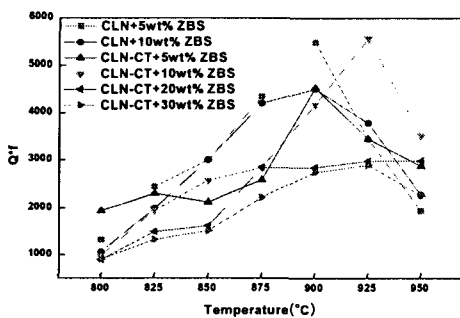


Fig. 7. $Q \times f_0$ values of (CLN and 0.7CLN-0.3CT) with ZBS glass/ceramics as a function of Sintered temperatures.

ZBS glass의 함량이 10wt%보다 높은 경우 소결온도에 관계없이 낮은 품질계수를 나타내는 것은 SEM과 XRD 분석결과에서처럼 과량의 액상과 2

차상이 형성되기 때문으로 확인할 수 있었다.

4. 결론

1. CLN와 0.7CLN-0.3CT에 ZBS glass를 5~30wt% 첨가하여 소결한 결과 875~925°C에서 동시 소성이 가능한 것으로 확인되었으며 ZBS glass의 함량이 증가할수록 저온에서 소성이 가능하였지만 과량의 액상과 2차상이 형성되면서 유전율과 품질계수가 저하되는 경향을 나타내었다.

2. CLN에 5wt%의 ZBS glass를 첨가하여 900°C에서 소성한 결과 가장 우수한 유전특성($\epsilon_r=17.45$, $Q \times f_0=5487$)을 나타내었고, 유전율을 높이기 위해 CT를 0.3mol% 첨가한 0.7CLN-0.3CT에 10wt%의 ZBS glass를 첨가하여 925°C에서 소성한 결과 가장 우수한 유전특성($\epsilon_r=44.92$, $Q \times f_0=5567$)을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] J. H. Park, Y. N. Kim, K. H. Song and J.-Y. Yoo, "The influence of PbO content on the Crystallisation Characteristics and Dielectric Properties of Glass Frit for LTCC", J. of the Korean Ceramic Society, Vol. 39, No. 5, P. 438~445, 2002
- [2] J. M. Wu, H. L. Huang, "Microwave properties of Zinc, barium and lead borosilicate glass", J. of Non-Crystalline Solids, Vol. 260, P. 116-124, 1999.
- [3] S. H. Yoon, D. W. Kim, S. Y. Cho, K. S. Hong, "Phase analysis and microwave dielectric properties of LTCC TiO₂ with glass system", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 23, P. 2549~2552, 2003
- [4] D. S. Hoo, W. S. Lee, S. J. Jeong, J. S. Song, F. Utsuno, B. K. Ryu, "Sintering and Dielectric Properties of BaO-Nd₂O₃-TiO₂ Microwave Ceramics with Glass-Ceramics" J. of the Korean Ceramic Society, Vol. 41, No. 6, P. 444~449, 2004