

논문 20-1-4

저온 소결 세라믹스용 SiO₂-B₂O₃-R(CaO, BaO, ZnO, Bi₂O₃) 붕규산염계 세라믹/유리 복합체의 특성

The Properties on Ceramic/glass Composites of SiO₂-B₂O₃-R(R=CaO, BaO, ZnO, Bi₂O₃) Borosilicate Glass System for Low Temperature Ceramics

김관수¹, 윤상옥^{1,a}, 심상홍², 박종국²

(Kwan-Soo Kim¹, Sang-Ok Yoon^{1,a}, Sang-Heung Shim², and Jong-Guk Park²)

Abstract

The effects of B₂O₃-SiO₂-R(R:CaO, BaO, ZnO, Bi₂O₃) borosilicate glass system on the sintering behavior and microwave dielectric properties of ceramic/glass composites were investigated as functions of modifier, glass addition (30~50 vol%) and sintering temperature (500~900 °C for 2 hrs). The addition of 50 and 45 vol% glass ensured successful sintering below 900 °C. Sintering characteristics of the composites were well described in terms of modifier. Borosilicate glass enhanced the reaction with Al₂O₃ to form pores, second phases and liquid phases, which was responsible to component of modifier. Dielectric constant (ϵ_r), $Q \times f_0$ and temperature coefficient of resonant frequency (τ_f) of the composite with 50 and 45 vol% glass contents(B₂O₃:SiO₂:R=25:10:65) demonstrated A-CaBS(7.8, 2,560 GHz, -81 ppm/°C), A-BaBS(5.8, 3,130 GHz, -64 ppm/°C), A-ZnBS(5.7, 17,800 GHz, -21 ppm/°C), A-BiBS(45 vol% glass in total)(8.3, 2,700 GHz, -45 ppm/°C) which is applicable to substrate requiring a low dielectric properties.

Key Words : LTCC, Borosilicate, Ceramic/glass, Al₂O₃, Dielectric constant

1. 서 론

전자산업의 비약적인 발전은 전자기기의 경박단소화, 고기능화, 고집적화를 가능하게 하였고 이는 반도체산업을 중심으로 전체 전자부품에 많은 영향을 주었다. 대표적인 예가 표면실장화(SMD, Surface Mounting Device)와 복합모듈화(MCM, Multi Chip Module)이며[1,2], 이에 부응하여 기관 재료에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 최근엔 LTCC용 전극재료로서 전기적 특성이 우수하고,

Air 분위기에서 소성이 가능하여 공정적으로 경제적인 Ag계가 각광 받고 있다. 그러나 Ag의 경우 융점이 960 °C 로 낮기 때문에 대부분의 LTCC glass/ceramic 복합체는 900 °C 이하에서 소성 가능해야 한다. 일반적인 LTCC는 저온 첨가제를 이용한 세라믹스와 유리 분말을 이용한 ceramic/glass 복합체가 있다. Ceramic/glass 복합체는 대체로 3 가지로 구분할 수 있는데 유전율이 낮은 유리 분말에 Al₂O₃와 같은 세라믹스를 유리기지 내에 filler로 혼합된 것, 결정화가 가능한 유리 분말을 열처리를 통해 결정화한 것, 그리고 유리와 세라믹스 분말을 혼합하여 열처리과정을 거치면서 유리와 세라믹스가 반응하여 제 2 상을 생성하여 제조하는 것 등이 있다[3-5]. 이러한 ceramic/glass 복합체는 유리의 Ts, 결정화 정도 및 filler의 종류에 따라 소결특성이 많이 달라지는 경향이 있다. C. H. Drummond[6] 등은 (Sr,Ba)Al₂Si₂O₈ celsian

1. 강릉대학교 세라믹공학과
(강원도 강릉시 지변동 120)
2. 강원대학교 삼척캠퍼스 전기공학과
a. Corresponding Author : soyoona@kangnung.ac.kr
접수일자 : 2006. 9. 8
1차 심사 : 2006. 9. 27
2차 심사 : 2006. 11. 1
심사완료 : 2006. 11. 28

glass/ceramic 복합체의 특성에 대하여 고찰하였고, Tsuzuku[7] 등은 2(Ca, Sr, Ba)O-TiO₂-2SiO₂ 계 결정화 glass의 특성에 대하여 보고하였다. Zhang[8] 등은 ZnTiO₃ 세라믹스에 zinc-borosilicate glass 함량 및 소결온도에 따른 소결 및 유전 특성을 보고하였다. 본 연구에서는 4 종류의 SiO₂-B₂O₃-R 붕규산염계 유리의 ceramic/glass 복합체를 제조하여, SiO₂와 B₂O₃ 함량비를 고정하였을 때 modifier인 R(CaO, BaO, ZnO, Bi₂O₃)와 유리 Ts에 따른 소결 및 유전 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 Borosilicate glass frit의 제조

본 연구에서는 일반적인 유리 용융법을 이용하여 유리 분말을 제조하였다. 유리 조성은 일반적인 ceramic/glass용 붕규산염계 유리에서 B₂O₃와 SiO₂ 함량비를 고정하고 modifier로 각각 CaO, BaO, ZnO, Bi₂O₃를 선택하였고, 상세 조성은 표 1과 같다. 각각의 배치는 1 급 시약용 분말을 칭량하여 폴리에틸렌용기에서 건식 혼합을 실시하였다. 혼합된 powder를 알루미늄 도가니에 넣어 1100~1300 °C 에서 30 분 동안 유지, 용융시킨 후, 증류수에 급냉시켜 유리를 제조하였다. 제조된 유리는 디스크밀을 통해서 1 차 분쇄한 후 다시 알루미늄 용기에 지르코니아 볼을 이용하여 에탄올을 용매로 24 시간 ball milling 하였다. Ball milling 후 오븐에서 100 °C 로 24 시간 건조한 후 325 mesh 체를 통과하여 유리 분말을 제조하였다.

2.2 Ceramic/glass 복합체의 제조

앞에서 제조한 유리 분말을 1 급 시약급의 Al₂O₃ 세라믹스와 30~50 vol% 로 칭량하여 에탄올을 용매로 24 시간 습식 혼합하였다. 혼합 및 건조된 powder를 각각 3 g 씩 칭량하여 지름 15 mm 인 금속 몰드에 넣고, 2000 psi 의 압력을 가하여 pellet 형태의 성형체를 제조하였다. 이 성형체를 600~900 °C 에서 50 °C 간격으로 5 °C/min 의 승온속도로 2 시간 동안 열처리하였다.

2.3 소결 및 유전 특성 분석

Glass의 Ts를 분석하기 위해서 dilatometer (DIL 402, Netzsch, Germany) 를 사용하였다. 소결체의 치밀화 정도를 알아보기 위하여 수축률, 상

표 1. 유리 모물질의 조성.

Table 1. Composition of parent glasses batch.

Materials	Content (wt%)					
	CaO	BaO	ZnO	Bi ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂
CaBS	65	-	-	-	25	10
BaBS	-	65	-	-	25	10
ZnBS	-	-	65	-	25	10
BiBS	-	-	-	65	25	10

대밀도를 측정하였는데, 상대밀도는 아르키메데스 법을 사용하여 측정하였다. 온도에 따른 상변화의 분석은 X-선 회절분석기 (MO3XHF, MAC Science, Japan) 로 Cu-K α target을 사용하였으며, Ni-filter를 이용하여 10 °~80 ° 범위를 4 deg/min 로 조사하였고, 미세구조는 분석은 FE-SEM (S-4200, Hitachi, Japan) 을 이용하였다. Pellet 소성체의 마이크로파 유전특성은 시편을 두 개의 평행 도체판 사이에 유전체를 넣고 Hakki-Colemann 법을 사용하여 network analyzer (HP8720ES, Agilent, U.S.A)로 공진 주파수 f₀, 공진 주파수 양쪽에서 3 dB 떨어진 지점에서 공진폭 Δf 와 공진주파수에서의 삽입손실을 측정하여 유전을 및 Q \times f₀ 를 계산하였다. 공진주파수의 온도계수는 invar cavity를 사용한 공진기법[9]으로 측정하였으며,

$$\tau_f = \frac{1}{f_0} \frac{f_2 - f_1}{T_2 - T_1} \times 10^6 \text{ [ppm/}^\circ\text{C]}$$

의 식을 사용하였다. 본 실험에서는 세라믹스 유전체를 넣은 cavity 공진기를 25 °C 에서의 공진주파수와 85 °C 까지 히터로 가열하였을 때의 공진주파수를 측정하여 온도 특성을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Borosilicate glass의 특성

그림 1은 붕규산염계 유리에서 B₂O₃와 SiO₂ 함량비를 고정하고 modifier로 각각 CaO, BaO, ZnO, Bi₂O₃를 선택하여 제조한 calcium, barium, zinc, bismuth-borosilicate(CaBS, BaBS, ZnBS, BiBS) 모유리의 Ts를 dilatometer를 이용하여 5 °C/min 승온속도로 측정하였다. 측정 결과 BiBS glass가 471 °C 로 낮았으며, 반대로 BaBS glass가 614 °C

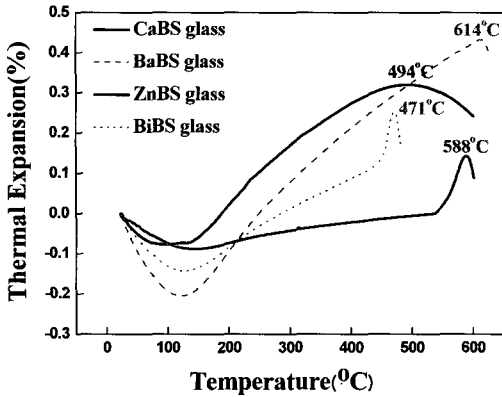


그림 1. dilatometer를 이용한 유리의 열팽창 분석.
Fig. 1. Thermal analysis of glasses measured by Dilatometer.

로 가장 높았다. 다성분계에서 유리의 연화점은 유리화 능력과 연관이 있는데, 단일 성분으로도 유리화가 가능한 SiO₂의 경우는 유리 성분 내에서 망목형성제로 작용함으로써 유리의 구조가 매우 견고해지며, 이 때문에 SiO₂가 많은 유리는 연화점이 높아지게 된다. 또한 망목형성제과 수식 산화물의 조합에서는 유리 형성이 불가능한 조성 영역이 존재하며, 일반적으로 망목형성제의 함량이 감소할수록 유리 형성 능력은 저하된다. 그러나 본 고에서는 망목형성제의 함량을 고정하였기에 modifier에 따라 유리화 특성이 변화되는 것을 확인할 수 있다.

3.2 Glass/ceramic의 소결거동

그림 2는 각각의 유리를 45, 50 vol% 으로 Al₂O₃ filler와 정량적으로 합성하여 600~900 °C 에서 소결한 시편의 선수축율 결과를 나타낸 것이다. 30 vol% 의 유리가 첨가된 ceramic/glass 복합체의 경우 원활한 액상소결을 위한 소결구동력이 작아서 소결이 이루어지지 않았고, BiBS 유리의 경우 50 vol% 를 첨가할 경우, ceramic/glass 복합체가 용융되기 때문에, 45 vol% 으로 첨가하였다. 50 vol% 의 CaBS 유리의 경우 소결 중 생성되는 결정상의 생성으로 인해서 유리의 점성거동이 방해 받아 유리의 재분배 과정에서 고립된 기공을 액상이 완전히 채워지기 전에 유리의 결정화가 이루어지고 이 때문에 유리의 점성거동이 멈추고 시편 내에 기공으로 남게 되면서 소결성이 저하되는 것으로 사료된다[10]. 50 vol% 의 BaBS 유리는 700 °C 에서는 수축율이 감소하는 경향을 나타내

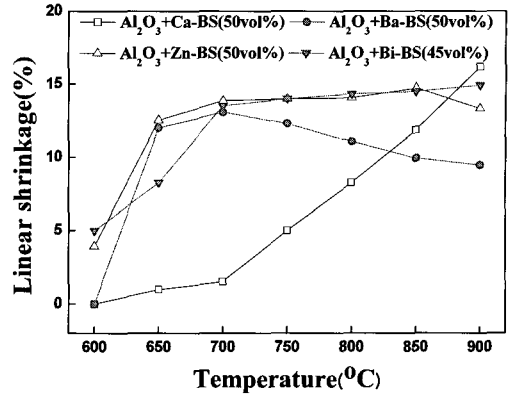


그림 2. 45, 50 vol% 유리 함량과 소결 온도에 따른 복합체의 선수축율 변화.

Fig. 2. Linear shrinkage of ceramic/glass composites as functions of 45, 50 vol% various glasses and sintering temperatures.

는데, 이는 스웰링 현상이 쉽게 발생되는 BaO계 유리의 특성상 시편이 부풀기 때문으로 사료된다. 50 vol% ZnBS 유리화 및 45 vol% BiBS 유리는 600 °C 에서부터 증가하다가 700 °C 에서부터 일정한 선수축율 특성을 나타내었다. 700 °C 이상의 온도에서 2 차 수축거동이 없는 것은 고상과 유리의 액상이 서로 반응을 일으키지 않고, 또한 서로 용해성이만 없는 NLPS(non-reactive liquid phase sintering) 소결에 의한 것으로 사료된다[11].

그림 3은 각각의 유리 분말을 Al₂O₃ filler와 정량적으로 합성하여 600~900 °C 에서 소결한 시편의 상대밀도를 나타낸 것으로, Al₂O₃ filler에 상관 없이 유리의 특성에 의해 좌우되는 것을 확인할 수 있었다. BiBS와 ZnBS glass를 첨가한 ceramic/glass 복합체가 가장 높은 상대밀도를 보이는데 이는 소결온도보다 현저히 낮은 유리 Ts로 소결이 진행됨에 따라 고립기공을 액상으로 채우는 시간이 충분하기 때문으로 사료된다. 또한 BaBS 유리를 첨가한 ceramic/glass 복합체는 800 °C 이상에서 상대밀도가 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 유리의 재분배시 유리의 결정상으로 인해 기공배출이 방해 받아 폐기공이 증가되어 상대밀도가 낮아지는 결과를 초래한 것으로 생각된다. 이는 ceramic/glass 복합체의 밀도와 관련된 중요한 현상으로, 이런 ceramic/glass 복합체가 최밀 충전 전에 부푸는 등의 스웰링 현상의 주요 원인으로

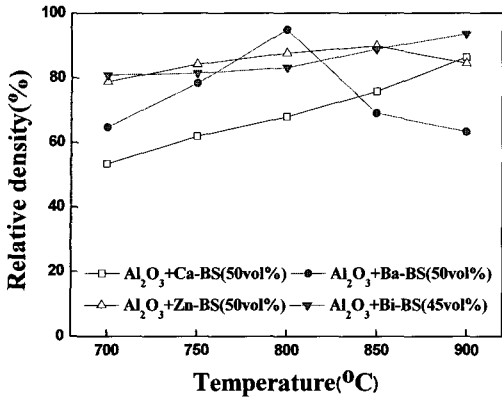


그림 3. 45, 50 vol% 유리 함량과 소결 온도에 따른 복합체의 상대밀도 변화.

Fig. 3. Relative density of ceramic/glass composites as functions of 45, 50 vol% various glasses and at sintering temperatures.

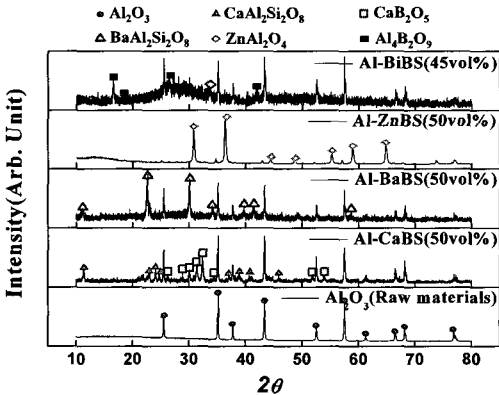


그림 4. 45, 50 vol% 유리를 첨가하여 900 °C 에서 소결한 복합체 X-선 회절분석.

Fig. 4. XRD patten of ceramic/glass composites with 45, 50 vol% various glasses sintered at 900 °C.

사료된다. 그림 4에서 유리의 점성거동에 관한 정확한 규명을 위해 ceramic/glass 복합체의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. CaBS 복합체의 경우 corundum(Al_2O_3) 주상과 2 차상으로 anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$)와 CaB_2O_5 가 형성되었고, BaBS와 ZnBS 복합체는 주상이 corundum(Al_2O_3)에서 각각 celsian($BaAl_2Si_2O_8$)와 gahnite($ZnAl_2O_4$)으로 상변

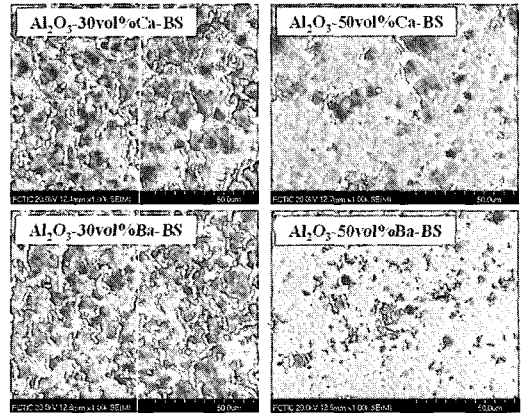


그림 5. 30~50 vol% CaBS 와 BaBS 유리를 첨가하여 900 °C에서 소결한 복합체 내부의 미세구조.

Fig. 5. SEM micrographs of interface ceramic/glass composites with 30~50 vol% glasses (CaBS and BaBS) sintered at 900 °C.

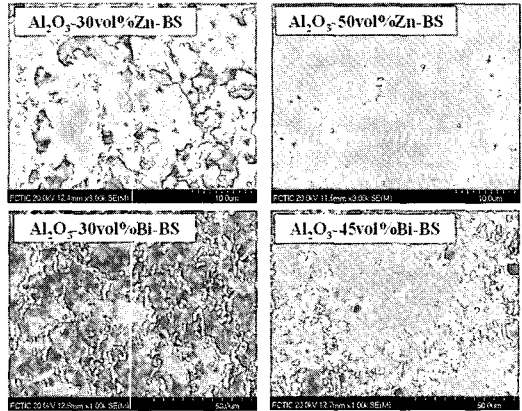


그림 6. 30~50 vol% ZnBS 와 BiBS 유리를 첨가하여 900 °C에서 소결한 복합체 내부의 미세구조.

Fig. 6. SEM micrographs of interface ceramic/glass composites with 30~50 vol% glasses (ZnBS and BiBS) sintered at 900 °C.

화가 발생하였다. BiBS 복합체는 다량의 비정질이 형성된 것으로 판단되며, corundum(Al_2O_3) 주상과 $Al_4B_2O_9$ 의 2 차상이 형성되어 소결 거동에 영향을 주는 것을 확인할 수 있다.

그림 5, 6은 각각의 유리를 Al_2O_3 filler와 정량적

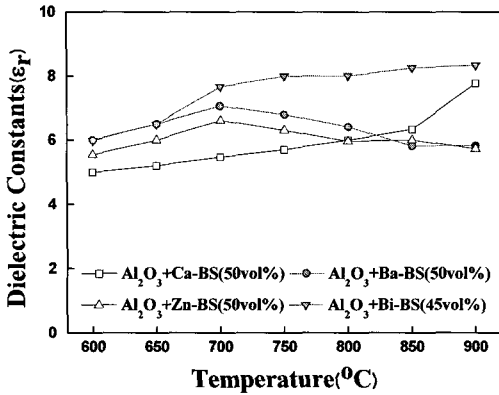


그림 7. 45, 50 vol% 유리를 첨가하여 900 °C 에서 소결한 복합체의 유전 특성.

Fig. 7. Dielectric constants of ceramic/glass composites with 45, 50 vol% various glasses sintered at 900 °C.

으로 합성하여 900 °C 에서 소결한 시편 내부의 미세구조를 나타낸 것이다. 전체적으로 30 vol%의 유리를 첨가하였을 때 Al₂O₃ filler 결정립들 사이에 glass 액상이 neck을 형성하면서 결정립 성장이 이루어지는 것을 확인할 수 있으나, 유리의 액상이 부족으로 소결 구동력이 약해서 다량의 폐기공이 형성된 것을 확인할 수 있다. CaBS와 BaBS 유리를 50 vol% 을 첨가하였을 때에도 폐기공이 존재하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 액상의 재분배과정에서 다량의 2차상이 형성되면서 기공배출에 영향을 주어 고립기공이 증가되는 것으로 사료되며, 50 vol% 의 ZnBS 유리와 45 vol% 의 BiBS 유리를 첨가한 결과 액상이 고립기공을 채우며 치밀화가 이루어지면서 시편 내부 전체가 액상으로 채워지는 것을 확인할 수 있다.

3.3 Ceramic/glass 복합체의 유전 특성

그림 7은 각각의 유리를 Al₂O₃ filler와 정량적으로 합성하여 900 °C 에서 소결한 복합체의 유전을 변화를 나타낸 것이다. 앞의 선수축을 변화와 같이 BaBS 유리를 첨가하였을 때는 700 °C 에서부터 감소되며, CaBS 유리를 첨가한 경우 소결온도에 따라 증가하는 특성을 나타내었으며, BiBS 유리를 첨가하였을 때 가장 높았다. 이는 Bi₂O₃가 갖는 자체 유전율이 높으며, 특히 유리성분 중에 분극율이 가장 큰 이온은 산소이온으로 Bi₂O₃와 같은 망목수식이온의 첨가에 따라 비가교 산소이온이 형성 되어 유전율이 높아지는 것으로 사료된다.

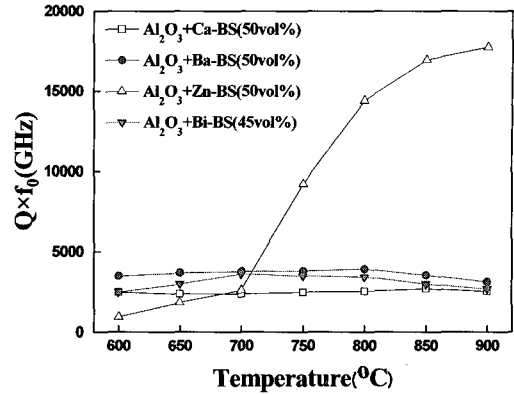


그림 8. 45, 50 vol% 유리를 첨가하여 900 °C 에서 소결한 복합체의 품질계수 특성.

Fig. 8. Q×f₀ values of ceramic/glass composites with 45, 50 vol% various glasses sintered at 900 °C.

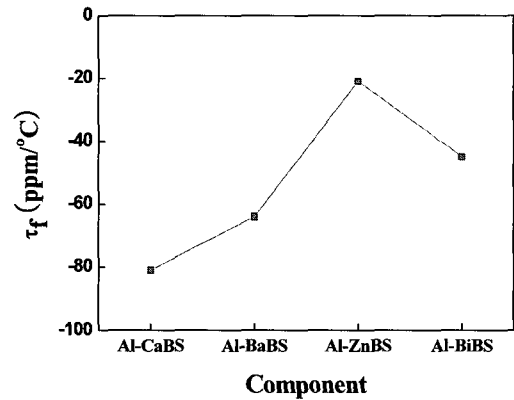


그림 9. 45, 50 vol% 유리를 첨가하여 900 °C 에서 소결한 복합체의 공진주파수 온도계수 특성.

Fig. 9. TCF of ceramic/glass composites with 45, 50 vol% various glasses sintered at 900 °C.

그림 8은 900 °C 에서 소결한 ceramic/glass 복합체의 품질계수를 나타낸 것으로, ZnBS 유리를 제외한 다른 유리를 첨가한 ceramic/glass 복합체의 품질계수가 3,000 정도로 낮게 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 소결 과정에서 다량의 2차상과 액상을 형성하면서 유전 손실이 발생한 것으로 사료되며, ZnBS 유리를 첨가한 경우 700 °C 에서 주상이 corundum(Al₂O₃)에서 gahnite(ZnAl₂O₄) 상

으로 상전이만 이뤄지며, 다른 2차상이 형성되지 않기 때문에 소결 온도의 증가에 따라 품질계수가 증가하는 것으로 사료된다.

그림 9는 각각의 유리를 Al_2O_3 filler와 정량적으로 합성하여 900 °C 에서 소결한 시편의 공진주파수 온도계수를 나타낸 것으로 CaBS 유리를 첨가한 ceramic/glass 복합체가 가장 낮았고, ZnBS 유리를 첨가하였을 때, 가장 높은 공진주파수 온도계수를 나타내었다. 일반적으로 유전상수와 공진 주파수의 온도계수는 재료의 조성에 의하여 결정된다. 즉, Al_2O_3 filler를 고정하였기 때문에, 이는 유리의 유전 특성에 의한 것으로 사료된다.

위의 실험을 통해 불규산염계 ceramic/glass 복합체에서 modifier의 종류에 따라 소결 및 유전 특성이 달라지며, znic-borosilicate crystallization 유리를 첨가한 경우 세라믹스와 반응에 의해 결정상을 형성시키면서 우수한 유전 특성을 나타내는 것을 고찰할 수 있었으며, 위의 실험을 통해 900 °C 에서 소성이 가능한 LTCC용 기판 재료로 응용이 가능함을 확인할 수 있었다.

4. 결론

1. 저온 동시소성용 ceramic/glass 복합체에서 modifier에 의한 소결 및 유전 특성을 고찰하기 위해 불규산염계 유리에서 B_2O_3 와 SiO_2 함량비를 고정하고 modifier로 각각 CaO, BaO, ZnO, Bi_2O_3 를 선택하여, Al_2O_3 filler와 30~50 vol%로 각각 혼합한 후 600~900 °C 에서 소결한 결과, Al_2O_3 filler에 50 vol% CaBS 유리를 첨가한 경우 다량의 2 차상이 형성되면서 900 °C 이하에서 완전 소결이 이루어지지 않았으며, 50 vol% BaBS 유리는 celsian ($BaAl_2Si_2O_8$) 결정이 형성되면서 700 °C 에서부터 소결성의 저하를 나타내었다. 50 vol% ZnBS 와 45 vol% BiBS 유리는 700 °C 에서부터 일정한 선수축율과 상대밀도 특성을 나타내었고, 900 °C 이하에서 완전 소결이 이루어졌다.
2. Ceramic/glass 복합체를 900 °C 에서 2 시간 동안 소결하여 유전 특성을 고찰한 결과, A-CaBS($\epsilon_r=7.8$, $Q \times f_0=2,560$ GHz, $\tau_f=-81$ ppm/°C), A-BaBS($\epsilon_r=5.8$, $Q \times f_0=3,130$ GHz, $\tau_f=-64$ ppm/°C), A-ZnBS($\epsilon_r=5.7$, $Q \times f_0=17,800$ GHz, $\tau_f=-21$ ppm/°C), A-BiBS($\epsilon_r=8.3$, $Q \times f_0=2,700$ GHz, $\tau_f=-45$ ppm/°C)을 나타내어 저유전율용 기판재료 응용이 가능한 것으로 확인되었다.

참고 문헌

- [1] M. Kato and S. Nishigaki, "Application of low temperature fired multilayered substrates of High Frequency", ISHM92, Proceedings, p. 263, 1992.
- [2] D. I. Amey, "Overview of MCM technologies; MCM-C", ISHM92, Proceedings, p. 225, 1992.
- [3] J. R. Yoon, S. W. Lee, and H. Y. Lee, "Microwave dielectric properties of low temperature co-fired ceramics with glass frit and TiO_2 additives", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 17, No. 9, p. 942, 2004.
- [4] K. Kondo, M. Okuyama, and Y. Shibata, "Low firing temperature ceramic material for multilayer ceramic substrates", Advances in Ceramics, Ed. by J. B. Blum and W. R. Cannon, The American Ceramic Society, Westerville, OH, Vol. 19, p. 77, 1986.
- [5] K. Watanabe and E. A. Giess, "Coalescence and crystallization in powdered high-cordierite glass", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 68, No. 4, p. 102, 1985.
- [6] C. H. Drummond and N. P. Bansal, "Synthesis and characterization of (Sr,Ba) $Al_2Si_2O_8$ celsian glass-ceramic matrices", Advanced structural fiber composites, Vol. 1995, p. 109, 1995.
- [7] K. Tsuzuku, S. Taruta, N. Takusagawa, and H. Kishi, "Crystalline of 2(Ca, Sr, Ba)O- TiO_2 -2 SiO_2 composition glasses", The Kor. J. Non-Crystalline Solids, Vol. 306, p. 50, 2002.
- [8] Q. L. Zhang, H. Yang, J. L. Zou, and H. P. Wang, "Sintering and microwave dielectric properties of LTCC-zinc titanate multilayers", Materials Letters, Vol. 59, p. 880, 2005.
- [9] B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter ranger", IRE. Trans. on Microwave Theory Tech., MTT-8, p. 402, 1960.
- [10] P. W. McMillan, "Glass-ceramics", Academic Press, New York, p. 48, 1979.
- [11] K. D. Koo and K. H. Aun, "A study on the glass fabrication and sintering behaviour of glass/ceramics for SiO_2 - TiO_2 -RO(RO:BaO, CaO, SrO) System", J. Kor. Association of Crystal Growth, Vol. 8, No. 4, p. 626, 1998.