

# 인산염계 유리 첨가에 의한 BNT 세라믹 복합체의 제조 및 유전특성

## Fabrication and dielectric properties of BNT ceramic composites by addition of phosphate glasses

이용수, 손지호, 강원호, 김형순\*

단국대학교, 신소재공학과

\*순천대학교, 재료·금속공학과

### Abstract

본 연구에서는 마이크로파응용을 위한 이동통신기기용 안테나 모듈용 유전체재료 개발을 위해 20~80의 중유전율을 가지는 글래스-세라믹스 복합체를 제조하고자 하였다. BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계 세라믹스를 기본조성으로 하고, Na<sub>2</sub>O-BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 글래스 프리트의 첨가를 통해 제조된 글래스-세라믹스 복합체의 소결특성 및 유전특성을 조사하였다. 글래스 프리트를 5, 10, 15wt% 첨가하였으며, 800~950℃에서 각각 1시간동안 소결을 진행하였다. 그 결과로서 글래스 프리트의 함량이 증가하고, 소결온도가 높을수록 유전율( $\epsilon_r$ )은 증가하였으며, 복합체의 결정특성은 감소함을 나타내었다.

### 1. Introduction

오늘날 마이크로파[1]를 사용하는 이동통신산업이 빠른 속도의 성장을 거듭하면서 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 Ceramics)[2] 기술이 활발히 연구되고 있다. LTCC 소재는 신호 전달 속도 및 전지의 수명을 위해 낮은 유전율과 저손실이 있어야 하고 저저항, 저유점 전극인 Ag, Au, Cu 등 전극의 사용을 위해 1000℃ 이하에서 저온소성이 가능해야 한다. 현재까지 저온동시소성세라믹스는 크게 기관용 재료와 내장 캐패시터용 재료로 구분할 수 있는데, 기관 재료로서는 신호전달속도를 높이기 위해 10 이하의 저유전율을 갖는 유리나 알루미늄 등의 충전제를 혼합한 복합체, 유리와 세라믹스가 열처리과정에서 반응하여 제2의 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 10~100 정도의 유전율을 갖는 조성들은 크게 세가지로 분류될 수 있다. 첫째는 기존의 알려진 다양한 유전율 대역의 저손실 물질과 저온소결을 위해 글래스가 첨가된 조성이고, 둘째는 비교적 낮은 소결온도(1100~1300℃)를 갖는 물질에 소결조제로 소량의 산화물이 첨가된 조성, 마지막으로 글래스나 소결조제 없이 자체적으로 900℃ 미만의 저온소결이 가능한 새로운 조성들이 연구되고 있다.

본 연구에서는 저온소성 재료로서의 한 종류인 인산염계 글래스-세라믹 복합체[3]를 제조하여 그 소결특성과 유전특성에 대해서 고찰하였다. 글래스-세라믹 복합체의 제조시 붕규산염 유리(borosilicat glass)의 특성은 저온소성 기관의 물성 및 소결공정 등에 매우 많은 영향을 미치며, 많은 연구를 통해 확인한 반면, 이러한 인산염계 유리 자체의 특성이 저온소성용 글래스-세라믹 복합체에 미치는 영향에 관한 전반적인 연구는 아직까지 이루어지지 않고 있다. 따라서, 본 연구에서는 인산염

(Na<sub>2</sub>O-BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)계 유리를 대상으로 하여 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 70mol% 범위 내에서 안정한 유리형성조건을 만족하는 조성을 선정하여 유리를 제조하고, 제조된 유리에 대해 Na<sub>2</sub>O와 BaO함량 변화에 따른 글래스-세라믹 복합체를 제조하여, 유리와 세라믹의 혼합비 및 소결온도 등을 변화시켜 실험함으로써 glass frit의 특성이 저온소성용 글래스-세라믹 복합체에 미치는 영향을 규명하고자 하였다. 따라서 저온소결이 가능하며 전극과 동시소성할 수 있고, 20~80의 중유전율을 갖는 글래스-세라믹스 복합체를 제조하고자 하였다.

## 2. Experiments

글래스-세라믹 복합체의 제조를 위해, 세라믹재료로서는 BNT계 세라믹 상용분말(MBRT-90, Fuji Titanium Industry Co. Ltd)을 사용하였으며, 유리재료로서는 Na<sub>2</sub>O-BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 유리의 다양한 조성에서 안정한 유리화영역의 조성을 선정하였다. MBRT-90의 무게비를 몰비로 환산하면 BaO:Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub>가 약 1:1:4.5가 되는데, 이와 같은 조성범위는 BNT계 세라믹스[4], [5]에서 보고되는 마이크로파 유전특성을 보이는 조성범위이다. 본 실험에서 선정된 유리조성은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 mole ratio를 고정시킨 후, mol%를 기준으로 하여 BaO와 Na<sub>2</sub>O를 변화시킨 6개의 조성을 선정하였다. 본 연구에서 사용한 유리의 조성을 Table 1.에 나타내었다.

Table 1. Chemical Compositions of Glasses for the Experiments

<i>sample</i>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	Na <sub>2</sub> O
BPBN0	5	70	25	0
BPBN1			20	5
BPBN2			15	10
BPBN3			10	15
BPBN4			5	20
BPBN5			0	25

선정된 유리조성은 Extra pure급 시약인 CaCO<sub>3</sub>(Yakuri pure chemicals co., 99.0%), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(Daejung chemicals & metals co., 85%), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(Junsei chemical co., 99.5%)를 출발원료로 사용하여 유리 100g 기준 배치로 조합한 후 증류수와 함께 교반과정을 통하여 균질한 배치를 얻을 수 있었다. 준비된 배치는 건조 후 Pt Crucible에 넣어 전기로에서 조성에 따라 1300℃에서 용융하였으며, 용융물은 미리 가열된 흑연판 위에 부어 glass를 제조하였다. 제조된 glass는 열분석을 위해 Ø5mm×17mm의 원기둥형으로 Thermal Mechanical Analysis(TMA) 시편을 제조하였으며 선정된 조성별로 준비된 시편은 DTA-TMA(Rigaku, TMA 8140)를 이용하여 유리전이점(T<sub>g</sub>), 연화점(T<sub>s</sub>) 및 열팽창계수(α)를 측정하였다. 글래스-세라믹 소결체를 제조하기 위하여 사용된 유리 조성은 Na<sub>2</sub>O가 포함되지 않은 BPBN0조성을 선택하여, 5, 10, 15%의 글래스 프리트가 첨가된 복합체를 제조하였다. 제조된 복합체의 소결온도는 800, 850, 900 및 950℃에서 각각 1시간동안 소결을 실시하였다. 제조된 소결체에 대해 Micrometer를 이용하여 원통형대시편의 소결수축률을 측정하였으며, 유리-세라믹 복합체의 상을 분석하고자 시편은 분말시료로 하여 X-선 회절분석을 실시하였다. 소결체의 미세구조를 분석하기 위해서 SEM 및 EDS 측정을 실시하였으며, 유전특성평가를 위하여 LCR meter를 이용하여 유전율을 구하고자 하였다.

## 3. Results and Discussion

Fig. 1에서는 사용된 글래스 프리트의 열적특성을 나타낸 결과이다. 제조된 유리조성에서 BaO 함량을 변화시켰을때 TMA분석결과로부터 유리전이온도(T<sub>g</sub>)와 연화점(T<sub>s</sub>)을 도표로 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 BaO 함량증가에 따라 T<sub>g</sub> 및 T<sub>s</sub>의 온도가 증가함을 알 수 있었다. 이것

은 알칼리 토류 산화물인 BaO의 함량이 증가함에 따라 유리의 망목구조가 강화됨을 나타내주는 결과로서 유리구조의 강화에 따른 전이온도 및 연화온도의 증가현상이 나타나는 것을 보여주는 결과이다. Fig. 2는 글라스와 BNT 세라믹 분말의 복합체에 대한 열처리 과정에 따른 소결수축률

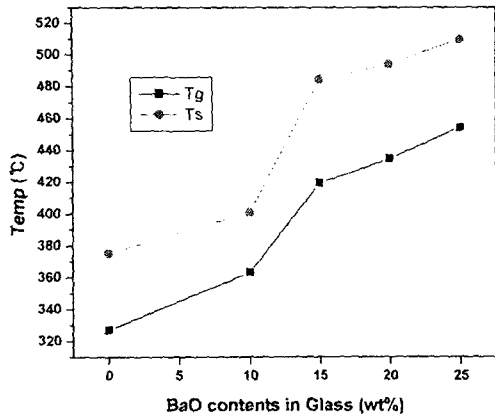


Fig. 1. Thermal properties of the glass frits as a function of BaO(mol%)

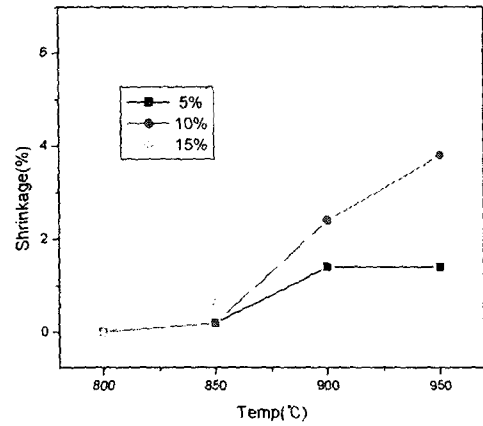


Fig. 2. Shrinkage of the composites with glass frits contents by sintering temperature

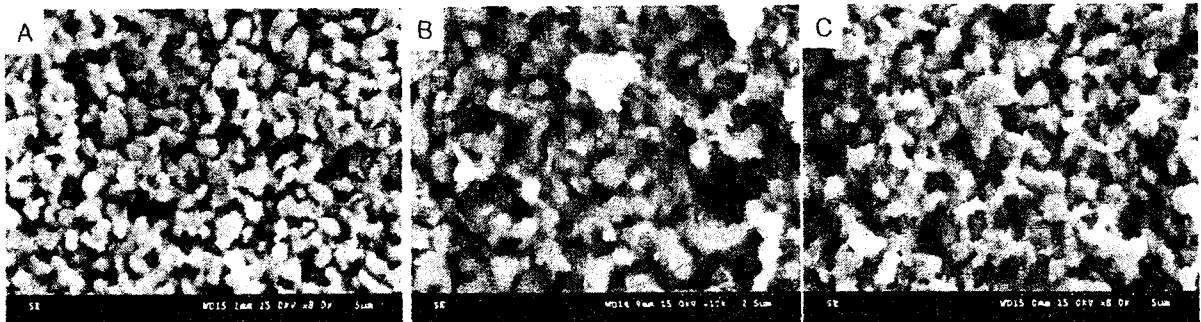


Fig. 3. SEM images of the glass-ceramics sintered at 950°C for 1 hour with 5%(a), 10%(b), and 15%(c) BPB glasses

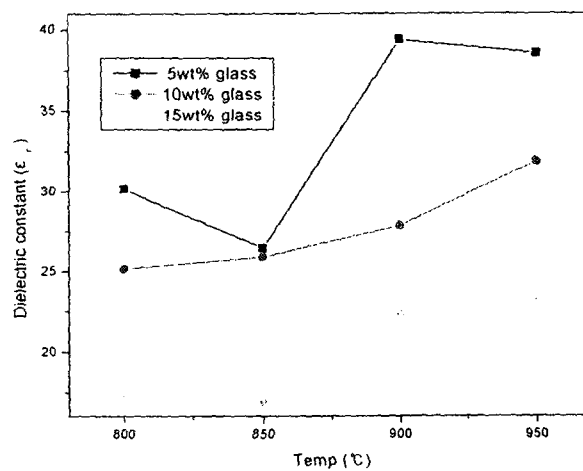


Fig. 4. Dielectric constants( $\epsilon_r$ ) of the composites by sintering temperature at the frequency of 13MHz

을 글라스 프리트의 함량에 따라 온도별로 나타낸 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 소결온도의 증가 및 글라스 함량의 증가에 따라 소결수축률이 증가함을 나타내었다. Fig. 3에서는 950°C에서 1시간동안 소결을 실시한 복합체의 미세구조를 SEM으로 관찰한 사진이다. 글라스 프리트의 함량이 5에서 15%로 증가할수록 소결체내의 기공분포가 적어짐을 나타내었으며, 이는 유리함량의 증가에 따른 소결특성이 증가한 것으로 판단된다. 또한 글라스 프리트가 10%이상 첨가된 경우에는 소결체의 결정상형태가 柱相을 가지는 결정상이 나타나기 시작함을 볼 수가 있다. 이것은 BNT결정상 이외에 다른 상이 생성된 것을 확인시켜주는 것으로서, 소결이 진행하여 글라스 프리트과 세라믹 분말이 반응함으로써 제 2상이 나타나는 것을 보여주는 결과이다. Fig. 4에서 프리트의 함량에 따른 세가지 샘플에 대해 소결온도 변화에 따른 유전율의 변화를 나타낸 결과, 유리의 함량이 감소할수록, 또한 소결온도가 높을수록 유전율은 증가함을 확인할 수 있었다. 이 유전특성평가에 앞서 글라스 프리트에 대한 유전특성에 대해서는, BPBNO 조성의 글라스 프리트의 유전율은 800MHz에서 6.5의 유전율을 가지는 것을 확인하였다. 이러한 결과로부터 저유전율을 지닌 글라스 프리트과 고유전율을 세라믹을 혼합소결할 경우 상대적으로 적은양의 글라스프리트를 함유하더라도 상당한 유전율의 감소를 가져올 수 있음을 알 수 있었다. 소결온도 증가에 대한 유전율의 증가는 높은 소결온도에서 유전특성을 향상시키는 결정특성이 향상된 것과 소결의 진행으로 인한 기공의 감소로부터 나타난 결과로 고려되어질 수 있다. 그중에서도 본 연구에서는 앞서 나타낸 미세구조관찰사진에서와 같이 미세기공의 감소가 유전특성향상에 기여하는 바가 큰 것으로 고려된다.

## References

- [1] S. Y. Liao, "Microwave Devices and Circuits", Prentice-Hall, Inc.
- [2] K. Kondo, M. Okuyama and Y. Shibata, "Low Firing Temperature 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)
- [3] K. G. Ewsuk, L. W. Harrison, F. J. Walczak, "Sintering Glass-Filled Ceramic Composites : Effects of Glass Properties" ; pp. 969-977 in *Ceramic Transactions*, vol. 1(B), Edited by G. L. Messing, E. R. Fuller, jr., and H. Hausner, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, (1998)
- [4] X. M. Chen, Y. Suzuki, N. Sato, "Microstructures and microwave dielectric characteristics of ceramics with the composition  $BaO-Nd_2O_3-5TiO_2$ ". *J. Materials Science : Materials in Electronics*, 6, 10~16, (1995)
- [5] Chung-Chin Cheng, Tsung-Eong Heieh, I-Nan Lin, "The effect of composition on Ba-Nd-Sm-Ti-O microwave dielectric materials for LTCC application", *Materials Chemistry and Physics*, 9531, 1~5, (2002)