

저온 소성용 Glass-Ceramics에서 glass의 softening point에

따른 소결 및 유전 특성 연구

윤상옥, 오창용, 김관수, 조태현, 박종국*
강릉대학교, 삼척대학교*

A study on the sintering and dielectric properties by softening point of glass in low temperature sinterable glass-ceramics

Sang-Ok Yoon, Chang-Yong Oh, Kwan-Soo Kim, Tae-Hyun Jo, Jong-Guk Park*
KangNung Nat. Uni., SamCheok Nat. Uni.*

Abstract

저온 동시소성용 glass-ceramics의 소결 경향성 연구를 위해 lead-borosilicate계 glass를 frit화하여 알루미늄산화물과 TiO₂분말을 10~50 vol%로 각각 혼합한 후 여러 온도에서 소결하여 소결과 유전 특성을 조사하였다.

그 결과 glass의 연화온도(Ts)가 낮을수록 최대 치밀화 온도가 낮았으며, 반면에 소결밀도는 Ts가 높을수록 높았는데, 이는 glass-ceramics에서의 결정화도와 관계하였다.

본 연구를 통해 glass-ceramic에서의 소결특성은 glass와 ceramic의 반응성에 의한 2상 석출 정도에 큰 영향을 받음을 알 수 있었으며, ceramic filler로서 알루미늄과 TiO₂를 이용하여 900℃에서 소성이 가능하였다.

알루미나의 경우 유전특성($\epsilon_r=8.5$, $Q \times f_0=6000$)이 기판용 저유전을 재료로 사용이 가능하였고, TiO₂의 경우도 유전특성($\epsilon_r=17$, $Q \times f_0=4000$)이 필터용 고유전을 재료로 사용 가능하도록 높게 나타났다.

Key Words : LTCC, Sustrate, Glass-Ceramic, Crystallization, Sinering, Dielectric constant

1. 서 론

최근 이동통신의 발달로 인해 전자부품의 고주파화, 소형화가 필수적인 요소로 대두되었다. 이러한 경향에 따라 전자부품의 MCM(Multi-chip module)화, 표면실장화(SMD: Surface Mounting Device)가 빠르게 진행되고 있다. 이처럼 부품의 집적, 모듈화를 위해서는 MLP(Multi-Layer Process)공정과 전극과의 동시소성이 필수요소이다.

고주파에서 사용되기 위한 전극재료로서 도전특성이 우수한 Cu(mp:1083℃)와 Ag(mp:961℃), Au(mp:1063℃) 등을 일반적으로 사용한다. 이들 전극과의 동시소성을 위해서는 1000℃이하에서 전

극과 동시소성이 가능한 세라믹을 필요로 하게 되었는데, 이를 LTCC(Low Temp. Cofired Ceramic)라 한다.1) 최근엔 전극재료로서 전기적 특성이 우수하고, Air 분위기에서 소성이 가능하여 공정적으로 경제적인 Ag계가 각광 받고 있다. 그러나 Ag의 경우 용점이 960℃로 낮기 때문에 대부분의 LTCC는 900℃이하에서 소성 가능해야 한다.

일반적인 LTCC는 저온 첨가제를 이용한 세라믹계와 유리 분말을 이용한 glass-ceramic계가 있다. glass-ceramic계는 대체로 3가지로 구분할 수 있는데 유전율이 낮은 유리 분말에 알루미늄과 같은 세라믹스를 유리기지 내에 충전제로 혼합된 것, 결정화가 가능한 유리분말을 열처리를 통해 결정화

한 것, 그리고 유리분말과 세라믹스 분말을 혼합하여 열처리과정을 거치면서 유리와 세라믹스가 반응하여 제2상을 생성하여 제조하는 것 등이 있다.2) 이러한 glass-ceramic은 유리의 Ts(Softening Temp.), 결정화 정도 및 충전제의 종류에 따라 소결특성이 많이 달라지는 경향이 있다.

본 연구에서는 glass-ceramics의 소결 경향성 연구를 위해 glass의 Ts 및 충전제를 달리하여 각 온도별 glass-ceramic의 소결 경향성을 고찰하였다. 이를 위해 lead-borosilicate계 glass frit을 제조하여, 이를 알루미늄과 TiO₂분말을 충전제로 혼합 성형하여 복합체를 제조하여 소결과 유전 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2-1. Glass Frit의 제조

본 연구에서는 일반적인 glass 용융법을 이용하여 유리분말을 제조하였다. 선택한 유리 조성은 일반적인 glass-ceramic용 lead-borosilicate계를 선택하였고, 상세 조성은 Table. 1과 같다. glass의 Ts 변화는 유리화 범위가 비교적 넓은 PbO와 SiO₂ 비를 달리함으로써 구현하였다. 각각의 배치는 1급 시약용 분말을 칭량하여 폴리에틸렌용기에서 건식 혼합을 실시하였다. 혼합된 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 1400~1600℃에서 1시간 동안 유지, 용융시킨 후, 증류수에 급냉시켜 유리를 제조하였다. 제조된 유리는 디스크밀을 통해서 1차 분쇄한 후 다시 알루미늄 용기에 지르코니아 볼을 이용하여 에탄올을 용매로 48시간 볼밀하였다. 볼밀 후 100℃ 오븐에서 24시간 건조한 후 325 mesh 체를 통과하여 분말을 제조하였다.

Table. 1. Composition of Parent Glass Batch

Materials	Content (wt%)				
	B ₂ O ₃	PbO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
BPS 1	5	60	25	5	5
BPS 2	5	50	35	5	5
BPS 3	5	40	45	5	5

2-2. 성형체의 제조

앞에서 제조한 유리 분말을 1급 시약급의 알루미늄과 TiO₂와 10~50 vol%로 칭량하여 에탄올을 용매로 24시간 습식 혼합하였다. 혼합 및 건조된

분말을 각각 2.5g 씩 칭량하여 지름 15mm인 금속 몰드에 넣고, 2000 psi의 압력을 가하여 pellet 형태의 성형체를 제조하였다. 이 성형체를 500~900℃에서 50℃씩 간격으로 5℃/min의 승온속도로 2시간 동안 열처리하였다.

2-3. 분석

유리 분말 및 알루미늄, TiO₂의 입도분석은 입도 분석기(LS230, Beckman Coulter, U.S.A)를 이용하여 측정하였다. 또한 유리의 Ts를 분석하기 위해서 Dilatometer(DIL 402, Netzsch, Germany)를 사용하였다. 소결체의 치밀화 정도를 알아보기 위하여 수축률, 밀도, 겔보기 기공률을 측정하였는데, 밀도와 기공률은 아르키메데스법을 사용하여 측정하였다. 온도에 따른 상변화와 미세구조 변화의 분석은 XRD (M03XHF, Mac Science, Japan)와 FE-SEM (S-4200, Hitachi, Japan)을 이용하였다. 그리고 pellet소성체의 유전을 및 Q×fo는 Hakki-coleman법을 이용하여 Network Analyzer (HP8720ES, Agilent, U.S.A)에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Glass Frit의 특성 분석

Fig. 1.은 유리 성분 중 PbO/SiO₂의 비를 달리하였을 때 Ts를 Dilatometer를 이용하여 측정한 그래프이다. 유리의 입도는 분석결과 2~4μm 정도였으며, 승온속도는 5℃/min였다. PbO 성분이 많을수록 유리의 Ts는 542℃로 낮았으며, SiO₂의 양이 늘어날수록 Ts는 625℃로 높아졌다.

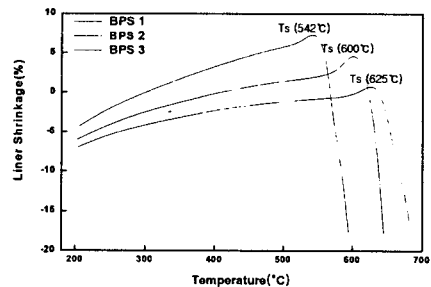


Fig. 1. Thermal analysis of glass frits measured by Dilatometer.

이는 SiO₂가 유리성분 중 망목형성제로 작용하므로써 매우 견고해졌기 때문이며, PbO의 양이 많아지면 유리의 결합력을 약화시키기 때문인 것으로 예상된다.

3-2. Glass-Ceramic 소결거동

Fig. 2.와 3.은 각각의 유리 성분에 세라믹 충전제인 Al₂O₃와 TiO₂를 50vol%로 혼합한 후 온도별로 소성하여 수축을 및 상대밀도를 나타낸 것이다. Fig. 2의 수축을 그래프를 보면 유리의 Ts가 낮을수록 수축이 시작하는 온도가 빨랐으며, Ts가 높을수록 급격한 치밀화를 보였다. 이는 전이점 이상의 온도에서 유리의 연화로 인해 액상의 재분배가 급격히 일어나고 있음을 예상할 수 있었으며, 치밀화의 속도도 이에 지배됨을 유추할 수 있었다.

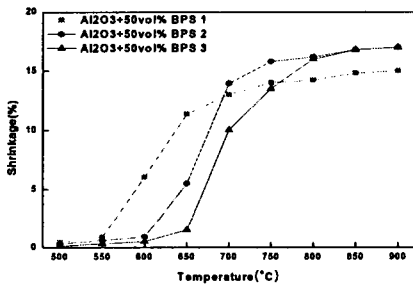


Fig. 2. Shikage of Al₂O₃ with BPS glass as a function of Sintered Temperatures.

Fig. 3.의 상대밀도를 보면 수축율과 연관지어서 볼 때 Ts가 낮은 유리의 복합체가 상대밀도가 낮음을 볼 수가 있다.

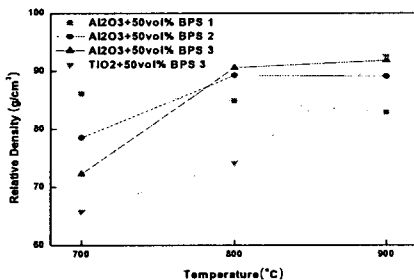


Fig. 3. Relative density of (Al₂O₃ and TiO₂) with BPS glass as a function of sintered temps.

이는 유리의 소결 중에서 생성되는 결정상의 생성으로 인해서 유리의 점성거동이 방해받기 때문으로 판단되는데, 유리의 재분배 과정에서 고립된 기공을 액상이 미처 채우기 전에 유리의 결정화가 이루어지고 이 때문에 유리의 점성거동이 멈추고 시편 내에 기공으로 남게 되는 것으로 사료된다.3),4)

이의 확인을 위해 XRD 분석을 실시하였고, Fig. 4.에 나타내었다. 분석 결과 충전제인 알루미늄 피크 외에 PbAl₂Si₂O₈상이 발생한 것을 알 수 있었으며, 이 상은 Ts가 낮은 BPS1의 경우 가장 강하게 나타났다. 또한 Ts가 높아질수록 결정화도가 약해짐을 알 수 있었으며, Fig. 3에서의 상대밀도 결과와 일치함을 알 수 있었다.

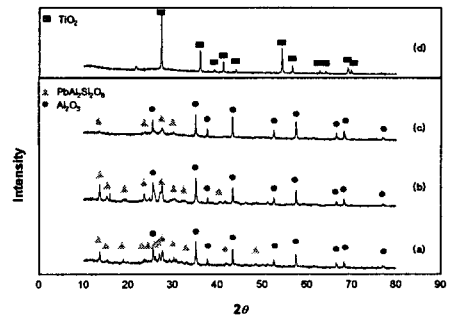


Fig.4. XRD patterns of Sintered (Al₂O₃, TiO₂) with Glass frit (50vol%) Additions at 900°C.

- (a) Al₂O₃/BPS1, (b) Al₂O₃/BPS2,
- (c) Al₂O₃/BPS3, (d) TiO₂/BPS3

Fig. 3.에서 볼 수 있듯이 알루미늄을 충전제로 썼을 때와 유사한 상대밀도 값을 나타내었으며, XRD 분석에서도 2상을 전혀 관측할 수 없었다.

3-3. 유전특성 분석

Fig. 5는 알루미늄을 충전제로 사용한 각각 다른 종류의 Glass-Ceramic 복합체의 유전상수와 품질계수(Q)의 변화를 측정 한 결과를 나타내었다. 소결된 시편은 평판 공진법인 Hakki-colemann법을 이용해 Network Analyzer를 통해 측정하였다.5) 이 방법은 공진주파수에서의 유전율 및 품질계수를 측정할 수 있으므로, 고주파에서의 전기적 특성

을 알 수 있는 장점이 있다. 유리분말 및 복합체를 펠렛화하여 소성한 후 측정된 결과 유리 자체의 품질계수는 3종류 모두 Ts에 상관없이 낮았으며, 유전율의 경우는 Ts가 낮은 BPS1의 경우, 즉 성분 중에 PbO양이 많을 수록 높게 나타났다. 유리 성분 중에 분극율이 가장 큰 이온은 산소이온이며, 망목수식이온의 첨가에 따라 비가교 산소이온이 형성이 이루어지므로 유전율이 높아지게 된다.

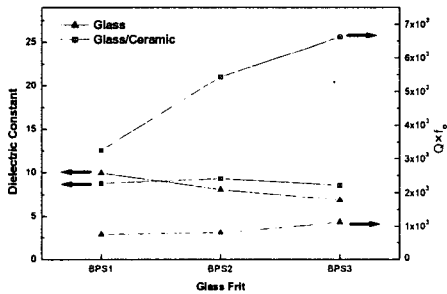


Fig.4. Dielectric constants and Q-factor of glass and glass/ceramic (Al₂O₃ 50wt%) at 900°C

PbO의 경우는 자체분극성이 더 커지므로 다른 성분의 첨가보다도 더 유전율이 높아지게 된다.6) 복합체의 경우 혼합한 유리의 유전율에 따라 PbO 성분이 많은 유리를 사용한 것이 유전율이 높게 나타났다. BPS1의 유리의 경우 BPS2의 유리를 사용한 복합체보다 유전율이 낮게 나타났는데 이는 상대밀도가 현저히 떨어지는 것이 원인일 것으로 생각된다. 품질계수의 경우 Ts가 높은 BPS3의 유리를 사용한 복합체의 경우 Q×fo가 6000이상의 높은 값을 보였다. 유리 자체의 품질계수의 경우도 큰 차이는 없지만 BPS3의 경우가 가장 높게 나타났다. 고주파의 경우 유리화 같은 유전체에서의 에너지 손실은 주로 제 2상의 생성에 따른 계면 손실과 이온이동 손실에 의한 것이다. 이온이동 손실에 있어서 Ba²⁺, Pb²⁺ 같은 중이온들이 유전손실을 감소시킨다고 보고 되고 있다.7)

그런데, 과량의 PbO를 함유한 유리의 경우 견고한 망목구조를 형성할 수 없고, 결국 유전손실이 높아지게 되며,8) 이는 BPS1의 유리가 낮은 Q×fo 값을 가지는 것으로 유추할 수 있다.

4. 결론

1. lead-borosilicate glass를 이용한 복합체의 제조에 있어서 glass의 Ts가 낮을수록 최대 치밀화 온도가 낮아졌으며, 반면에 소결밀도는 Ts가 높을수록 높아졌고, 이는 glass-ceramic에서의 결정화도와 관계가 있음을 확인하였다.

2. 낮은 Ts를 가지는 유리를 사용한 복합체의 경우 결정화 정도가 가장 높았으나 이는 상대밀도와 유전 특성의 저하를 초래하였다.

3. 알루미늄과 TiO₂를 이용하여 900°C에서 소성이 가능하였고, 알루미늄의 경우 유전특성($\epsilon_r=8.5$, $Q \times f_0=6000$)이 기판용 저유전율 재료로 사용이 가능하였고, TiO₂의 경우도 유전특성($\epsilon_r=17$, $Q \times f_0=4000$)이 필터용 고유전율 재료로 사용가능 하도록 높게 나타났다.

참고 문헌

- [1] Charles A. Harper, "Handbook of ceramics, glasses, and diamonds", pp. 3.23, 2001.
- [2] K. Watanabe, "Coalescence and crystallization in powder high-cordierit glass", J. Am. Cer. Soc., 68(4), pp. 102-103, 1985
- [3] P. W. McMillan, "Glass-Ceramics", Academic Press, New York, pp. 48, 1979
- [4] E. M. Rabinovich, "Cordierit glass-ceramics produced by sintering", in advanced in Ceramics vol 4 nucleation and crystallization in glass Ed. by J. H. Simons, American Ceramic Society, pp. 327-333
- [5] 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, 402-410 (1960)
- [6] H. Scholze, "유리공학 ", 반도체출판사, pp. 263-264, 1989
- [7] P. W. McMillan, "Glass-Ceramics", Academic Press, New York, pp. 209, 1979
- [8] H. Scholze, "유리공학 ", 반도체출판사, pp. 266-268, 1989