

저온 소결 세라믹스 제조를 위한 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}(\text{CaO}, \text{BaO}, \text{ZnO}, \text{Bi}_2\text{O}_3)$ 계 붕규산염 유리 특성 평가

윤상옥, 이현식, 김관수, 허 옥, 심상흥*, 박종국*
강릉대학교, 강원대학교*

Valuation properties of $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}(\text{R}=\text{CaO}, \text{BaO}, \text{ZnO}, \text{Bi}_2\text{O}_3)$ borosilicate glass system for fabricating low temperature ceramics

Sang-Ok Yoon, Hyun-Sik Lee, Kwan-Soo Kim, Wuk Heo, Sang-Heung Shim* and Jong-Guk Park*
KangNung Nat. Uni., Kangwon Nat. Uni.*

Abstract

LTCC(low temperature co-fired ceramics)용 glass/ceramic 복합체를 제조하기 위해 4 종류의 borosilicate계 glass를 선정하고 filler로 Al_2O_3 ceramics를 filler 사용하여 30~50 vol% glass frit에 따른 소결 및 유전 특성에 대하여 조사하였다. Glass frit은 SiO_2 와 B_2O_3 함량비를 고정한 후 $\text{R}(\text{CaO}, \text{BaO}, \text{ZnO}, \text{Bi}_2\text{O}_3)$ 에 따라 유리 연화온도(T_s)와 함량이 소결에 미치는 영향 및 유전 특성 변화를 고찰한 결과, $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass의 경우 다량의 2 차상이 형성되었고, 이에 900℃ 이하에서 완전 소결이 이루어지지 않았으며, $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass는 celsian($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 결정이 형성되면서 소결성의 저하를 갖고 왔으며, $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass는 소결이 진행됨에 따라 주상이 Al_2O_3 에서 gahnite(ZnAl_2O_4) 결정이 형성되면서 품질계수가 크게 증가하였으며, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass는 45 vol%일 때 700℃에서부터 일정한 선수축율 특성을 나타내었지만, 다량의 액상으로 인하여 유전 특성의 저하를 나타내었다.

Key Words : LTCC, Borosilicate glass, Celsian, Gahnite, Al_2O_3

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, 이에 부응하여 기관재료에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 최근엔 LTCC용 전극재료로서 전기적 특성이 우수하고, Air 분위기에서 소성이 가능하여 공정적으로 경제적인 Ag계가 각광 받고 있다. 그러나 Ag의 경우 용점이 960℃로 낮기 때문에 대부분의 LTCC glass/ceramics 복합체는 900℃ 이하에서 소성 가능해야 한다. 일반적인 LTCC는 저온 첨가제를 이용한 ceramics와 glass powder를 이용한 glass/ceramic 복합체가 있다. Glass/ceramic 복합체는 대체로 3 가지로 구분할 수 있는데 유전율이 낮은 glass powder에 Al_2O_3 와 같은 ceramics를 유리기지 내에 filler로 혼합된 것, 결정화가 가능한 glass powder를 열처리를 통해 결정화한 것, 그리고 glass와 ceramic powder를 혼합하여 열처리과정을 거치면서 glass와 ceramics가 반응하여 제 2 상을 생성하여 제조하는 것 등이 있다. 이러한 glass/ceramics 복합체는 glass의 T_s , 결정화 정도 및 filler의 종류에 따라 소결특성이 많이 달라지는 경향이 있다. L. C. Hoffman 등은 모유리로부터 celsian계 결정화 유리를 석출시키고, 유리의 상변태 및 유전특성의 변화를 고찰하였고[1], Yoon 등은 TiO_2

ceramics에 zinc-borosilicate glass를 첨가하여 상변화 및 유전 특성을 보고하였고[2], Murugan 등은 $(1-x)\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-x\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 계 glass의 특성에 대하여 보고하였다[3].

본 연구에서는 4 종류의 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}$ 계 borosilicate glass frit의 glass/ceramics 복합체를 제조하여, SiO_2 와 B_2O_3 함량비를 고정한 경우 $\text{R}(\text{CaO}, \text{BaO}, \text{ZnO}, \text{Bi}_2\text{O}_3)$ 에 따른 소결 및 유전 특성을 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서는 일반적인 glass 용융법을 이용하여 glass frit을 제조하였다. 선택한 유리 조성은 calcium borosilicate (CaBS), barium borosilicate(BaBS), zinc borosilicate(ZnBS), bismuth borosilicate(BiBS) glass를 선택하였다. 각각의 배치는 1급 시약용 분말을 칭량하여 폴리에틸렌용기에서 건식 혼합을 실시하였다. 혼합된 powder를 알루미늄 도가니에 넣어 1300℃, BiBS glass는 1100℃ 에서 30 분 동안 유지, 용융시킨 후, 증류수에 급냉 시켜 glass를 제조하였다. 제조된 glass는 디스크밀을 통해서 1 차 분쇄한 후 다시 알루미늄 용기에 지르코니아 볼을 이용하여 에탄올을 용매로 24 시간 ball milling하여 glass frit을 제조하였다. 제조한 glass frit을 Al_2O_3 filler에 30, 50 vol% 로 칭량하여 에탄올을 용매로 24 시간 습식 혼합하였다. 혼합 및 건조된 powder를 지름 15 mm인 금속 몰드에 넣고, 1000 psi의 압력을 가하여 pellet 형태의 성형체를 제조하였다. Glass/ceramics

복합체를 600~900°C 에서 50°C 간격으로 5 °C/min 의 승온 속도로 2 시간 동안 열처리하였다. 분말 합성 및 온도에 따른 상변화와 미세구조 분석은 X-선 회절분석기(MO3XHF, MAC Science, Japan), FE-SEM (S-4200, Hitachi, Japan)을 이용하였다. Pellet 소성체의 마이크로파 유전특성은 network analyzer (HP8720ES, Agilent, U.S.A)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

각각의 glass frit을 Al₂O₃ filler와 30, 50 vol% 로 정량적으로 합성하여 600~900°C 에서 소결한 결과 30 vol% 의 glass가 첨가되었을 때는 소결이 이루어지지 않았고, 50 vol%의 CaBS glass의 경우 다량의 2 차상이 형성되면서 액상소결이 원활히 이루어지지 않아서 900°C 이하에서 완전소결이 이루어지지 않은 것으로 사료되며, BaBS glass는 celsian(BaAl₂Si₂O₈) 결정이 형성되면서 700°C 에서부터 소결성의 저하가 발생하였으며, ZnBS와 45 vol%의 BiBS glass는 700°C 에서부터 일정한 선수축을 특성을 보이며, 상대밀도 변화에서도 선수축과 같은 경향성을 나타내었다. 즉, 유리 전이온도(Tg)점 이상에서 수축이 급격히 이루어지다가 결정화온도(Tx) 이상에서는 큰 변화가 일어나지 않는 것은 유리의 소결중에 생성되는 결정상의 생성으로 인해서 유리의 점성거동이 방해를 받기 때문으로 사료된다[4].

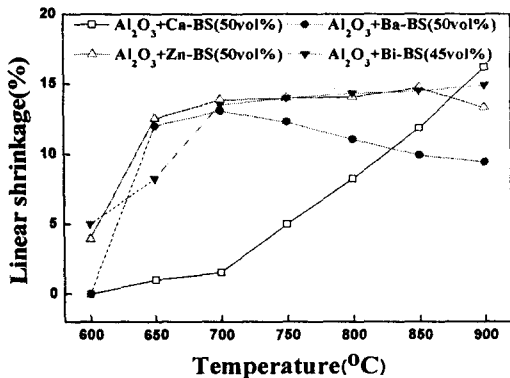


그림 1. 50, 45 vol%의 CaBS, BaBS, ZnBS, BiBS glass가 첨가된 glass/ceramics 복합체의 선수축을 변화

각각의 glass/ceramics 복합체를 900°C에서 소결한 시편의 X-선 회절 분석 결과 CaBS glass의 경우 Al₂O₃ 주상과 2 차상으로 anorthite (CaAl₂Si₂O₈)과 CaB₂O₅가 형성되었고, BaBS glass는 Al₂O₃ 주상과 celsian(BaAl₂Si₂O₈)의 2 차상이 형성되었고, ZnBS glass에서는 Al₂O₃ peak 발견되지 않았고 gahnite(ZnAl₂O₄)으로 상전이가 발생하였으며, BiBS glass는 다량의 비정질이 형성된 것으로 판단되며 Al₂O₃ 주상과 Al₄B₂O₉과 Bi의 2차상이 형성되었다. FE-SEM 분석 결과에서도 CaBS와 BaBS glass의 경우 시편 내부에 폐기공이 존재하고 있으며, ZnBS와 BiBS glass는 기공을 액상이 채우면서 치밀화되는 것을 관찰할 수 있었는데, 이를 통해 X-선 회절 분석 결과를 확인할 수 있었다.

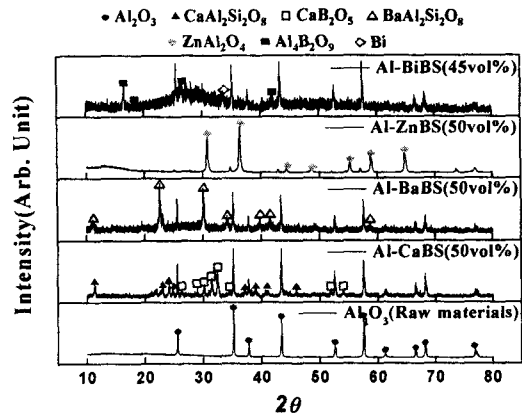


그림 2. 50, 45 vol%의 CaBS, BaBS, ZnBS, BiBS glass가 첨가된 glass/ceramics 복합체의 X-선 회절 분석

CaBS, BaBS, ZnBS, BiBS glass를 50 vol% 첨가한 Al₂O₃와 TiO₂ glass/ceramic을 소결온도에 따른 유전 특성의 경우 유전율은 선수축을 변화와 유사한 경향성을 나타내었고, 품질계수 경우 ZnBS glass의 경우 결정화 유리의 특성으로 인해 ZnAl₂O₄으로 결정상이 바뀌면서 높은 특성을 나타내었지만, 다른 glass의 경우 3,000 정도로 낮은 특성을 보였다. 공진주파수 온도계수의 경우에도 ZnBS glass/ceramics 복합체가 가장 양호한 특성을 나타내었다.

4. 결론

각각의 glass frit을 Al₂O₃ filler와 50 vol% 로 정량적으로 합성하여 900°C 에서 소결한 결과 CaBS glass를 제외하고 900°C 이하에서 완전 소결이 이루어졌지만, BaBS glass의 경우 700°C 이상에서 소결성이 저하되는 특성을 나타내었고, A-CaBS($\epsilon_r=7.8$, $Q \times f_0=2,560$, $\tau_f=81$), A-BaBS($\epsilon_r=5.8$, $Q \times f_0=3,130$, $\tau_f=64$), A-ZnBS($\epsilon_r=5.7$, $Q \times f_0=17,800$, $\tau_f=21$), A-BiBS($\epsilon_r=8.3$, $Q \times f_0=2,700$, $\tau_f=-45$)의 유전특성을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] L. C. Hoffman, "Crystallizable dielectrics in multilayer structure for hybrid microcircuits:A Review", Advances in Ceramics, Vol. 26, p. 249, 1989.
- [2] K. Tuzuku, H. Kishi, S. Taruta and N. Takusagawa, "Crystalline phase and dielectric properties of crystallized glasses in the system (Ca, Sr, Ba)O-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂-TiO₂", The Kor. J. Ceram., Vol. 5, No.2, p. 189, 1999.
- [3] S. H. Yoon, D. W. Kim, S. Y. C, K. S. Hong, "Phase analysis and microwave dielectric properties of LTCC TiO₂ with glass system", J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 23, p. 2549, 2003.
- [4] W. D. Kingery, "Introduction to ceramics", Wiley & Sons, New York, 1960.