

저온 소성용 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 계(RO:BaO-CaO-SrO) Glass/Ceramic 유전체의 Al_2O_3 함량에 따른 소결 및 유전 특성의 변화

윤장석 · 이인규 · 임 옥* · 조현민* · 박종철*

한국항공대학교 항공재료공학과

*전자부품연구원 통신부품연구센터

(1999년 9월 14일 접수)

A Study on the Sintering and Dielectric Characteristics of Low Temperature Sinterable $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-RO}$ System (RO:BaO-CaO-SrO) Glass/Ceramic Dielectrics as a Function of Al_2O_3 Content

Jang-Seok Yun, In-Gyu Lee, Uk Lim*, Hyun-Min Cho* and Chong-Chol Park*

Dept. of Aviation Materials Engineering, Hankuk Aviation University, Koyang 411-791, Korea

*Telecommunication Components Research Center, Korea Electronic Technology Institute,

Pyungtaek 451-860, Korea

(Received September 14, 1999)

초 록

$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 계(RO:BaO-CaO-SrO)를 주성분으로 하는 결정화 유리와 세라믹 충전제로서 Al_2O_3 를 혼합한 고 주파에서 사용하기 위한 저온 소성용 Glass/Ceramic 유전체 재료의 소결 및 유전 특성을 연구하였다. 제조된 혼합체의 소결 결과, 일정 함량의 Al_2O_3 충전제를 혼합한 경우에 있어서 800°C 보다 높은 소결 온도에서는 밀도 및 수축율의 변화가 거의 나타나지 않았지만 Al_2O_3 함량에 따라서는 모든 소결 온도에서 밀도와 수축율에 있어서 큰 차이를 보였다. 혼합된 Al_2O_3 함량이 30 wt%인 경우에 ϵ_r 과 $Q \times f$ 및 τ_f 값은 각각 17.3과 600, 그리고 +23 ppm을 나타내었고, 45 및 60 wt%인 경우는 각각 11.6, 1400, +0.7 ppm과 7.2, 2000, -8.5 ppm을 나타내었다. 즉, Al_2O_3 함량이 증가할수록 ϵ_r 의 감소와 $Q \times f$ 값의 증가를 나타내었고 τ_f 값은 양(+)에서 음(-)의 값으로 변화하였다.

ABSTRACT

Sintering characteristics and dielectric properties of low temperature sinterable Glass/Ceramic dielectric materials were investigated. The dielectric materials, which were developed for microwave frequency applications, consist of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-RO}$ system(RO:BaO-CaO-SrO) crystallizable glass and Al_2O_3 as a ceramic filler. Sintering experiments showed that no more densification occurred above 800°C and bulk density and shrinkage depended on Al_2O_3 content only. Results of dielectric measurements showed that ϵ_r , $Q \times f$ and τ_f of the material containing 30 wt% Al_2O_3 were 17.3, 600 and +23 ppm, respectively. Those values for 45 and 60 wt% Al_2O_3 samples were 11.6, 1400, +0.7 ppm and 7.2, 2000, -8.5 ppm, respectively. The results clearly showed that the Glass/Ceramic materials of present experiment decreased in ϵ_r and increased in $Q \times f$ value, and changed from positive to negative value in τ_f value with the increasement of Al_2O_3 content.

Key words : LTCC, Glass/Ceramic, Crystallizable glass, Dielectric

1. 서 론

고주파(마이크로파)에 사용되는 유전체는 부품으로 응용될 때 그 크기는 유전율에 반비례해서 작아지기 때문에 제품의 소형화 차원에서 높은 유전율이 유리하나 기판으로 응용될 때는 유전율이 커질수록 전송 신호의 지연 현상이 커지기 때문에 낮은 유전율이 유리하게 되므

로 사용 용도에 따라 적절한 유전율이 요구되고 있다. 또한, 주파수가 커질수록 손실은 증가하게 되므로 높은 품질계수가 요구되며, 온도 변화에 대해 주파수의 안정성을 갖기 위해 0에 가까운 공진 주파수 온도계수를 갖는 재료의 개발에 관심이 모아지고 있다.

기존의 세라믹 유전체는 고온에서 소결하여야만 하기 때문에 동시 소성되는 내부의 전극도 고온에서 견딜 수

있는 Pd, Pt, Pd-Ag 전극을 사용한다. 그러나 이들 재료는 전기 비저항이 커서 그에 따른 저항 손실도 무시할 수 없다. 내부 전극으로 전기 전도도가 큰 Ag나 Cu 등을 사용할 경우에 고온에서 소결이 불가능해서 그 용융점(Ag:961°C, Cu:1085°C)보다 낮은 온도에서 소결해야 하므로,^{1,5)} 이러한 저융점 전극을 사용하는 유전체 부품 및 기판용 재료에 있어서 900°C 이하의 저온에서 소결이 가능한 재료로서 Glass/Ceramic 유전체 재료가 활발히 연구되고 있다.

내부 전극과의 저온 동시 소성을 위한 최근의 개발은 기존의 고유전율 및 저손실의 특성을 나타내는 재료에 용점이 낮은 물질을 소량 첨가하여 액상 소결을 유도하는 방법과 유리에 세라믹을 충전제로서 혼합하는 방법 등으로 이뤄지고 있다.^{6,7)} 다시 유리와 세라믹의 혼합 재료는 유리와 세라믹 충전제를 단순한 composite 형태로 소성하는 방법과⁸⁾ 소결 중에 유리 내에서 결정상이 형성되는 결정화 유리를 사용하는 방법으로^{13,9) 10)} 대두되고 있다. 특히, 본 연구에서도 사용하고 있는 후자의 방법은 소성 안정성과 유리 자체의 약점인 강도를 향상시킬 수 있다는 점에서 주목할 만하다.

본 연구에서는 고주파에서 사용하기 위한 저온 소성용 Glass/Ceramic 유전체 재료로서 고유전율을 갖는 SiO₂-TiO₂-Bi₂O₃-RO계(RO:BaO-CaO-SrO)를 주성분으로 하는 결정화 유리에 세라믹 충전제로서 낮은 유전율과 유전정점 값을 갖는 Al₂O₃를 혼합하여 소결 특성 및 유전 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

Table 1과 같은 조성의 산화물과 탄산계 원료 분말을 1500°C에서 30분간 용융, 수냉하여 SiO₂-TiO₂-Bi₂O₃-RO계 유리를 만든 후 pulverizer로 조분쇄하여 glass frit을 제조하였다. ZrO₂ ball을 이용하여 20시간 milling한 후 유리 분말과 filler로서 Al₂O₃ 분말(ALM-43, φ=5.92 μm, Sumitomo Chemical Co.)을 각각 70:30, 65:35, 60:40, 55:45, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80의 중량비로 혼합하였다. PVA와 함께 제조된 분말을 약 1 ton/cm²의 압력으로 φ 12 mm 크기의 원주 형태로 직경과 높이가 2:1이 되도록 일축성형하였다. 성형된 시편은 box furnace를 이용하여 먼저 400°C까지 3°C/min으로 승온한 후 400°C에서 1시간 유지함으로써 binder burn-out 공정

Table 1. Composition of Raw Materials Used for Fabrication of Glass Phase

	SiO ₂	TiO ₂	BaCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	Bi ₂ O ₃
batch(m/o)	40.0	30.0	10.0	10.0	10.0	+1.7

을 거쳤고, 800~950°C의 소결 온도까지 5°C/min으로 승온하고 20분간 유지하여 소결한 후 노냉 시켰다.

유리 frit의 밀도는 pycnometer(AccuPyc 1330, micro-meritics, USA)를 이용하여 측정하였고 유리 분말의 결정화 온도를 알기 위하여 10°C/min의 승온 속도로 900°C까지 DSC(STA 1500, Rheometric Scientific, UK) 분석을 행하였으며, 소결이 완료된 시편을 20~80°의 범위에서 XRD(M18XHF, MacScience, Japan) 분석을 통하여 소결체 내에서 발생한 상변화를 조사하였다. 또한, Al₂O₃ 함량에 따른 소결체의 표면 morphology 변화를 SEM(S-240, Hitachi, Japan)을 이용하여 관찰하였고, 소결된 시편의 밀도는 Archimedes법을 이용한 부피 밀도로 측정하였으며, 수축율은 원주형 시편의 소결 전후의 직경방향의 길이를 측정한 선수축을 값으로 구하였다. 유전율(ε_r), 품질계수(Q×f), 공진 주파수 온도계수(τ_f) 등의 유전 특성의 측정은 Network Analyser(8720D, HP, USA)를 이용하여 Hakki-Colemann법으로 측정하였으며, 특히 τ_f 값은 공진기 형태의 시편을 제작하고 silver paste를 도포한 후 620°C에서 30분간 소부하여 -20°C에서 +80°C의 온도 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Pycnometer를 이용하여 측정한 유리 frit의 비중은 3.81 g/cm³로서 상용되는 유리들에 비하면 보통 정도이며, 사용된 세라믹 충전제인 Al₂O₃가 3.9 g/cm³임을 감안할 때 큰 차이를 나타내지 않았다.

Fig. 1에 20시간 milling된 유리 분말의 DSC 결과를 나타내었다. 시료의 결정화(T_x)는 840°C 부근에서 시작되었고 최대 결정화 온도(T_p)는 875°C였다. 그리고 연화점(T_f)은 754°C로 나타났다.

유리에 Al₂O₃가 30 wt% 함유된 시편들을 각각의 온

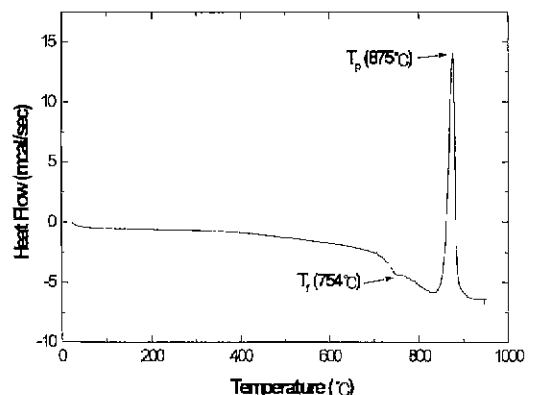


Fig. 1. DSC analysis for the Glass/Ceramic mixture shows an exothermic peak at 875°C

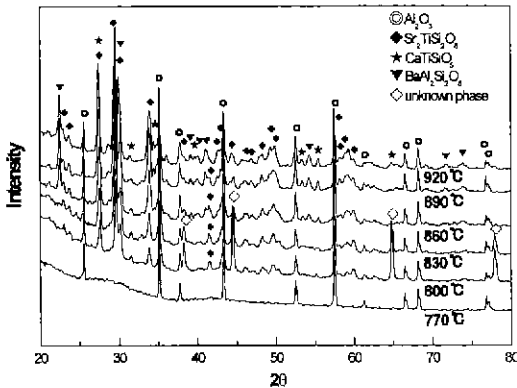


Fig. 2. XRD pattern of the Glass/Ceramic materials with different sintering temperatures.

도, 770°C, 800°C, 830°C, 860°C, 890°C, 920°C에서 20분간 소결하여 시편 내의 상변화를 알아보기 위해 XRD로 관찰하여 Fig. 2에 나타내었다. 시편에서 관찰된 peak들은 Al_2O_3 , $Sr_2TiSi_2O_8$, $CaTiSiO_5$, $BaAl_2Si_2O_8$ 상들의 peak로 조사되었다. 770°C에서는 처음 충전제로서 혼합되었던 Al_2O_3 상만이 관찰되었지만 800°C에서부터는 Al_2O_3 상 이외에 유리로부터 생성된 $Sr_2TiSi_2O_8$ 결정상이 출현하였다. 800°C와 830°C의 소결온도 구간에서는 알 수 없는 준안정상이 잠시 나타났다가 이후 소결 온도가 더욱 높아지면서 사라지는 것이 관찰되었으며, 860°C에서 부터는 $Sr_2TiSi_2O_8$ 상 이외에도 소량의 $CaTiSiO_5$ 상도 나타났으며, 유리과 Al_2O_3 와의 반응상인 $BaAl_2Si_2O_8$ 상도 소량 관찰되었다. 일반적으로, RO계($BaO-CaO-SrO$) 성분과 TiO_2 로부터 생성된 결정상은 유전율 상승에 관계가 있을 뿐만 아니라 유리의 단점인 강도 저하를 보완할 수 있는 것으로 잘 알려져 있다¹¹⁾ 위에서 설명한 석출상 형성의 모식도를 Fig. 3에 나타내었다.

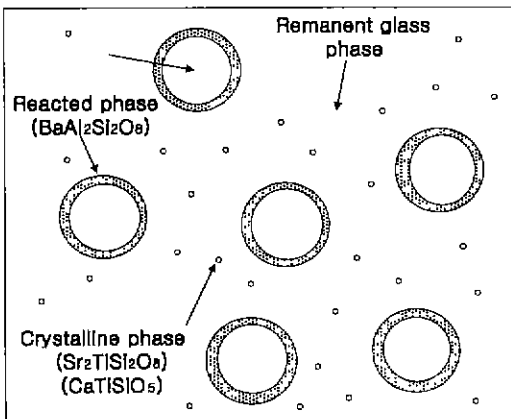


Fig. 3. Schematic diagram of phase formation for the Glass/Ceramic material sintered at 860°C.

Fig. 4는 Al_2O_3 함량별로 860°C에서 20분간 소결한 시편 표면의 SEM 사진이다. Al_2O_3 함량이 적은 30 wt%인 시편에서는 비교적 고른 표면을 보이고 있다 하지만 Al_2O_3 함량이 증가하면서 충전제 사이를 채워줄 액상 성분, 즉 유리의 부족으로 인해 표면은 점점 거칠어지고 많은 기공을 보이고 있으며, 50 wt% 이상의 시편에서는 상당히 심한 현상을 보여 소결 저등시 저융점 액상 성분이 충분하지 않았음을 알 수 있다. 이처럼 거친 표면에 전극 후막이 인쇄될 경우에는 skin effect에 의한 도체 손실이 고주파 영역에서 더욱 증가하는 문제점도 발생하게 된다.¹²⁾

Fig. 5에 800~950°C 온도 구간에서 20분간 소결한 시편의 직경 방향의 선수축율과 부피 밀도의 변화를 Al_2O_3 함량에 따라 나타내었다. Al_2O_3 함량이 30 wt%인 경우와 70 wt% 이상인 경우를 제외하고 800°C 소결 온도에서 특히 낮은 수축율과 밀도를 나타내었고 그 이상의 소결 온도에서는 큰 차이를 나타내지 않았다. 즉, Al_2O_3 함량이 같은 시편의 소결 특성은 본 실험에서 적용된 소결 온도에서는 크게 영향 받지 않음을 알 수 있다.

860°C에서 20분간 소결한 시편의 직경 방향의 선수축율과 부피 밀도의 변화를 Al_2O_3 함량에 따라 Fig. 6에 나타내었다. Al_2O_3 함량이 30 wt%인 경우의 수축율은 17.3%, 밀도는 3.8이었고 45 wt%인 경우에는 12.2%와 3.2를, 그리고 60 wt%인 경우에는 4.1%와 2.5를 나타내었으며, Al_2O_3 함량이 증가할수록 수축율과 밀도는 급격히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 앞에서 설명한 바와 같이 소결 온도가 860°C인 점을 감안할 때 실제로 소결 수축에 기여하는 물질은 저융점 성분인 유리에 한정되기 때문이며, 따라서 Al_2O_3 함량이 증가할수록 소결 수축은 작아지게 된다

860°C에서 20분간 소결한 시편의 ϵ_r 의 변화를 Hakki-Colemann법으로 측정하여 Fig 7에 Al_2O_3 함량에 따라 나타내었다. Al_2O_3 함량이 30 wt%일 경우의 유전율은 17.4이었고 45 wt%일 경우에는 11.6을, 그리고 60 wt%일 경우는 7.1을 나타내고 있다. 유전율과 함께 도시한 기공율은 시편에서 발생한 결정상은 무시하고 이론 밀도와 부피 밀도로부터 계산하여 나타낸 것인데, Al_2O_3 함량이 증가할수록 기공율의 증가 경향에 거의 일치하며 유전율이 급격히 감소하는 경향을 나타내고 있다 제조된 유리 분말만을 소결했을 때 유전율은 약 9 GHz에서 20.1로 측정되었으며, 이처럼 고주파수 영역에서 높은 유전율을 나타내는 이유는 앞에서 설명한 결정상의 영향으로 판단된다. Al_2O_3 의 유전율은 같은 주파수에서 9.8로 익히 알려져 있다. 유전율이 혼합 법칙을 따름을 감안할 때 Al_2O_3 함량이 증가할수록 유전율이 감소하는 것은 당연하며, Al_2O_3 함량이 50 wt%일 경우부터는 9.8 이하로

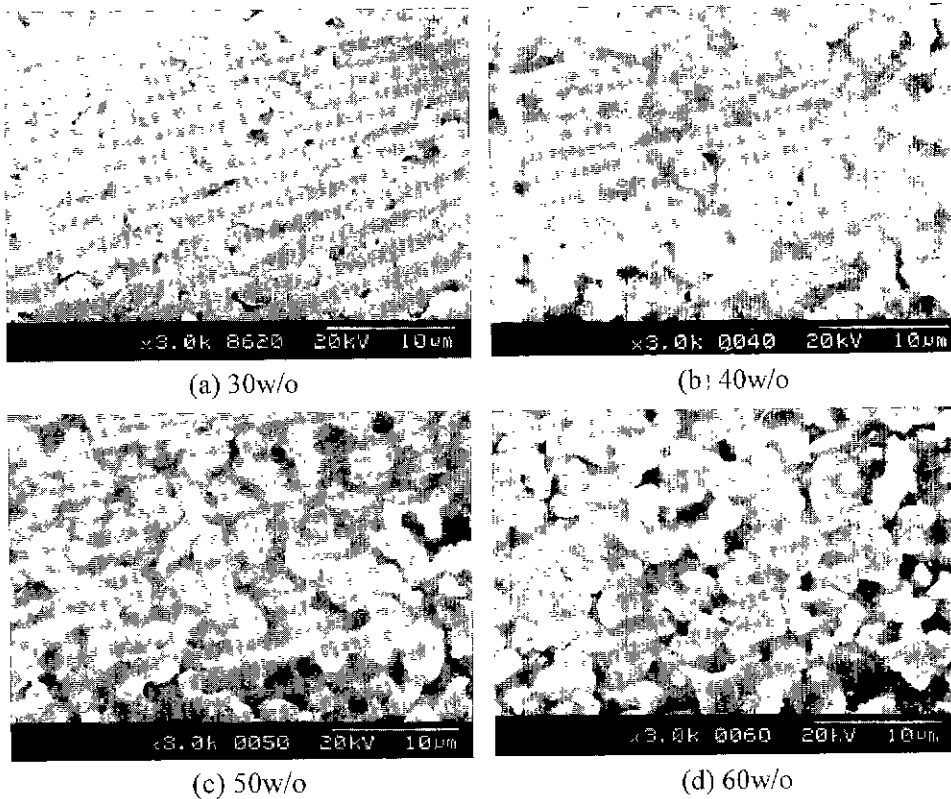


Fig. 4. SEM photographs taken from the surface of Glass/Ceramic materials with Al_2O_3 additions which were sintered at 860°C

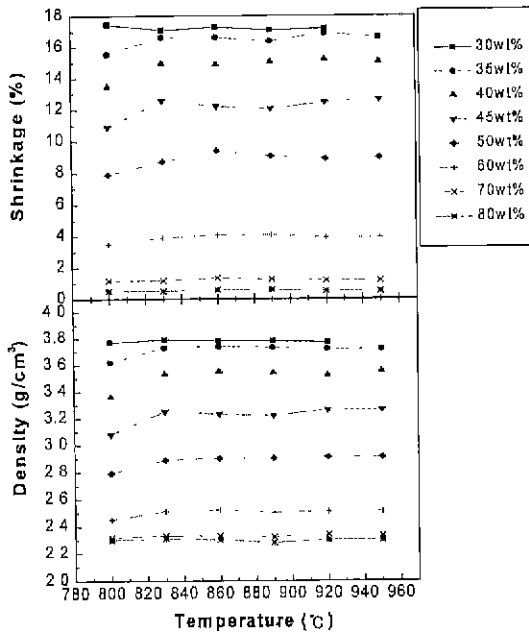


Fig. 5. Shrinkage and bulk density change as a function of Al_2O_3 content for the Glass/Ceramic materials sintered at various temperatures

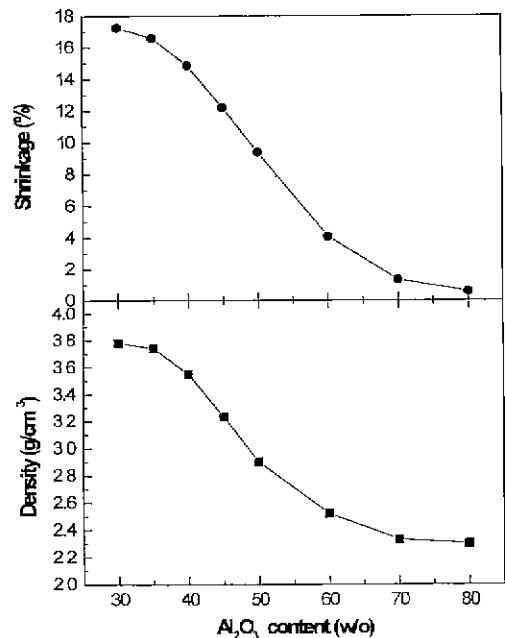


Fig. 6. Shrinkage and bulk density change as a function of Al_2O_3 content for the Glass/Ceramic materials sintered at 860°C .

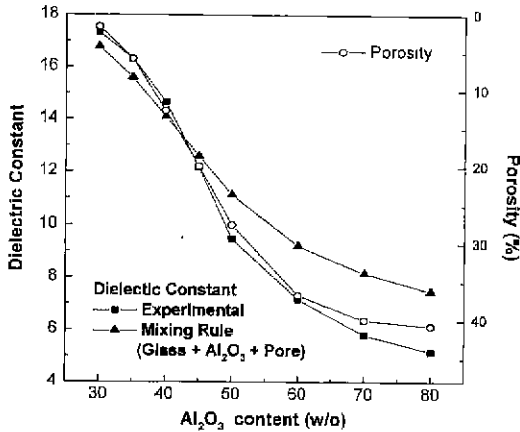


Fig. 7. Dielectric constant change as a function of Al₂O₃ content for the Glass/Ceramic materials sintered at 860°C

급격히 감소하고 있다. 일반적으로 유전체 세라믹에서 밀도와 유전율은 밀접한 상관 관계에 있으며 밀도가 증가할수록 유전율은 증가하는 것으로 알려져 있다. 이는 본 실험의 결과와도 잘 일치하고 있으며, 공기의 유전율이 1임을 감안할 때 시편 내부에 기공이 많을수록 유전율이 낮아짐은 충분히 이해되는 사항이다. 즉, 50 wt% 이상의 Al₂O₃가 함유된 경우의 유전율이 Al₂O₃만의 유전율 값인 9.8 이하로 급격히 낮아지는 이유는 소결이 충분히 이뤄지지 않아서 시편 내부의 기공의 영향이 컸기 때문으로 여겨진다. 앞에서 밝힌 바와 같이 본 실험의 Glass/Ceramic 유전체에서 소결중 생성되는 RO계 성분의 결정상이 유전율 증가에 기여함을 고려해 볼 때, 유전율은 유리 내에서 생성된 결정상과 결정상 외의 밀도 증가분, 즉 기공이 없는 조직의 균일성 정도에 의해 크게 좌우되는 것으로 판단된다. 또한, 유전율의 실험 값과 유리, Al₂O₃, 기공율의 단순한 혼합 법칙에 의해 계산된 값에

있어서 Al₂O₃ 함량이 증가할수록 차이가 커지고 있는데, 이에 대해서는 유리 함량이 줄어들면서 유전율 증가에 기여할 것으로 판단되는 결정상의 양이 상대적으로 줄어들면서 기인되는 현상으로도 고려될 만하다.

Fig. 8에 Al₂O₃ 함량에 따른 Q×f 값의 변화를 나타내었다. 제조된 유리 분말만의 Q×f 값은 약 9 GHz에서 300을 나타내었으며, Al₂O₃는 270000 정도로 알려져 있다. Al₂O₃ 함량이 30 wt%일 경우 Q×f 값은 600이고, 45 wt%일 경우는 1400을, 그리고 60 wt%일 경우는 2000을 나타내고 있으며, Al₂O₃ 함량이 증가할수록 급격히 증가하면서 Q 값 역시 유전체의 혼합 법칙을 어느 정도 따르고 있음을 보여 준다. 일반적으로 유전체 세라믹에서 밀도의 증가 역시 Q×f 값의 증가와 깊은 연관이 있는 것으로 알려져 있으며 그것은 밀도가 증가할수록 시편이 고르게 충전되면서 갖는 조직의 균일성 때문이다. 2차상이나 계면, 기공, 격자결함(dopant, vacancy) 등이 큰 손실요인으로 작용함을 감안해 볼 때, 본 실험 결과에서 낮은 Q×f 값을 나타내는 주요 원인은 재료 자체의 특징 이외에도 submicron 단위의 무수한 결정상 생성으로 인한 결정 계면의 영향을 클 것으로 예상된다. 또한, 결정상 생성으로 인해 재료 내의 charge distribution에 불균일성이 발생하여 그에 따른 영향도 있을 것으로^{12,13)} 예상되며 이에 대해서는 더 많은 연구가 요구되는 바이다. 결론적으로, Al₂O₃ 함량에 따라 Q×f 값이 증가하는 이유는 Al₂O₃ 자체의 높은 Q×f 값의 영향 때문인 것으로 판단되며, 270000이나 되는 높은 Q×f 값을 갖는 Al₂O₃의 함량 증가에 비해 시편의 Q×f 값이 크게 증가하지 않는 이유는 소결 온도가 낮아서 소결 불충분으로 기인한 재료내의 불균일성의 영향이 크게 작용한 것으로 사료된다.

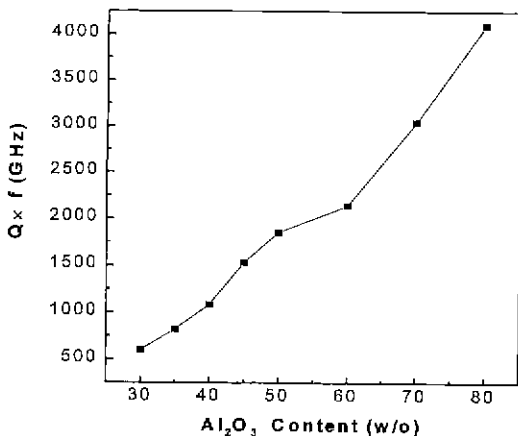


Fig. 8. Q × f value change as a function of Al₂O₃ content for the Glass/Ceramic materials sintered at 860°C.

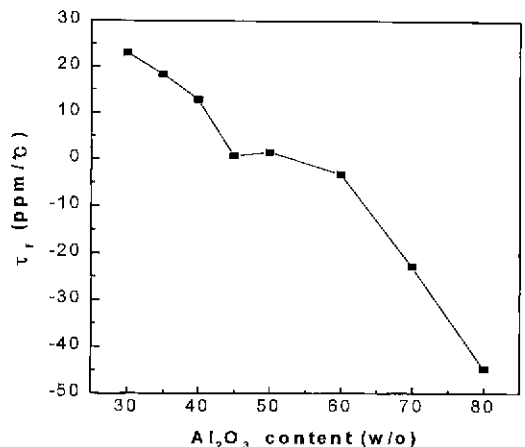


Fig. 9. τ₁ value change as a function of Al₂O₃ content for the Glass/Ceramic materials sintered at 860°C.

Fig 9는 Al₂O₃ 함량별로 τ_f 값의 변화를 나타낸 것이다. Al₂O₃는 Q×f 값이 아주 우수함에도 불구하고 τ_f 값이 -55 ppm 정도로 아주 열악하기 때문에 자체로서는 실용상 많은 제약을 갖는 재료이다. Al₂O₃ 함량이 30 wt%일 때 +23, 45 wt%인 경우에 +07. 60 wt%에서는 -8.5 ppm을 나타내었다. 따라서, τ_f 값이 조성에 의존하고 있음을 인지할 때 개발된 결정화 유리는 양(+)의 τ_f 값을 가짐을 예상할 수 있으며, 가장 적절한 조화는 45 wt% 부근에서 이루어지고 있다.

4. 결 론

본 실험에서는 SiO₂-TiO₂-Bi₂O₃-RO계 (RO:BaO-CaO-SrO)를 주성분으로 하는 결정화 유리와 세라믹 충전제로서 Al₂O₃를 혼합한 고주파에서 사용하기 위한 저온 소성용 Glass/Ceramic 유전체 재료의 소결 및 유전 특성을 연구하였고, 그 결과는 다음과 같다.

1. 제조된 결정화 유리의 비중은 3.81 g/cm³이었고, 연화점은 754°C. 최대 결정화 온도는 875°C였다. 소결 후 유리 내에서 생성된 결정상들은 XRD 분석 결과 Sr₂TiSi₂O₈, CaTiSiO₅ 상들로 조사되었다.

2. 유리 분말과 세라믹 충전재인 Al₂O₃ 분말을 혼합하여 소결하였을 때, 830°C 이상의 소결 온도에서는 모든 조성에 대해 소결 특성 차이가 크게 나타나지 않았고, Al₂O₃ 분말이 50 wt% 이상 혼합될 경우에는 모든 소결 온도에서 충분한 소결 수축이 이뤄지지 않았다.

3 Al₂O₃ 함량이 증가할수록 유전율은 감소하였고 Q×f 값은 증가하였으며 τ_f 값은 양(+)에서 음(-)의 값으로 변하였다.

참고문헌

1. I. Burn and W. C. Poter, "Processing Multilayer Ceramics with Internal Copper Conductors," pp. 375-384 in

- Ceramic Transactions, **15**, 1990.
2. H. Mandai and Y. Sakabe, "Multilayer Ceramic NPO Capacitors with Copper Electrode," pp. 313-327 in Ceramic Transactions, **15**, 1990.
3. L. C. Hoffman, "Crystallizable Dielectrics in Multilayer Structures for Hybrid Microcircuits; A Review," pp. 249-254 in Advances in Ceramics, **26**, 1989.
4. Y. Yokotani, et al., "Low-Dielectric Low Ceramics for Microwave Uses," National Technical Report, **40**(1), 11-16 (1994).
5. T. Nishimura and Y. Baba, "Co-firable Copper Multilayered Ceramic Substrate," Proceeding of International Microelectronics Conference, Kobe, Japan, p. 249 (1986).
6. K. Komory and S. Yoshida, Electronic Ceramics, p. 23, 1979.
7. H. Ohuchi, et al., "Preparation and Dielectric Properties of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Ceramics Modified with Certain Additives," *J. Soc. Mat. Sci. Jpn.*, **43** (489), 629-634 (1994).
8. F. Uchikoba, S. Nakajima and T. Ito, "Fabrication of Multilayer Capacitors with Silver Internal Electrode and Alumina-Glass Composite Materials," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**(9), 969-973 (1995).
9. G. Geiger, "Glass in Electronic Packaging Application," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69**(7), 1131-1136 (1990)
10. B. Sjling, S. P. Turvey and J. H. Alexander, "Design and Processing Considerations for the Use of a Crystallizing Low Temperature Cofiring Ceramic Tape System with Integratable Passive Components," *J. of Hybrid Circuits*, **34**, 48-51 (1994).
11. Nippon Electric Corporation, "Glassceramics Yudentai-zairyō," J. Pat., 8-259263-5, 1996
12. N. Michiura, T. Tatekawa, Y. Higuchi and H. Tamura, "Role of Donor and Acceptor Ions in the Dielectric Loss Tangent of (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ Dielectric Resonator Material," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(3), 793-796 (1995).
13. H. Tamura, "Microwave Loss Quality of (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **73**(10), 92-95 (1994).