

저온 소성용 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 계 (RO:BaO-CaO-SrO)
Glass/Ceramic 유전체 재료의 B_2O_3 첨가에 따른 Ag 후막과의
동시 소결시 정합성 및 유전 특성에 관한 연구

윤장석, 이인규, 유찬세, 이우성, 강남기

한국항공대학교 항공재료공학과
전자부품연구원 통신부품연구센터

A Study on the Co-firing Compatibility with Ag-thick film 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 Dielectric Material with the
Addition of B_2O_3

Jang-Seok Yun, In-Gyu Lee, Chan-Se Yoo, Woo-Sung Lee and Nam-Ki Kang

Dept. of Aviation Materials Engineering, Hankuk Aviation University, Koyang 411-791, Korea
Telecommunication Components Research Center, Korea Electronic Technology Institute,
Pyungtaek 451-860, Korea

(1999년 8월 9일 접수, 1999년 8월 30일 게재승인)

초 록 : 고주파에서 사용하기 위한 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 계 (RO:BaO-CaO-SrO)를 주성분으로 하는 결정화 유리 및 세라믹 충전제로서 Al_2O_3 를 혼합하여 제조한 저온 소성용 Glass/Ceramic 유전체 모재와 Ag-thick film의 동시 소결시 발생할 수 있는 소결 부정합과 그 해소 방안을 연구하였다. 적층된 Glass/Ceramic 유전체 sheet와 Ag-thick film의 동시 소결시에 소결체는 sheet와 film의 densification rate 차 등에 의해 큰 camber 현상과 그로 인해 Ag-film에 crack이 발생하였다. 이를 교정하기 위해 유리 성분과 Al_2O_3 성분이 혼합된 유전체 분말에 B_2O_3 를 6, 8, 10, 12, 14 vol% 첨가한 결과를 보면, B_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 소결체의 camber 현상은 점점 크게 줄어들었으며 14 vol% 첨가된 경우에는 거의 관찰되지 않았다. 또한 B_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 유전율(ϵ_r)은 점점 감소하였고 $Q \times f$ 값은 크게 증가하는 경향을 나타내었으며 τ_f 값은 양(+)의 값으로 점점 크게 변화하였다.

ABSTRACT : Co-firing incompatibility between the low temperature sinterable Glass/Ceramic and Ag-thick film was studied. The dielectric material, which has been developed for microwave frequency applications, consists 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.

The large camber in the sintered specimen and cracks at the Ag-film under the influence of the camber occurred due to the difference of densification rate between the ceramic sheet and the Ag-film. B_2O_3 addition to the Glass/Ceramic mixture reduced the severe camber. The camber decreased with increasing the B_2O_3 content, and completely disappeared with 14 vol% B_2O_3 addition. With additions of B_2O_3 , ϵ_r decreased abruptly, $Q \times f$ value increased largely and the τ_f value of the material quickly shifted to positive one.

Key words : LTCC, Glass/Ceramic, Co-firing, Camber

1. 서 론

Tape casting법 혹은 doctor blade법으로 green sheet를 성형하는 방법은 1947년 Howatt 등이 TiO_2 slip을 스테인레스 belt에 흘러 박판 capacitor를 제조한 것을 시작으로 하여¹⁾ 그 후 MLCC(multi-layer ceramic

chip capacitor) 및 MCM(multi-chip module)용 ceramic package 등, 점차 고밀도의 다층 기판 및 package의 제조에 활용되면서 10~1500 μm 두께의 green sheet의 제조가 가능해지고 수십 층의 다층화가 가능하게 되는 등 비약적인 발전을 보았다. 현재 tape casting 기술은 세라믹 기판, MCM용 package, MLCC 뿐만 아니라 multi-layer

ferrite chip inductor, multi-layer PZT actuator, solid oxide fuel cell, resistor와 capacitor를 내장한 RC 복합 기판, L과 C를 내장한 ceramic chip LC filter와 EMI filter, chip VCO(voltage controlled oscillator) 등 아주 다양한 세라믹 기판 및 부품을 제작하는데 폭넓게 상업적으로 응용되고 있다.

Tape Casting에 의해 제작된 모재와 후막 인쇄된 내부 전극의 동시 소성시에 두 재료의 수축율과 densification rate(or sintering rate)는 반드시 고려하여야 하며, 특히 densification rate 차는 camber 현상을 야기시켜 모재와 전극이 분리되고 전극에 crack이 발생하는 등 부품으로의 응용이 불가능하게 된다.²⁻⁵⁾

본 실험에서는 SiO₂-TiO₂-Bi₂O₃-RO계 (RO:BaO-CaO-SrO)를 주성분으로 하는 결정화 유리와 Al₂O₃가 55:45 중량비로 혼합된 Glass/Ceramic 유전체 재료를 이용하여 제작된 모재와 Ag thick-film과의 동시 소결시 소결 적합성을 조사하였으며, 모재와 Ag-film의 densification rate를 일치시키기 위한 방법으로 유리와 Al₂O₃가 혼합된 유전체 분말에 B₂O₃를 첨가하여 소결체의 camber 현상을 해소하기 위한 방안을 연구하였다. 또한, B₂O₃가 Glass/Ceramic 유전체의 유전 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

Table 1과 같은 조성의 산화물과 탄산계 원료 분말을 1500℃에서 30분간 용융, 수냉하여 SiO₂-TiO₂-Bi₂O₃-RO계 유리를 만든 후 pulverizer로 조분쇄하고, ZrO₂ ball을 이용하여 20시간 milling한 후 oven에서 잘 건조하여 수분을 제거하였다. Table 2에 나타낸 바와 같이 제조된 유리 분말과 세라믹 충전재인 Al₂O₃ 분말을 55:45 중량비로 혼합하고 flux

Table 1. Composition of the raw materials used for fabrication of the glass phase.

	SiO ₂	TiO ₂	BaCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	Bi ₂ O ₃
batch (m/o)	40	30	10	10	10	+8(w/o)

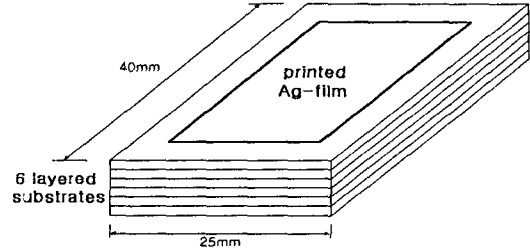


Fig. 1. One Ag-film layer was printed on the laminated Glass/Ceramic substrates.

agent 역할을 하는 B₂O₃는 밀도가 낮기 때문에 (=2.46 g/cm³) 정확한 제어를 위해 부피비로 각각 0, 6, 8, 10, 12, 14% 첨가하였다. 이를 toluene과 ethanol을 용제로 하여 유계 분산제인 fish oil과 함께 Ø10mm ZrO₂ ball을 이용하여 20시간 1차 mixing을 하였다. 그리고 바인더는 PVB(Butvar B-79)를, 가소제는 DBP(Di-Butyl Phthalate)를 사용하였으며, 이들을 함께 혼합하여 20시간 2차 mixing을 한 후 점도가 12000cps 정도가 되도록 탈포하였고 이어 tape caster 내의 자동 이송되며 silicon coating이 되어 있는 PET film 위에 주입하였다. 인쇄는 Ag-paste(6142Ag, Dupont)를 stainless steel 재질로 된 325mesh 크기의 mask를 이용하여 직사각형 형태로 두께 20µm 정도로 인쇄하였다. Green sheet는 가로와 세로 크기를 40mm와 25mm로 절단한 후 가열 장치가 부착된 press를 이용하

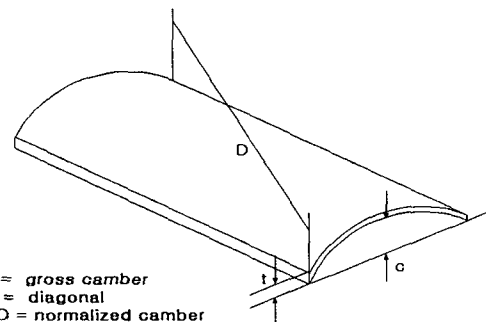


Fig. 2. Measuring method of the normalized camber.

Table 2. Composition of the solid in slurry.

	Glass	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃
batch (w/o)	55	45	+0(v/o)
			+6(v/o)
			+8(v/o)
			+10(v/o)
			+12(v/o)
			+14(v/o)

여 적층하여 일체화시켰다. 적층시 열과 압력으로 인한 적층체의 변형을 막고자 금형을 이용하였으며, 예열 시간은 5분, 온도는 90℃, 압력은 21MPa, 가압 시간은 5분의 조건으로 적층하였다. 시편의 형태는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 적층된 sheet 수는 6장으로 맨 위의 sheet는 Ag-film이 인쇄된 층으로 하였고 총두께는 대략 630 μ m였다. 소결 공정은 box furnace를 이용하여 먼저 400℃까지 3℃/min으로 승온한 후 400℃에서 1시간 유지함으로써 binder burn-out 공정을 거쳤고, 860℃의 소결 온도까지 5℃/min으로 승온하고 20분간 유지한 후 노냉 시켰다. 모재의 소결 과정에서의 실제 수축 거동 및 densification rate를 알아보기 위해 dilatometer를 이용하여 10℃/min의 승온 속도로 850℃까지 분석하였다. Ag-film과 동시 소결된 시편의 camber는 Fig. 2에 나타낸 것과 같은 normalized camber로 측정하였으며, 이 값이 10 이하이면 육안으로 구분이 안 될 정도로 평평한 상태를 나타낸다. XRD와 SEM을 이용하여 본 실험에서 연화점을 낮추기 위한 flux agent로 사용된 B₂O₃가 소결시 상 변화에 미친 영향과 소결 상태를 알아보았다.

B₂O₃의 첨가로 인한 유전 특성의 변화는 PVA를 바인더로 하여 제조한 분말을 약 1 ton/cm²의 압력으로 ϕ 12mm 크기의 원주 형태로 직경과 높이 비가 2:1이 되도록 일축성형하여 소결한 다음 Hakki-Colemann법을 이용하여 ϵ_r , Q \times f 값을 측정하였으며, τ_f 값은 공진기 형태의 시편을 제작하고 silver paste를 도포한 후 620℃에서 30분간 소부하여 -20℃에서 +80℃의 온도 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

사용된 Glass/Ceramic 재료는 유리 분말의

평균 입도가 2.4 μ m이고, DSC 측정 결과에 의하면 연화점은 대략 750℃ 정도, 최대 결정화 온도는 875℃ 정도를 보이며, 약 12% 정도의 소결 수축율을 갖는다. 전극으로 사용된 Ag-paste를 살펴보면, 유기물과 Ag, 그리고 glass 분말로 이루어져 있고 전체 고상 함유량이 70 wt% 정도이며 glass와 Ag 분말의 비율이 대략 1/6 정도이다. Ag 분말은 구형 입자이며 평균 입도가 1.5 μ m 정도이고, glass 분말은 불규칙한 입자형태이며 평균 3 μ m 입도를 가지고 있다. Ag-film의 수축 거동은 약 450℃ 부근에서 시작되어 800℃ 부근에서 거의 완료되며 전체 20~21% 정도의 수축율을 갖는다. 이와 같이 사용된 모재와 Ag-film은 수축율에서 큰 차이가 있으며, 특히 densification rate에 있어서 큰 차이를 보이고 있다. Fig. 3의 dilatometer 실험 결과에서와 같이 Al₂O₃가 45 wt% 함유된 Glass/Ceramic 중 B₂O₃가 함유되지 않은 시편의 경우 약 780℃에서 수축을 시작하여 840℃에서 최대 densification rate를 보이고 있다. 즉, 수축 거동이 대략

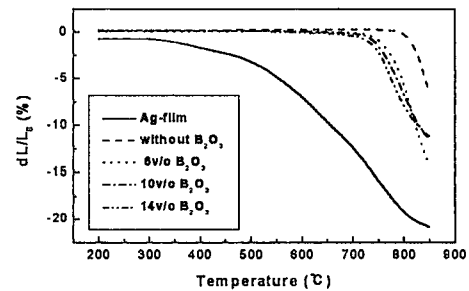


Fig. 3. Dilatometric results for the unconstrained Ag-film and 45 wt% Al₂O₃ containing Glass/Ceramic materials. (Heating rate was 10℃/min)

450℃에서 800℃까지로 densification rate가 완만한 Ag-film에 비해 densification rate가 매우 급격한 양상을 보이고 있다. 하지만 B₂O₃가 6 vol% 함유된 시편에서는 대략 740℃에서 수축 거동이 시작되어 810℃에서 최대 densification rate를 보이고 있고, 10 vol% 함유된 시편에서는 710℃에서 시작되어 790℃에서 최대를, 14 vol% 함유된 시편에서는 680℃에서 시작되어 770℃에서 최대를 나타내

고 있다. 즉, B_2O_3 가 첨가 되면서 수축 거동의 시작 온도가 크게 낮아지고, 따라서 Ag-film의 densification rate에 점점 가까워지는 형태를 보이고 있다.

860°C에서 소결된 Glass/Ceramic 모재의 B_2O_3 함량에 따른 수축을 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 측정된 수축을 결과를 보면 B_2O_3 가 첨가되지 않았을 때 약 12.2%의 수축율을 나

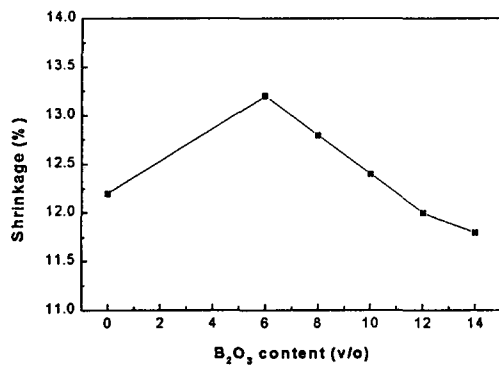


Fig. 4. Shrinkage change as a function of B_2O_3 content for the Glass/Ceramic substrates fired at 860°C.

타내고 6 vol% 첨가되었을 때 약 13.2% 정도로 커지지만 10 vol%일 때 12.3%, 14 vol%일 때 11.8%로서, 첨가량이 더 많아지게 되면 오히려 거의 선형적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. B_2O_3 첨가에 따라 수축율이 증가하다가 다시 감소하는 이유에 대해서는 아직 명확하게 규명이 되지 않았지만, S. Sridharan과 M. Tomozawa에 의하면 Glass/Ceramic에서 소결 온도가 T_x , T_p 이상으로 높아지게 되면 점성적인 재료내에서 밀폐된 pore의 확장에 의해 밀도가 감소할수 있다고 보고 있다.⁶⁾ 하지만 본 실험에서의 경우는 결정화에 의해 유리의 점성 유동이 방해받아 pore가 제거되지 못한 것으로 예상되며, 자세한 설명은 이후의 XRD 분석 및 미세구조의 관찰 결과에서 하도록 하겠다.

Fig. 5는 860°C에서 소결된 모재의 B_2O_3 함량에 따른 camber 값의 변화이다. B_2O_3 가 첨가되지 않았을 때 약 200 정도로 시편이 거의 둥글게 말려진 상태에 가깝다. 하지만 6 vol% 첨가됨으로써 약 50 정도로 크게 감소하였고 10 vol%에서는 30, 14 vol%에서는 9

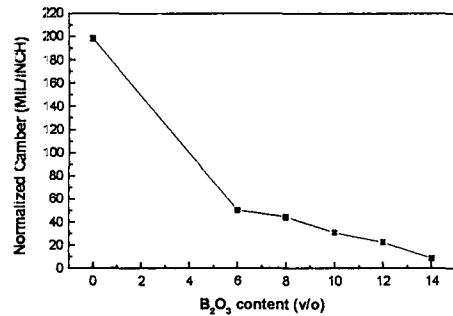


Fig. 5. Camber change as a function of B_2O_3 content for the Glass/Ceramic substrates with printed Ag-film fired at 860°C.

정도로 거의 평평한 상태에 가까워졌다. 즉, camber는 첨가량이 증가할수록 더욱 감소하는 경향을 보이고 있다. 첨가된 B_2O_3 는 flux agent로서 용점이 460°C로서 아주 낮기 때문에 승온 중에 함유된 glass보다 낮은 온도에서 액상이 출현하고 따라서 소결 거동을 낮은 온도 구역으로 유도하게 된다. 따라서 앞의 dilatometer 분석에서 밝힌 바와 같이 B_2O_3 첨가량이 증가할수록 급격한 모재의 densification rate가 Ag-film 쪽으로 완만해졌기 때문에 camber는 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 6에 B_2O_3 첨가에 따른 상변화를 나타

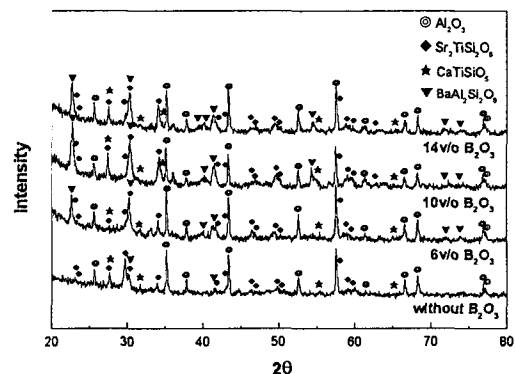
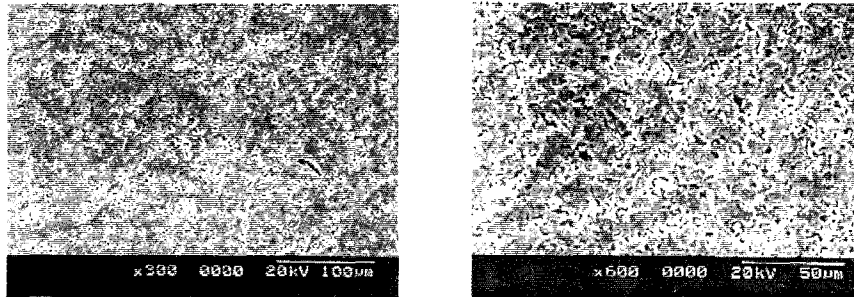
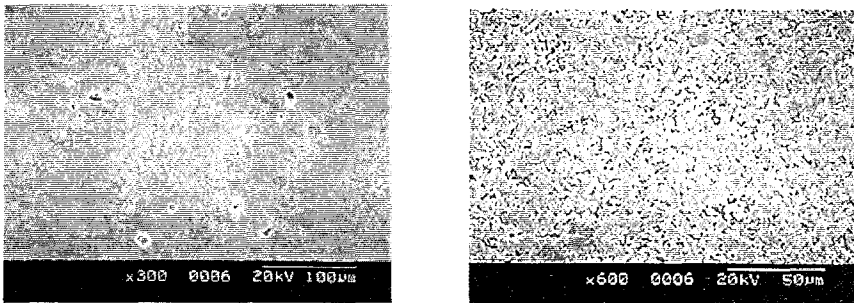


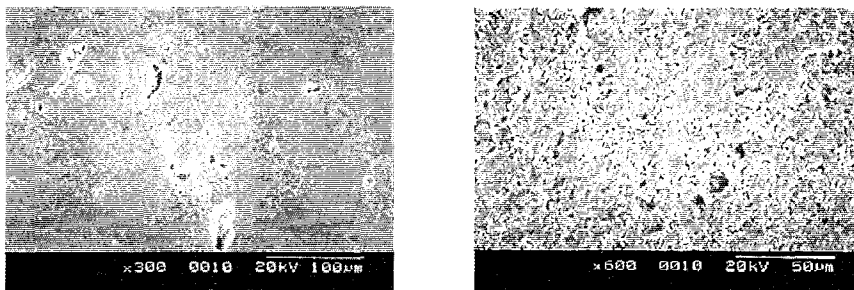
Fig. 6. XRD pattern change as a function of B_2O_3 content for the Glass/Ceramic materials fired at 860°C.



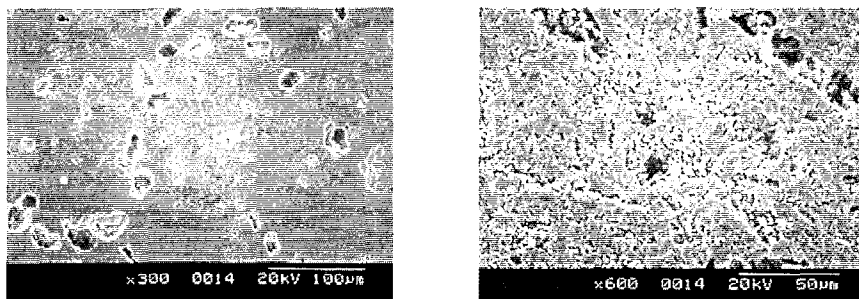
(a) 10v/o



(b) 6v/o



(c) 14v/o



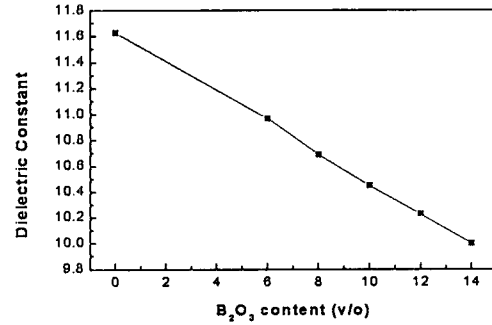
(d) 14v/o

Fig. 7. Cross sectional and fractural photographs of the Glass/Ceramic materials with B_2O_3 additions which were sintered at 860°C .

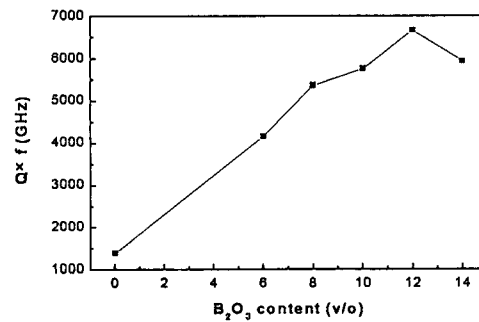
내었다. B_2O_3 가 첨가되지 않은 시편에서 나타난 $Sr_2TiSi_2O_8$, $CaTiSiO_5$, $BaAl_2Si_2O_8$ 상들의 peak가 B_2O_3 가 첨가량이 증가되면서 더욱 강하게 나타나고 있다. 즉, B_2O_3 는 유리 내에서 결정상 생성을 촉진하는 역할을 하고 있다.

B_2O_3 첨가에 따른 미세구조의 변화를 알아보기 위하여 Fig. 7에 SEM으로 관찰하여 나타내었다. 앞 Fig. 4의 수축율 결과에서 B_2O_3 가 6 vol% 첨가되었을 때는 수축율의 증가를 나타내지만 그 이상 첨가되었을 때는 오히려 감소하는 경향을 보이는 이유는 B_2O_3 함량이 증가하면서 Fig. 6의 XRD 분석 결과에서의 결정상 증가와 Fig. 7의 SEM 사진에서의 pore가 크게 증가하고 있는 모습으로 잘 설명된다. 즉, B_2O_3 는 유리 내에서 적정량 첨가될 경우 점성 유동을 돕는 역할을 하지만, 과다하게 첨가될 경우에는 결정상 형성을 촉진하며, 소결 거동중 결정상의 형성은 점성을 증가시켜 액상 유리의 점성적 유동을 방해하게 되고 시편 내에 존재했던 pore들도 수축되지 못하게 되는 상황에서 소결이 종료되므로, 따라서 전체적인 수축율도 감소하게 된 것으로 판단된다.

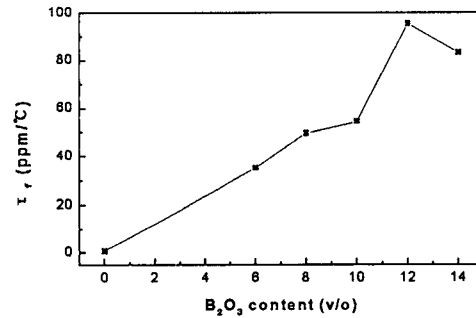
Fig. 8에 $860^\circ C$ 에서 소결된 모재의 B_2O_3 함량에 따라 유전율과 $Q \times f$ 값, 그리고 τ_f 값을 나타내었다. B_2O_3 가 첨가되지 않은 경우 유전율은 11.6을 나타내었지만 6 vol% 첨가됨으로써 11.0으로 감소하였고 10 vol% 첨가되었을 경우 10.5, 그리고 14 vol%일 경우에는 10.0을 나타내었다. B_2O_3 함량이 증가함에 따라 유전율이 거의 선형적으로 감소하는 이유는 앞의 SEM 사진에서 드러나듯이 pore 증가의 영향 때문으로 판단된다. $Q \times f$ 값은 B_2O_3 가 첨가되지 않았을 때 1400이었던 6 vol% 첨가됨으로써 4200으로 증가하였고 10 vol% 첨가되었을 경우 5800, 12 vol%일 경우 6700으로 크게 증가하였지만, 14 vol%일 경우에는 5900으로 다시 감소하였다. $Q \times f$ 값이 상승하는 이유에 대해서는 Nobuhiko Michiura와 Hiroshi Tamura 등의 donor와 acceptor 이온들이 ZST 유전체에 미치는 영향에 대한 주장과 비슷한 이유로 고려해 볼 만하다. 즉, 결정상 생성으로 인해 재료 내에는 $Q \times f$ 값을 저하시키는 요인중의 하나인 charge distribution의 불균일성이 발생했고, 이는 B_2O_3 가 첨가됨으로써 어느 정도 해소되었기 때문으로 사료되지만^{7,8)} 이에 대해서는 더 많은 연구가 필요하다. τ_f 값에 있어서는 B_2O_3 첨



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. ϵ_r and $Q \times f$, τ_f value change as a function of B_2O_3 content for the Glass/Ceramic materials fired at $860^\circ C$.

가량이 증가함에 따라 양(+)의 값으로 크게 증가하였으며 14 vol%에서 다시 약간 감소하였지만, B_2O_3 는 양의 τ_f 값으로 기여하는 것

로 예상된다.

4. 결 론

본 실험에서는 SiO₂-TiO₂-Bi₂O₃-RO계(RO: BaO-CaO-SrO)를 주성분으로 하는 결정화 유리와 세라믹 충전재로서 Al₂O₃를 혼합한 저온 소성용 Glass/Ceramic 유전체 모재와 Ag-thick film의 동시 소결시 발생할 수 있는 소결 부정합과 그 해소 방안을 연구하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 유리와 Al₂O₃ 분말이 55 : 45 중량비로 혼합된 유전체 분말에 B₂O₃ 첨가량이 증가하면서 급격한 모재의 densification rate가 점점 감소하였으며, 이에 따라 Ag-thick film과의 동시 소결시에 camber 현상도 크게 감소하였다.
2. B₂O₃를 첨가하여 소결하였을 때, 6 vol%일 때가 가장 큰 수축율을 나타내었으며 첨가량이 더욱 증가함에 따라 수축율은 다시 감소하였으며, XRD 분석 결과, B₂O₃는 유리에서 결정상 형성을 촉진함을 확인하였다.
3. B₂O₃ 첨가량이 증가하면서 유전율은 선형적으로 감소하였고 $Q \times f$ 값은 크게 증가하다가 다시 감소하였으며 τ_f 값은 양(+)의 값으로 크게 변하였다.

참고 문헌

1. G. N. Howatt, "Method of Processing High-Dielectric High-Insulation Ceramic Plates", U.S. Pat., No.2582993, 1952
2. Jau-Ho Jean and Chia-Ruey Chang, "Cofiring Kinetics and Mechanisms of an Ag-Metallized Ceramic-Filled Glass Electronic Package", J. Am. Ceram. Soc., Vol.80, No.12, pp.3084-3092, 1997
3. Jau-Ho Jean, et al., "Effect of Densification Mismatch on Camber Development during Cofiring of Nickel-Based Multilayer Ceramic Capacitors", J. Am. Ceram. Soc., Vol.80, No.9, pp.2401-2406, 1997
4. T. Cheng and R. Raj, "Flaw Generation During Constrained Sintering of Metal-Ceramic and Metal-Glass Multilayer Films", J. Am. Ceram. Soc., 72(9), pp.1649-1655, 1989
5. R. K. Bordia and A. Jagota, "Crack Growth and Damage in Constrained Sintering Films", J. Am. Ceram. Soc., 76(10), pp.2475-2485, 1993
6. S. Sridharan and M. Tomozawa, "Sintering and Crystallization of BaO-SiO₂ System Glass-ZrO₂ Powder Mixtures", pp.363-366 in Ceramic Transactions, Vol.30, Edited by Michael C. Weinberg, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH., 1993
7. Nobuhiko Michiura, et al., "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., Vol.78, No.3, pp.793-796, 1995
8. Hiroshi Tamura, "Microwave Loss Quality of (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol.73, No.10, pp.92-95, 1994