

저온동시소성 유전체 재료용 인산염계 유리-BaO-Nd₂O₃-TiO₂계 세라믹 복합체의 특성

이희관^{a,*} · 이용수^a · 황성건^a · 강원호^a · 김형순^b

^a단국대학교 신소재공학과

^b순천대학교 재료 · 금속공학과

Properties of Phosphate Glasses - BaO-Nd₂O₃-TiO₂ Ceramic Composites for Using Dielectric Materials Having Low Temperature Cofired Ceramic(LTCC)

Hoi Kwan Lee^{a,*}, Yong Su Lee^a, Sheng-Jian Hwang^a, Won Ho Kang^a, and Hyung Sun Kim^b

Department of New Materials Science and Engineering, Dankook University,
Cheonan 330-714, Korea

*Department of Materials Science & Metal Engineering Suncheon National University
Suncheon 540-742, Korea

초 록: 본 연구에서는 마이크로파용 유전재료로서 널리 사용되고 있는 BNT(BaO-Nd₂O₃-TiO₂)계 세라믹스를 기본조성으로 하고, 저융점의 phosphate계 유리 프리트의 첨가를 통해 LTCC(Low Temperature Cofired Ceramic)에 적용 가능한 유전율을 가진 조성을 개발 하고자, 70P₂O₅-5B₂O₃-(25-x)BaO-xNa₂O 유리를 제조 및 특성을 평가하였다. 또한, BNT계 세라믹스에 글래스 프리트를 5 - 15 wt% 범위에서 첨가하고, 800 - 950°C의 온도범위에서 소결하여 제조된 유리-세라믹 복합체의 소결수축율은 글래스 프리트의 함량이 증가함에 따라 증가하였으며, 유전율은 10-40의 범위를 보였다.

Abstract : In this study, BNT(BaO-Nd₂O₃-TiO₂)and 70P₂O₅-5B₂O₃-(25-x)BaO-xNa₂O glass-ceramic composites were fabricated and investigated in order to apply for low temperature cofired ceramic. The prepared BNT based glass-ceramic composites were sintered at 800~950°C with the glass frit contents ranging from 10 to 15 wt%. The properties such as sintering and dielectric property were investigated in the ceramic compositions according to the phosphate glass frit. The dielectric constant was varied between 10 to 40 and shrinkage rate was increased according to increasing glass frit.

Keywords: BaO-Nd₂O₃-TiO₂, 70P₂O₅-5B₂O₃-(25-x)BaO-xNa₂O Glasses, LTCC, Dielectric

1. 서 론

저온 동시 소성 세라믹스(LTCC, Low Temperature Cofired Ceramics) 소재는 기관의 신호 전달 속도 및 전지의 수명을 위해 낮은 유전율과 저손실

이어야 하고, 저저항, 저융점 전극인 Ag, Au, Cu 등 전극의 사용을 위해 1000°C이하에서 저온소성이 가능해야하며^{1,2)}, 기관용 재료와 내장 캐패시터용 재료로 구분된다. 기관용 재료로서는 유리와 알루미늄 등의 충전제를 혼합한 혼합계, 유리와

*Corresponding author
E-mail: hoikwanlee@korea.com

세라믹스가 열처리 과정에서 반응하여 제 2의 결정상을 형성하는 계, 그리고 코디어라이트(cordierite)와 같은 결정화 유리계 등이 있다. 유리-세라믹스 복합체 제조에 관한 연구에 있어, 붕규산염 유리(borosilicate glass)의 특성은 저온소성 기판의 물성 및 소결공정 등에 매우 많은 영향을 미치며, 많은 연구를 통해 확인된 반면^{3,4)}, 인산염계 유리 자체의 특성이 저온소성용 유리-세라믹 복합체에 미치는 영향에 관한 전반적인 연구는 아직까지 이루어지지 않았다. 인산염계 유리는 낮은 용융온도, 전이온도(Tg), 연화온도(Ts) 및 높은 열팽창계수(α)를 갖고, 규산염이나 붕산염 유리에 비해 높은 전기 전도도, 자외선 투과와 같은 유용한 특성을 많이 가짐으로 해서 glass-metal sealing applications, thick film paste, solid state batteries 등 많은 응용분야에 대한 관심이 고조되고 있으나^{5,6)} 규산염, 붕산염 유리에 비해 화학적 내구성이 낮고, 흡습성이 강해 그 용도가 상당히 제한적이다. 따라서 최근까지 PbO, ZnO, Al₂O₃, Fe₂O₃ 등과 같은 금속 산화물을 이용하여 화학적 내구성을 향상시키려는 연구가 주를 이루어 왔다.^{7,8)}

본 연구에서는 낮은 열적특성을 갖는 인산염(75P₂O₅-5B₂O₃-(25-x)BaO-xNa₂O)계를 대상으로 조성변화에 따라 모유리를 제조하였으며, 제조된 유리에 대해 유리-세라믹 복합체의 혼합비 및 소결온도 등을 변화시켜 실험함으로써 glass frit의 특성이 저온소성용 유리-세라믹 복합체에 미치는 영향을 규명하고자 하였다. 또한 전도도가 높고, 저융점인 Ag, Cu 등의 내장전극과 900°C에서 동시 소성할 수 있고, 10-40의 증저유전율을 갖는 유리-세라믹스 복합체를 제조하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 75P₂O₅-5B₂O₃-(25-x)BaO-xNa₂O계 유리의 조성은 Table 1에 제시되었으며, extra pure급 시약인 H₃PO₄ (Daejung chemicals & matalas co., 85%), H₃BO₃ (Shinyo pure chemical co. 99.5%), BaCO₃ (Yakuri pure chemical. 98.0%), Na₂CO₃ (Junsei chemical co., 99.5%)를 출발원료로 사용하여 유리 배치로 조합한 후 배치를 증류수와 함께 균질한 슬러리를 얻기 위하여 교반기를 이용하여 혼합하였다. 얻어진 슬러리를 충분히 건조시

킨 후 백금 도가니에 넣어 전기로에서 조성에 따라 1300°C에서 용융하였다. 끓어 넘치는 것을 막기 위하여 400°C에서 30분간 유지하였으며, 조성에 따라 800°C에서 60분간 하소를 실시하였다. 용융까지의 승온속도는 10°C/min로 선정하였으며, 용융물은 미리 가열된 흑연판 위에 부어 유리를 제조하였다. 제조된 시편은 DSC (SHIMAZU DX-D1)을 이용하여 유리전이점 (Tg)과 연화점 (Ts)을 측정하였다. 이렇게 제조된 유리는 마노유발을 이용한 조분쇄, 24시간의 습식 볼밀링 및 어트리션 밀링을 통하여 평균입도가 5.436 μ m인 유리분말을 제조하였다.

유리-세라믹 복합체 제조를 위한 세라믹스로는 BNT (BaO-Nd₂O₃-TiO₂)계 상용분말 (MBRT-90, Fuji Titanium Industry Co., Ltd)을 사용하였으며, BNT계 세라믹스에 제조한 인산염계 유리 분말을 각각 다른 첨가량으로 혼합하였다. 성형성을 부여하기 위해 결합제로 10 wt%의 PVA (Poly-Vinyl Alcohol) 수용액을 부여하기 위해 1 wt% 첨가한 후, 폴리에틸렌 용기내에 분말과 에탄올을 용매로 넣은 후 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 습식 볼밀 혼합하였다. 혼합된 분말은 100°C의 건조기에서 충분히 건조한 다음, 100 mesh 표준체로 체가름을 통해 조립화한 후, 지름 15 mm Φ 인 원형물드로 1000 kg/cm²의 압력으로 일축가압 성형하였다. 시편의 소결은 실리콘이트 전기로에서 상온부터 소결온도 (900~1200°C, 100°C간격)까지 5°C/min의 속도로 승온하여 2시간 동안 유지한 후 상온까지 로냉하였다. Micrometer를 이용하여 원통형태 시편의 지름에 있어 성형체 및 소결체 시편에 대해 수축률값을 구하였다.

유리-세라믹 복합체의 상을 분석하고자 시편은

Table 1. Chemical Composition of Glasses

Samples	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	BaO	Na ₂ O
BPB1			25	0
BPB2			20	5
BPB3			15	10
BPB4	70	5	10	15
BPB5			5	20
BPB6			0	25

분말시료로 하여 X-선 회절분석을 실시하였다. X-선 회절분석기 (Shimadzu Co., XD-D1)의 측정조건은 가속전압 30 KV, Cu target, 2θ=10~60 deg., Scanning speed=4 deg/min로 하였다. 소결체의 입자형태와 기공분포 및 소결정도를 관찰하고자 열에칭한 후, 주사전자현미경 (SEM: JSM-5200, JEOL)을 이용하여 실시하였다. 유전특성은 Hakki-Coleman 방법과 금속 공진기 방법에 의해 network analyser (HP 8753E)를 이용하여 마이크로파 (0.2 GHz ~3 GHz)범위에서 유전율 (ε_r)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Phosphate 계 유리는 상대적으로 낮은 용점과 전이온도를 가지며, 생체 및 환경 재료로서의 응용에 큰 관심이 집중되고 있는 반면, 전자분야에서는 실제적인 적용이 어려운 편이다. 본 연구에서는 이러한 낮은 열적 특성을 갖는 phosphate계 유리 프리트의 첨가를 통하여 LTCC에 적용 가능한 유전율을 가진 조성을 개발하고자 P₂O₅와 B₂O₃를 각각 70 wt%, 5 wt%로 고정한 유리화 영역에서 BaO와 Na₂O를 0-25 mole% 변화에 따른 모유리의 열적 특성을 관찰하여 Fig. 1에 나타내었다. 유리내에서 결핵수식 산화물로 작용하는 BaO와 Na₂O 중 결핵에너지가 큰 BaO의 함량이 증가함에 따라 유리의 전이온도 및 연화온도가 증가함을 알 수 있다. 이러한 낮은 열적 특성은 저온소성기판의

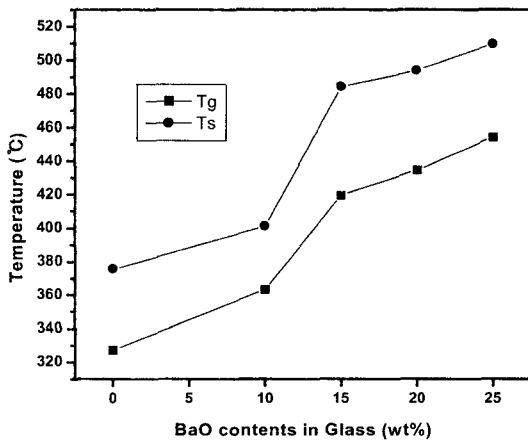


Fig. 1. Thermal properties (Tg and Ts) of glasses as a function of BaO contents.

물성 및 소결 공정등에 많은 영향을 미치는 것이 확인된 borosilicate 계 유리보다 낮은 열적 특성으로 보다 낮은 온도에서 소결이 가능하리라 사료된다.⁹⁾

제조된 모유리의 유전상수 값을 측정한 결과를 Fig. 2에 도시 하였다. 알칼리 산화물 및 토류산화물의 함량 변화에 따라 유전상수 값의 범위가 6.6 - 6.9 사이에 있음을 알 수 있으며, 알칼리 산화물인 Na₂O 보다 알칼리 토류산화물인 BaO 함량이 증가할수록 보다 낮은 유전상수를 갖는 것을 알 수 있다. 유전 상수는 이온의 분극성, 이동도에 따라 변화하므로 결과적으로 조성 변화에 의하여 결정되며, 유리에서 분극률이 가장 큰 이온은 산소이온으로, 망목수식이온의 첨가에 따라 분극률이 큰 빈가고 산소이온이 형성되므로 유전상수가 상승하게 된다. 또한 유전상수는 이온장의 세기에도 영향을 받게 되며, 양이온의 이온장의 세기가 감소됨에 따라 알칼리 토류 산화물의 유전상수가 증가하게 된다. 따라서, 알칼리 산화물 및 알칼리 토류 산화물은 유리의 유전상수의 증가를 나타내게 되며, Fig. 2에서 알칼리산화물이 없는 조성인 BPB1의 유전상수가 가장 낮음을 알 수 있다¹⁰⁾.

BNT계 세라믹 재료로 사용한 상용분말인 MBRT-90(2.544 μm)를 몰비로 환산하면 BaO:Nd₂O₃:TiO₂가 약 1:1:4.5가 되며, Fig. 3에는 MBRT-90 powder를 900°C와 1200°C의 온도범위에서 열처리하여 X-선 회절 분석 결과로, MBRT-90은 소결은

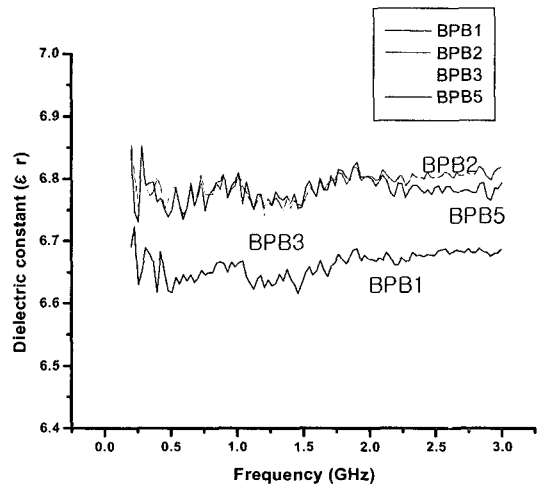


Fig. 2. Dielectric constant(ε_r) of mother glasses.

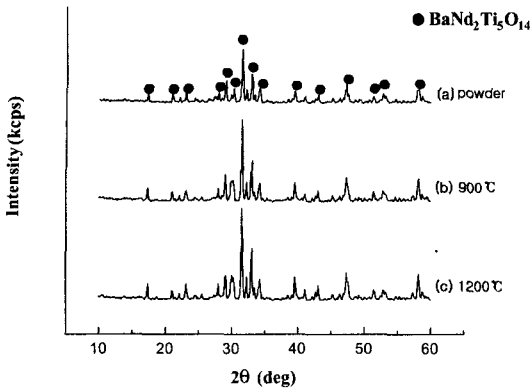


Fig. 3. XRD patterns of MBRT-90 (a) as-received powders and calcined at (b) 900°C, and (c) 1200°C, respectively.

도에 관계없이 $BaNd_2Ti_5O_{14}$ 의 단일상임을 확인할 수 있었다. Takahashi^{11,12)} 등은 BNT계의 상관계를 조사하였는데, 그 결과 조성범위에서 존재하는 안정한 조성이 1:1:4이며 1:1:5는 단일상이 아니라 1:1:4와 이차상의 혼합상이라 보고하였고, $BaNd_2Ti_4O_{12}$ 는 $BaNd_2Ti_5O_{14}$ 와 동일한 결정구조(isostructure) 즉, orthorhombic임을 보고한 바 있다. 또한, 첨가되어 있는 Bi는 1:1:4상의 격자 내에 모두 치환된 것으로 알려져 있다.^{13,14)}

모유리로 사용된 유전상수가 낮은 조성 BPB1의 글래스 프릿을 BNT파우더에 5-15 wt% 범위로 첨가하면서 800-950°C 범위에서 2시간동안 소결한 글래스-세라믹스 복합체의 평면방향의 선수축률 변화량을 Fig. 4 나타내었다. 소결온도 및 글래스 프릿 첨가량의 증가에 따라 X-Y 방향에 있어 소결수축율이 증가함을 알 수 있다. BPB1 글래스 프릿을 5 wt%와 10 wt%를 첨가한 경우에는 850°C 부근에서부터 소결수축률이 증가하였고, 글래스 프릿의 첨가량이 15 wt% 인 경우에는 이보다 낮은 온도인 800°C에서부터 소결 수축이 증가하였으며, 850°C 이후부터는 증가가 급격함을 확인할 수 있었다.

각각의 소결온도에서 소결된 시편에 있어 소결 과정에서 새로운 상의 생성 여부를 관찰하기 위하여 950°C에서 소결한 MBRT-90 powder, 그리고 BPB1의 유리 프릿의 첨가량을 5~15 wt%로 첨가하여 950°C에서 2시간 동안 소결한 글래스-세라믹스 복합체의 X-선 회절 패턴을 Fig. 5에 나타내었다. BNT계 세라믹스는 $BaNd_2Ti_5O_{14}$ 의 단일상이며,

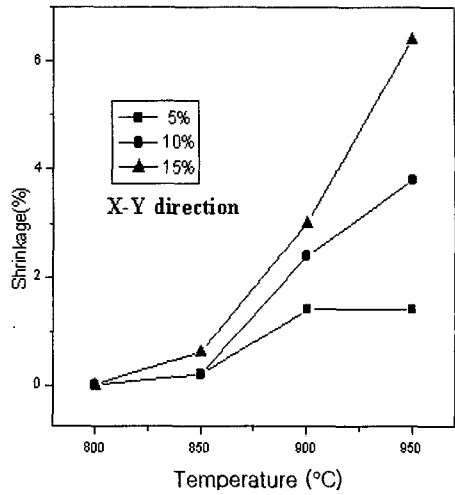


Fig. 4. Shrinkages of BNT glass-ceramics with different BPB1 glasses content sintered at various temperatures.

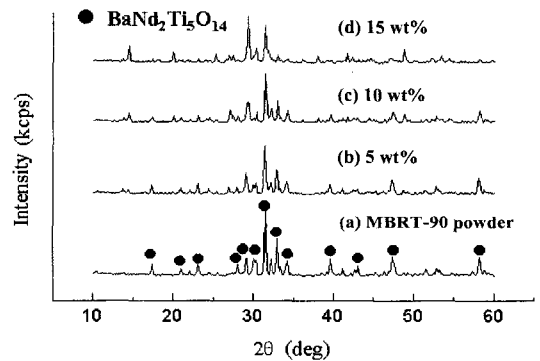


Fig. 5. XRD patterns of BNT glass-ceramics with different BPB1 glass contents. (a) 0 wt%, (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, and (d) 15wt%.

BPB1의 글래스 프릿이 첨가될 경우 800°C - 950°C의 소결온도 범위에서 $BaNd_2Ti_5O_{14}$ 의 새로운 상이 생성되지 않음을 알 수 있으며, 새로운 상의 생성에 기인한 유전손실을 줄일 수 있을 것으로 기대된다.

Fig. 6은 소결수축률의 급격한 변화를 보였던 950°C에서 BNT계 세라믹스에 각각 BPB1 글래스 프릿의 첨가량을 5 - 15 wt% 첨가하여 소결한 글래스-세라믹 복합체에 대해 미세구조를 관찰한 것이다. 글래스 프릿의 함량이 증가함에 따라 소결이 더욱 진행하는 것을 알 수 있으며, 분말이 덩어리로 커지는 것을 알 수 있다. 또한, 온도에 따른 소결거동을 관찰한 미세구조 사진을 Fig. 7에 나타



Fig. 6. Microstructure of glass-ceramic produced at different glass contents at 950°C:(a) 5wt%, (b) 10wt%, (c) 15wt%.

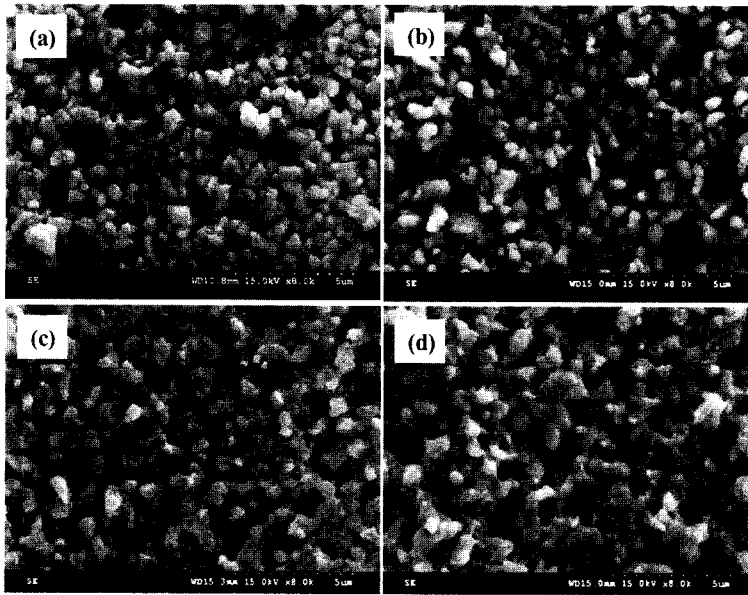


Fig. 7. Microstructure of 15 wt% glass-ceramics sintered at different temperatures: (a) 800°C, (b) 850°C, (c) 900°C, and (d) 950°C.

났다. Fig. 4의 소결 수축률 관찰에서 확인되었던 것처럼, 소결온도가 증가함에 따라 글래스 프리트 소결 촉진재료 작용함으로써, 소결온도가 낮은 800°C의 복합체보다 950°C의 복합체가 소결 진행도가 빠른 것을 확인할 수 있다.

BPB1의 글래스 프리트 첨가량 및 소결온도에 따라 소결한 글래스-세라믹 복합체의 유전율(ϵ_r) 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 10wt%, 15wt%의 경우 저유전율을 갖는 BPB1의 글래스 프리트 첨가량이 증가할수록 유전율은 감소하였으며, 소결온도가 증가함에 따라서 유전율이 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 온도의 증가에 따른 유전상수의 감소는 온도가 높아지면서 이온의 분극성 변화는 미소하지만 양이온의 이동도가 커짐에 기인하여 유전상수가 증가하는 것으로 사료된다. 5wt%가 함유

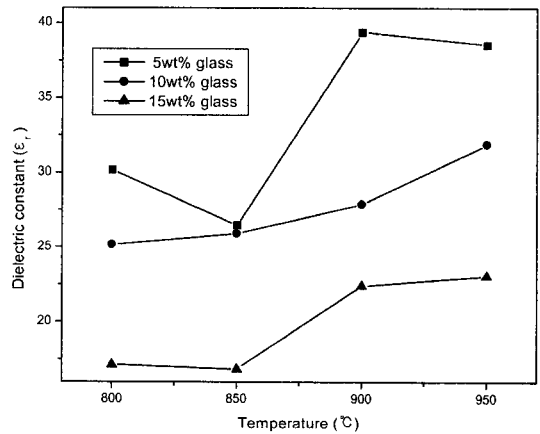


Fig. 8. Dielectric constant(ϵ_r) of glass-ceramics with sintering temperatures at 13 MHz.

된 샘플의 경우 온도의 증가에 불규칙적인 변화를 보여 주고 있으며, 이러한 현상의 원인은 소량의 글래스 프리트와 BNT의 혼합과정에서의 불균일에 기인한 것으로 사료되어진다.

4. 결 론

글래스 프리트 첨가를 통해 BNT 세라믹 분말의 저온 동시소성 특성을 얻고자 낮은 열적특성과 저유전율을 가진 프리트용 유리 조성으로 75P₂O₅-5B₂O₃-(25-X)BaO-XNa₂O계를 선정하였으며, 조성 변화에 따른 열분석을 실시하였다. BNT계 세라믹스로 사용된 MBRT-90 분말은 몰비가 BaO·Nd₂O₃·4.5TiO₂로 Orthorhombic 구조를 갖는 BaNd₂Ti₅O₁₄의 단일상임을 확인하였다. 모유리의 경우 BaO 함량이 0-25 wt% 증가함에 따라 유리전이온도 및 연화온도는 증가하였으며, BNT계 세라믹 분말에 글래스 프리트의 첨가량이 증가할수록, 소결온도가 고온일수록 소결수축율은 증가하였다. BPB1 유리 프리트의 첨가량이 5 - 15 wt% 범위에서 첨가될 경우 BNT계 세라믹스에서의 주결정상인 BaNd₂Ti₅O₁₄의 새로운 상의 생성은 없었다. BNT계 세라믹스에 BPB1조성 글래스 프리트를 첨가함에 따라 유전율(ϵ_r)은 감소하는 경향을 보였으며, 글래스 프리트의 양과 소결온도 변화를 통하여 10~40 중저유전율을 가진 세라믹 복합체 제조가 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2002-000-00260-0) 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. J. H. Park and J. K. Park, "LTCC Materials & its Processing Technology(in kor.)," *Ceramist.*, 4(4), pp. 41-48 (2001).
2. D. W. Kim and K. S. Hong, "A Technical Trend of Low Temperature Cofired Ceramics materials(in kor.)," *Ceramist.*, 6(1), pp. 21-25 (2003).
3. N. Kamehara, K. Niwa, K. Murakawa, "Packaging

- Material for High Speed Computer," *Proc. Int. Microelectron. Conf.*, pp. 388-393 (1982).
4. D. H. Park, Y. C. Kim, W. H. Kang, "Manufacture and Characterization of Glass Ceramics of B₂O₃-PbO-SiO₂-Al₂O₃ System for IC Substrate," *J. ISHM-KOREA the Microelectronics Soc.*, 4(2), pp. 55-61 (1997).
5. J. Koo, B. Bae, and H. Na, "Raman spectroscopy of Copper Phosphate Glasses," *J. Non-cryst. Solids*, 212, pp. 173-179 (1997).
6. Y. M. Moustafa and K. E. Egili, "Infrared Spectra of Sodium Phosphate Glasses," *J. Non-cryst. Solids*, 240, pp. 144-153 (1998).
7. Mary R. Reidmeyer and Delbert E. Day, "Phosphorus oxynitride Glasses," *J. Non-cryst. Solids*, 181, pp. 201-214 (1995).
8. J. H. Park, Y. N. Kim, K. H. Song, and J. Y. Yoo, "The Influence of PbO Content on the Crystallisation Characteristics and Dielectric Properties of Glass Frit for LTCC," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 39(5), pp. 438-45 (2002).
9. J. H. Park and S. J. Lee, "The Effect of Frit on Bonding Behavior of Low-firing-substate and Cu Conductor", *J. Kor. Ceram. Soc.*, 32(5), pp. 601-7 (1995).
10. H. Scholze, "Glass; Nature, Structure, and Properties", pp. 294-320, Springer-Verlag heidelberg press, Berlin, 1998.
11. Junichi Takahashi, Takashi Ikegami, Keisuke Kageyama, "Occurrence of Dielectric 1:1:4 Compound in the Ternary System BaO-Ln₂O₃-TiO₂[Ln=La, Nd, and Sm], *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(8), pp. 1873-1879 (1991).
12. J. R. Yoon, H. Y. Lee and S. W. Lee, "The Microwave Dielectric properties of BaO-(Nd,Bi)₂O₃-TiO₂ Microwave Ceramics for Multilayer Dielectric Filter," *Institute of Electrical & Electronics Engineers Korea council*, 11(11), pp. 947-951 (1998).
13. D. S. Shin, Y. J. Choi, J. H. Park, S. Nahm and J. G. Park, "The Effect of Glass Addition on the Sintering and Dielectric Properties of BaO-Nd₂O₃-TiO₂ Microwave Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 40(1), pp. 98-103 (2003).
14. D. S. Shin, Y. J. Choi, J. H. Park, S. Hahm, and J. G. Park, "Sintering and Dielectric Properties of BaO-Nd₂O₃-TiO₂ Microwave Ceramics for LTCC RF module," *J. Microelectronics & Packaging Soc.* 10(1), pp. 5763 (2003).