

유전체 재료용 Phosphate계 유리-BNT($BaO-Nd_2O_3-TiO_2$)계 세라믹 복합체의 특성

이희관, 이용수, 황성건, 강원호

단국대학교 신소재공학과

초록

본 연구에서는 마이크로파용 유전재료로서 널리 사용되고 있는 BNT($BaO-Nd_2O_3-TiO_2$)계 세라믹스를 기본조성으로 하고, 저융점의 phosphate계 유리 프릿의 첨가를 통해 LTCC(Low Temperature Cofired Ceramic)에 적용 가능한 유전율을 가진 조성을 개발 하고자, $70P_2O_5-5B_2O_3-(25-x)BaO-xNa_2O$ 유리를 제조 및 특성을 평가하였다. 또한, BNT계 세라믹스에 glass frit을 5 - 15 wt% 범위에서 첨가하고, 800 - 950°C의 온도범위에서 소결하여 제조된 유리-세라믹 복합체의 소결특성 및 유전특성을 조사하였다.

Keywords : $BaO-Nd_2O_3-TiO_2$, $70P_2O_5-5B_2O_3-(25-x)BaO-xNa_2O$ glasses, Low Temperature Cofired Ceramics, Dielectric

1. 서 론

현재까지의 저온 동시소성 세라믹스(LTCC, Low Temperature Cofired Ceramics) 소재는 기관의 신호 전달 속도 및 전지의 수명을 위해 낮은 유전율과 저손실이어야 하고, 저저항, 저융점 전극인 Ag, Au, Cu 등 전극의 사용을 위해 1000°C 이하에서 저온소성이 가능해야 한다[1-2]. 저온 동시소성 세라믹스는 크게 기관용 재료와 내장 캐패시터용 재료로 구분할 수 있는데, 기관 재료로서는 신호전달속도를 높이기 위해 10 이하의 저유전율을 갖는 유리와 알루미늄 등의 충전제를 혼합한 복합계, 유리와 세라믹스가 열처리과정에서 반응하여 제2의 결정상을 형성하는 계, 그리고 코디어라이트(cordierite)와 같은 결정화 유리계 등이 있다.

유리-세라믹 복합체의 제조시, 인산염계 유리 자체의 특성이 저온소성용 유리-세라믹 복합체에 미치는 영향에 관한 전반적인 연구는 아직까지 이루어지지 않았다. 인산염계 유리는 낮은 용융온도, 전이온도(T_g), 연화온도(T_s) 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[3-6] 규산염, 붕산염 유리에 비해 화학적 내구성이 낮고, 흡습성이 강해 그 용도가 상당히 제한적이다. 따라서 최근까지 PbO, ZnO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 등과 같은 금속산화물을 이용하여 화학적 내구성을 향상시키려는 연구가 주를 이루어 왔다[7-9].

본 연구에서는 인산염($75P_2O_5-5B_2O_3-(25-x)BaO-xNa_2O$)계를 대상으로 조성변화에 따른 모유리를 제조하였으며, 제조된 유리에 대해 유리-세라믹 복합체의 혼합비 및 소결온도 등을 변화시켜 실험함으로써 glass frit의 특성이 저온소성용 유리-세라믹 복합체에 미치는 영향을 규명하고자 하

였다. 또한 전도도가 높고, 저융점인 Ag, Cu 등의 내장전극과 900°C에서 동시 소성할 수 있고, 10-40의 중저유전율을 갖는 유리-세라믹스 복합체를 제조하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 $75P_2O_5-5B_2O_3-(25-x)BaO-xNa_2O$ 계 유리의 조성을 사용하여 유리 뱃치로 조합한 후 뱃치를 증류수와 함께 균질한 슬러리를 얻기 위하여 교반기를 이용하여 혼합하였다. 얻어진 슬러리를 충분히 건조시킨 후 백금 도가니에 넣어 전기로에서 조성에 따라 1300°C에서 용융하였다. 용융까지의 승온속도는 10°C/min로 선정하였으며, 용융물은 미리 가열된 흑연판 위에 부어 유리를 제조하였다. 제조된 시편은 DSC(SHIMAZU DX-D1)을 이용하여 유리전이점(T_g)과 연화점(T_s)을 측정하였다. 이렇게 제조된 유리는 분쇄과정을 통하여 평균입도가 5.436 μ m인 유리분말을 제조하였다. 유리-세라믹 복합체 제조를 위한 세라믹스로는 BNT($BaO-Nd_2O_3-TiO_2$)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 첨가하였으며, 혼합된 분말은 건조후 원형몰드로 일축가압 성형하였다. 시편의 소결은 실리콘니트 전기로에서 상온부터 소결온도(800~950°C, 50°C간격)까지 5°C/min.의 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 분말시료로 하여 X-선 회절분석을 실시하였으며, 주사전자현미경(SEM: JSM-5200, JEOL, Japan)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 또한, Network analyser(HP 8753E U.S.A)를 이용하여 마이크로파(0.2GHz~3GHz)범위에서 유전율(ϵ_r)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

낮은 열적 특성을 갖는 phosphate계 유리 프리트의 첨가를 통하여 LTCC에 적용 가능한 유전율을 가진 조성을 개발하고자 P_2O_5 와 B_2O_3 를 각각 70wt%, 5wt%로 고정한 유리화 영역에서 BaO와 Na_2O 를 0-25mole% 변화따른 모유리의 유리 전이온도와 연화점을 관찰하였으며, 그결과를 Fig. 1에 나타내었다. 유리내에서 결목수식 산화물로 작용하는 BaO 와 Na_2O 중 결합에너지가 큰 BaO 의 함량이 증가함에 따라 유리의 전이온도 및 연화온도가 증가함을 알 수 있다.

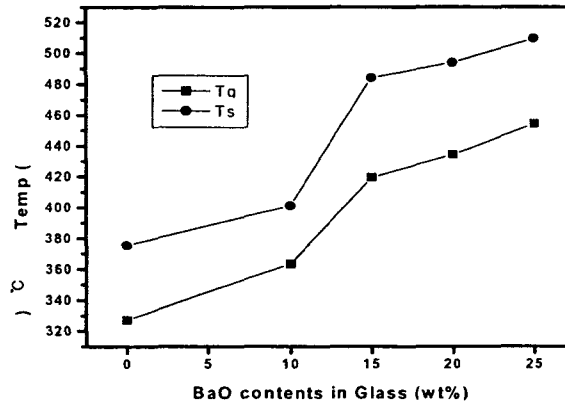


Fig. 1. Thermal properties (T_g and T_s) as a function of BaO (wt%)

제조된 모유리의 유전상수 값을 측정한 결과 알칼리 산화물 및 토류산화물의 함량 변화에 따라 유전상수 값의 범위가 6.6 - 6.9사이에 있음을 알 수 있었으며, 알칼리 산화물인 Na_2O 보다 알칼리 토류산화물인 BaO 함량이 증가할수록 보다 낮은 유전상수를 갖는 것을 알 수 있었다.

모유리의 유전상수가 낮은 BPB($70P_2O_5-5B_2O_3-25BaO$)의 글래스 프릿을 5-15wt% 범위로 첨가하면서 800-950 범위에서 2시간동안 소결한 글래스-세라믹 복합체의 평면방향의 선수축률 변화량을 Fig. 2 나타내었다. 소결온도의 증가 및 글래스 프릿 첨가량의 증가에 따라 X-Y 방향에 있어 증가하는 경향을 나타내었다. BPB 글래스 프릿을 5 wt%와 10 wt%를 첨가한 경우에는 850°C 부근에서부터 소결수축률의 급격한 증가하였고, 글래스 프릿의 첨가량이 15 wt% 인 경우에는 이보다 낮은 온도인 800°C에서부터 소결 수축이 증가하였으며, 850°C 이후부터는 증가가 급격함을 확인할 수 있었다.

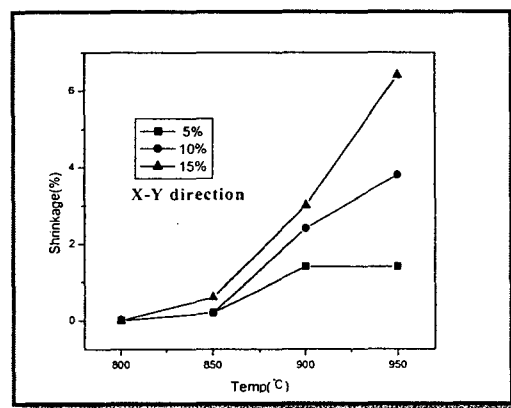


Fig. 2. Shrinkages of BNT ceramics with different BPB glass content sintered at various temperature

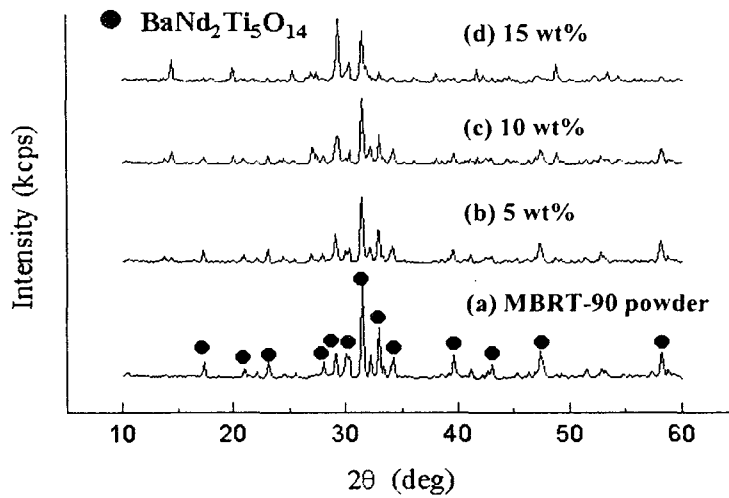


Fig. 3. XRD patterns of BNT ceramics with different BPB glass content sintered at 950°C : (a) BNT ceramics sintered at 950°C and samples with (b) 5wt%, (c) 10wt%, (d) 15wt%

각각의 소결온도에서 소결된 시편에 있어 소결과정에서 새로운 상의 생성 여부를 관찰하기 위하여 950°C에서 소결한 MBRT-90 powder, 그리고 BPB의 유리 프리트의 첨가량을 5~15 wt%로 첨가하여 950°C에서 2시간 동안 소결한 글래스-세라믹 복합체의 X-선 회절 패턴을 Fig. 3에 나타내었다. BNT계 세라믹스는 $BaNd_2Ti_5O_{14}$ 의 단일상이며, BPB의 글래스 프리트가 첨가될 경우 800°C - 950°C의 소결온도 범위에서 $BaNd_2Ti_5O_{14}$ 와 새로운 상이 생성되지 않음을 알 수 있다.



Fig. 4. Micro-structure of glass-ceramic produced at different glass contents at 950°C
(a) 5wt%, (b) 10wt%, (c) 15wt%

Fig. 4은 소결수축률의 급격한 변화를 보였던 950°C에서 BNT계 세라믹스에 각각 BPB 글래스 프리트의 첨가량을 5 - 15 wt% 첨가하여 소결한 글래스-세라믹 복합체에 대해 미세구조를 관찰한 것이다. Fig. 2의 소결 수축률 관찰에서 확인되었던 것처럼 글래스 프리트의 함량이 증가함에 따라 소결이 더욱 진행하는 것을 알 수 있으며, 분말이 덩어리로 커지는 것을 알 수 있다.

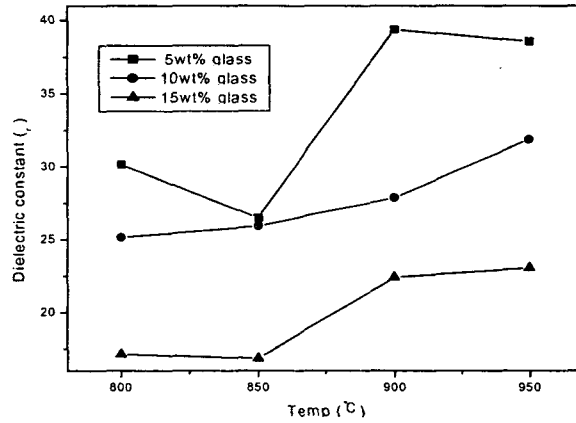


Fig. 5. Dielectric constant(ϵ_r) of composite by sintering temperature at 13MHz

BPB의 글래스 프리트 첨가량 및 소결온도에 따라 소결한 글래스-세라믹 복합체의 유전율(ϵ_r) 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 10wt%, 15wt%의 경우 저유전율을 갖는 BPB의 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 함유된 샘플의 경우 온도의 증가에 불규칙적인 변화를 보여 주고 있으며, 이러한 현상의 원인은 소량의 글래스 프리트와 BNT의 혼합과정에서의 불량에 기인한 것으로 사료되어진다.

4. 결 론

유리 프리트의 첨가를 통해 LTCC(Low Temperature Cofired Ceramics)에 적용 가능한 유전율을 가진 조성을 개발하고자 $75P_2O_5-5B_2O_3-(25-X)BaO-XNa_2O$ 계 유리선정 하였다. 열분석을 통하여 BaO함량이 0-25wt% 증가함에 따라 유리전이온도 및 연화온도 증가하였다. BNT계 세라믹 분말에 글래스 프리트의 첨가량을 증가할수록, 소결온도가 고온일수록 소결수축율은 증가하였다. BPB 유리 프리트의 첨가량이 5 - 15wt% 범위에서 첨가될 경우 BNT계 세라믹에서의 주결정상인 $BaNd_2Ti_5O_{14}$ 의 새로운 상의 생성은 없었으며, BNT계 세라믹에 BPB 글래스 프리트를 첨가함으로써 유전율(ϵ_r)은 감소하는 경향을 보였다.

후기

본 연구는 산업자원부 신기술실용화기술개발 사업 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] J. H. Park and J. K. Park, "LTCC materials & its processing technology(in kor.)," Ceramist., 4(4) 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) 21-25 (2003)

- [3] J. Koo, B. Bae, and H. Na, "Raman spectroscopy of copper phosphate glasses," *J. Non-cryst. Solids*, 212 173-179 (1997)
- [4] Y. M. Moustafa and K. E. Egili, "Infrared spectra of sodium phosphate glasses," *J. Non-cryst. Solids*, 240 144-153 (1998)
- [5] J. J. Liang, R. T. Cygan, and T. M. Alam, "Molecular dynamics simulation of the structure and properties of lithium phosphate glasses," *J. Non-cryst. Solids*, 263 167-179 (2000)
- [6] Mary R. Reidmeyer and Delbert E. Day, "Phosphorus oxynitride glasses," *J. Non-cryst. Solids*, 181 201-214 (1995)
- [7] H. S. Liu, T. S. Chin, and S. W. Yung, "FTIR and XPS studies of low-melting PbO-ZnO-P₂O₅ glasses," *Mat. chemistry and physics*, 50 1-10 (1997)
- [8] S. T. Reis, M. Karabulut, and D. E. Day, "Chemical durability and structure of zinc-iron phosphate glasses," *J. Non-cryst. Solids*, 292 150-157 (2001)
- [9] J. H. Park, et al., "The Influence of PbO Content on the Crystallisation Characteristics and Dielectric Properties of Glass Frit for LTCC," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 39(5) 438-45 (2002)