

Borosilicate glass에 따른 glass/ceramics 유전체의 소결 및 유전 특성

윤상옥, 김관수, 조태현, 김경호, 박종국*
 강릉대학교, 삼척대학교*

Sintering and dielectric properties of glass/ceramics dielectrics due to the borosilicate glass

Sang-Ok Yoon, Kwan-Soo Kim, Tae-Hyun Jo, Kyung-Ho Kim and Jong-Guk Park*
 KangNung Nat. Uni., SamCheok Nat. Uni.*

Abstract

LTCC(low temperature co-fired ceramics)용 glass/ceramic 복합체를 제조하기 위해 3종류의 glass를 선정하고 filler로 Al₂O₃와 TiO₂를 사용하여 glass frit에 따른 소결 및 유전 특성에 대하여 조사하였다. Glass frit은 lead-borosilicate(PBS), zinc-borosilicate(ZBS), bismuth-borosilicate (BBS) glass 조성을 사용하였고 1100~1400°C에서 melting시킨 후 quenching하여 frit화하였다. Al₂O₃와 TiO₂ filler에 10~50 vol%로 glass frit을 각각 혼합한 후 600~950°C에서 2시간 동안 소결한 결과 50 vol% glass frit일 때 900°C 이하에서 소성이 가능하였다. 유전특성은 900°C에서 Al₂O₃-50vol%PBS($\epsilon_r=8.8$, $Q \times f_0=4,900$, $\tau_f=-24$), Al₂O₃-50vol%ZBS($\epsilon_r=5.7$, $Q \times f_0=17,800$, $\tau_f=-21$), Al₂O₃-50vol%BBS($\epsilon_r=11.1$, $Q \times f_0=2,080$, $\tau_f=-48$), TiO₂-50vol%PBS($\epsilon_r=18.6$, $Q \times f_0=3,800$, $\tau_f=+135$), TiO₂-50vol%ZBS($\epsilon_r=36.4$, $Q \times f_0=7,500$, $\tau_f=+159$), TiO₂-50vol%BBS($\epsilon_r=56.4$, $Q \times f_0=520$, $\tau_f=+119$)을 나타내었다. 따라서 LTCC용 기판재료 및 마이크로파 유전체로 응용이 가능한 것으로 확인되었다.

Key Words : LTCC, BPS, ZBS, BBS, Al₂O₃, TiO₂, 유전율, 품질계수, 온도계수

1. 서 론

최근 이동통신의 발달로 인해 전자부품의 고주파화, 소형화가 필수적인 요소로 대두되었다. 이러한 경향에 따라 전자부품의 MCM(Multi chip module), SMD(Surface mounting device)가 빠르게 진행되고 있다. 이처럼 부품의 집적, 모듈화를 위해서는 MLP(Multi layer process) 공정과 전극과의 동시소성이 필수요소이다.

최근엔 LTCC용 전극재료로서 전기적 특성이 우수하고, Air 분위기에서 소성이 가능하여 공정적으로 경제적인 Ag 계가 각광 받고 있다. 그러나 Ag의 경우 용점이 960°C로 낮기 때문에 대부분의 LTCC는 900°C이하에서 소성 가능해야 한다.

일반적인 LTCC는 저온 첨가제를 이용한 ceramic계와 glass powder를 이용한 glass/ceramic계가 있다. glass/ceramic계는 대체로 3가지로 구분할 수 있는데 유전율이 낮은 glass powder에 Al₂O₃와 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 제2상을 생성하여 제조하는 것 등이 있다. 이러한 glass/ceramic은 glass의 Ts, 결정화 정도 및 filler의 종류에 따라 소결특성이 많이 달라지는 경향이 있다.

본 연구에서는 borosilicate계 glass frit을 제조하여 Al₂O₃와 TiO₂에 정량적으로 혼합하여 glass/ceramics을 제조하여 glass의 Ts 및 각 온도별 glass/ceramic의 소결 경향성을 고

찰하였고, LTCC용 유전체 응용이 가능한지 확인하기 위해 glass/ceramic 복합체의 유전 특성을 조사하였다.

2. 실험

본 연구에서는 일반적인 glass 용융법을 이용하여 glass frit을 제조하였다. 선택한 유리 조성은 일반적인 glass/ceramic용 lead, zinc, bismuth-borosilicate계를 선택하였고, 상세 조성은 표 1과 같다. 각각의 배치는 1급 시약용 분말을 칭량하여 폴리에틸렌용기에서 건식 혼합을 실시하였다. 혼합된 powder를 알루미늄 도가니에 넣어 1100~1300°C에서 1시간 동안 유지, 용융시킨 후, 증류수에 급냉시켜 glass를 제조하였다. 제조된 glass는 디스크밀을 통해서 1차 분쇄한 후 다시 알루미늄 용기에 지르코니아 볼을 이용하여 에탄올을 용매로 24시간 ball milling하여 powder를 제조하였다.

표 1. 유리의 상세 조성

Materials	Content (wt%)						
	PbO	ZnO	Bi ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃
PBS	40	-	-	45	5	5	5
ZBS	-	65	-	10	25	-	-
BBS	-	20	65	5	10	-	-

앞에서 제조한 glass 분말을 1급 시약급의 Al₂O₃와 TiO₂에 10~50 vol%로 칭량하여 에탄올을 용매로 24시간 습식

혼합하였다. 혼합 및 건조된 powder를 지름 15mm인 금속 몰드에 넣고, 2000psi의 압력을 가하여 pellet 형태의 성형체를 제조하였다. 이 성형체를 600~950°C에서 50°C 간격으로 5 °C/min의 승온속도로 2시간 동안 열처리하였다.

3. 결과 및 고찰

Glass 종류에 따른 T_s 를 dilatometer를 이용하여 측정된 결과 BBS glass의 T_s 가 442°C로 가장 낮았으며, BPS glass의 T_s 가 627°C로 가장 높았다. 각각의 PBS, ZBS, BBS glass를 Al_2O_3 와 TiO_2 에 10~50 vol%로 정량적으로 합성하여 600~950°C에서 소결한 결과 glass 함량이 50 vol% 이상일 경우에만 900°C에서 완전 소결이 이루어지었는데, 이는 소결 과정에서 glass의 함량이 적어서 소결 구동력이 약했던 것으로 사료된다. 그림 1은 각각의 glass/ceramic 시편의 상대밀도 변화를 나타낸 것이다. BBS glass를 첨가한 glass/ceramic이 가장 높은 상대밀도를 보이는데 이는 소결 온도보다 현저히 낮은 T_s 로 소결이 진행됨에 따라 고립기공을 액상으로 채우는 시간 충분하게 때문으로 사료되며, ZBS glass를 첨가한 glass/ceramic이 가장 낮은 상대밀도를 보이는데 이는 결정화 유리의 특성으로 유리의 결정화로 원활한 액상의 기공 채움이 이루어지지 못해 다량의 폐기공이 형성되었기 때문으로 즉, 짧은 재배열 시간 때문에 충분한 밀도가 형성되지 않은 것으로 사료된다.

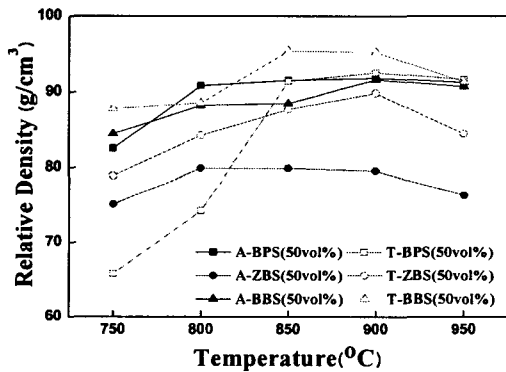


그림 1. 50 vol%의 PBS, ZBS, BBS glass가 첨가된 Al_2O_3 와 TiO_2 glass/ceramic 복합체의 상대밀도 특성

각각의 glass/ceramic의 X선 회절 분석 결과 glass의 함량이 증가함에 따라 다량의 2차상이 형성되는 것을 확인할 수 있었으며, ZBS와 BBS glass를 첨가한 결과 소결이 진행됨에 따라 filler의 주상에서 반응에 의한 2차상이 주상으로 변화하였으며, 또한 FE-SEM을 통해 glass 함량이 증가함에 따라 기공이 소멸되면서 치밀화가 이루어지는 것을 확인할 수 있었다.

PBS, ZBS, BBS glass를 50 vol% 첨가한 Al_2O_3 와 TiO_2 glass/ceramic를 소결온도에 따른 유전을 변화의 경우 소결 온도에 따른 선수축율 변화와 유사한 변화를 나타내었는데, 이는 T_s 온도 이후 일정한 선수축율을 나타낸 것과 같

은 유사한 경향성을 나타내었다.

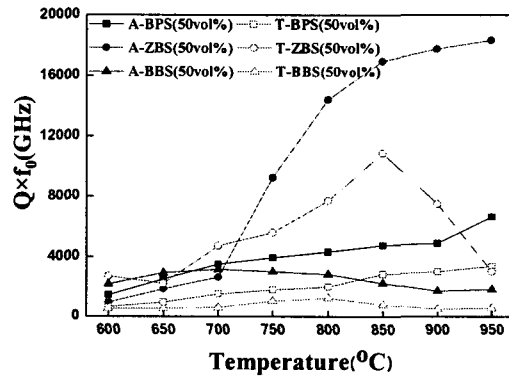


그림 2. 50 vol%의 PBS, ZBS, BBS glass가 첨가된 Al_2O_3 와 TiO_2 glass/ceramic 복합체의 품질계수 특성

그림 2는 glass/ceramic의 품질계수 변화를 나타낸 것이다. ZBS glass의 경우 T_s 이후 결정화가 이루어지기 때문에 다른 glass/ceramic보다 높게 나타난 것으로 사료되며, 이는 glass 자체 품질계수를 확인한 결과 유사한 경향성을 나타내었다.

Glass/ceramic의 온도계수 특성은 Al_2O_3 , TiO_2 의 ceramic과 glass의 체적비에 의존하여 대수 혼합법칙에 따라 변화하는 것으로 사료된다.

4. 결론

PBS, ZBS, BBS borosilicate glass의 T_s 는 627, 588, 442°C를 나타내었고, BBS glass T_s 가 가장 낮으면서 glass/ceramic의 최대 치밀화 온도가 낮았고, 선수축율은 PBS glass를 glass/ceramic로 사용한 경우 가장 높았다.

Borosilicate계 glass를 50 vol%첨가한 Al_2O_3 와 TiO_2 ceramic을 900°C에서 소결한 결과 A-PBS($\epsilon_r=8.5$, $Q \times f_0=4,900$, $\tau_f=-24$), A-ZBS($\epsilon_r=5.7$, $Q \times f_0=17,800$, $\tau_f=-21$), A-BBS($\epsilon_r=11.1$, $Q \times f_0=2,080$, $\tau_f=-48$), T-PBS($\epsilon_r=18.6$, $Q \times f_0=3,800$, $\tau_f=+135$), T-ZBS($\epsilon_r=36.4$, $Q \times f_0=7,500$, $\tau_f=+159$), T-BBS($\epsilon_r=56.4$, $Q \times f_0=520$, $\tau_f=+119$)의 유전특성을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] G. D. Koo, G. H. Oh, Journal of Korean Association of Crystal Growth, Vol. 8, No. 4, p. 626-633, 1998.
- [2] P. W. McMillan, Academic Press, New York, p.209, 1979.
- [3] R. R. Tummala, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 74, No. 5, p. 895-908, 1991.
- [4] K. G. Ewsuk, Edited by K. M. Nair, R. Pohanka, and R. C. Buchaman, American Ceramic Society, Westerville, OH, Vol. 5, p.279-295, 1990.