

SiO₂-TiO₂-RO(RO: BaO, CaO, SrO)계 고유전율 유리 제조 및 글라스/세라믹스의 소결 거동에 관한 연구

구기덕, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

A study on the glass fabrication and sintering behaviour of glass/ceramics for SiO₂-TiO₂-RO (RO: BaO, CaO, SrO) system

K.D. Koo and K.H. Auh

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

요약 본 연구에서는 고유전율의 저온소성용 글라스/세라믹을 제조하고자, SiO₂-TiO₂-RO계 결정화 유리를 제조하고 Al₂O₃를 필러 물질로 혼합하여 복합체를 제조하고 그 특성을 관찰하였다. 본 유리조성으로써 900°C 이하에서 결정화 되는 유리의 제조가 가능하였고, RO(BaO, CaO, SrO)의 성분에 따라 결정화 온도는 변화함을 알 수 있었다. 본 유리조성에 Bi₂O₃를 플럭스로 첨가하고, 세라믹 필러로써 Al₂O₃를 사용하여 860°C에서 소성함으로써 고유전율의 저온소성용 글라스/세라믹의 제조가 가능하였고, 이때 복합체의 밀도는 3.96 g/cm³이었고, 유전율은 17, Q · f 값은 600이었다.

Abstract For the fabrication of low temperature cofirable glass/ceramic with high dielectric constant, crystallizing glass [SiO₂-TiO₂-RO (RO: BaO, CaO, SrO)] was formed. The glass/ceramic composites were made by mixing this glass and alumina ceramic as filler, and its characteristics was investigated. With this glass composition, it was possible to fabricate the glass which could be crystallized under 900°C. And it was found that the crystallizing temperature was changed in accordance with the composition of RO in glass. By adding Bi₂O₃ as flux, using Al₂O₃ as filler and sintering at 860°C, low temperature cofirable glass/ceramic with high dielectric constant was fabricated. The density of that composites was 3.96 g/cm³, dielectric constant was 17 and Q · f was 600.

1. 서 론

이동 통신기기의 급속한 발달과 더불어 시스템이 소형화되고 있으며, 그에 따라 적용부품도 소형화, 경량화로 진행되고 있다. 마이크로웨이브 대역에서 사용되는 유전체 재료의 특성으로는 저손실, 고유전율 등의 고효율이 요구되고 있으며 신호 전력의 손실은 전극으로 사용되고 있는 금속 도체의 전도 손실에 따라 영향을 받고 있다. 기존의 적층 부품에서 고온용 세라믹 재료와 함께 사용되는 백금(Pt), 은/팔라듐(Ag/Pd) 전극들은 비저항이 큼으로 인하여 마이크로웨이브 대역에서 손실이 증가하게 된다. 따라서 마이크로웨이브 대역에서 낮은 손실을 갖기 위해서 낮은 비저항을 나타내는 은(Ag) 및 동(Cu) 전극을 사용하는 것이 요망되며, 이를 위해서 유전체 재료는 전도체 전극의 용융 온도(Ag: 961°C Cu: 1083°C) 보다 낮은 온도에서 소성이 되어야 한다[1-5].

고주파 소자의 크기는 통상 유전체의 유전율이 증가

함에 따라 감소하는 특성 ($\propto \sqrt{1/\epsilon}$)이 있어서 소자의 소형화를 위해서 기존의 기관용 재료에 비해서 고유전율의 유전특성이 요구된다.

저온 소성용 마이크로웨이브 유전체의 개발 동향은 일반적으로 기존의 고유전율/저손실 유전체 재료에 첨가제를 소량 첨가하는 방법과 낮은 온도에서 소성이 되도록 글라스/세라믹 혼합체를 이용한 유전체 재료 개발의 방향으로 진행되고 있다[6, 7].

특히, 글라스/세라믹 재료의 개발은 유리내에 세라믹 필러를 복합체로 형성시키는 방법과 결정화가 가능한 유리를 사용하여 소성중에 원하는 결정상을 형성시키는 방법이 있는데, 결정화 유리는 소성 안정성을 갖고 있으며 유리/세라믹 혼합체에 비해서 재료 자체의 강도를 향상시키는 특성이 있어 저온 소성용 글라스/세라믹 유전체 재료로서 주목을 받고 있다[8].

SiO₂-TiO₂-BaO계 유리에 대한 연구는 1960년대 Herczog가 수 kHz 대역에서 사용되는 재료로서 고유전

울의 특성을 지니는 콘덴서용 고유전율 유전체 재료의 개발을 필두로 하여 시작되었다[9]. 본 연구에서는 고유전율 SiO₂-TiO₂-RO(RO: BaO, CaO, SrO)계 유리 조성을 갖는 유전체 재료와 필러로서 낮은 유전정접 계수를 갖는 Al₂O₃를 혼합하여 유전율이 10~20의 값을 지니면서 저온 소성이 가능한 유전체 재료를 개발하고자 하였으며, 이에 따른 유리/세라믹 재료의 소성 거동, 석출상 등에 대한 고찰을 하였다.

2. 실험 방법

실험에 필요한 SiO₂-TiO₂-RO(RO: BaO, CaO, SrO)계 유리를 제조하기 위해서 출발물질로 SiO₂, TiO₂, BaCO₃, CaCO₃, SrCO₃을 사용하였으며 각 원료분말을 Table 1 과 같은 조성이 되도록 백금도가니에 넣고 1500°C의 온도에서 30분간 유지한 뒤에 수냉조에서 급냉하였다.

제조된 유리는 펄버라이저에서 조분쇄된 후 습식 볼밀링으로 20시간 분쇄하여 평균 입도가 2~3 μm인 유리 분말을 제조하였으며, 입도 분석기(Mastersizer, Malvern, U.S.A.)로 입도를 분석하였다.

제조된 유리분말은 열분석기(DSC)를 이용하여 유리의 결정화 온도를 확인하였으며, 이에따른 결정상은 XRD 분석을 실시하여 확인하였다.

또한, 글라스/세라믹을 제조하기 위하여 유리 분말과 필러인 Al₂O₃와의 혼합 비율을 7:3으로 하여 볼밀에 투입하였으며, 성형성을 부여하기 위한 수용성 결합제 PVA는 원료분말 대비 1 wt%를 투입하여 2시간 볼밀에서 혼합하였다. 혼합이 끝난 슬러리는 건조 후 100메쉬로 체거름을 한 다음 프레스를 이용하여 펠렛 형태의 성형체를 제조하였다.

이러한 성형체는 770°C~920°C의 온도 구간에서 소성을 실시하였고, 고주파 유전특성을 측정하기 위한 방법으로는 Hakki-Coleman 법[10]을 이용하였으며, 소성된 시편의 미세구조 및 상분석을 위해서 SEM, XRD를 이용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 유리의 제조

Table 1의 조성 중 첨가제로 사용한 Bi₂O₃는 유리의 용해성을 향상시키기 위해서 첨가되었다. Table 1 중 A로 표기된 조성들은 RO(Alkali-earth 류) 성분이 미치는 영향을 조사하기 위한 것이며 B로 표기된 조성들은 A조성에 Bi₂O₃를 첨가하여 Bi₂O₃가 미치는 영향을 분석하기 위한 것이다.

1500°C에서 원료 분말을 열처리한 결과, A2 및 A3 조성은 용융되지 않았으나, A4 조성은 Fig. 1과 같이 결정상이 없는 비정질상만이 존재하고 있음을 알 수 있었으며, 용융되지 않은 A2, A3 조성에 Bi₂O₃를 첨가한 B2, B3 조성의 경우에도 유리의 전형적인 할로우 패턴

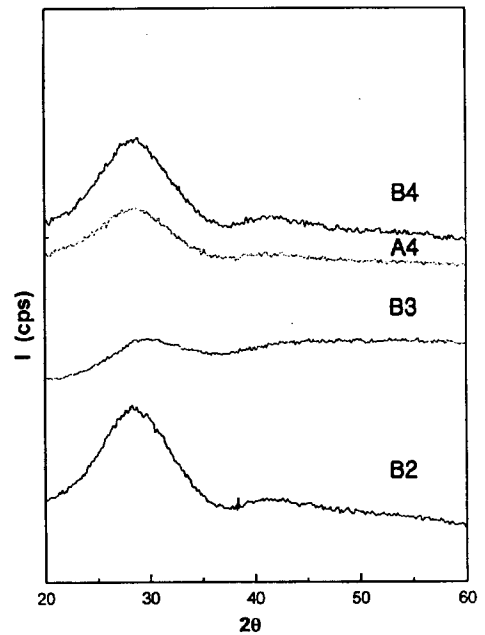


Fig. 1. XRD patterns for glass B2, B3, B4 and A4.

Table 1
The glass composition of SiO₂-TiO₂-RO(RO: Ba, Ca, Sr) system

Composition	SiO ₂ :TiO ₂ :BaO:CaO:SrO (m/o)	Bi ₂ O ₃ (w/o)	Result
A1	40:30:30:0:0	-	Glass/Ceramic
A2	40:30:0:30:0	-	Non-melting
A3	40:30:0:0:30	-	Non-melting
A4	40:30:10:10:10	-	Glass
B1	40:30:30:0:0	8	Partially crystallized glass
B2	40:30:0:30:0	8	Glass
B3	40:30:0:0:30	8	Glass
B4	40:30:10:10:10	8	Glass

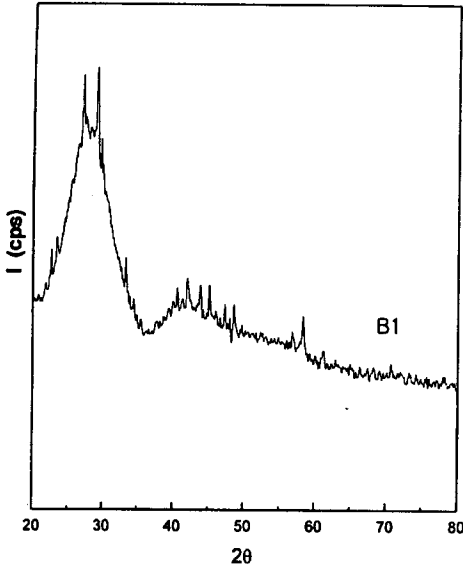


Fig. 2. XRD patterns for partially crystallized phase of B1 composition.

(Halo Pattern)을 확인할 수 있었다. 그리고, A4 조성에 Bi_2O_3 를 첨가한 B4 조성도 유리화가 되었음을 Fig. 1로부터 확인할 수 있었다.

그러나, A1 조성은 육안으로 용융은 되었으나 비정질상이 관찰되지 않았다. 용해성을 촉진시키기 위해 Bi_2O_3 를 첨가하여 제조한 B1조성에 대한 상분석을 한 결과 Fig. 2에서 알 수 있듯이 B1 조성에서도 A1 조성과 마찬가지로 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 상이 부분적으로 관찰되었다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 RO 성분 중에 BaO 단독으로는 1500°C 열처리에서 완전한 유리 제조가 어려운 것으로 생각된다.

Fig. 3은 비정질상으로 관찰된 유리분말 B2, B3, B4, 및 일부 결정화가 된 B1에 대한 DSC 분석 결과로서 BaO 성분은 결정화 온도를 낮추는 역할을 하는 반면에 CaO, SrO 만이 첨가된 B2, B3 조성의 유리는 결정화 온도를 826°C , 839°C 로 높이는 것을 알 수 있었다. 그리고, A4 조성에서 알 수 있듯이 BaO, CaO, SrO 모두가 혼합된 조성은 결정화 온도를 상승시켰으며, A4에 Bi_2O_3 를 첨가함으로써 결정화 온도를 낮출 수 있다는 것을 B4 조성의 DSC 결과로부터 알 수 있었다.

Fig. 4는 B1, B2, B3 조성의 유리가 저온 소성용으로 적용될 때 생성될 수 있는 결정상을 알아보기 위해서 Fig. 3에서 확인한 각 조성들의 결정화 온도 이상인 890°C 에서 열처리하여 분석해 본 결과로서 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, CaTiSiO_5 상이 각 조성의 전구간에서 형성되었음을 알 수 있다.

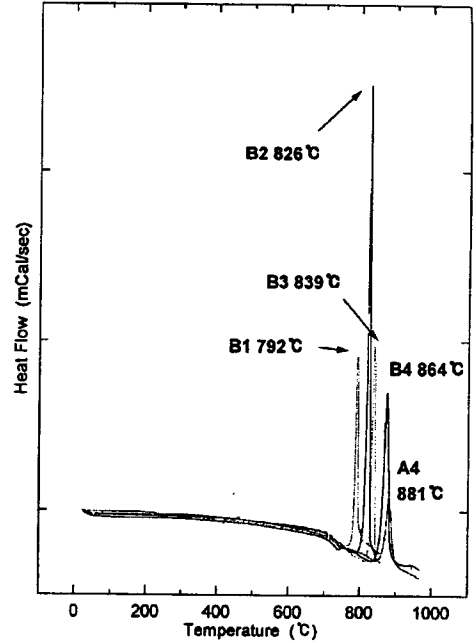


Fig. 3. DSC analysis for glass B1, B2, B3, B4 and A4.

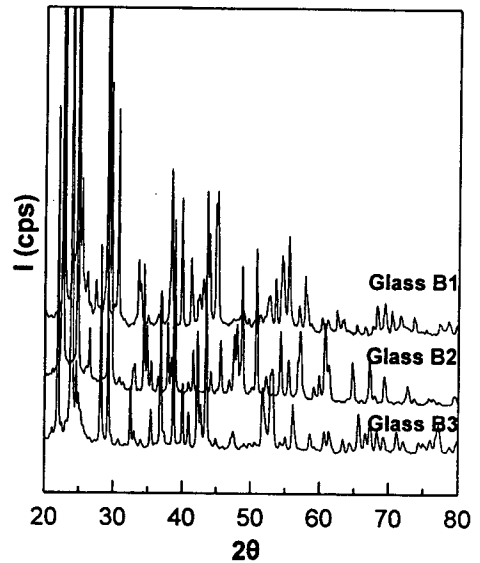


Fig. 4. XRD patterns of composition B1, B2 and B3 which were heated at 890°C -20 min.

3.2. 유리 분말 및 글라스/세라믹 혼합체의 특성

Fig. 5는 3-1항에서 제조된 B4 유리 프리트를 입도 분석기로서 분석한 결과로서 평균 입도는 $2.4\ \mu\text{m}$ 이었으며 $0.2\text{--}5\ \mu\text{m}$ 의 입도를 갖는 이중모드(Bi-modal)의 분포를 지니고 있다. 이러한 이중모드의 현상은 20시간의 불

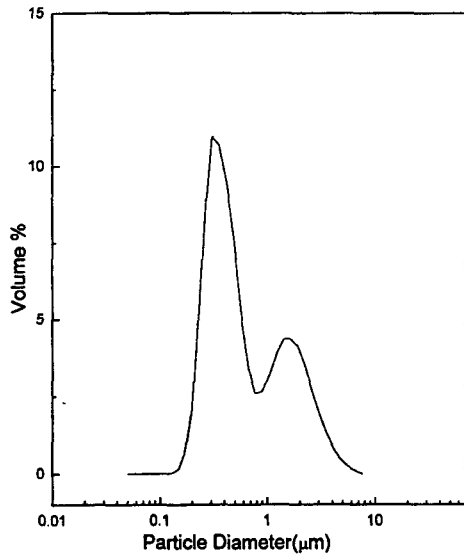


Fig. 5. Particle size distribution of glass frits after ball milling.

밀링에 의한 것이며, 분쇄 시간을 증가시킨 추가 실험에서 Uni-modal의 형태를 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 A4 및 B4 유리에 세라믹 필러로서 Al₂O₃를

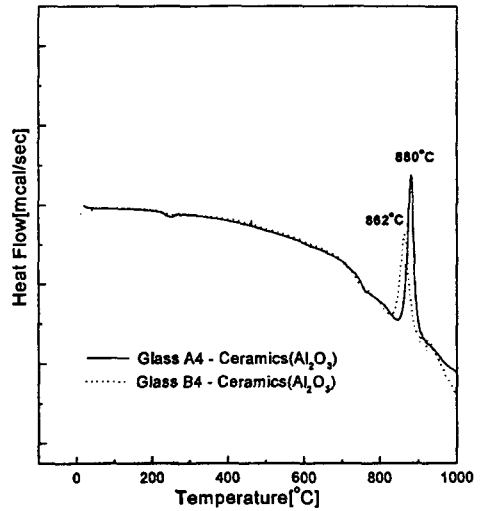


Fig. 6. DSC analysis for glass/ceramic mixture.

30 w/o 혼합하여 만든 성형체에 대한 열분석 결과이다. Bi₂O₃를 첨가한 유리 B4와 첨가하지 않은 유리 A4의 경우에 결정화 온도는 862°C, 880°C로 관찰되었으며, Bi₂O₃가 결정화 온도를 낮추는 역할을 하고 있음을 알 수 있었다.

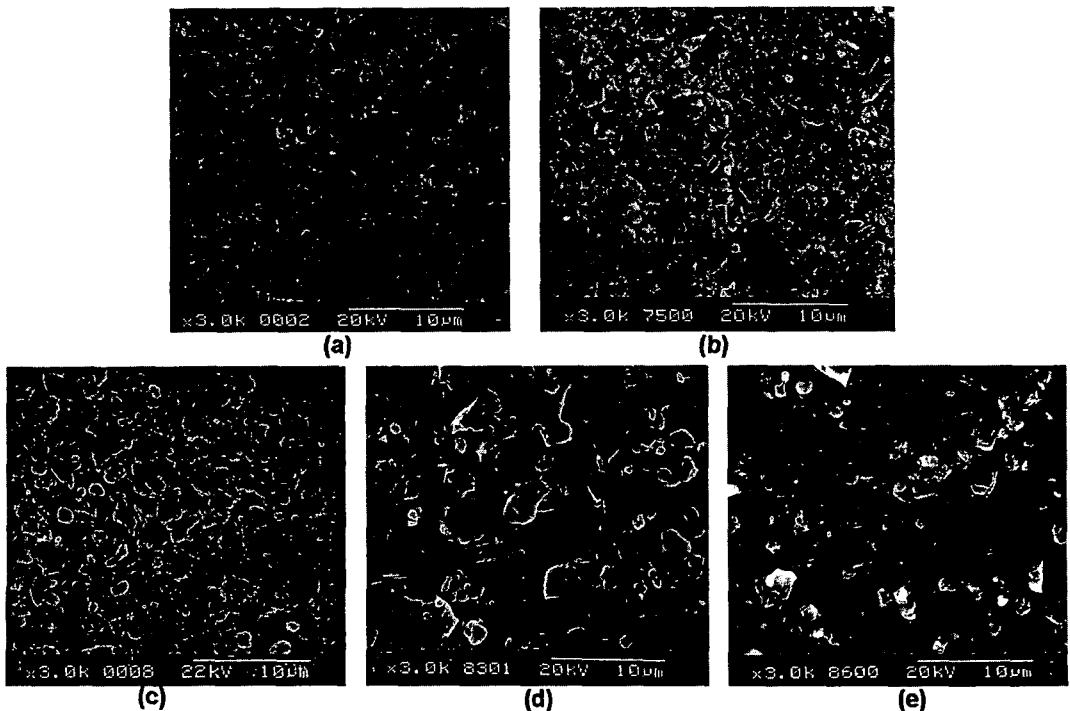


Fig. 7. SEM photography for surface with sintering temperature. (a) before fired (b) 770°C (c) 800°C (d) 830°C (e) 860°C.

3.3. 소성 거동

글라스/세라믹의 소성 거동은 소성체 내의 기공의 크기, 필터의 농도, 유리의 젖음 특성 등이 영향을 주는 것으로 알려져 있다[11]. Fig. 7은 SiO₂-TiO₂-RO(RO: BaO, CaO, SrO)계 글라스/세라믹의 소성 중에 일어나는 액상 소결 거동을 관찰하기 위하여 B4 유리에 필터로써 알루미늄을 30 w/o 혼합한 각 시료들의 소성 온도는 770°C, 800°C, 830°C, 860°C로 하였다. 시편을 제조하기 위해서 우선 770°C까지 승온시키고 나서 그 온도에서 유지없이 로에서 바로 꺼내 급냉하였다. 800°C 시편 또한 마찬가지로 상온으로부터 800°C까지 승온시키고 나서 유지시간없이 급냉하였으며, 다음 시편 들도 순차적으로 이와 같이 하여 시편을 제작하여 미세구조를 관찰한 것이다.

770°C에서 급냉한 시편의 경우에는 B4 및 알루미늄이 혼합된 분말(a)과 같이 분말들이 혼재해 있으며 800°C의 시편의 경우에는 유리분말들이 일부 용해됨으로서 그로 인해 기공들이 나타나기 시작하고 있다. 그리고, 소성온도가 증가함에 따라 액상화된 유리의 점도는 점차 낮아지고 유리의 유동에 의한 액상 소결에 의해 글라스/세라믹 복합체는 치밀화 과정을 거치게 된다. 이러한 액상소결기구를 통해 830°C에서 소성된 시편이 800°C에서 소성된 시편에 비해서 기공이 급격히 감소하였음을 알 수 있고, 860°C에서 소성된 시편은 이러한 기공이 대부분 제거되어 매우 치밀한 구조를 하고 있음을 알 수 있다.

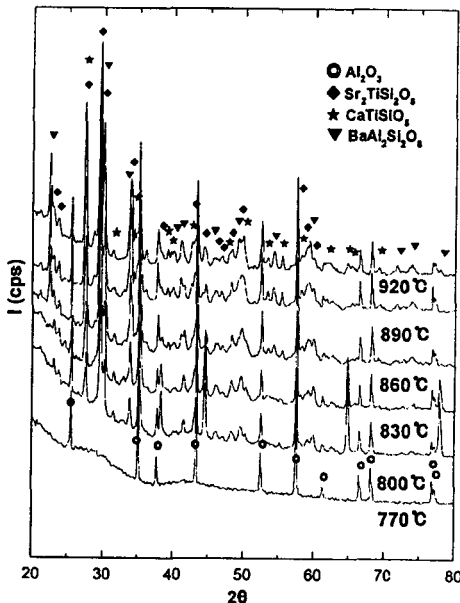


Fig. 8. XRD patterns of glass/ceramics according to sintering temperature.

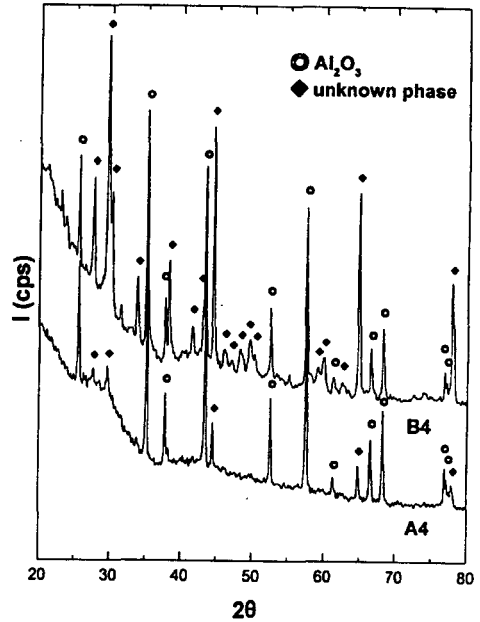


Fig. 9. XRD patterns for glass/ceramics sintered at 800°C.

Fig. 8은 A4 조성에 Bi₂O₃를 첨가한 B4 조성의 시편을 800°C~920°C의 구간 온도에서 Fig. 7의 실험 방법과는 달리 해당 온도에서 20분간 유지하여 소결한 시편의 XRD분석 결과를 나타낸 것으로써 770°C 온도에서는 비정질 상과 필터로 첨가한 Al₂O₃ 상만이 관찰되었으나, 800°C이상의 온도에서는 유리로부터 결정이 석출되는 것이 관찰되었으며, 800°C 소성 시편에서 2θ가 37°, 44°, 64°, 78° 부근에서 관찰된 피크들이 소성온도가 증가함에 따라 점차 소멸되고 있는데, 이에 대해서는 더욱 더 연구해 볼 필요가 있다고 생각한다.

그리고, 온도가 증가함에 따라 Sr₂TiSiO₈ 및 CaTiSiO₅ 상 등의 석출이 뚜렷하게 관찰되며 860°C 이상의 특히고온에서는 유리와 필터로 사용된 알루미늄이 반응하여 BaAl₂Si₂O₈이 관찰되었다.

Fig. 9는 Bi₂O₃ 첨가 유무인 A4 및 B4 유리에 알루미늄을 혼합하여 800°C에서 20분간 소성한 시편에 대한 XRD 결과로써 Bi₂O₃가 첨가된 B4조성에서 결정화가 활발히 진행되고 있음을 알 수 있으며, 나타난 결정 피크들에 대해서는 더욱 연구해 볼 필요가 있다.

3.4. X-ray Microanalysis (XMA)

Fig. 10은 860°C에서 20분간 소성한 B4 조성의 유리에 알루미늄을 혼합한 시편의 단면 사진과 암시야상 (Back Scattered Image)을 나타낸 것이며, Fig. 11은

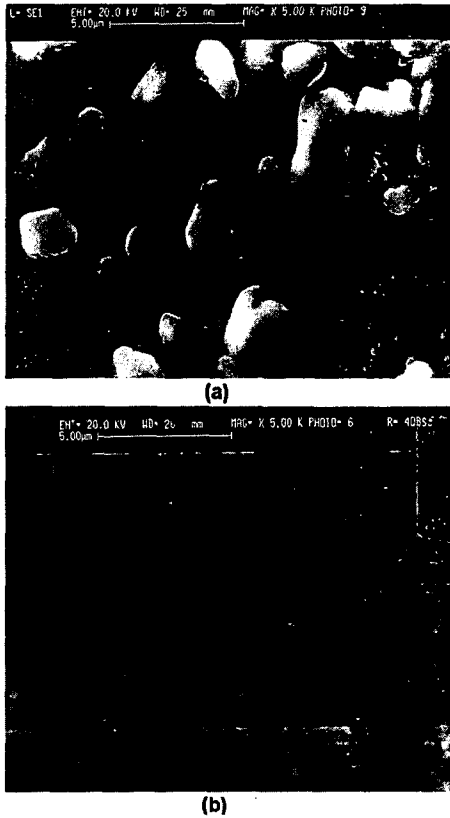


Fig. 10. Cross sectional photographs of glass/ceramic fired at 860°C (a) SEM image (b) back scattered image.

Fig. 10에서 관찰된 미세구조에 따른 상분석을 위한 XMA 결과이다.

Fig. 10(b)에서 흰점으로 나타난 밝은 상은 Si 및 Ti 원소가 풍부한 지역으로 Fig. 8의 XRD 결과를 비추어 볼 때 유리에서 결정상이 석출되어진 것으로 생각된다. 이러한 미세 결정상들은 서브마이크론의 크기로 소성체 내에 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있다. Fig. 10(b)에서 검게 나타난 상은 Al 원소가 풍부한 지역으로 필러로서 혼합한 Al₂O₃ 상을 보여 주고 있으며 일부 관찰된 원소들은 유리와 Al₂O₃가 반응하여 석출된 BaAl₂Si₂O₈ 상에 의한 것으로 생각된다. Fig. 10(b)에서 회색의 중간색에 해당되는 부분은 Ti 원소가 약간 풍부한 지역으로 앞서 설명한 미세한 결정들이 석출되고 남은 잔류 비정질로 생각된다.

3.5. 소성 특성

Fig. 12는 A4 및 B4 조성의 유리에 필러로써 알루미늄을 사용한 성형체를 800~920 구간에서 30의 온도간격으로 20분간 유지하여 소성한 시편에 대한 수축율값

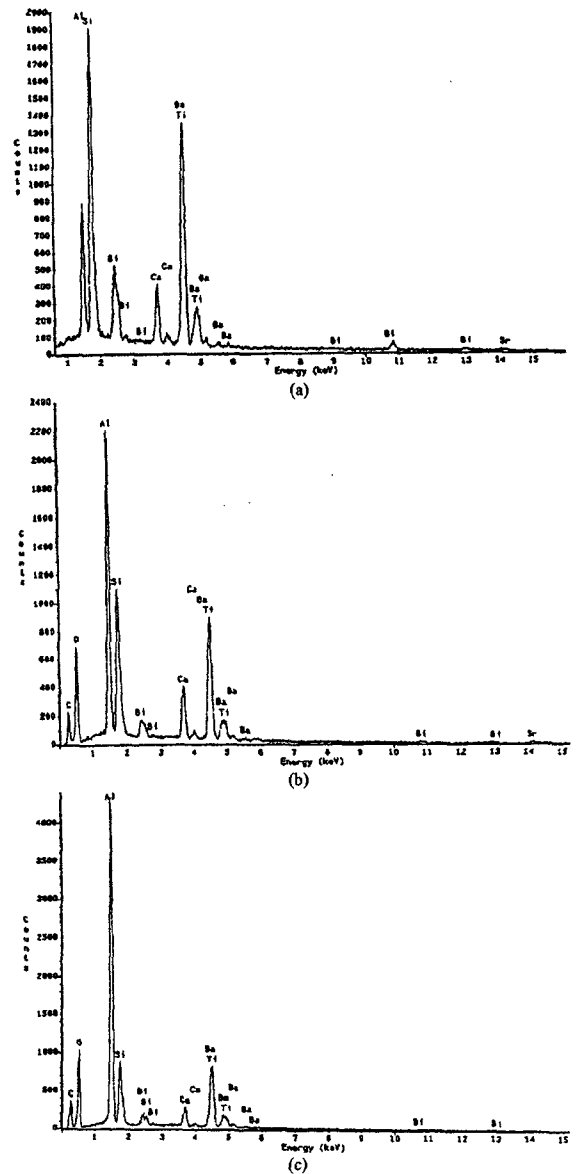


Fig. 11. X-ray microanalysis of glass/ceramics fired at 860°C. (a) light phase (b) dark phase (c) medium phase.

을 나타낸 것이다. 일반적으로 소결수축율은 소성온도 증가에 따라 증가하게 되나, 본 실험의 결과를 보면 830°C 이상에서 소결한 시편의 X-Y 방향 수축율값이 감소하고 있음을 알 수 있다. 이것은 본 실험에서 사용한 유리가 결정화 유리로서 Fig. 6에서 알 수 있듯이 830°C 부근에서 결정화가 개시되어 지속적인 결정의 성장으로 인한 부피팽창의 효과로 생각된다. 그러나 Z 방향의 수축율은 X-Y 방향의 수축율과는 다르게 수축율의 감소효과가 890°C 이후에 나타나고 있다. 유리의 결

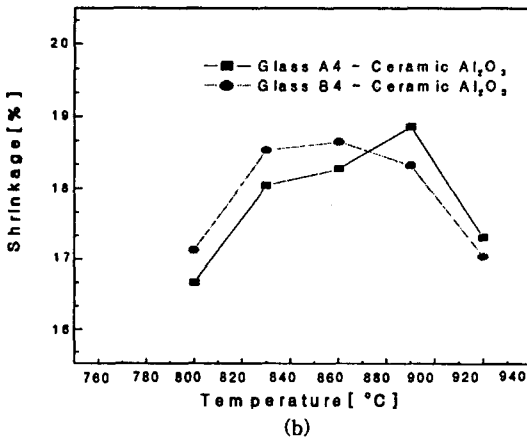
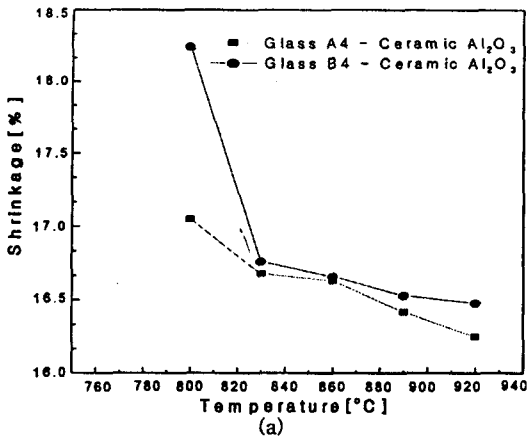


Fig. 12. Shrinkage according to sintering temperature in the direction of (a) X-Y axis and (b) Z-axis.

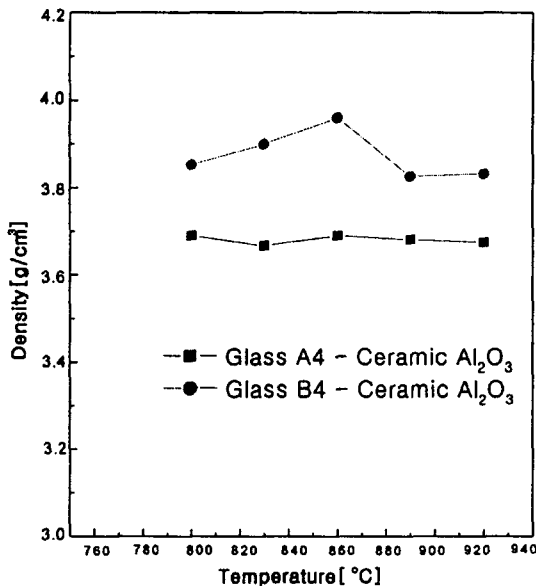


Fig. 13. Density according to sintering temperature.

정화는 시편의 표면에서부터 시작되고 이후 내부까지 결정화가 진행되고 있으므로, 이에따라 결정화에 의한 수축율의 감소 효과는 표면에서 먼저 나타날 것으로 생각된다. 즉, 표면이 결정화되는 중이라도 내부는 결정화가 일어나지 않고 지속적인 치밀화가 일어날 것으로 생각되며 이러한 영향에 의해 Z 방향의 수축율이 지속적인 증가현상을 나타내었고, 높은 소성온도에서는 내부까지 결정화가 일어나서 부피팽창에 의한 수축율의 감소효과가 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 13에는 소성온도에 따른 복합체의 소결밀도를 나타낸 것이다. 결과를 보면 Bi₂O₃를 첨가한 시편의 밀도가 첨가하지 않은 시편보다 높은 밀도를 나타내고 있는데, 이는 Bi₂O₃를 첨가한 유리조성의 낮은 연화점으로

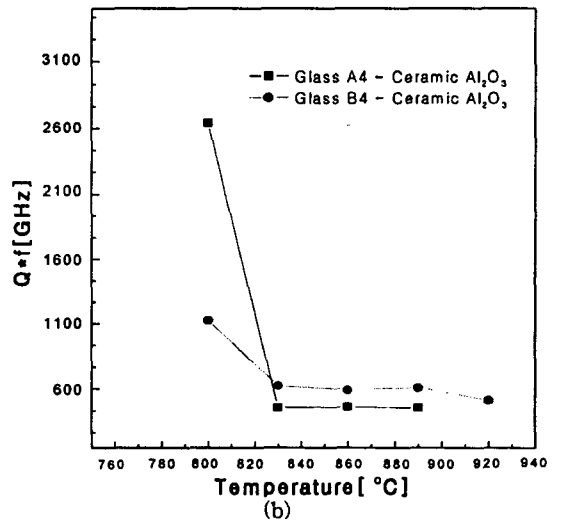
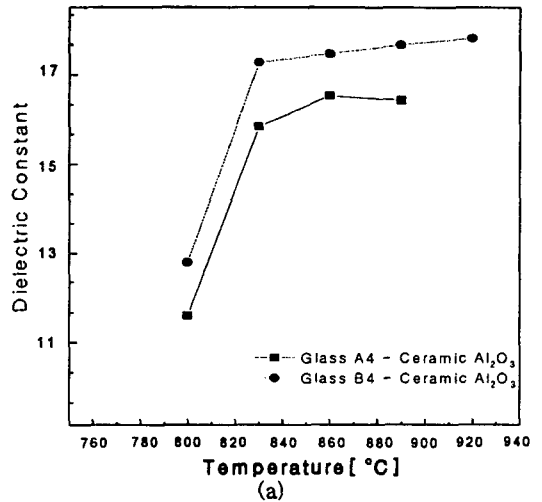


Fig. 14. Electrical properties for glass/ceramic fired between 770°C and 920°C. (a) dielectric constant (b) Q*f value.

인해 소결이 촉진된 것으로 생각되며, 또한 Bi₂O₃ 자체의 높은 밀도로 인해 시편의 밀도가 높아진 것으로 생각된다. 소성온도에 따른 밀도값은 800~920°C의 온도구간에서 대부분 비슷한 값을 나타내고 있으며, 이는 결정화로 인한 부피팽창의 효과와 유리상에서 결정상으로의 전이로 인한 밀도증가 효과가 동시에 복합적으로 작용하여 온도에 상관없이 비슷한 소결밀도를 나타낸 것으로 생각된다.

Fig. 14는 Hakki-Coleman 법에 의해서 측정된 유전율과 품질계수의 측정결과를 나타낸 것이다. 소성온도 830°C 이후에서 급격한 유전율의 증가현상이 나타남을 알 수 있고, Q*f 값은 반대로 급격히 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 이처럼 유전율이나 Q*f 값이 급격히 변한다는 것은 기존의 조성과는 다른 새로운 조성, 즉, 새로운 결정상이 형성되었다는 것을 의미하며, 앞선 X-Y 방향의 수축을 값 변화에서 예측한 바와 같이 새로운 결정의 생성으로 인한 유전특성의 변화로 생각된다. 그리고, Bi₂O₃를 첨가한 시편의 경우에는 첨가하지 않는 시편에 비해 높은 유전율 값을 나타내고 있음을 알 수 있고, Q*f 값 역시 높게 나타남을 알 수 있어, 본 결정화 유리 조성의 경우에는 Bi₂O₃가 유전특성을 효과적으로 향상시킴을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 고유전율의 저온소성용 글라스/세라믹을 제조하고자, SiO₂-TiO₂-RO계 결정화 유리에 Al₂O₃를 필러 물질로 혼합하여 복합체를 제조하여 특성을 관찰하였고 그 결과는 다음과 같다.

1) SiO₂-TiO₂-RO(RO: BaO, CaO, SrO) 계의 성분으로써 비정질의 유리 제조가 가능하였고, 본 유리를 열처리할 경우 모두 900°C 이하에서 결정화됨을 알 수 있었다.

2) SiO₂-TiO₂-RO 계 유리를 열처리할 경우 RO 성분에 따라 유리의 결정화 온도는 변화하였고, SrO를 단독 성분을 사용할 경우 결정화 온도가 가장 높았다.

3) 본 유리조성에 Bi₂O₃를 첨가함에 따라 결정화 온도가 낮아짐을 알 수 있었다.

4) SiO₂-TiO₂-RO(RO: BaO + CaO + SrO) 계 유리에 Bi₂O₃를 첨가하고, 세라믹 필러로써 Al₂O₃를 사용하여 860°C에서 소성함으로써 고유전율의 저온소성용 글라스/세라믹 제조가 가능하였다. 이때 복합체의 밀도는 3.96 g/cm³이었고, 유전율은 17 그리고 Q · f 값은 600이었다.

참 고 문 헌

- [1] H. Kagata, Low-Fire Dielectric Ceramics for Multilayer Microwave Devices, National Technical Report 40(1) (1994) 17.
- [2] H. Mandai, Low Temperature Fireable Dielectric Ceramic Material, Ceramic Transactions 32 (The American Ceramic Society, 1993) p. 91.
- [3] H. Kagata, I. Tatsuya, K. Junich and K. Ichirou, Jpn. J. Appl. Phys. 31(9B) (1992) 3152.
- [4] T. Nishimura, Co-Fireable Copper Multilayered Ceramic Substrate, Proceeding Of International Microelectronics Conference, Kobe, Japan (1986) 249.
- [5] Y. Yokotani, Low-Dielectric Low Ceramics For Microwave Uses, National Technical Report 40(1) (1994) 11.
- [6] 小林禮夫, 吉田信一郎, エレクトロニク・セラミクス, 10 (1979) 23.
- [7] H. Ohuchi, J. Soc. Mat. Sci., Japan, Vol. 43, No. 489 (1994) 629.
- [8] B. Sjöling, S.P. Turvey and J.H. Alexander, J. of Hybrid Circuits, No. 34 (1994) 48.
- [9] A. Herczog, J. Am. Cer. Soc. 47(3) (1964) 107.
- [10] T. Takada, S.F. Wang, S. Yoshikawa, S.J. Jang and R.E. Newnham, J. Am., Ceramic. Soc. Vol. 77 (1994) 2485.
- [11] K.G. Ewsuk, Ceramic-Filled Glass Composite Sintering, Ceramic Transaction, Vol. 5, Edited by K.M. Nair, R. Pohanka and Buchman (American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990) p. 279.