

CAS계 유리가 첨가된 $\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 혼합물 및 화합물의 저온 소결 및 유전 특성

Low Temperature Sintering and Dielectric Properties of $\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ Mixture and Compound with CAS-based Glass

윤상옥¹, 김명수¹, 김관수^{1,a}
(Sang-Ok Yoon¹, Myung-Soo Kim¹, and Kwan-Soo Kim^{1,a})

Abstract

Effects of ceramic filler types and dose on the low temperature sintering and dielectric properties of ceramic/ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS) glass composites were investigated. All of the specimens were sintered at 850~900 °C for 2 h, which conditions are required by the low-temperature co-firing ceramic (LTCC) technology. Ceramic fillers of CaCO_3 , Al_2O_3 , $\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixture, and $\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ compound (CaAl_2O_4), respectively, were used. The addition of Al_2O_3 yielded the crystalline phase of alumina, which was associated with the inhibition of sintering, while, CaCO_3 resulted in no apparent crystalline phase but the swelling was significant. The additions of $\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixture and CaAl_2O_4 , respectively, yielded the crystalline phases of alumina and anorthite, and the sintering properties of both composites increased with the increase of filler addition and the sintering temperature. In addition, the CaAl_2O_4 /CAS glass composite, sintered at 900 °C, demonstrated good microwave dielectric properties. In overall, all the investigated fillers of 10 wt% addition, except CaCO_3 , yielded reasonable sintering (relative density, over 93 %) and low dielectric constant (less than 5.5), demonstrating the feasibility of the investigated composites for the application of the LTCC substrate materials.

Key Words : Al_2O_3 , CaCO_3 , Mixture, Compound, LTCC

1. 서 론

최근 정보화 사회의 급속한 발전에 따라 무선통신기기를 이용한 고주파 부품의 수요가 급속히 증가되고 있다. 특히 현재 마이크로파 통신기기의 역할이 한층 더 중요해지고 있다. 급격히 확장되고 있는 무선통신분야에서는 0.9~1.8 GHz의 휴대폰, 1.5 GHz의 GPS, 2.4 GHz 대역의 Bluetooth 및 수십 GHz에 이르는 위성통신 등이 있다. 이처럼 RF(Radio Frequency) 대역의 사용이 증가되고 있지만, 무선 통신 기술에서 사용되고 있는 주파수

대역(2 GHz)은 거의 포화상태이며, 향후 통신 서비스 기능의 확대 등을 고려할 경우 사용 주파수 대역은 상승하게 될 것이다. 이러한 이동 정보통신의 발전에 따라 부품의 고성능화, 소형화, 경량화, 저가격화 및 SoP(System On Package), MCM (Multi-Chip Module) 및 SMD(Surface Mounting Device)와 같은 벌크 상태의 기판보다는 다양한 소자 기술에 대응하는 패키지 부품의 형태로 발전되고 있다[1,2]. 특히 통신용 기기의 수동소자는 소형화가 어려웠던 부품이었으나, 저온 소결이 가능한 green sheet에 도체 패턴을 인쇄한 후 적층하는 기술(LTCC: Low Temperature Co-fired Ceramics)을 이용하여 고주파 대역에서 사용 가능한 필터의 chip화를 실현할 수 있게 되었다. 저온 동시 소성 세라믹스(LTCC) 기술은 전자부품의 소형화 추세에 대응하여 개발되어온 적층 세라믹 기술로서 2

1. 강릉원주대학교 세라믹공학과
(강원도 강릉시 강릉대학로 120)
a. Corresponding Author : kimks@kangnung.ac.kr
접수일자 : 2009. 4. 9
1차 심사 : 2009. 4. 17
심사완료 : 2009. 4. 23

차원 평면상에 제작되어온 소자를 다층의 세라믹 층을 적층하여 3 차원으로 제작함으로써 부품의 소형화와 다기능화를 구현할 수 있으며, 전자 패키징에서 다양한 모듈과 기관, 특히 무선 또는 마이크로파 응용 부품을 개발하는데 매우 중요하다. LTCC는 저융점 전극 재료인 Ag(961 °C) 및 Cu(1083 °C) 등의 전극과 세라믹을 저온 동시 소성하는 기술로서, 특히 저유전율 및 저열팽창을 갖는 재료인 ceramic/glass 복합체가 LTCC 기관 재료로 각광받고 있다[3,4]. Ceramic/glass 복합체는 유전율과 열팽창계수가 낮은 유리 분말에 알루미늄과 같은 세라믹을 혼합하여 기지 내에 세라믹이 충전제로 혼합된 것, 유리와 세라믹 분말을 혼합하여 열처리과정을 거치면서 서로 반응하여 열팽창계수가 낮은 제 2의 결정상을 생성 시키는 것, 그리고 결정화가 가능한 유리 분말을 기관으로 성형한 후 열처리를 거치면서 결정화시켜 제조하는 것 등이 있다[5]. CaO-Al₂O₃-SiO₂(CAS)계 유리는 저열팽창성, 저유전율 및 화학적 안정성이 우수하기 때문에, 이를 이용한 LTCC 기관 재료용 ceramic/glass 복합체 제조 연구가 진행되어 왔다 [6,7]. 최근에, Kumar 등[8]은 cordierite 충전제를 CAS계 유리에 첨가하여 anorthite 결정상을 갖는 저유전상수($\epsilon_r=6$) ceramic/glass 복합체를 보고하였으며, Kim 등[9]은 CAS계 유리 및 CaO-MgO-SiO₂(CMS)계 유리와 Al₂O₃ 충전제를 혼합하여 열처리를 할 경우 anorthite와 diopside 결정상이 생성되며, 저유전상수($\epsilon_r=5.5$)를 갖는다고 보고하였다. 또한 Choi와 Choh[10]은 CAS계 유리에 Al₂O₃, BaTiO₃, CaTiO₃, TiO₂, ZrO₂, MgO 및 SiO₂ 등의 다양한 충전제를 투입하여 저온 소결 및 유전 특성을 보고하였다.

본 연구에서는 기존에 연구된 CAS계 유리보다 낮은 유전상수를 갖는 silica-rich CAS계 유리를 사용하여 세라믹 충전제와 CAS계 유리로 구성된 복합체를 제조하고 복합체의 저온 소결 및 마이크로파 유전 특성에 미치는 충전제 종류와 함량의 영향에 대해 고찰하였다. 세라믹 충전제는 CaCO₃, Al₂O₃, CaCO₃-Al₂O₃ 혼합물 및 CaCO₃-Al₂O₃ 화합물(CaAl₂O₄)을 선택하여 LTCC 기관 재료 제조 가능성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 세라믹 충전제 및 CaO-Al₂O₃-SiO₂계 유리

본 실험에서 Al₂O₃와 CaCO₃(High purity chemicals, 99.9 %)를 세라믹 충전제 원료로 사용

하였다. CaCO₃-Al₂O₃ 혼합물 및 CaCO₃-Al₂O₃ 화합물을 제조하기 위해 CaCO₃와 Al₂O₃를 1 : 1 mole 비로 정량적으로 칭량한 후 알코올을 용매로 ZrO₂ ball을 사용하여 24 시간 혼합 분쇄하였다. 또한, CaCO₃-Al₂O₃ 화합물(CaAl₂O₄)의 합성을 위해 혼합 분쇄된 원료를 1100 °C에서 10시간 하소하였다. CaO-Al₂O₃-SiO₂(CAS)계 유리 분말은 일반적인 유리 용융법을 이용하여 제조하였으며, CaO, Al₂O₃ 및 SiO₂ 외에 유리점도 및 연화 온도를 낮추기 위해 B₂O₃를 첨가하였다. 유리 제조에 사용된 원료는 1 급 시약용 원료이며, 각각 원료를 9, 19, 61 및 11 wt%로 칭량하여 폴리에틸렌용기에서 지르코니아볼을 매체로 2 시간 건식혼합을 하였다. 혼합된 분말을 알루미늄이나 도가니에 넣어 1500 °C에서 30 분 동안 유지, 용융시킨 후 증류수에 급냉시켜 유리를 제조하였다. 제조된 유리는 디스크밀을 통해 1 차 조분쇄를 하였고, 다시 알루미늄용기에서 지르코니아볼을 매체로 에탄올을 용매로 24 시간 볼밀을 통해 2차 미분쇄를 하였다. 볼밀 후 100 °C 오븐에서 24 시간 건조한 후 325 mesh 체를 통과시켜 CAS계 유리 분말을 제조하였다.

2.2 Ceramic/glass 복합체의 제조

상기 세라믹 충전제에 CAS계 유리 분말을 정량적으로 첨가하여 LTCC 기관용 ceramic/glass 복합체를 제조하였다. CAS계 유리에 세라믹 충전제들을 10~50 wt%로 첨가하여 폴리에틸렌용기에서 지르코니아볼을 매체로 에탄올을 용매로 24 시간 습식 볼밀한 후 오븐에서 100 °C에서 24 시간동안 건조하였다. Ceramic/CAS glass 복합체 분말을 각각 2 g 씩 칭량하여 지름 15 mm인 원형금속몰드에 넣고 50 MPa의 압력으로 일축가압 성형하였다. 이 성형체를 10 °C/min의 승온 속도로 900 °C에서 2 시간 동안 유지한 후 상온까지 로냉하였다.

2.3 소결 및 유전 특성 분석

온도 변화에 따른 유리의 열적 특성을 규명하고자 dilatometer(DIL 402, Netzsch, Germany)를 이용하여 유리 전이온도(Tg) 및 유리 연화온도(Ts)를 측정하였다. Ceramic/glass 복합체의 선수축율은 소결된 디스크 시편의 면 방향의 수축 크기를 버니어 캘리퍼스(vernier calipers)를 이용하여 측정 후 계산하였다. CAS계 유리의 밀도는 pycnometer(Accoupyc 1330, Micromeritics, USA)를 사용하여 측정하였고, 세라믹 충전제의 밀도는 JCPDS card의 이론 밀도를 이용하였다. 세라믹 충전제 종류 및 함량에 따른 ceramic/glass 복합체의 소결 밀도는 Archimedes법을 이용하여 측정하였다. 또한 복

합체의 치밀화 정도를 고찰하고자 측정된 밀도를 이론 밀도에 대한 비율인 상대 밀도 값으로 나타내었으며, 이때 각 복합체의 이론 밀도는 식 (1)과 같이 rule of mixture을 사용하였다[11]. 여기서, D는 복합체의 이론밀도, W1은 복합체에서 1 성분의 무게비, W2는 복합체에서 2 성분의 무게비, D1은 복합체에서 1 성분의 밀도, D2는 복합체에서 2 성분의 밀도이다.

$$D = \frac{W_1 + W_2}{W_1/D_1 + W_2/D_2} \quad (1)$$

소결온도에 따른 결정상의 변화를 관찰하기 위하여 고출력 X선 회절 분석기(D/MAX-2500V/PC Rigaku, Japan)를 이용하여 $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ 범위에서 Cu-K α radiation(40 kV, 250 mA), 4 deg/min의 조건으로 측정하였다. 시편의 미세구조는 FE-SEM(S-4200, Hitachi, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 마이크로파 유전 특성은 시편을 두 개의 평행 도체판 사이에 유전체를 넣고 Hakki-Coleman법[12]을 사용하여 network analyzer(HP8720ES, Agilent, USA)로 공진 주파수 f_0 , 공진 주파수 양쪽에서 3 dB 떨어진 지점에서 공진폭 Δf 와 공진주파수에서의 삽입손실을 측정한 후, TE011 mode의 공진피크를 이용하여 유전상수(ϵ_r) 및 공진주파수 품질계수(Qxf value)를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CaO-Al₂O₃-SiO₂계 유리 특성

본 연구에서 사용된 CAS계 유리는 silica-rich인 유리 조성이며, Tg는 740 °C, Ts는 841 °C이다.

표 1. CAS계 유리들의 물리 및 유전 특성.

Table 1. Physical and dielectric properties of the CAS glasses.

Properties	CAS	CAS-TB
Density (g/cm ³)	2.43	2.87
Tg (°C)	740	750.2
Dielectric constant	5.54	10.5
Resonant frequency (GHz)	13.1	10
Qxf value (GHz)	1,792	1,420
Remarks	Current work	Ref. 13

표 2. Appen과 Bresker 식에 의한 CAS계 유리들의 예측 유전상수.

Table 2. Predicted dielectric constant of the CAS glasses by Appen and Bresker's Eq.

조성	특성인자	CAS	CAS-TB
		mol%	mol%
CaO	17.4	7.4	12.9
Al ₂ O ₃	9.2	28.2	42.6
SiO ₂	3.8	53.3	29.7
B ₂ O ₃	3	11.1	4.7
TiO ₂	25.5	-	10.1
Predicted dielectric constant		6.23	10.06

본 연구와 유사한 CAS계 유리를 사용한 연구에서, Lo 등[13]은 Ca/Al/Si 비가 1/2/2인 유리 조성을 선택하여 anorthite(CaAl₂Si₂O₈)의 결정상이 생성되도록 하였으며, 본 연구와는 달리 조핵제 TiO₂를 첨가하였다. 표 1은 본 연구의 CAS계 유리와 Lo 등의 연구에 사용된 유리들의 특성을 비교한 것이다. 단 본 연구의 CAS계 유리는 900 °C에서 quenched-annealed한 유리이며, Lo 등의 연구에 사용된 CAS-TB 유리는 900 °C에서 소결한 glass/ceramic 소결체이다. 소결밀도는 본 연구의 CAS계 유리가 더 작으며, 유리 전이온도는 CAS계 유리와 CAS-TB가 유사한 것을 알 수 있다. 그러나 본 연구의 CAS계 유리가 다른 유리보다 가장 낮은 유전상수를 나타내었으며, 더욱이 보고된 anorthite($\epsilon_r=7$)의 유전상수보다 낮은 값을 나타내었다. 그 이유를 살펴보면, 첫째, 본 연구의 CAS계 유리 소결체가 900 °C에서 8 % 정도의 낮은 수축율을 나타내었기 때문에 치밀한 소결체가 형성되지 않아 시편 내부에 존재하는 다량의 기공($\epsilon_r=1$)에 의한 것으로 판단된다. 둘째, Shannon[14]은 유전 물질의 유전상수는 모든 원소들이 입방정 구조 안에 있다는 것을 가정했을 경우, 단위격자 부피 내에 모든 원자의 분극들의 합으로 나타낼 수 있으며, 이온 분극율(dielectric polarizability)이 클수록 유전상수도 커진다고 보고와 같이 CAS-TB 유리는 조핵제로 첨가된 Ti가 2.93 Å의 높은 유전 분극율을 갖기 때문이다. 셋째, Appen과 Bresker[15,16]는 유리 조성에서 각각의 산화물의 인자와 산화물의 mol%를 통해 유리의 유전상수를

예측할 수 있다고 보고하였다. 이에 식 (2)을 이용하였으며, 여기서 ϵ 은 유리의 유전상수이며, ϵ_i 는 유리의 유전상수를 결정하기 위한 각각의 산화물의 인자이며, P_i 는 mol%이다. ϵ 은 각 원소의 영향을 뚜렷이 반영하며, 결합이 약한 비가교 산소이온을 형성하거나, 그 자체 분극률이 큰 원소의 첨가에 따라 유리의 유전상수는 증가한다.

$$\epsilon = \frac{1}{100} \sum \epsilon_i P_i \quad (2)$$

CAS계 유리들의 예측 유전상수를 식 (2)를 통해 계산한 결과, 표 2와 같이 본 연구에 사용된 CAS계 유리가 낮은 유전상수를 갖는 것을 예상할 수 있다. 이때 B₂O₃의 경우 조성에 따라 3~8 사이의 특성 인자를 가지지만, 3으로 계상하였다. 따라서 상기 세 가지 이유와 같이 TiO₂가 첨가되지 않은 본 연구의 CAS계 유리는 anorthite 및 기존 CAS계 유리의 유전상수보다 낮기 때문에 저유전율 ceramic/glass 복합체 제조가 가능할 것으로 판단된다.

3.2 Ceramic/glass 복합체의 소결 특성

Ceramic/CAS glass 복합체의 소결 특성을 고찰하기 위해, CAS계 유리에 CaCO₃(C), Al₂O₃(A), CaCO₃-Al₂O₃ 혼합물(C-A) 및 CaAl₂O₄(CA)를 세라믹 충전제로 10~30 wt%로 첨가하여 850~900 °C에서 2 시간동안 소결하였다. C/CAS glass 복합체의 경우 CaCO₃를 10 wt% 첨가하였을 때에는 과소결 현상이 발생하였으며, 30 wt%에서는 스웰링(swelling) 현상이 발생하였다. 일반적으로 ceramic/glass 복합체는 액상 및 고상의 재배열 후, 점성유동에 의해 계 내에 남아 있는 고립 기공들이 제거되며, 동일 온도에서의 ceramic/glass 복합체의 소결 수축은 유리 함량이 많을수록 커지며, 특히 액상 양이 많을 경우 입자 재배열 단계에서 급격한 치밀화가 일어난다. 반대로 충전제 함량이 증가할수록 시편의 치밀화는 억제되고, 이때 최대 치밀화 온도는 개기공이 소멸되는 온도와 일치하게 된다. 그러나 그 이상의 온도에서 소결하는 경우에는 고립기공이 생성됨에 따라 오히려 밀도가 저하되는 이른바 과소결 현상이 나타난다. 또한 소결 온도가 증가함에 따라 시편이 부푸는 현상도 발생하는데, 이는 ceramic/glass 복합체의 소결 기구는 통상적인 액상소결과 점성유동 소결의 조합으로 설명할 수 있으며, 또한 Kingery의 액상 소

결 이론에 의하면 액상의 양이 증가함에 따라 grain의 재배열과 치밀화가 증가되지만, 충분한 고상 재배열이 일어나지 않을 경우 즉, 유리 재분배 과정에서 유리 결정화가 발생하여 유리에 에워싸인 기공이 외부로 배출되는데 방해받아 폐기공이 증가되어 부피 팽창의 결과를 초래한다[17-19]. 따라서 본 연구에서도 소결온도 및 CaCO₃ 함량 증가에 따라서 스웰링 현상이 발생하였다. Chu 등 [20]은 폐유리에 소량 (0.5~1.5 wt%)의 CaCO₃를 첨가한 발포 유리에 대해 연구하였고, CaCO₃는 650 °C부터 CaO 및 CO₂로 분해되며, 800 °C 이후에 발포가스의 생성(CO₂ 가스 발생)이 대부분 완료된다고 하였다. 따라서 본 연구에서는 C/CAS glass 복합체의 스웰링 현상은 발포 유리 제조와 같은 원인으로 판단되며, 더욱이 800 °C 이전에 CO₂가 휘발되더라도 다량 (10~30 wt%)의 CaCO₃가 첨가됨에 따라 완전히 휘발되지 못한 잔류 CO₂가 시편 외부로 둘러싸는 유리(Tg=740 °C)에 의해 고립되는 것도 고려된다.

그림 1은 ceramic/CAS glass 복합체를 900 °C에서 소결하였을 때, 충전제 함량에 따른 (a) 선수축율 및 (b) 상대밀도 변화를 나타낸 것이다. 상대밀도를 구하는 과정에서 Al₂O₃(JCPDS No. 45-1212 : 3.98 g/cm³) 및 CaAl₂O₄(JCPDS No. 70-0134 : 2.95 g/cm³) JCPDS card 상의 이론 밀도를 사용하였으며, CaCO₃-Al₂O₃ 혼합물(3.11 g/cm³) 및 CAS계 유리(2.43 g/cm³)는 pycnometer로 측정된 밀도를 이용하였다. A/CAS glass 복합체의 경우 소결 온도가 증가함에 따라 선수축율 및 상대밀도는 증가하며, 세라믹 충전제의 함량이 증가함에 따라서는 감소하는 특성을 나타내었다. 이는 A/CAS glass 복합체에서 세라믹 충전제 함량이 증가되면 CAS계 유리 함량 비율은 그만큼 감소하게 되기 때문에 치밀화를 위한 액상양이 부족하게 되어 소결성이 저하되는 것으로 해석된다[21]. 또한 ceramic/CAS glass 복합체의 소결 온도가 900 °C인데, CAS계 유리는 연화 온도(Ts)가 841 °C로 비교적 높아서 유리의 재분배 시간이 짧은 것에도 기인하는 것으로 판단된다. 반면 (C-A, CA)/CAS glass 복합체의 경우 소결온도 및 충전제 함량이 증가함에 따라 선수축율 및 상대밀도가 모두 증가하는 특성을 나타내었다. 이는 상기 A/CAS glass 복합체의 소결 특성과 반대된 연구 결과로, CAS계 유리에 일부 충전제의 CaO가 용해되면서 치밀화가 증가된 것으로 판단된다. 일반적으로 Ca²⁺와 같은 알칼리토류 금속이온은 망목수식이온으로서 유리의

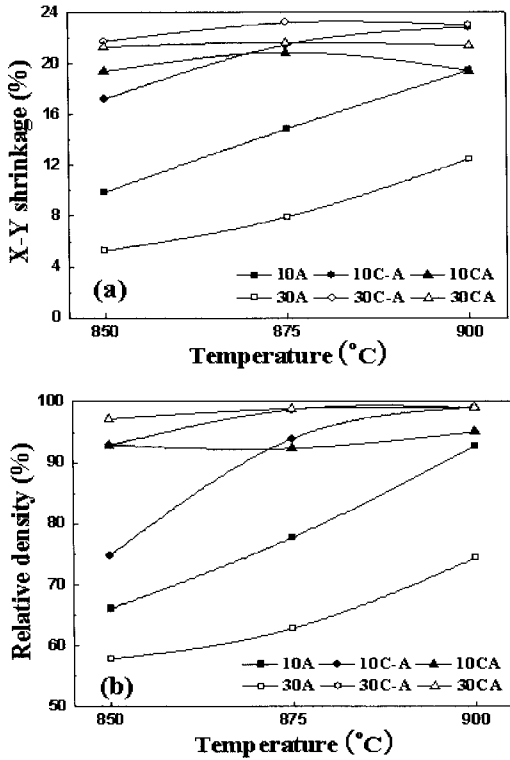


그림 1. 충전제 함량 및 소결온도에 따른 ceramic/CAS glass 복합체의 선수축율 및 상대밀도 변화 (Al_2O_3 (A), $CaCO_3-Al_2O_3$ (C-A), and $CaAl_2O_4$ (CA)).

Fig. 1. Change in (a) X-Y shrinkage and (b) relative density of the investigated ceramic/CAS glass composites as functions of filler addition (wt%) and sintering temperature (Al_2O_3 (A), $CaCO_3-Al_2O_3$ (C-A), and $CaAl_2O_4$ (CA)).

망목구조를 붕괴시키는 역할을 수행하여 연화온도 및 점도를 낮추게 된다[20,22]. 더욱이 유리의 연화온도와 점도가 낮아질 경우 유리의 재분배 및 고상입자의 재배열 시간이 길어져 ceramic/glass 복합체의 소결 특성을 향상시킬 수 있다[23]. 또한 C-A/CAS glass 복합체에서 스웰링 현상이 발생하지 않는 것은 충전제에 포함되어 있는 Al_2O_3 의 영향 및 CAS계 유리와 충전제의 반응에 의한 결정화가 기인된 것으로 판단되며 추가적인 연구가 필요하다.

그림 2는 CAS계 유리에 세라믹 충전제들을 10 wt%로 첨가하여 900 °C에서 소결한 시편의 내부

미세구조를 나타낸 것으로, CAS계 유리가 90 wt% 첨가될 경우, 세라믹 충전제의 종류와 상관없이 치밀한 미세구조를 갖는 것으로 관찰되었다. 일반적으로 ceramic/glass 복합체의 소결이 진행되는 동안 치밀화는 기공의 크기, 충전제의 농도(양), 유리의 물리적 성질에 의해 제어되며, 특히 일반적으로 ceramic/glass 복합체에서 유리를 최대 70 wt% 미만 첨가하는 것은, 그 이상 첨가할 경우 과소결 현상이 발생하기 때문이다. 그러나 본 연구와 같이 높은 연화온도와 점도를 갖는 CAS계 유리 특성이 ceramic/glass 복합체의 소결 특성에 큰 영향을 미치는 경우에는 적절한 세라믹 충전제를 사용하여 하며, 다량 (90 wt%)의 유리를 첨가해야 한다.

그림 3은 ceramic/CAS glass 복합체를 900 °C에서 소결한 후, 시편을 분쇄하여 분말 X-선 회절을 측정된 결과이다. (A, C-A)/CAS glass 복합체의 경우 corundum(JCPDS No. 45-1212) 주상을 가지며 2차상은 관찰되지 않았다. 그러나 CA/CAS glass 복합체의 경우 10 wt% 첨가하였을 때에는 hexagonal의 $CaAl_2Si_2O_8$ (JCPDS No. 87-1616) 결정상만 관찰되며, 30 wt%일 경우 anorthite의 $CaAl_2Si_2O_8$ (JCPDS No. 87-41-1486) 주상과 hexagonal의 $CaAl_2Si_2O_8$ 의 2차상이 형성된 것을 관찰할 수

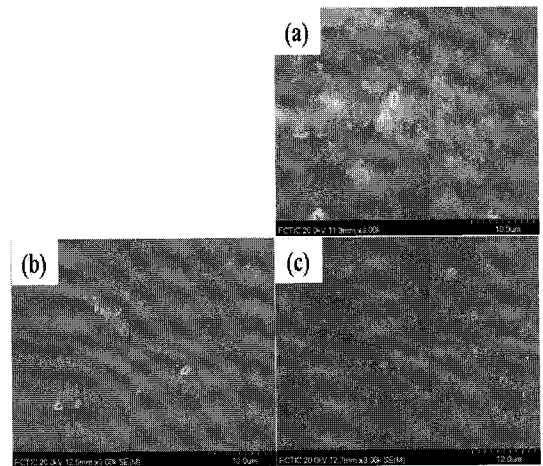


그림 2. 10 wt% 충전제가 첨가하여 900 °C에서 소결한 ceramic/CAS glass 복합체의 미세구조((a, b, c); 10A, 10C-A, 10CA).

Fig. 2. Microstructure of the investigated ceramic/CAS glass composites with 10 wt% filler sintered at 900 °C ((a, b, c); 10A, 10C-A, 10CA).

있다. Dimitrijević 등[24]은 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 가 Ca^{2+} 의 빈자리를 갖는 $\text{Ca}_{0.88}\text{X}_{0.12}\text{Al}_{1.77}\text{Si}_{2.23}\text{O}_8$ 일 경우 hexagonal과 anorthite의 결정상이 생성된다고 보고하였다. 본 연구에서도 hexagonal에서 anorthite 결정상으로 주상이 변화되는 것으로 보아 CaAl_2O_4 의 함량이 증가함에 따라 Ca^{2+} 빈자리가 채워지기 때문인 것으로 판단된다. 또한 Kumar 등[4]은 CaO , Al_2O_3 및 SiO_2 를 1 : 1 : 2 mole로 합성하여 1500 °C에서 열처리할 경우 화학양론적(stoichiometric) anorthite 결정상을 갖는 화합물이 합성되지만, glass/ceramic 복합체의 경우에는 1 : 0.73 : 2.93 mole로 혼합한 후 1400 °C에서 용융 및 급냉시켜 제조할 경우에만 anorthite 결정상이 생성된다고 보고하였다. 또한 Choi와 Cho[10]의 연구에서는 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 유리에 Al_2O_3 와 SiO_2 를 충전제로 사용하였을 때 Al_2O_3 의 경우에는 corundum 주상과 anorthite 2차상이 관찰되지만, SiO_2 의 경우 quartz의 주상만 관찰된다고 보고하였다. 본 연구에서는 CAS계 유리에 CaAl_2O_4 를 세라믹 충전제로 첨가할 경우에만 anorthite 결정상이 생성되는 것을 확인할 수 있다.

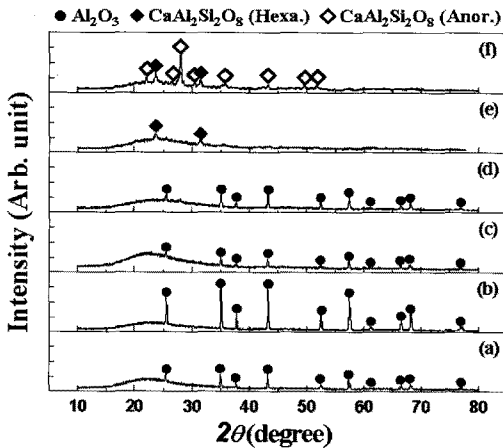


그림 3. 충전제 함량에 따라 900 °C에서 소결한 ceramic/CAS glass 복합체의 분말 XRD ((a, c, e); 10A, 10C-A, 10CA, (b, d, f); 30A, 30C-A, 30CA).

Fig. 3. Powder XRD patterns of the investigated ceramic/CAS glass composites as a function of filler addition (wt%) sintered at 900 °C ((a, b); 10A, 30A, (c, d); 10C-A, 30C-A, (e, f); 10CA, 30CA).

3.3 Ceramic/glass 복합체의 유전 특성

표 3은 세라믹 충전제의 종류 및 함량에 따라 900 °C에서 소결한 ceramic/CAS glass 복합체의 소결 및 유전 특성을 나타낸 것이다. 모든 복합체의 유전상수는 충전제 함량이 증가함에 따라 증가하는 특성을 나타내었다. 그러나 A/CAS glass 복합체와 같이 충전제 함량이 증가함에 따라 시편 내 다량의 폐기공이 형성될 경우, 즉 밀도가 감소할 경우 기공의 영향에 의해 유전상수가 감소하여야 하지만 Al_2O_3 의 유전상수가 9.8로 CAS계 유리의 5.54보다 높기 때문에 충전제 함량이 증가함에 따라 증가하는 것으로 판단된다. 일반적으로 유전체의 이론적 유전상수는 Voigt, Reuss 및 Logarithmic 관계식을 이용하여 계상할 수 있으며, 기공을 제외한 두 상 또는 두 재료 자체가 갖는 유전 특성만을 고려하여 계상할 수 있다. Bosman과 Havinga [25]는 Wiener 관계식을 이용하여 기공을 포함한 측정값으로부터 이론 유전상수를 식 (3)과 같이 계산할 수 있다고 보고하였다. 여기서 K_w 는 이론 유전상수, K_{mea} 은 측정 유전상수, P 는 기공률이다.

$$K_w = K_{mea} \cdot (1 + 1.5P) \quad (3)$$

표 3. 충전제 함량에 따라 900 °C에서 소결한 ceramic/CAS glass 복합체의 소결 및 유전 특성.

Table 3. Sintering and dielectric properties of ceramic/CAS glass composites as a function of fillers addition (wt%) sintered at 900 °C.

Filler	Al_2O_3		$\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$		CaAl_2O_4	
Filler addition (wt%)	10	30	10	30	10	30
X-Y shrinkage (%)	19.5	12.5	22.9	23.0	19.5	21.4
Relative density (%)	92.8	74.8	99.1	99.0	95.1	99.0
Dielectric constant	4.9	5.2	5.5	6.0	5.2	6.0
Resonant frequency (GHz)	13.6	13.5	13.1	13.1	13.7	12.6
$Q \times f$ value (GHz)	2,700	3,400	2,800	1,800	3,000	1,400

이에 Al_2O_3 ($\epsilon_r=9.8$), CAS계 유리($\epsilon_r=5.54$), 기공($\epsilon_r=1$) 그리고, 10A와 30A의 기공률($P=0.07, 0.25$)을 고려하여 계산한 결과, Al_2O_3 충전제 함량이 증가함에 따라 이론 유전상수는 5.4에서 7.2로 증가하였다. 또한 Kim[26]의 연구에서도 900 °C에서는 충전제 함량이 증가함에 따라 유전상수는 증가되지만, 반대로 925 °C에서는 감소하는 결과를 나타내었다. 더욱이 Al_2O_3 입도에 따라서도 입도가 클 경우 유전상수가 작아지는 결과를 나타내었다. 따라서 본 연구와 같이 ceramic/glass 복합체가 7 이하의 낮은 유전상수를 갖을 경우 고유전을 재료와 달리 함량 및 기공률에 의한 유전상수 변화 폭이 크지 않으며, 더욱이 일반적으로 유전재료가 갖는 고유의 유전 특성과 밀도에 따라 ceramic/glass 복합체의 유전 특성을 나타내지만 다량의 저유전을 유리가 함유될 경우 세라믹 충전제에 의한 영향이 더 큰 것으로 판단된다. 또한 (C-A, CA)/CAS glass 복합체의 유전상수가 증가하는 것은 CaO 및 $CaAl_2O_4$ 의 유전 특성은 보고되어 있지 않아 정확한 규명은 어렵지만 Ca가 3.16 Å의 높은 유전 분극율을 갖기 때문으로 사료된다[14].

A/CAS glass 복합체는 충전제 함량이 증가함에 따라 품질계수는 증가하지만, (C-A, CA)/CAS glass 복합체의 경우 반대로 감소하는 특성을 나타내었다. A/CAS glass 복합체의 경우 Al_2O_3 (330,000 GHz)의 품질계수가 CAS계 유리(1,800 GHz)보다 현저히 높기 때문이며, (C-A, CA)/CAS glass 복합체의 경우 $CaCO_3$ 및 $CaAl_2O_4$ 의 품질계수가 보고되어 있지 않아 정량적으로 비교하기 어렵지만, CaO의 일부가 CAS계 유리에 용해되면서 비정질에 의한 계면손실 때문인 것으로 해석된다. 일반적으로 마이크로파 공진주파수 품질계수는 재료 자체의 물리적 성질로 결정되어지는 일정한 값으로 감쇄정수에 반비례하는 경향을 보인다. 즉, 고품질계수 및 낮은 유전손실을 갖는 재료는 감쇄정수를 감소시켜야 한다. 유전손실 기구에는 내부손실(intrinsic loss)와 외부손실(extrinsic loss)이 있다. 첫째, 내부 손실 기구로 감쇄 정수를 증가시키는 요인으로 이상적인 결정구조 내에서 격자 진동에 의한 비조화 거동이다. 둘째, 외부손실 기구로 다결정 구조에서 전위, 기공, 결함, 결정립 및 2차상에 의해 발생된다[18].

4. 결론

세라믹 충전제와 CaO- Al_2O_3 - SiO_2 계 유리로 구성된 복합체의 저온 소결 및 마이크로파 유전 특

성에 미치는 충전제 종류와 함량의 영향에 대해 고찰하기 위해 세라믹 충전제를 10~30 wt% 첨가하여 소결하였다. $CaCO_3$ 를 제외한 Al_2O_3 , $CaCO_3$ - Al_2O_3 혼합물 및 $CaAl_2O_4$ 화합물을 세라믹 충전제로 10 wt%를 첨가하였을 때, 900 °C에서 저온 소결이 가능하며 함량에 따라 소결 특성은 증가하였다. 특히 $CaAl_2O_4$ /CAS glass 복합체의 경우에만 anorthite 결정상이 생성되었다.

Al_2O_3 , $CaCO_3$ - Al_2O_3 혼합물 및 $CaAl_2O_4$ 화합물을 세라믹 충전제로 10 wt% 첨가한 ceramic/CAS glass 복합체를 900 °C에서 2시간 동안 소결한 결과, 유전상수($\epsilon_r=4.9, 5.5, 5.2$) 및 공진주파수 품질계수(Q_{xf} value=2,700, 2,800, 3,000 GHz)를 나타내었다. 더욱이 $CaCO_3$ - Al_2O_3 혼합물 및 화합물을 충전제로 사용한 복합체의 경우 상대밀도 99 %, 유전상수 6의 우수한 저온 소결 및 마이크로파 유전 특성을 나타내어 저유전을 LTCC 기반 재료로 응용이 가능한 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 강릉대학교 교수연구년 연구지원에 의하여 수행되었음.

참고 문헌

- [1] R. R. Tummala, "Ceramic and glass ceramic packaging in the 1990's", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 74, No. 5, p. 895, 1991.
- [2] J. R. Yoon, S. W. Lee, and H. Y. Lee, "Microwave dielectric properties of low temperature co-fired ceramics with glass frit and TiO_2 additives", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 17, No. 9, p. 942, 2004.
- [3] K. Kawakami, "A low-temperature cofiring multilayer ceramic substrate", Proc. Elec. Div. Fall meeting; Ed. by J. B. Blum and W. R. Cannon, Orlando, USA, p. 95, 1985.
- [4] A. H. Kumar, "Glass-ceramic structures and sintered multilayer substrates thereof with circuit patterns of gold, silver or copper", US Patent, 4,413,061, 1983.
- [5] C. S. Chen, C. C. Chou, C. S. Chen, and I. N. Lin, "Microwave dielectric properties of glass-MCT low temperature co-firable ceramics", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 24, No. 6, p. 1795, 2004.

- [6] Y. Kobayashi and E. Kato, "Low temperature fabrication of anorthite ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 77, No. 3, p. 833, 1994.
- [7] C. L. Lo, J. G. Duh, and B. S. Chiou, "Low temperature sintering and crystallisation behaviour of low loss anorthite-based glass-ceramics", *J. Mater. Sci.*, Vol. 38, p. 693, 2003.
- [8] C. J. Dileep Kumar, E. K. Sunny, N. Raghu, N. Venkataramani, and A. R. Kulkarni, "Synthesis and characterization of crystallizable anorthite-based glass for a low-temperature cofired ceramic application", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 91, No. 2, p. 652, 2008.
- [9] J. H. Kim, S. J. Hwang, W. Y. Sung, and H. S. Kim, "Effect of anorthite and dopside on dielectric properties of Al_2O_3 /glass composite based on high strength of LTCC substrate", *J. Mater. Sci.*, Vol. 43, p. 4009, 2008.
- [10] I. J. Choi and Y. S. Cho, "Effects of various oxide fillers on physical and dielectric properties of calcium aluminoborosilicate-based dielectrics", *J. Electroceram.*, (In Press).
- [11] T. Takada, S. F. Wang, S. Yoshikawa, S. J. Jang, and R. E. Newnham, "Effect of glass additions on $BaO-TiO_2-WO_3$ microwave ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 77, No. 7, p. 1909, 1994.
- [12] B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range", *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, Vol. MTT-8, p. 402, 1960.
- [13] C. L. Lo, J. G. Duh, B. S. Chiou, and W. H. Lee, "Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of anorthite-based glass-ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 85, No. 9, p. 2230, 2002.
- [14] R. D. Shannon, "Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides", *J. Appl. Phys.*, Vol. 73, No. 1, p. 348, 1993.
- [15] H. Scholze, "Glass:nature, structure and properties", Springer, New York, p. 318, 1991.
- [16] A. A. Appen, "Versuch zur klassifizierung von komponenten nach ihrem einfluss auf die oberflächenspannung von silikatschmelzen", *Silikatechnik*, Vol. 5, p. 11, 1954.
- [17] W. D. Kingery, "Implications of sintering theories with regard to process controls", *Tras. VIIIth Inter. Ceram. Cong.*, p. 461, 1960.
- [18] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, "Introduction to ceramic", John Wiley & Sons, New York, Vol. 2, p. 205, 1976.
- [19] R. M. German, S. Farooq, and C. M. Kipphut, "Kinetics of liquid phase sintering", *Mater. Sci. Eng.*, Vol. A105/106, p. 215, 1988.
- [20] Y. S. Chu, C. W. Kwon, J. K. Lee, and K. B. Shim, "Microstructure and physical properties of porous material fabricated from a glass abrasive sludge", *J. Kor. Ceram. Soc.*, Vol. 43, No. 5, p. 277, 2006.
- [21] R. M. German, "Liquid phase sintering", Plenum Press, New York, 1985.
- [22] Y. S. Lee, T. M. Youn, and W. H. Kang, "Dissolution Properties of $K_2O-CaO-MgO-SiO_2-P_2O_5$ Glasses", *J. Kor. Ceram. Soc.*, Vol. 40, No. 11, p. 1132, 2003.
- [23] F. T. Trouton, "Coefficient of viscous traction and it's relation to that of viscosity", *Proc. R. Soc. London*, Vol. A77, p. 426, 1906.
- [24] R. Dimitrijević, V. Dondur, and A. Kremenović, "Thermally induced phase transformations of Ca-exchanged LTA and FAU zeolite frameworks : rietveld refinement of the hexagonal $CaAl_2Si_2O_8$ diphyllosilicate structure", *Zeolites*, Vol. 16, No. 4, p. 294, 1996.
- [25] A. J. Bosman and E. E. Havinga, "Temperature dependence of dielectric constants of cubic ionic compounds", *Phys. Rev.*, Vol. 129, No. 4, p. 1593, 1963.
- [26] 김명수, " Al_2O_3 충전제의 함량, 입도 및 소결 시간이 충전제와 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 유리로 구성된 복합체의 유전특성에 미치는 영향", 강릉대학교, 박사학위논문.