

## Glass Frit 및 TiO<sub>2</sub> 첨가에 따른 LTCC용 마이크로파 유전체의 유전 특성

### Microwave Dielectric Properties of Low Temperature Co-fired Ceramics with Glass Frit and TiO<sub>2</sub> Additives

윤중락<sup>1,a</sup>, 이석원<sup>2</sup>, 이현용<sup>3</sup>

(Jung Rag Yoon<sup>1,a</sup>, Serk Won Lee<sup>2</sup>, and Heon Young Lee<sup>3</sup>)

#### Abstract

The crystalline and dielectric properties on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filled glass frit (CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) with admixtures of TiO<sub>2</sub> have been investigated. The dielectric constant value of 7.5~7.8, quality factor value of 700 were obtained for glass frit : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50 : 50 wt%) ceramics. Addition of TiO<sub>2</sub> less than 5 wt% slightly increased the dielectric constant from 7.8 to 8.8 due to higher dielectric constant of TiO<sub>2</sub>. With increasing the amount of TiO<sub>2</sub> up to 5 wt%, the temperature coefficient of dielectric properties was improved. When the TiO<sub>2</sub> 5 wt% were added, dielectric properties were dielectric constant 8.8, quality factor 840 and the temperature coefficient of dielectric 45 ppm/°C at a sintering temperature 920 °C.

**Key Words** : Glass Frit, LTCC(Low Temperature Co-fired Ceramic), Dielectric Constant, Quality Factor(Q), Temperature Coefficient

#### 1. 서 론

최근 정보화 사회의 급속한 발전에 따라 무선통신기기를 이용한 고주파 부품의 수요가 급속히 증가되고 있다. 무선통신기기에 사용되는 수동 부품의 경우 상대적으로 큰 부피를 차지하고 있으며 이들의 소형, 경량, 복합 다기능화가 절실히 요구되고 있다. 사용 주파수 대역이 고주파화 되면서 고유전율, 저손실의 고주파 유전 재료들이 개발되어 수동부품의 소형화에 기여하고 있다. 특히, 최근에는 부품의 고기능, 고 신뢰성은 물론 소형 복합화 및 다기능을 가진 일체형 적층 칩 부품 개발

이 가속화되고 있다[1].

고주파 부품의 고주파 대역에서 손실을 줄이기 위하여 비저항이 적으면서 용융점이 낮은 Ag 또는 Cu 등과 같이 전극의 사용이 증대되고 있다. 따라서 용융점이 낮은 금속 도체들과 LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics) 기술을 이용하여 유전체 재료를 동시 소결하기 위해서는 유전체 재료 또한 1000 °C 이하의 온도에서 소성이 가능해야 한다[2]. 고주파 대역에 적용되는 저온 소결용 유전체 재료는 유전율과 열팽창계수가 낮은 유리 프리트(glass frit)에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 고주파 유전체를 혼합하여 유리를 매트릭스로하고 세라믹스를 충전제로 하는 방법과 결정화가 가능한 조성을 갖는 유리 프리트를 제조하여 소결시 결정화되는 유리로부터 원하는 결정상을 석출시키는 방법이 있다[2]. 또한 낮은 용점을 가지는 산화물들을 혼합하여 상대적으로 낮은 온도에서 소결이 가능한 화합물을 만드는 방법이 있으며 대표적인 예로서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계에 CuO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하여 소결온도를 900 °C 이

1. 삼화콘덴서 연구소

(경기도 용인시 남사면 복리)

2. 호서대학교 정보제어공학부

3. 명지대학교 전기전자공학부

a. Corresponding Author : yoonjunrag@yahoo.co.kr

접수일자 : 2004. 5. 20

1차 심사 : 2004. 6. 1

심사완료 : 2004. 8. 16

하로 낮추었다[3].

본 연구에서는 GSM/DCS/PCS 다중채널용 이동통신용 단말기에 이용되는 일체형 적층 칩 부품의 하나인 안테나 스위치 모듈을 제작하기 위한 저온 소결 유전 재료를 연구하였다. 저온 소결 유전체 재료로서 고주파 유전 특성이 우수한 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 계를 주성분으로 하는 유리 프리트에 세라믹 충전제로서 낮은 유전율과 고주파 유전 손실이 적은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 유리 조성 및 소결온도에 따른 소결 및 유전특성을 조사하였으며, 고주파용 유전체로서 사용시 중요한 온도 특성을 개선하기 위해 TiO<sub>2</sub> 첨가하여 첨가량이 온도 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

### 2. 실험 방법

본 실험에 사용한 유리 조성은 표 1로서 99 % 이상의 순도를 가지는 원료 분말을 사용하였다. 원료 분말을 표 1과 같이 평량한 후 알루미늄나 불을 이용하여 6시간 건식 혼합하였다. 건식 혼합한 원료를 백금도가니를 이용하여 1500 °C에서 2시간 용융한 후 상온으로 급냉하여 유리를 제작하였다. 유리는 막자사발을 이용하여 1차 분쇄한 후 고강도 알루미늄 용기에 알루미늄 불과 알코올을 넣고 50시간 불밀하여 평균입경이 1~1.5 μm인 유리 프리트를 제작하였다.

표 1. 유리 프리트 조성 (wt%).

Table 1. Composition of glass frit (wt%).

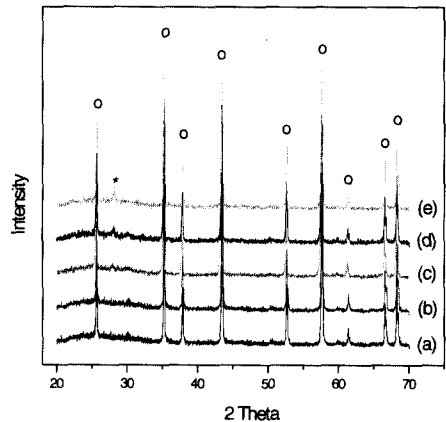
	CaCO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
glass 1	24	12	3	15	46
glass 2	22	14	3	15	46
glass 3	20	16	3	15	46

세라믹 충전제로서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말(ALM-43, Sumitomo Chemical Co.)을 사용하였으며 유전특성 및 소결온도를 고려하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말과 유리 프리트를 무게비 50 : 50으로 하여 불 밀로 혼합하였다. 혼합한 원료는 PVA 바인더를 첨가한 후 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편을 600 °C까지 분당 3 °C로 승온한 후 600 °C에서 2시간 유지하여 바인더를 탈지하였다. 본 소결은 810 °C ~ 890 °C 범위에서 1시간 유지하였으며 이후 노냉하였다.

유전 특성은 HP社 4192A를 이용하여 1 MHz에서의 용량과 품질계수(Q) 값을 측정하였으며 온도 특성은 유전 특성 온도 측정기 (S&A Inc)를 이용하여 -55 °C ~ 125 °C에서 용량 변화를 측정하여 계산하였다. 또한, 소결온도 및 첨가량에 따른 결정상의 변화를 분석하기 위해 XRD(Rigaku 社, Japan) 분석을 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 glass 2와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 50 : 50 wt%로 혼합한 조성의 소결온도에 따른 XRD 결과와 나타내었다. XRD분석 결과, 소결 온도와 상관 없이 유리 프리트와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의한 (Ca,Mg)Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>상이 주상으로 나타나고 소성온도가 870 °C부터 CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로 예상되는 이차상이 보이고 있다. 이와 같은 결과는 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO계 유리 조성을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 동시 소결할 경우 MgO 양이 5 wt%이하 일때 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>상과 같은 스피넬계 2차상이 생성되기 어려운 것으로 알려져 있으며 본 실험 결과에서도 이차상이 많이 나타나지 않는 결과를 나타내었다 [4,5].



o : (Ca,Mg)Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, \* CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

그림 1. 소성온도에 따른 glass 2 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 XRD 패턴. (a) 810 °C, (b) 830 °C, (c) 850 °C, (d) 870 °C, (e) 890 °C.

Fig. 1. XRD patterns of glass 2 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics as a function of sintering temperature. (a) 810 °C, (b) 830 °C, (c) 850 °C, (d) 870 °C, and (e) 890 °C.

그림 2는 유리 프리트와 소결 온도에 따른 유전율 변화로서 유리 프리트 조성에 따른 유전율은 변화는 크게 나타나지 않았다. 소결 온도 증가에 따라 유전율은 증가하는 양상을 보이나 850 °C부터는 유전율이 7.5~7.8로서 기존에 발표된 저온소결 유전체 재료와 유사 값을 나타내었다[4,5] 일반적으로 유전율은 조성에 의한 영향과 밀도에 의한 영향으로 알려져 있는데 본 논문에서는 조성에 의한 영향보다는 소결이 충분히 이뤄지지 않아 시편 내부에 유전율이 1인 기공이 많이 있어 나타나는 결과로 볼 수 있다.

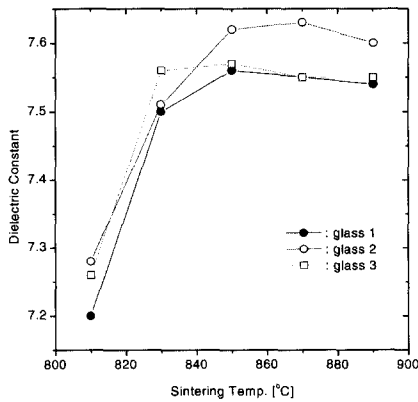


그림 2. 유리 프리트와 소결 온도에 따른 유전율.  
Fig. 2. Dielectric constant as a function of sintering temperature and glass frit.

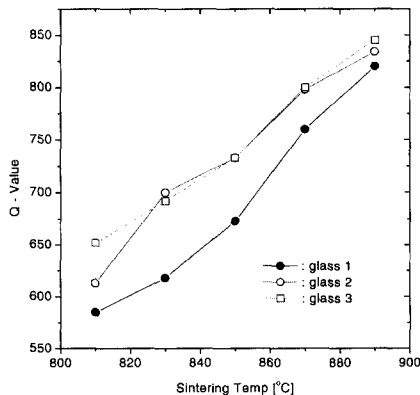
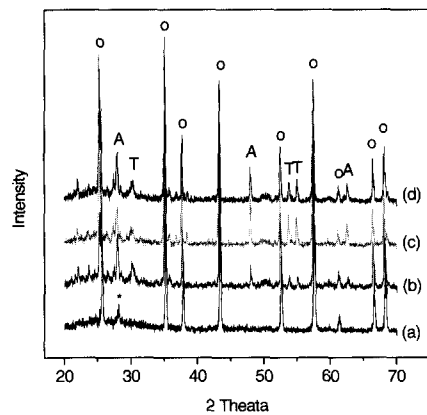


그림 3. 유리 프리트와 소결 온도에 따른 품질 계수.  
Fig. 3. Quality factor as a function of sintering temperature and glass frit.

그림 3은 유리 프리트와 소결 온도에 따른 품질 계수로서 유리 프리트에 의한 영향 보다는 소결 온도에 의한 영향이 크게 나타남을 볼 수 있다. 일반적으로 품질계수의 경우 완전 결정에서는 격자진동의 부조화에 의한 감쇄정수에 밀접한 관계가 있지만 다결정체 세라믹스의 경우 격자 결함, 결정립계, 기공, 2차상 등이 감쇄 정수를 증가시켜 품질 계수를 악화시킨다. 본 실험에서 소결 온도 증가에 따라 품질계수가 증가하는 것은 재료 자체의 영향보다는 소결성이 양호해 짐으로서 미세구조와 재료내의 불균일성이 줄어들어 나타나는 결과로 예상된다.

그림 4는 소결온도 890 °C에서 glass 2번 조성과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 50 : 50 wt%로 혼합한 조성의 TiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 XRD 결과를 나타내었다. XRD 분석 결과 anorthite 형 (Ca,Mg)Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>상이 주상으로 나타나고 TiO<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 (Ca,Mg)<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>상과 TiO<sub>2</sub> 상이 다수 존재함을 볼 수 있다. 이와같은 결과는 (Ca,Sr,Ba)O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>계의 결정상시 주상으로 (Ca,SrBa)Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>상과 (Ca,Sr,Ba)<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>상이 공존하고 이차상으로 TiO<sub>2</sub> 유리상이 존재한다는 결과와 유사한 결과를 나타낸다[6].



o : (Ca,Mg)Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, A : (Ca,Mg)<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, T : TiO<sub>2</sub> \* CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

그림 4. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 glass 2번을 혼합한 조성의 TiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 XRD. (890 °C 소결) (a) TiO<sub>2</sub> 0 wt%, (b) TiO<sub>2</sub> 5 wt%, (c) TiO<sub>2</sub> 10 wt%, (d) TiO<sub>2</sub> 15 wt%.

Fig. 4. XRD patterns as a function of TiO<sub>2</sub> content for the glass 2 with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (sintered at 890 °C) (a) TiO<sub>2</sub> 0 wt%, (b) TiO<sub>2</sub> 5 wt%, (c) TiO<sub>2</sub> 10 wt% and (d) TiO<sub>2</sub> 15 wt%.

그림 5는 glass 2번 조성과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 50 : 50 wt%로 혼합 한 조성의 TiO<sub>2</sub> 첨가량 및 소결 온도에 따른 유전율이다. 소결온도 860℃까지는 소결온도가 증가할수록 유전율은 증가하는 양상을 보이나 TiO<sub>2</sub> 함량이 10 wt% 이상의 경우에는 반대로 소결 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타낸다. 이와 같은 결과는 그림 4의 XRD 결과에서 보듯이 결정상의 변화에 의해 나타나는 것으로 TiO<sub>2</sub> 가 5 wt%인 경우는 높은 유전율을 가지는 TiO<sub>2</sub> 상에 의해 유전율이 증가하나 10 wt% 이상에서는 저 유전율 가지는 것으로 알려진 (Ca, Mg)<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 상이 증가하여 유전율이 감소되는 것으로 예상된다.

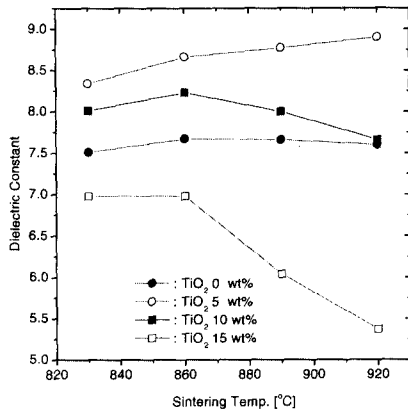


그림 5. TiO<sub>2</sub> 첨가와 소결 온도에 따른 유전율.  
Fig. 5. Dielectric constant as a function of sintering temperature and TiO<sub>2</sub> content.

그림 6은 glass 2번 조성과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 50 : 50 wt%로 혼합 한 조성의 TiO<sub>2</sub> 첨가량 및 소결 온도에 따른 품질계수이다. TiO<sub>2</sub> 첨가량이 10 wt%, 소성온도 860℃까지는 첨가량 및 소결 온도 증가에 따라 품질계수가 증가하는 양상을 볼 수 있으나 TiO<sub>2</sub>가 15 wt% 첨가된 경우 품질계수가 감소하는 것으로 보아 TiO<sub>2</sub> 과잉에 의한 소결성 저하나 이차상에 의한 영향으로 판단된다.

그림 7은 glass 2번 조성과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 50 : 50 wt%로 혼합 한 조성의 TiO<sub>2</sub> 첨가량 및 소결 온도에 따른 유전율의 온도계수이다. 이동통신기에 이용되는 안테나 스위치 모듈을 제작시 중요한 특성으로 공진주파수 온도 특성은 0 ppm/℃에 가까

워야 한다[1]. 공진주파수 온도계수  $\tau_f$  와 유전율의 온도 계수  $\tau_\epsilon$  관계식을 보면 유전율의 온도계수가 20 ~ 30 ppm/℃일 때 공진주파수 온도계수가 0 ppm/℃에 가깝다.

$$\tau_f = -(1/2)\tau_\epsilon - a$$

(a : 유전체의 열팽창계수, 일반적으로 3~15 ppm/℃)

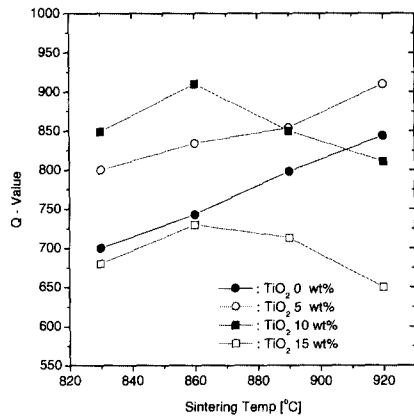


그림 6. TiO<sub>2</sub> 첨가와 소결 온도에 따른 품질계수.  
Fig. 6. Quality factor as a function of sintering temperature and TiO<sub>2</sub> content.

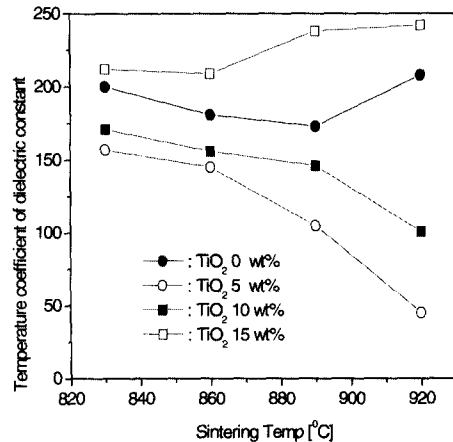


그림 7. TiO<sub>2</sub> 첨가와 소결 온도에 따른 품질계수.  
Fig. 7. Temperature coefficient of dielectric constant as a function of sintering temperature and TiO<sub>2</sub> content.

그림 7의 결과를 보면  $TiO_2$  를 첨가하지 않은 경우 유전율 온도계수가  $170\sim 200\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 로서 안타나 스위치 모듈 제작시 필요한 요구 특성을 만족하지 못함을 볼 수 있다. 일반적으로 유전율의 온도계수는 기존의 보고에 의하며 대수 혼합 법칙 적용이 가능함을 보고한 바가 있다. 따라서 본 논문에서는 유전율 온도계수가  $-750\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 인  $TiO_2$ 를 첨가하여 유전율 온도계수를 감소시키고자 하였다.  $TiO_2$  첨가량 10 wt%까지는 첨가량 증가 및 소결 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이는 데 비하여  $TiO_2$ 가 15 wt%에서는 예상과는 달리 유전율의 온도계수가 증가하는 양상을 보인다.  $TiO_2$ 를 첨가량에 따라 유전율의 온도 계수가 감소하는 것은 대수 혼합 법칙에 의한 것으로 예상되며 그림 4의 XRD 결과와도 유사한 경향을 보임을 볼 수 있다. 본 실험에서는  $TiO_2$  함량이 5 wt%이고 소결 온도가  $920^\circ\text{C}$ 인 경우 유전율의 온도계수가  $45\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 로서 우수한 특성을 보인다.  $TiO_2$  첨가량이 10 wt%부터 유전율의 온도계수의 감소가 적게 나타나는 것은  $TiO_2$  로 인해 새로운 유리상이 생성되어 나타나는 것으로 예상되며 Koichiro Tuzuku 등[6]의 보고에 의하면 유전율의 온도계수가  $-110\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 인  $(Ca,Mg)_2TiSi_2O_8$  계가 생성된다고 하였다. 또한 소결 온도에 따라 유전율의 온도계수가 변화하는 이유도 소결 온도에 따라 유리상의 생성이 달라진다는 기존의 보고와 유사함을 볼 수 있다[7,8].

#### 4. 결론

$CaO-Al_2O_3-MgO-B_2O_3-SiO_2$ 계 유리 프리트과 세라믹 충전제로서  $Al_2O_3$ 를 한 조성에  $TiO_2$ 를 첨가하여 소결 및 유전특성을 조사하여 다음과 특성을 얻었다.

- 1) 유리프리트과  $Al_2O_3$ 가 50 : 50 wt%에서  $850^\circ\text{C}$ 부터 유전율 7.5~7.8, 품질계수 700이상의 유전특성을 얻을 수 있었다.
- 2) 유리 프리트과  $Al_2O_3$ 가 50 : 5 wt%에서  $TiO_2$ 를 첨가시 유전율의 온도계수와 유전율이 새로운 상( $(Ca,Mg)_2TiSi_2O_8$ ,  $TiO_2$ )이 생성되어 유전특성을 변화시킴을 볼 수 있다.
- 3) 유리 프리트과  $Al_2O_3$ 가 50 : 50 wt%인 조성에  $TiO_2$ 를 5 wt%하고  $92^\circ\text{C}$  소결시 유전율 8.8, 유전율의 온도계수  $45\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ , 품질계수 840의 유전특성을 얻을 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] Tsutomu Oda, Norio Nakano, "LTCC technology for high frequency module", Materials Integration Electronic Ceramics. No. 12, Vol. 15, p. 24, 2002.
- [2] 윤중락, 이현용, 이석원, "0.16BaO-0.15(Nd<sub>0.87</sub>Bi<sub>0.13</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.69TiO<sub>2</sub> 세라믹스의 glass 첨가에 따른 마이크로파 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 9호, p. 788, 2002.
- [3] H. C.Ling, M. F. Yan, and W. W. Rhodes, "High Dielectric Constant and Small Temperature Coefficient Bismuth Based Dielectric Composition", J. Mater. Res. 5[8], p. 1752, 1990.
- [4] J. J. Kim, B. K. Kim, B. M. Song, D. Y. Kim, and D. N.Yoon, "Effect of Sintering Atmosphere on Isolated Pores During the Liquid Phase Sintering of MgO-CaMgSiO<sub>4</sub>", J. Am. Ceram. Soc., 70(10), p. 734, 1987.
- [5] Jau-Ho Jean, Yu-Ching Fang, Steve X. Dai and David L. Wilcox, Sr, "Effects of alumina on devitrification kinetics and mechanism of K<sub>2</sub>O-CaO-SrO-BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 42, p. 4438, 2003.
- [6] Koichiro Tuzuku, Seiichi Taruta, Nobuo Takusagawa and Hiroshi Kishi, "Crystalline phase and dielectric properties of crystallized glasses in the (Ca,Sr,Ba)O- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> System", Journal of the Ceramic Society of Japan 107 [8], p. 733, 1999.
- [7] Steve Xunhu Dai, Rong Fong Huang, and David L, "Use of Titanates to Achieve a Temperature Stable Low Temperature Co-fired Ceramics Dielectric for Wireless Application", J. Am. Ceram. Soc., 85[4], p. 828, 2002.
- [8] Wen-Cheng Tzou, Ying-Chung Chen, Sang-Li Chang, and Cheng-Fu Yang, "Microwave dielectric characteristics of glass-added (1-x) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xTiO<sub>2</sub> Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41, p. 7422, 2002.