



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년09월07일
 (11) 등록번호 10-1179510
 (24) 등록일자 2012년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C03C 3/093 (2006.01) C03C 3/091 (2006.01)
 C03C 3/089 (2006.01) C04B 35/16 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0002759
 (22) 출원일자 2010년01월12일
 심사청구일자 2010년01월12일
 (65) 공개번호 10-2011-0082850
 (43) 공개일자 2011년07월20일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100882922 B1*
 JP01051346 A*
 KR1020060108283 A
 KR1020100000945 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국과학기술연구원
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
 (72) 발명자
 박정현
 서울특별시 구로구 도림로 103, 롯데구로아파트
 107-803 (구로동)
 박재관
 서울특별시 노원구 하계동 354 학여울청구아파트
 104-601
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 7 항

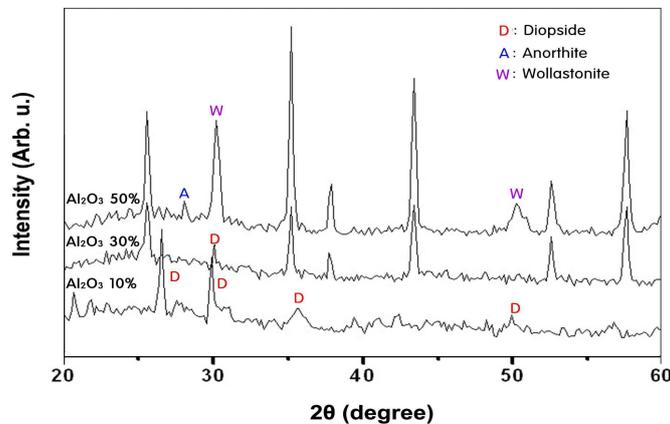
심사관 : 정현진

(54) 발명의 명칭 결정성 보로실리케이트계 유리프리트 및 이를 포함하는 저온 동시소성용 저유전율 유전체 세라믹 조성물

(57) 요약

본 발명은 결정성 보로실리케이트계 유리프리트 및 이를 포함하는 저온 동시소성용 저유전율 유전체 세라믹 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게는 본 발명은 보로실리케이트계 유리프리트 기본조성에서 알칼리토류 산화물의 함량을 높게 유지하고 필요에 따라 TiO₂ 등의 핵 형성제를 추가로 포함하고 있어 소성온도 800℃ 온도에서 유리 결정상이 생성되기 시작하여, 소성온도 900℃에서는 유리 결정상이 70 부피% 이상 존재하게 되는 신규 조성의 결정성 보로실리케이트계 유리프리트와, 그리고 상기한 유리프리트에 통상의 충전재를 포함시켜 750~900℃의 저온에서 소성되어 200 MPa 이상의 우수한 강도 값과 1 MHz에서의 저유전 손실을 0.1% 이하의 유전특성을 가지는 저온 동시소성(LTCC)용 저유전율 유전체 세라믹 조성물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

최영진

서울특별시 용산구 회나무로26길 43 (이태원동)

이항원

충청남도 예산군 봉산면 고도리 산1-1

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 ML001-9-00-00

부처명 지식경제부

연구사업명 차세대 소재성 기술개발 사업

연구과제명 LTCC 소재시스템 실용화 기술개발

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2009년 07월 01일 ~ 2010년 06월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

SiO₂ 40~58 몰%, B₂O₃ 13~25 몰%, Al₂O₃ 0~3 몰%, CaO 10~25 몰%, MgO 5~20 몰%, SrO와 BaO 중 적어도 1종 이상 0~10 몰%, ZnO 0~3 몰%, 및 Li₂O와 Na₂O 중 적어도 1종 이상 0~2 몰%를 포함하며, 800℃ 온도에서 유리 결정상이 생성되기 시작하여 900℃ 온도에서는 유리 결정상이 70 부피% 이상 존재하는 결정성 보로실리케이트계 유리프리트.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

추가로 TiO₂, ZrO₂, Cu₂O, Fe₂O₃, P₂O₅, V₂O₅, Pt, Au, La₂O₃, 및 CeO₂ 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 핵 형성제를 더 포함하는 결정성 보로실리케이트계 유리프리트.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 핵 형성제로는 TiO₂ 0.1~10 몰%, ZrO₂ 0.1~10 몰%, Cu₂O 0.1~5 몰%, Fe₂O₃ 0.1~5 몰%, P₂O₅ 0.1~3 몰%, V₂O₅ 0.1~3 몰%, Pt 0.1~5 몰%, Au 0.1~5 몰%, La₂O₃ 0.1~5 몰%, CeO₂ 0.1~5 몰% 또는 이들의 혼합물을 포함하는 결정성 보로실리케이트계 유리프리트.

청구항 4

삭제

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 유리 결정상은 윌라스토나이트(Wollastonite; CaSiO₃), 팬키나이트(Pankinite; Ca₃Si₂O₇), 라마이트(Lamite; Ca₂SiO₄), 디옵사이드(Diopside; CaMgSi₂O₆), 아노르타이트(Anorthite; CaAl₂Si₂O₈), 코디어라이트(Cordierite; 5SiO₂-2Al₂O₃-2MgO), CaB₂O₄, Mg₂SiO₄, MgSiO₃, MgB₂O₄, SrSiO₃, SrAl₂Si₂O₈, 및 SrB₂O₄ 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 세라믹 결정상인 결정성 보로실리케이트계 유리프리트.

청구항 6

청구항 1 내지 3항 및 제5항 중에서 선택된 어느 한 항의 결정성 보로실리케이트계 유리프리트 40~90 중량%; 및

Al₂O₃, MgO, MgAl₂O₄, 코디어라이트(Cordierite), 몰라이트(Mullite), 퀴츠(Quartz), ZrSiO₄, Mg₂SiO₄, MgTiO₃, Zn₂SiO₄, ZnAl₂O₄, 및 CaZrO₃ 중으로부터 선택된 적어도 1종 이상의 충전재 10~60 중량%;

를 포함하는 저온 동시소성용 저유전율 유전체 세라믹 조성물.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

추가로 TiO₂, CaTiO₃, SrTiO₃, BaTiO₃, 및 ZrO₂ 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 첨가제를 0.3~15 중량% 더 포함하는 저온 동시소성용 저유전율 유전체 세라믹 조성물.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

750~900℃의 저온에서 소성되어 3점굽힘 테스트로 측정된 강도값이 200~410 MPa이고, 1 MHz에서의 유전율(k)은 5.6~7.2이고, 유전손실은 0.05~0.1%인 저온 동시소성용 저유전율 유전체 세라믹 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 결정성 보로실리케이트계 유리프리트 및 이를 포함하는 저온 동시소성용 저유전율 유전체 세라믹 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게는 본 발명은 보로실리케이트계 유리프리트 기본조성에서 알칼리토류 산화물의 함량을 높게 유지하고 필요에 따라 TiO₂ 등의 핵 형성제를 추가로 포함하고 있어 소성온도 800℃ 온도에서 유리 결정상이 생성되기 시작하여, 소성온도 900℃에서는 유리 결정상이 70 부피% 이상 존재하게 되는 신규 조성의 결정성 보로실리케이트계 유리프리트와, 그리고 상기한 유리프리트에 충전재를 포함시켜 750~900℃의 저온에서 소성되어 200 MPa 이상의 우수한 강도 값과 1 MHz에서의 저유전 손실율 0.1% 이하의 유전 특성을 가지는 저온 동시소성(LTCC)용 저유전율 유전체 세라믹 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근의 전자부품 모듈의 발전경향은 고속화, 다기능화, 무선화(모바일화)로 요약할 수 있다. 이러한 경향에 맞추어 LTCC 기반 기술이 정보통신 분야 뿐만 아니라 자동차, 전장 부품, 의료기기 부품 등 다양한 분야에 그 시장이 확대되는 등 각광을 받고 있다. LTCC 기술이란 저온 동시소성 세라믹(Low Temperature Co-fired Ceramic, LTCC) 기술을 의미한다. 처음에는 단순히 전극과 유전체 기관 소재의 매칭에 해당하는 단품 생산 기술이 개발되었던 것이, 지금은 전자 부품들이 점차로 복합 모듈화/고집적화 되어감에 따라 이에 대응하기 위한 기술로 발전하고 있다. 가장 밀접한 관계를 가지고 있는 정보통신 분야를 살펴보면 L, C, R 수동부품이 내장되어 있는 다기능 3-D 복합 모듈 개발이나 고품질계수를 갖는 세라믹스의 특성상 60 GHz 이상의 초고주파에 대응할 수 있는 기술로 연구되어 왔다.

[0003] 현재까지는 블루투스 모듈(bluetooth module), 듀플렉서 패키지(duplexer package), 프론트엔드 모듈(front-end module), 알에프 전력증폭 모듈(RF power amplification module) 등으로 주로 활용되어 왔다. 향후에는 알에프 프론트엔드 올인원 모듈(RF front-end all-in-one module), 안테나 통합 블루투스 모듈(antenna integrated bluetooth module) 등과 같이 더욱 복잡화되고 고기능화 되는 방향으로 기술발전이 이루어질 것으로 예상된다. 따라서, LTCC 기반의 복합 다기능 전자기 모듈은 이동정보통신 산업에 있어서 핵심적인 역할을 차지할 것이 확실시된다.

[0004] LTCC 유전체 조성물을 제조하는 방법에는 다음과 같은 세 가지 방법이 있다. 첫 번째로는 충전재(filler)에 액상이 형성되는 소량의 산화물 조성물을 첨가하는 방법, 두 번째는 충전재(filler)에 유리프리트를 첨가하는 방법, 세 번째는 충전재(filler) 없이, 혹은 충전재(filler)와 혼합하되 첨가되는 유리프리트를 결정화시켜서 강도 및 유전 특성을 향상시키는 방법을 들 수 있다.

[0005] 특히 상기한 유전체 조성물 제조방법에 있어 세 번째 결정화 유리프리트를 적용시키는 방법이 최근에 주목을 받고 있다. 일반적으로 기관의 형상을 유지시켜주고 기계적 물성을 향상시키는 역할을 충전재(filler)가 전담하고 있다. 그러나, 세 번째 방법에서는 유리프리트의 조성 조절을 통해 자체적으로 세라믹 결정화를 유도함으로써 기계적 강도를 획기적으로 향상시키는 효과를 얻고 있으므로, 경우에 따라서는 충전재(filler) 없이도 요구되는 기계적 강도를 만족시키는 것도 가능하게 되었다. 따라서, 세라믹 결정화를 유도하는 유리프리트의 개발은 최근 전자 부품의 다기능 복합 모듈화를 위해서 가장 기본이 되는 유전체 기관의

대면적화, 고 신뢰성 및 고강도 특성이 요구에 부합되기도 한다.

[0006] 세라믹 결정화를 유도하는 유리프리트의 대표적인 연구로서, 다이옵사이드(Diopside)나 아노르타이트(Anorthite) 결정상 또는 리튬 알루미늄오실리케이트(Lithium aluminosilicate) 결정상 등이 석출되는 결정화 유리프리트가 연구되었다. 대체로 이러한 결정상들은 강도를 강화시켜주는 것으로 알려져 있다. 월나스토나이트(Wollastonite) 결정상의 경우는 유전특성 향상에 도움을 주는 것으로 알려져 있다. 따라서 석출된 결정상들의 크기나 형상, 석출된 결정상의 양, 치밀화 정도에 따라 강도 및 유전특성은 조절이 가능하다.

[0007] 한편, 유전체 조성물은 통상적으로 유리프리트 50~90 중량%와 알루미늄, 퀴츠(Quartz), 스피넬(spinel), 코디어라이트(Cordierite) 등의 충전재(filler) 10~50 중량% 정도로 구성된다. 충전재(filler)로서 알루미늄이나 고주파 유전 특성과 기계적 특성이 우수하며, 충전재(filler)로서 퀴츠, 스피넬, 코디어라이트는 유전율이 8 이하로 알루미늄보다 좀 더 낮은 유전율을 가지고 있으므로 저유전율 기판 조성이나 안테나 등의 소자를 만드는데 더 유리하다. 유전체 조성물에 포함되는 유리프리트는 대략 550~700℃에서 연화점을 갖고 700~800℃ 부근에서 결정상이 석출되도록 하는 역할을 한다. 그리고 결정상이 석출됨과 동시에 액상의 점성 유동으로 인하여 800~900℃의 온도영역에서 치밀화(densification)가 이루어지게 된다.

[0008] 미국특허 제6,835,682호에서는 유리프리트에서 결정상을 석출시킨 LTCC 배선기관용 조성물을 공개한 바 있다. 유리조성으로서는 SiO₂ 10~25 몰%, B₂O₃ 15~25 몰, BaO 5~10 몰%, MgO 40~65 몰%, ZrO₂ 0.5~3 몰%, P₂O₅ 0.3~3 몰%, 및 M₂O 0.2~5 몰%의 조성을 이루면서, 충전재(filler)로서는 알루미늄, 퀴츠, 플라이트 등이 사용되었다. 유리조성에 대한 충전재의 혼합비율은 10~50 질량% 정도로 하였다. 유리조성에서 M₂O 조성은 Na₂O, K₂O 등의 알칼리 계열 조성으로서 이들을 첨가하여 결정화 온도 및 유리의 점도를 떨어뜨리기 위함이며, 이러한 조성물들의 유전 특성을 보면 유전율이 약 7.7~8.7, 유전율의 온도계수는 9.7~11.4 ppm/℃ 정도로 나타나고 있다. 이와 유사한 저유전율 배선기관의 특허로는 미국특허 제5,242,867호 제5,825,632호, 제4,959,330호, 제5,821,181호 등이 있다.

[0009] 또한, 최근에는 배선기관용 저유전율 유전체 조성물의 고강도 필요성이 급증하여 교세라(Kyocera) 등에서는 알루미늄 재질에 필적하는 고강도 LTCC 기관재료를 개발하여 모듈에 적용을 시작하였다. 고강도 값을 나타내는 배선기관은 대면적화가 가능하여 기관 내에 여러 전자부품들을 실장시킬 수 있고, 궁극적으로는 복합 다기능 SIP에 대응이 가능하다. 대부분 결정화를 일으키는 결정화 유리 조성계를 적용하는데 대표적인 특허로는 미국특허 제6,953,756호, 제6,897,172호, 일본특허공개 제2003-165766호, 제2004-284937호, 제2005-015239호, 제2005-015284호 등이 있다. 이러한 선행발명들은 알칼리 혹은 알칼리토류 산화물이 주조성을 이루고 있는 결정화 유리 조성계이다.

[0010] 결정화 유리 조성계를 적용한 선행발명들과, SiO₂나 B₂O₃가 주조성을 이루고 있는 고용점 보로실리케이트(borosilicate) 계열의 유리 조성물을 적용한 선행발명들을 서로 비교해보면 다음과 같은 차이점이 있다. 알칼리 혹은 알칼리토류 산화물은 적게 들어가고 SiO₂나 B₂O₃가 주조성인 고용점 보로실리케이트(borosilicate) 계열의 유리 조성물을 사용하여 제조된 유전체 조성물의 경우, 산이나 염기에 대하여 뛰어난 화학적 내구성을 갖으나, 기관의 모듈화 및 대면적화의 중요 요소가 되는 강도 값은 대부분의 조성이 200 MPa 이하의 낮은 수치를 나타내는데 이는 액상의 유리가 충전재가 가지고 있는 높은 강도 값을 저해하기 때문이다. 반면에, 결정화 유리의 경우는 소성하는 과정에서 유리프리트의 대부분(대략 70 부피% 이상)이 결정화를 일으켜 기관 내 유리가 차지하는 비율이 적고, 석출된 미세한 결정들로 인하여 파괴시 발생하는 크랙의 진로를 방해하여 강도를 크게 향상시킨다. 결정화 유리프리트의 조성을 살펴보면 결정화가 쉽게 일어날 수 있도록 하기 위하여 SiO₂나 B₂O₃는 적게 사용하고, Al₂O₃와 더불어 M₂O(M: Li, Na), MO(M: Ca, Ba, Sr, Zn)와 같은 알칼리 또는 알칼리토류 산화물을 40 중량% 이상 첨가하게 된다. 이러한 이유는 열처리 온도가 유리전이온도(T_g) 이상으로 올라가면 알칼리 혹은 알칼리토류 산화물이 유리의 망목을 끊으면서 손쉽게 결정화를 일으키는 작용을 하기 때문이다. 이처럼 고용점 보로실리케이트계 유리 조성과는 다르게 결정화 유리 조성물에는 알칼리 또는 알칼리토류 산화물이 비교적 많은 함량으로 함유됨으로써 대체로 제조된 유전체 조성물의 화학적 내구성이 저하되는 문제가 있다. 또한 이밖에도 결정화 유리의 경우, 열처리 온도나 승온속도, 함께 첨가되는 충전재 종류에 따라서도 미묘하게 결정상의 종류나 크기가 뒤바뀌기 때문에 석출된 결정상들을 임의대로 제어하기가 어렵고, 900℃ 이하에서 우수한 유전특성과 기계적 강도 값을 가질 수 있도록 충분한 결정상의 양이나 조성물들의 최적 치밀화를 이루기가 어렵다는 것도 극복해야 할 과제이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 고용점 보로실리케이트계 유리와 결정화 유리의 장점을 동시에 갖는 새로운 조성의 결정화 보로실리케이트계 유리프리트 조성물을 제공하는 것을 발명의 목적으로 한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기한 결정화 보로실리케이트계 유리프리트와 충전재를 포함하는 저온 동시소성용 유전체 세라믹 조성물을 제공하는 것을 발명의 목적으로 한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 750~900℃의 온도 범위에서 소성하였을 때 200 MPa 이상의 우수한 강도값을 갖고, 1 MHz에서 측정하였을 때 0.1% 이하의 저유전 손실을 갖는 저유전율 유전체 세라믹 조성물 제공을 발명의 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기한 과제해결을 위하여, 본 발명은 SiO₂ 40~58 몰%, B₂O₃ 13~25 몰%, Al₂O₃ 0~3 몰%, CaO 10~25 몰%, MgO 5~20 몰%, SrO와 BaO 중 적어도 1종 이상 0~10 몰%, ZnO 0~3 몰%, 및 Li₂O와 Na₂O 중 적어도 1종 이상 0~2 몰%를 포함하는 결정성 보로실리케이트계 유리프리트를 그 특징으로 한다.
- [0015] 본 발명은 상기한 유리프리트 조성에 추가로 TiO₂, ZrO₂, Cu₂O, Fe₂O₃, P₂O₅, V₂O₅, Pt, Au, La₂O₃, 및 CeO₂ 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 핵 형성제를 0.3~15 중량% 더 포함하는 결정성 보로실리케이트계 유리프리트를 그 특징으로 한다.
- [0016] 본 발명은 상기한 결정성 보로실리케이트계 유리프리트 40~90 중량%와, Al₂O₃, MgO, MgAl₂O₄, 코디어라이트(Cordierite), 물라이트(Mullite), 퀴츠(Quartz), ZrSiO₄, Mg₂SiO₄, MgTiO₃, Zn₂SiO₄, ZnAl₂O₄, 및 CaZrO₃ 중으로부터 선택된 적어도 1종 이상의 충전제 10~60 중량%를 포함하는 저온 동시소성용 저유전율 유전체 세라믹 조성물을 그 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명의 유리프리트는 알칼리토류 산화물의 함량이 20 몰% 이상인 신규 조성의 보로실리케이트계 유리프리트로써, 기존의 결정화 유리에서와 마찬가지로 유리결정상이 쉽게 석출됨은 물론이고 강도값이 200 MPa 이상으로 크게 향상시키는 효과를 얻고 있다.
- [0018] 본 발명의 유리프리트는 열처리온도 또는 첨가되는 충전제의 종류 및 함량 조절에 의해 생성되는 유리 결정상의 종류 및 결정상의 양을 쉽게 제어하는 것이 가능해진 효과를 얻고 있다.
- [0019] 본 발명의 유전체 세라믹 조성물은 신규 조성의 보로실리케이트계 유리프리트가 적용됨으로써 900℃ 이하의 저온에서도 유리프리트의 결정화를 증가시키는 효과를 얻고 있고, 그 결과로 고강도, 고품질계수를 나타내는 저유전율 유전체 세라믹스를 제조하는 것이 가능해진 효과를 얻고 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 P01 유리프리트에 첨가되는 알루미늄 함량에 따른 유리 결정상의 변화를 확인한 그래프이다.
- 도 2는 P05 유리프리트의 열처리 온도에 따른 유리 결정화 정도를 확인한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명에서는 화학적 내구성을 확보를 위하여 저손실 고품질계수를 갖는 보로실리케이트계 유리프리트를 기본 조성으로 하되, 유리프리트에는 MO(M: Ca, Ba, Sr, Zn)계 알칼리토류 조성물을 20 몰% 이상 첨가하여 열처

리 과정에서 결정화를 일으켜 강도를 더욱 더 향상시키도록 하였다. 본 발명이 출원 이전에 공지된 저손실 고품질계수를 나타내는 유리프리트의 경우는 소성 온도에서도 화학적으로 매우 안정적이면서 치밀화가 용이하고 유리의 전형적인 비정질 패턴을 나타내는 경우가 많았다. 그리고, 결정화 유리의 경우는 열처리 과정에서 유리의 70 부피% 이상이 결정화가 일어나 제대로 치밀화가 이루어졌을 경우는 고강도 특성을 나타내었으나 그 소성온도가 900℃ 이상으로서 소성온도를 낮추면서 양호한 치밀화를 갖는 조성물을 얻기가 힘들었다. 그러나, 본 발명이 제안하는 유리프리트는 앞서 설명한 두 종류의 유리를 절충된 형태로서, 유전체 세라믹 조성물로 제조되어서는 저유전손실 및 고강도를 동시에 갖는다.

[0022] 이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0023] 본 발명이 유전체 세라믹 조성물 제조를 위하여, 유리프리트에 혼합 사용하게되는 충전재는 알루미나 또는 스피넬 등의 무기 필러(filler)로 입도가 0.5~3.5 μm 범위이다. 본 발명에서는 충전재의 종류와 함량 및 입도 조절과, 소성온도를 750 ~ 900℃의 온도 범위, 바람직하게는 800 ~ 850℃의 온도 범위까지 낮추면서도 최적 치밀도를 갖는 유전체 세라믹 조성물을 제조할 수 있었다. 구체적으로 이야기하자면, 충전재의 입도에 따라서는 유리프리트가 액상을 형성하면서 내부 기공을 채우고 최적화 되는 최적온도 및 시간을 조절할 수 있었으며, 충전재의 종류와 함량에 따라서는 함께 혼합된 결정화 유리프리트에 의해 다양한 결정상의 변화를 일으켜 유전특성과 기계적 특성을 향상시켰다. 유리프리트를 열처리하여 형성될 수 있는 결정상은 윌라스토나이트(Wollastonite; CaSiO₃), 팬키나이트(Pankinite; Ca₃Si₂O₇), 라마이트(Lamite; Ca₂SiO₄), 디옵사이드(Diopside; CaMgSi₂O₆), 아노르타이트(Anorthite; CaAl₂Si₂O₈), 코디어라이트(Cordierite; 5SiO₂-2Al₂O₃-2MgO), CaB₂O₄, Mg₂SiO₄, MgSiO₃, MgB₂O₄, SrSiO₃, SrAl₂Si₂O₈, SrB₂O₄ 등으로부터 선택된 1종 이상의 세라믹 결정상이다.

[0024] 첨부도면 도 1은 하기 표 1에 나타난 결정성 보로실리케이트계 유리프리트 조성물 중에서도 P01 유리프리트에 알루미나를 10, 30, 50 중량%를 각각 혼합하여 900℃ 온도에서 저온소성하였을 때 나타나는 결정상을 확인한 그래프이다. 도 1에서 보는 바와 같이 10 중량%의 알루미나 첨가 시에는 저온소성 후 나타나는 결정상이 디옵사이드(Diopside)이었고, 30 중량%의 알루미나 첨가 시에는 저온소성 후 나타나는 결정상이 알루미나와 디옵사이드이었고, 50 중량%의 알루미나 첨가 시에는 저온소성 후 나타나는 결정상이 알루미나, 애노사이트(anorthite) 및 윌나스토나이트(Wollastonite)로 각각 달랐다. 이처럼 충전재의 첨가량에 따라 혹은 종류에 따라 여러 유리 결정상을 석출할 수 있었으며, 이에 다양한 유전특성과 기계적 강도값을 갖는 조성물을 제조할 수 있었다. 대부분의 제작된 시편들은 저손실 고품질계수를 갖는 저유전율 유전체 세라믹 조성물로서 1 MHz에서 유전손실 0.1% 이하, 품질계수는 1000 이상이며, 3점 굽힘 곡강도 테스트 결과 강도는 200 MPa 이상, 일부 조성물에서는 300~400 MPa, 혹은 400 MPa 이상의 고강도 특성을 나타내었다.

[0025] 본 발명에 따른 저유전율 유전체 세라믹 조성물의 제조방법은 하기와 같이 두 가지 방법으로 구분하여 설명할 수 있다. 첫 번째 방법은, 결정화를 일으키는 유리프리트에 충전재를 함께 혼합하여 저온소성하는 방법이다. 두 번째 방법은, TiO₂, CaTiO₃, SrTiO₃, BaTiO₃, 및 ZrO₂ 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 핵 형성제를 유리 조성에 0.3~15 중량% 첨가하여 제조된 유리프리트에, 충전재를 혼합하여 저온소성하는 방법이다. 본 발명의 유전체 세라믹 조성물 제조에 사용되는 충전재는 구체적으로 Al₂O₃, MgO, MgAl₂O₄, 코디어라이트(Cordierite), 몰라이트(Mullite), 퀴츠(Quartz), ZrSiO₄, Mg₂SiO₄, MgTiO₃, Zn₂SiO₄, ZnAl₂O₄, 및 CaZrO₃ 중으로부터 선택된 적어도 1종 이상이다.

[0026] 첫 번째 제조방법으로서, 유리프리트에 충전재를 혼합하고 저온소성하여 저유전율 유전체 세라믹 조성물을 제조하는 방법에 대해 구체적으로 설명하면 하기와 같다.

[0027] 하기 표 1은 본 발명이 특징으로 하는 결정성 보로실리케이트계 유리프리트의 조성 및 물리/전기적 특성을 예시한 대표적 사례이다.

표 1

[0028]

유리 조성 코드	유리프리트 조성 [mole%]									밀도 [g/cm ³]	열팽창계수 [10 ⁻⁶ ppm/℃]	유리전이 온도 (T _g)[℃]	유리연화 온도 (T _s)[℃]	유전율 (k) [@1MHz]
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SrO	BaO	Li ₂ O	ZnO					
P01	50.0	20.0	-	20.0	10.0	-	-	-	-	2.57	5.33	689	730	6.29
P02	50.0	20.0	2.0	15.0	10.0	-	-	-	3.0	2.56	4.88	685	728	6.03
P03	50.0	20.0	2.0	17.0	10.0	-	-	-	1.0	2.55	5.06	687	730	6.13

P05	46.5	13.0	2.5	20.0	16.0	-	-	-	2.0	2.63	5.73	658	700	6.86
Q03	50.0	19.7	-	20.0	10.0	-	-	0.3	-	2.58	5.44	690	731	6.33
Q06	48.5	20.0	-	18.0	12.0	-	-	0.5	1.0	2.58	5.31	687	727	6.31
Q09	45.0	18.0	2.0	20.0	12.0	-	-	1.0	3.0	2.63	5.80	669	711	6.70
R02	55.0	15.0	-	14.0	10.0	5.0	-	1.0	-	2.60	5.45	698	731	6.34
R07	58.0	15.0	-	11.0	10.0	5.0	-	0.5	0.5	2.62	5.06	697	736	6.10
R10	48.0	22.0	1.0	16.0	5.8	5.2	-	1.0	1.0	2.65	5.77	684	701	6.42
Z02	48.0	23.0	-	14.7	5.0	-	5.3	2.0	2.0	2.68	5.76	688	717	5.84
Z07	44.5	22.2	1.0	18.0	5.5	-	5.0	2.0	1.8	2.72	5.97	680	695	6.47

[0029] 상기 표 1에 따른 유리프리트 조성은 기본적으로 SiO₂, B₂O₃를 60 몰% 이상 주조성으로 하고, Al₂O₃와 알칼리 및 알칼리토류 산화물인 Li₂O, Na₂O, BaO, MgO, CaO, SrO, ZnO를 가변적으로 첨가하였다. 보다 구체적으로는 SiO₂ 40~58 몰%, B₂O₃ 13~25 몰%, Al₂O₃ 0~3 몰%, 알칼리토류 산화물인 CaO 10~25 몰%, MgO 5~20 몰%, SrO와 BaO 중 적어도 1종 이상 0~10 몰%, ZnO 0~3 몰%, 및 알칼리 산화물인 Li₂O와 Na₂O 중 적어도 1종 이상 0~2 몰%를 이루고 있다. 여기에서 SiO₂가 40 몰% 미만이면 내화확성의 문제가 발생할 수 있고 58 몰%를 초과하면 유리 자체의 결정화를 일으키기 어렵다. B₂O₃가 13 몰% 미만이면 유리의 점도가 높아 유동성이 적게 되고 25 몰%를 초과하면 유리 자체의 내구성이 약해진다. 또한 Al₂O₃는 유리의 내구성 향상을 위해 3 몰% 이하로 소량 첨가한다. CaO, BaO, MgO, SrO와 같은 알칼리토류 산화물과 Li₂O, Na₂O와 같은 알칼리 산화물들은 유리내 결정화를 용이하게 해주는 주요 요인이 될 수 있으므로 적절히 선택하여 첨가한다.

[0030] 첨부도면 도 2는 상기 표 1의 P05 유리프리트를 소성하는 온도에 따라 생성되는 다이오프사이드 결정상을 확인한 그래프이다. 기존의 고용점 보로실리케이트계 유리프리트는 1000℃ 이하의 온도에서 열처리하였을 때 결정화가 일어나지 않거나 소량의 부분 결정화가 일어나는 것으로 보고되어 있다. 하지만, 본 발명이 제안하는 유리프리트는 800℃ 온도에서 이미 다이오프사이드 결정상이 생기기 시작하여 900℃ 온도에서는 유리의 70 부피% 이상이 다이오프사이드 세라믹 결정상으로 바뀐 것을 확인할 수 있었다. 부분 결정화가 아닌 유리의 대부분을 결정화시키는 유리프리트는 유리 조성 단독 혹은 소량의 충전재와 함께 혼합되어 상대밀도 95% 이상의 최적의 치밀화를 얻을 수 있을 때 350 MPa 이상의 고강도 조성 개발이 용이해진다.

[0031] 첫 번째 제조방법에 의한 결정성 보로실리케이트 유리프리트 및 이를 포함하는 유전체 세라믹 조성물의 제조방법을 구체적으로 살펴보면 다음과 같다. 유리 원료 분말을 정량비로 칭량하여 건식 혼합한 후, 백금도 가니에 넣고 1400~1600℃의 온도에서 2시간 유지한 후 용융액을 수냉조에서 급냉한다. 제작된 유리를 알루미나 유발에서 1차 조분쇄하고, 에탄올을 용매로 지르코니아볼과 함께 폴리에틸렌 사발에서 24시간 동안 2차 미분쇄한 다음 다시 5시간 동안 마찰 분쇄하여 유리프리트를 제조한다. 이렇게 얻어진 유리프리트 40~90 중량%에 충전재 10~60 중량%를 혼합하여 750~900℃ 온도에서 저온 소성하였으며, 일부 조성물들에는 유전특성이 높은 TiO₂, CaTiO₃, SrTiO₃, BaTiO₃, 그리고 기계적 강도 특성이 높은 것으로 알려진 ZrO₂를 0.3~15 중량%의 범위내에서 적절히 첨가하여 유전특성 및 기계적 강도를 향상시켰다.

[0032] 하기 표 2에는 상기 표 1의 조성을 갖는 유리프리트에 충전재를 혼합하여 제조한 유전체 세라믹 조성물의 유전특성 및 기계적 특성을 나타내었다.

표 2

코드	충전재 1		충전재 2		유리프리트		소성 온도 (℃)	상대 밀도 (%)	강도 (MPa)	유전율 (k)	유전 손실 (%)	품질 계수
	재료	중량%	재료	중량%	코드	중량%						
A01	Al ₂ O ₃	10	-	-	P01	90	900	98.5	201	5.2	0.09	1100
A02	Al ₂ O ₃	30	-	-	P01	70	800	98.0	220	5.7	0.07	1400
A03	Al ₂ O ₃	50	-	-	P01	50	825	99.0	243	7.1	0.03	3000

A06	Al ₂ O ₃	10	TiO ₂	5	Q03	85	875	97.9	233	5.6	0.09	1100
A08	Al ₂ O ₃	50	TiO ₂	0.5	Q03	49.5	825	96.5	266	6.9	0.05	2000
A15	Al ₂ O ₃	30	ZrO ₂	0.3	Q03	59.3	800	97.8	250	6.0	0.08	1200
A16	Al ₂ O ₃	30	ZrO ₂	1	Q03	59	800	97.4	291	5.8	0.09	1100
A17	Al ₂ O ₃	50	ZrO ₂	1	Q03	49	825	97.9	332	6.7	0.09	1100
C01	코디어 라이트	45	-	-	P02	55	850	97.1	248	5.8	0.07	1400
C02	코디어 라이트	35	-	-	P05	65	850	97.4	244	5.8	0.06	1700
C03	코디어 라이트	40	-	-	P05	60	875	97.1	257	6.0	0.07	1400
C06	코디어 라이트	40	ZrO ₂	5	Z07	55	850	97.0	268	6.2	0.07	1400
C07	코디어 라이트	40	ZrO ₂	7	Z07	53	875	97.3	294	6.6	0.07	1400
Z05	ZrSiO ₄	50	-	-	R10	50	900	97.7	250	7.2	0.10	1000
Z10	ZrSiO ₄	55	-	-	R10	45	900	97.4	278	7.4	0.09	1100
Z13	ZrSiO ₄	30	TiO ₂	1	Z07	69	850	96.3	277	6.9	0.10	1000
Z19	ZrSiO ₄	30	TiO ₂	5	Z07	65	850	96.0	282	7.3	0.10	1000
Z22	ZrSiO ₄	35	TiO ₂	8	Z07	57	850	96.5	305	7.9	0.10	1000
M05	MgAl ₂ O ₄	40	TiO ₂	3	Q09	57	825	97.8	250	7.3	0.06	1700
M08	MgAl ₂ O ₄	50	TiO ₂	1	Q09	49	875	97.9	255	7.6	0.06	1700
M09	MgAl ₂ O ₄	40	CaTiO ₃	3	Z07	57	875	97.7	233	7.9	0.07	1400
M12	MgAl ₂ O ₄	40	CaTiO ₃	5	Z07	55	875	97.3	210	8.3	0.07	1400
F20	ZnAl ₂ O ₄	55	ZrO ₂	3	R07	42	900	98.0	257	6.4	0.08	1200
F22	ZnAl ₂ O ₄	55	ZrO ₂	5	R07	40	900	98.1	288	6.5	0.08	1200
F24	ZnAl ₂ O ₄	20	ZrO ₂	10	R10	70	825	97.9	225	6.0	0.07	1400

[0034] 상기 표 2의 결과에 의하면, 전체적으로 시편들은 1 MHz에서 유전율 5.2~8.3, 유전손실을 0.03~0.1%, 품질 계수 1000 이상의 저손실 고품질계수를 나타내고 있음을 확인하였다. 3점굽힘 테스트로 측정된 강도값의 경우, 그 측정값은 201~340 MPa로 측정되었다.

[0035] 두 번째 제조방법으로서, 핵 형성제를 유리 조성에 첨가하여 제조된 유리프리트에, 충전제를 혼합하여 저온소성하여 유전체 조성물을 제조하는 방법을 구체적으로 설명하면 하기와 같다.

[0036] 하기 표 3에는 유리프리트 조성으로서 핵 형성제가 첨가된 결정성 보로실리케이트계 유리프리트의 조성 및 물리/전기적 특성을 예시한 대표적 사례이다.

표 3

유리 조성 코드	유리프리트 조성 [mole%]										밀도 [g/cm ³]	열팽창 계수 [10 ⁻⁶ ppm/°C]	유리전 이온도 (T _g) [°C]	유리연 화온도 (T _s) [°C]	유전 율 (k) [@1MHz]
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SrO	Li ₂ O	ZnO	TiO ₂	ZrO ₂					
PT01	50.0	21.0	-	17.0	9.0	-	-	-	3.0	-	2.56	4.77	702	728	6.4
PT02	50.1	20.8	-	17.1	8.5	-	0.5	1.0	1.0	1.0	2.59	4.95	700	730	6.1
PT05	45.8	25.1	-	16.0	9.0	-	1.0	2.6	0.5	-	2.57	5.08	698	719	6.0
PT09	45.0	25.4	-	15.0	10.1	-	0.5	-	4.0	-	2.55	4.66	703	720	6.4
PZ03	52.0	21.2	1.3	10.0	10.0	-	0.3	-	5.0	-	2.48	3.89	682	706	6.2

PZ05	55.2	17.3	2.0	11.0	6.8	5.0	1.7	0.5	-	0.5	2.60	5.25	681	726	6.0
PZ09	46.1	19.3	2.0	12.2	5.0	5.3	1.5	2.2	6.4	-	2.71	5.22	688	705	7.1
PZ12	44.0	24.5	0.5	10.5	5.0	5.3	1.0	2.8	6.4	-	2.59	4.67	683	692	6.6
PL03	46.0	20.2	0.5	12.8	8.0	-	2.0	2.5	5.0	3.0	2.70	4.58	700	729	6.8
PL05	49.1	24.3	1.0	11.6	10.1	-	1.5	1.4	0.5	0.5	2.51	4.54	675	714	5.7
PL09	52.1	21.1	1.1	19.0	5.0	-	1.0	0.2	0.5		2.53	5.13	689	731	6.1
PL15	55.4	22.1	0.3	12.2	5.1	-	0.7	2.0	1.0	1.0	2.50	4.12	660	701	6.4

[0038] 상기 표 3에 나타난 유리프리트 조성들의 경우는 유리 조성으로서 유리 내 결정화를 촉진시키기 위하여 핵 형성제를 첨가하였으며, 1400~1600℃의 온도에서 용융 후, 수냉조에서 급냉하여 제조하였다. 핵 형성제로는 TiO₂ 0.1~10 몰%, ZrO₂ 0.1~10 몰%, Cu₂O 0.1~5 몰%, Fe₂O₃ 0.1~5 몰%, P₂O₅ 0.1~3 몰%, V₂O₅ 0.1~3 몰%, Pt 0.1~5 몰%, Au 0.1~5 몰%, La₂O₃ 0.1~5 몰%, CeO₂ 0.1~5 몰% 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기한 핵 형성제가 유리프리트 조성 중에 지나치게 과량으로 포함되는 경우 1600℃에서도 핵 형성제 및 유리 조성의 잔유물이 남는 등 유리 조성들이 용융이 잘 안되어 유리화가 진행되기 어려웠다. 제조된 유리의 유전특성을 살펴보면 유전율은 전반적으로 5.7~7.1 이었다.

[0039] 상기 표 3에 나타난 유리프리트는 핵 형성제를 포함하는 유리 조성으로, 핵 형성제를 포함하지 않는 유리 조성보다 다량의 결정상이 빠르게 얻어지며 결정 성장이 빨리 이루어진다.

[0040] 저유전을 유전체 조성물을 제조하기 위하여 상기 표 3의 유리프리트에 알루미나 등의 필러를 함께 혼합하여 750~900℃ 온도에서 저온소성하였으며, 결정립의 성장을 조절하기 위하여 승온시간, 소성유지시간 등을 조절하였다. 하기 표 4에는 상기 표 3의 조성을 갖는 유리프리트에 충전재를 혼합하여 제조한 유전체 세라믹 조성물의 유전특성 및 기계적 특성을 나타내었다.

표 4

코드	유전체 세라믹		유리프리트		소성온도 (°C)	상대밀도 (%)	강도 (MPa)	유전율 (k)	유전손실 (%)	품질계수
	재료	중량%	코드	중량%						
AG01	Al ₂ O ₃	30	PT01	70	800	97.5	299	6.1	0.08	1200
AG02	Al ₂ O ₃	30	PT02	70	825	98.0	340	6.3	0.08	1200
AG03	Al ₂ O ₃	45	PT05	55	875	97.4	408	6.6	0.09	1100
AG16	Al ₂ O ₃	40	PT09	60	850	96.9	310	6.3	0.10	1000
AG17	Al ₂ O ₃	55	PZ12	45	875	97.1	410	7.2	0.09	1100
ZG01	ZrSiO ₄	40	PT01	60	825	98.3	288	6.5	0.10	1000
ZG02	ZrSiO ₄	45	PT02	55	850	98.2	310	6.6	0.10	1000
ZG16	ZrSiO ₄	50	PL03	50	850	97.0	346	6.9	0.09	1100
ZG16	ZrSiO ₄	50	PL09	50	875	96.9	342	7.0	0.10	1000
MG08	MgAl ₂ O ₄	50	PZ03	50	875	97.5	310	6.0	0.05	2000
MG09	MgAl ₂ O ₄	50	PZ05	50	850	98.0	355	5.8	0.07	1400
MG10	MgAl ₂ O ₄	50	PL03	50	850	96.8	320	6.0	0.05	2000
MG21	ZnAl ₂ O ₄	60	PZ05	40	900	98.2	255	6.2	0.05	2000
MG22	ZnAl ₂ O ₄	35	PZ09	65	800	98.0	261	5.6	0.05	2000
MG23	ZnAl ₂ O ₄	10	PL15	90	775	97.5	250	5.7	0.07	1400

[0042] 상기 표 4에서 보는 바와 같이 유리프리트 40~90 중량%와 충전재 10~60 중량%의 함량비 범위에서 양호한 소결성을 나타내었으며, 3점 굽힘 테스트 결과 강도 값이 250 MPa 이상, 일부 조성물에서는 410 MPa 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 상기 표 4의 각각의 소성된 유전체 조성물들은 유전율은 1 MHz에서 5.6~7.2, 유전손실은 0.05~0.1%로서 품질계수 1000 이상의 저손실 고품질계수를 나타내고 있음을 확인하였다.

[0043] 이상과 같이, 본 발명에서는 열처리 과정에서 결정화를 일으키는 신규 조성의 결정성 보로실리케이트계 유리 프리트를 개발하여 충전재(filler)와 혼합 및 소성에 의거하여 200 MPa 이상의 고강도, 저손실 고품질계수의 특성을 갖는 저유전을 유전체 세라믹 조성물의 제조할 수 있었다. 특히 TiO₂ 등과 같은 핵 형성제를 유리 조성성분으로 포함하는 경우, 이러한 유리프리트를 충전재와 함께 혼합하여 저온소성하는 과정에서 유리프리트의 결정화를 촉진시켜 250 MPa 이상의 강도값을 갖으며 0.1% 이하의 유전손실을 갖는 저손실 고품질계수의 특성을 가지는 저유전을 유전체 세라믹 조성물의 제조가 가능한 것임을 알 수 있다.

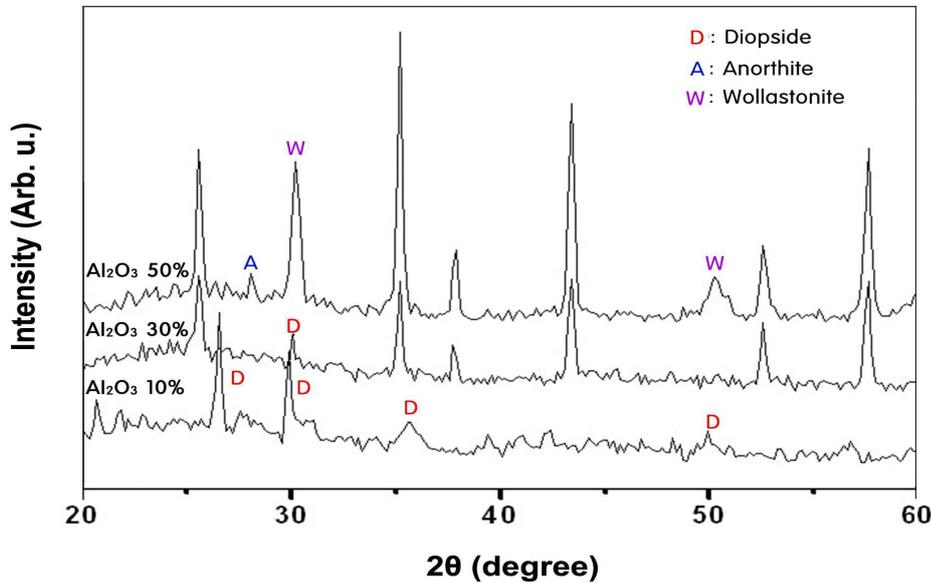
산업상 이용가능성

[0044] 본 발명의 저유전을 유전체 세라믹 조성물은 낮은 유전율과 저손실 고품질계수의 유전특성, 그리고 우수한 강도특성으로 갖도록 하였으며, 900℃ 이하의 온도에서 소성이 가능하여 Ag를 내부전극으로 사용하는 저온소성 다층기판에서 기판의 대면적화 및 고성능화가 가능하고 내충격성에 강해 전자부품의 복합모듈화 구현에 효과적으로 활용이 가능하다.

[0045] 따라서, 본 발명의 저유전을 유전체 세라믹 조성물은 최근 전자부품 모듈의 복합모듈화 및 고집적화를 위한 배선기판 소재로 유용하다.

도면

도면1



도면2

