

## Near Zero TCF 특성을 가지는 기능성 LTCC 기판

최영진<sup>1</sup>\*, 박정현<sup>1</sup>\*, 고원준<sup>1</sup>\*, 박재환<sup>2</sup>, 박재관<sup>2</sup>, 남산<sup>2</sup>

<sup>1</sup>고려대학교 재료공학과

<sup>2</sup>한국과학기술연구원 복합기능세라믹스연구센터

### Functional LTCC Substrate with Near Zero Temperature Coefficient of the Resonant Frequency

Young-Jin Choi<sup>1</sup>\*, Jeong-Hyun Park<sup>1</sup>\*, Won-Jun Ko<sup>1</sup>\*, Jae-Hwan Park<sup>2</sup>, Jae-Gwan Park<sup>2</sup>, Sahn Nahm<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Korea

<sup>2</sup>Multifunctional Ceramics Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

#### Abstract

페로브스카이트 구조를 가지는  $\text{CaZrO}_3$  유전체 세라믹스에  $\text{CaTiO}_3$ 를 부피 비율로 첨가하여 첨가량 변동에 따른 마이크로파 유전 특성을 조사하였다. 또한 저온 동시소성 기능성 LTCC 기판용 유전체 소재로서 활용하기 위하여 저용점의 borosilicate계 유리 프리트를 첨가하여  $\text{CaZrO}_3$ - $\text{CaTiO}_3$  복합 유전체 세라믹스의 저온 소결 거동과 마이크로파 유전 특성을 평가하였다. 알칼리가 첨가된 저용점의 borosilicate계 유리 프리트를 10~30 wt% 범위로 첨가함으로써  $\text{CaZrO}_3$ - $\text{CaTiO}_3$  복합 유전체 세라믹스의 소결온도를 1450°C에서 900°C이하로 낮출 수 있었으며, 유리 프리트의 첨가량으로 공진 주파수 온도계수 특성을 조절할 수 있었다. 유리 프리트의 첨가량이 15 wt% 첨가시 875°C에서 충분한 소결이 이루어졌으며, 이 경우  $\text{CaZrO}_3$ - $\text{CaTiO}_3$  복합 유전체 세라믹스는 유전율(k) 23, 품질계수(Qxf) 2500, 공진 주파수 온도계수 ( $\tau_f$ ) -3 ppm/°C의 매우 양호한 마이크로파 유전 특성을 나타내었다. 유리 프리트의 첨가에 의하여 소결 과정에서 주상인  $\text{CaZrO}_3$ 가  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  상으로의 변화가 뚜렷이 나타났는데, 이러한 상전이 현상과 함께 미세구조의 변화에 대해서도 고찰하였다.

**Key Words :**  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ , 기능성 LTCC 기판, 유리 프리트, 저온 소결, 유전 특성

#### 1. 서론

정보통신 시스템 및 관련부품의 발전추세는 고주파화, 소형화, 고성능화로 요약할 수 있다. 특히 부품의 소형화를 위해서는 수동소자를 하나로 모듈화할 수 있는 passive integration 기술이 필요하며 이와 관련된 많은 연구개발이 이루어지고 있다.<sup>[1],[2]</sup>

지금까지 마이크로파 대역에서 낮은 유전손실 값을 갖는 세라믹 소재를 이용하여 다층 패키징을 구현하는 많은 기술들이 보고되어 왔으나 대부분의 세라믹 소재를 소성하기 위해서는 1300°C 이상의 고온에서의 소성과정이 필요하였다. 따라서 다층

적층구조를 갖는 세라믹 패키징의 내부에 전도체 라인을 형성하기 위해서는 Pt, W 등의 귀금속이 사용되어 왔다. 이러한 귀금속들은 가격이 높을 뿐 아니라 전기전도도가 낮아 전기적 특성이 나쁜 문제점이 있었다.

회로 개념의 배선기판은 대부분  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 계 유리 프리트와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filler의 조합으로 이루어지는 경우가 많다.<sup>[3],[4]</sup> 이 경우 세라믹 기판의 유전율은 대부분 4 ~ 10 사이의 범위에 있다. 이러한 종래의 연구들은 단순한 3차원 배선기판 (wiring substrate) 개념으로만 활용되어지는 세라믹 다층

패키징을 위한 것들이다. 그러나 최근에는 다층 세라믹 패키징에서 단순한 배선기판이 아닌 다양한 형태의 수동부품을 패키징 내부에 구현함으로써 패키징에 다양한 기능을 추가하는 필요성이 대두되었다. 특히 공진기 (resonator) 형태의 필터나 안테나 등을 다층 세라믹 패키징 내부에 구현할 수 있도록 하기 위해서는 높은 유전율을 갖는 조성물이 필요하다. 공진기 (resonator) 형태의 필터나 안테나 등의 분산회로 (distributed circuit element)를 적절한 크기로 제어하기 위해서는 유효파장 (effective wavelength)의 길이를 줄여야 한다.<sup>[5]</sup> 현재 마이크로파 대역의 범위는 1 ~ 300 GHz 정도가 되며, 이러한 주파수 범위에서 소자로 구현하기에 가장 적절한 유효파장의 길이를 얻기 위해 필요한 유전율 범위는 20 ~ 100 정도가 된다.<sup>[6-7]</sup> 아울러서 품질계수 (Qxf)의 값은 1000 이상의 높은 값이 바람직하며 공진주파수의 온도계수 ( $\tau_f$ : temperature coefficient of resonant frequency)는 낮으면 낮을수록 좋고, 대략  $\pm 20$  ppm/°C 이하가 바람직하다.

최근 발표되는 연구들을 고찰해 보면, 대개의 경우 고유전율 유전체 세라믹스에 소결첨가제로서 유리 프리트를 첨가하는 경우가 대부분인데, 이러한 경우 첨가되는 유리의  $\tau_f$ 가 제로에서 크게 벗어난 값을 갖게 됨으로서 결국 최종적인 소결체의  $\tau_f$ 를 제로로 유지하기가 어려운 문제점들이 있는 경우가 많다. 또한, 소결과정에서 첨가된 유리프리트와 유전체 모재료가 반응하여 이차상을 형성하는 경우가 많으며, 이런 경우에도 생성된 이차상의  $\tau_f$ 가 제로에서 크게 벗어나므로 역시 최종적인 소결체의 공진 주파수 온도계수를 제로로 유지하기가 어렵게 된다. 공진기 (resonator) 형태의 필터나 안테나 등은 온도변화에도 불구하고 정확한 공진주파수를 유지하는 것이 필수적이므로,  $\tau_f$ 를 제로로 정확히 설계할 수 있는 조성물 기술이 대단히 중요하다.<sup>[8]</sup> 따라서, 본 연구에서는 LTCC 기능성 기판으로서 활용하기 위해서 20~30 대역의 유전율을 가지며 공진 주파수 온도계수 특성( $\tau_f$ )을 조절할 수 있는 LTCC 재료를 개발하고자 한다.

## 2. 실험

출발 원료로는 CaZrO<sub>3</sub>와 CaTiO<sub>3</sub>를 기본조성으로 선정하였다. 먼저, 유리 프리트를 첨가하지 않고 일정 비율로 혼합하여 1450°C에서 2시간 동안 소결하여 유전 특성을 알아보았다. 저온 소결을 위해 저융점을 가지는 lithium borosilicate계 유리 프리트를 선정하여 water-quenching method에 의해 유리 프리트를 제조하였으며 유리의 특성을 Table 1에 나타내었다. 앞서 일정 비율로 혼합한 CaZrO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>

복합 유전체에 유리 프리트를 각각 10 ~ 30 wt% 첨가하여 불밀링 한 후 건조하였다. 건조된 분말은 지름이 10 mm인 원형 몰드를 사용하여 1000 kg/cm<sup>3</sup>의 압력으로 일축 가압 성형한 후, 800°C ~ 950°C의 온도 범위에서 2시간 동안 소결하였다. 소결 밀도는 아르키메데스 법으로 측정하였으며 소결 조성과 온도에 따른 결정상의 변화는 XRD를 이용하여 분석하였다. 마이크로파 유전 특성의 측정은 평행도체판법에 의하여 유전율(k)을 측정하였고, 공동공진기법으로 품질계수(Qxf) 및 25~80°C의 범위에서의 공진주파수의 온도계수( $\tau_f$ )를 측정하였다.<sup>[9]</sup>

Table 1. Properties of a typical lithium-borosilicate glass frit used in this work

Lithium borosilicate glass compositions and properties		
Physical properties	Unit	Value
Glass-transition temperature, T <sub>g</sub>	°C	409
Glass-softening temperature, T <sub>s</sub>	°C	427
Density	g/cm <sup>3</sup>	2.32
Thermal expansion coefficient	x10 <sup>-6</sup> /°C	15
Dielectric properties		
Dielectric constant, k	-	8.5
Quality factor, Qxf	GHz	1800
Temperature coefficient frequency, $\tau_f$	ppm/°C	-157

## 3. 결과 및 고찰

Table 2에는 기존에 보고된 대표적인 마이크로파 유전체의 유전 특성을 나타내었다. CaZrO<sub>3</sub> (CT) 세라믹스는 유전율 28, 품질계수 14000 GHz, 공진주파수의 온도계수는 -6 ppm/°C의 유전 특성을 가지고 있으며, CaTiO<sub>3</sub> (CT) 세라믹스는 유전율 180, 품질계수 3600 GHz, 공진주파수의 온도계수 +800 ppm/°C의 유전 특성을 가지고 있다. 또한 본 실험에 사용된 유리 프리트는 음의 공진 주파수 온도계수 특성을 가지고 있다. 그러므로 유전체의 복합법칙에 의해 높은 유전율과 큰 양의 공진주파수 온도계수를 가지는 CT에 음의 공진주파수 온도계수를 가지는 CZ와 저온 소결 첨가제인 유리 프리트의 첨가량을 조절하여 안정된 공진 주파수 온도계수를 특성을 가지도록 조절할 수 있을 것으로 예상된다.

Table 2. Microwave dielectric properties of various ceramics at microwave frequencies

Material	k	Q	$\tau_f$ (ppm/°C)	Frequency (GHz)
CaZrO <sub>3</sub>	30	2400	-6	11
SrZnO <sub>3</sub>	30	200	-60	7
MgTiO <sub>3</sub>	17	22000	-45	5
BaZrO <sub>3</sub>	40	20	150	7
CaTiO <sub>3</sub>	170	1800	800	2
SrTiO <sub>3</sub>	255	700	1670	2

Fig. 1은 유리 프리트의 첨가 없이 일정 비율로 혼합하여 1450°C에서 2시간 동안 소결한 CaZrO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> 복합 유전체 세라믹스의 유전 특성을 나타내었다. 복합 유전체의 상대 밀도는 대부분 95% 이상의 치밀화를 나타내었으며, 유전율과 공진주파수의 온도계수는 유전체의 혼합법칙(mixing rule)에 의해 높은 유전율과 큰 양의 공진 주파수 온도계수 특성을 가지는 CaTiO<sub>3</sub>의 비율이 증가할수록 일정한 기울기를 보이며 상승하였다. 반대로 품질계수의 경우에는 낮은 품질계수를 가지는 CaTiO<sub>3</sub> 첨가량이 증가할수록 CaZrO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> 복합 유전체의 품질계수는 감소하였는데 특히 CaTiO<sub>3</sub>가 10 wt% 이상 첨가되었을 때 급격히 감소되는 경향을 보였다. 이는 CaTiO<sub>3</sub>가 10 wt% 이상의 첨가되었을 때, CaZrO<sub>3</sub>와의 결정구조의 불일치, 차상의 생성, Grain growth 등의 원인으로 품질계수가 감소하는 경향을 보이는 것으로 판단된다.

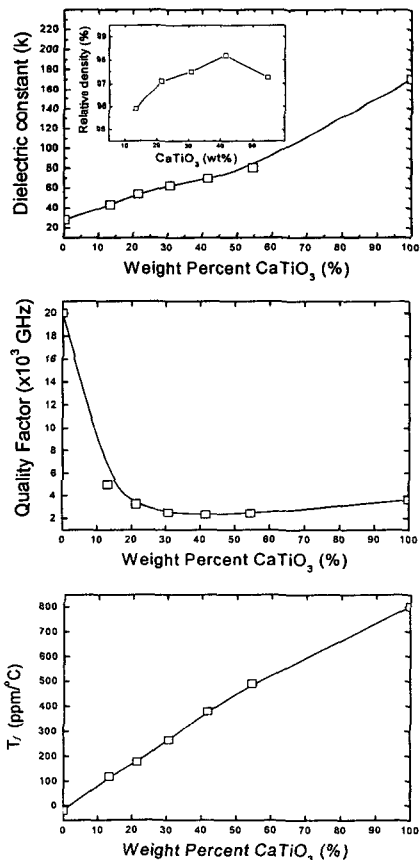


Fig. 1. Microwave dielectric properties of CaZrO<sub>3</sub> sintered at 1450°C for 2h as a function of CaTiO<sub>3</sub> content.

CaZrO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> 복합 유전체 세라믹스는 1450°C 이상의 높은 소결 온도에서 치밀화되므로 저온 소결을 위해 유리 프리트를 첨가하여 소결온도를 낮출 수 있다. Fig. 2는 CaZrO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> 복합 유전체 세라믹스에 유리 프리트를 일정 비율로 첨가하여 875°C에서 소결한 후 얻은 XRD 패턴이다. Fig. 2(a)는 저온 소결 조제로 사용된 유리 프리트의 XRD 패턴으로 비정질 패턴이 관찰되었다. CZ:CT의 비율이 75:10으로 혼합된 유전체 세라믹스에 유리 프리트가 15 wt% 첨가된 Fig.2(b)의 경우, CaZrO<sub>3</sub>와 CaTiO<sub>3</sub> 상이 공존하고 있었으나, 이를 875°C에서 열처리한 Fig. 2(c)의 경우에는 이들 상 이외에 CaZrO<sub>3</sub>의 분해 상인 CaZr<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 상이 생성된 것을 관찰할 수 있다.

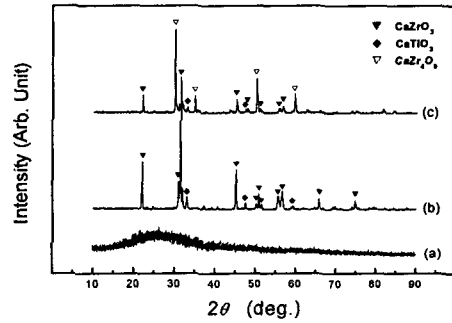


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of CaZrO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> system. (a) Glass frit heat-treated at 875°C, (b) mixture powders of CZ:CT=75:10, and (c) sintered mixture of CZ:CT=75:10 at 875°C.

Fig. 3은 유리 프리트가 15 wt% 첨가되었을 때, 일정 비율로 혼합한 CaZrO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> 복합 유전체 세라믹스의 SEM 사진이며 대체로 양호한 치밀화를 보여주고 있다.

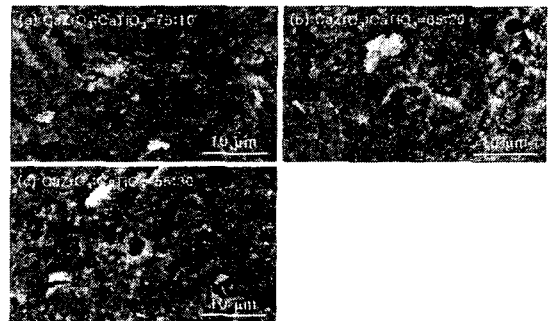


Fig. 3. SEM images of mixture CaZrO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> with 15 wt% glass addition sintered at 875°C for 2h.

Fig. 4는 일정 비율로 혼합한  $\text{CaZrO}_3\text{-CaTiO}_3$  복합 유전체 세라믹스에 저온 소결 조제로 유리 프리트가 15 wt% 첨가된 경우의 유전 특성 변화를 나타내었으며 상대 밀도 98% 이상의 치밀화가 이루어진 소결체에 대한 측정결과 만을 나타내었다. 복합체의 유전 특성은 전체적으로 유전체의 혼합 법칙에 따라 변화하였다. 유전율의 경우 상대적으로 CZ에 비해 높은 유전율을 가지는 CT량이 증가할수록 증가하였으며, 품질계수의 경우 상대적으로 CZ에 비해 낮은 품질계수를 가지는 CT량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내고 있었다. 공진 주파수 온도계수의 경우에도 큰 양의 공진 주파수 온도계수 특성을 가지는 CT의 양이 증가할수록 커지는 것을 알 수 있는데, CZ:CT:유리 프리트의 비율이 70:15:15 wt% 인 경우, 공진주파수의 온도계수가  $-3 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 로 매우 양호한 마이크로파 유전 특성을 나타내고 있었다.

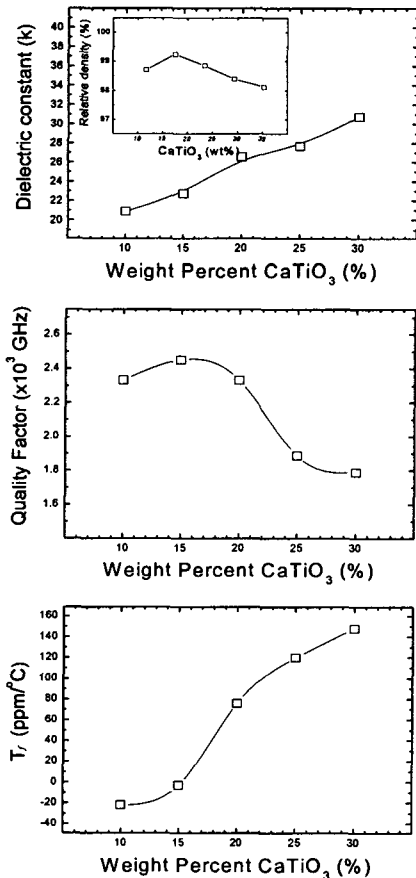


Fig. 4. Sintering behaviors of  $\text{CaZrO}_3$  ceramics with 15 wt% glass addition sintered at  $875^\circ\text{C}$  for 2h as a function of  $\text{CaTiO}_3$  content.

#### 4. 결론

본 연구에서는 큰 양의 공진주파수 온도계수 값을 갖는  $\text{CaTiO}_3$  세라믹스와 저온 소결 조제로 사용된 유리 프리트의 첨가량을 조절함으로써  $875^\circ\text{C}$ 에서 치밀화가 가능하며, 유전율 20 ~ 30 대역의 안정된 공진주파수 온도계수 특성을 가지는 기능성 LTCC 기판을 얻을 수 있었다.  $\text{CaTiO}_3$  세라믹스의 첨가량이 증가할수록 유전율은 크게 증가하였으나 품질계수 및 공진 주파수 온도계수 특성이 현저히 저하되었으므로 적절한 양의 유리 프리트 첨가로 안정된 공진 주파수 온도 특성을 제어할 수 있었다.  $\text{CaZrO}_3\text{-CaTiO}_3$  복합 유전체 세라믹스의 비율과 유리 프리트의 비율이 70:15:15 wt%인 경우 유전율(k)은 23, 품질계수( $Q \times f$ )는 2500 GHz, 공진주파수 온도계수( $\tau_f$ )는  $-3 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 로 매우 양호한 유전 특성을 나타내었으며 기능성 LTCC 기판, 공진기 (resonator) 형태의 필터나 안테나 등의 부품으로 활용가치가 높다고 판단된다.

#### 감사의글

This research was supported in part by a grant from the Center for Advanced Materials Processing (CAMP) of the 21st Century Frontier R&D Program funded by the Ministry of Science and Technology, Republic of Korea.

#### 참고문헌

- [1] R. R. Tummala, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(5), (1939) 895.
- [2] H. T. Sawhill, *Ceram. Tran.*, 26, (1987) 307.
- [3] U.S. Patent 5,872,071
- [4] U.S. Patent 5,872,071
- [5] D. Kajfez and P. Guillion, *Dielectric resonators*, Artech House, Inc., (1986)
- [6] D. Kajfez and P. Guillion, *Dielectric resonators*, Artech House, Inc., (1986)
- [7] T. Takada, S. F. Wang, S. Yoshikawa, S.-J. Jang and R. E. Newnham, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 77(9), (1994) 2485.
- [8] A. Silva, F. Azough, R. Freer and C. Leach, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 2727-34 (2000).
- [9] B. W. Hakki and P. D. Coleman, *IRE Microwave Theor. Tech.*, MTT-8, (1960) 402.