

고주파용 저온 동시소성 세라믹(LTCC) 칩 커플러 제조 : I. 전극형성에 대한 결합제 분해공정의 영향

조남태 · 심광보 · 이선우* · 구기덕**
한양대학교 세라믹공정연구센터
*한양대학교 세라믹소재 연구소
**(주)케이세라
(1998년 12월 23일 접수)

Fabrication of Low Temperature Cofired Ceramic (LTCC) Chip Couplers for High Frequencies : I. Effect of Binder Burnout Process on the Formation of Electrode Line

Nam Tae Cho, Kwang Bo Shim, Seon W Lee* and Kee Duk Koo**

Ceramic Processing Research Center, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
*Ceramic Materials Research Institute, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
**K-Cera Inc., 351 TBI Center, KyungHee University, Yongin 449-701, Korea
(Received December 23, 1998)

초 록

이동통신기기 등의 고주파용 LTCC 칩 커플러의 제조에 있어 유기물 결합제의 분해공정이 전극라인의 형태 및 Ag 전극의 확산 등에 미치는 영향을 조사하였다. green sheet의 제조에 사용된 유기물 결합제의 분해온도는 Ag 전극의 고상 소결 온도범위와 중복되는 약 400°C 전후로써 분해공정의 열처리 조건은 전극라인의 형태 및 치밀도에 큰 영향을 주고 있었다. Ag 전극의 글라스세라믹 기판으로 확산은 주로 Ca이온을 함유하고 있는 결정상보다 Pb이온을 함유한 유리질상을 통하여 이루어 지고 있어, 유리조성계의 수식이온의 적절한 조정을 통하여 Ag 전극의 확산을 제어할 수 있는 가능성을 제시하였다.

ABSTRACT

In the fabrication of ceramic chip couplers for high frequency applications such as the mobile communication equipment, the formation of electrode lines and Ag diffusion were investigated with heat treatment conditions for removing organic binders. The deformation and densification of the electrode line greatly depended on the binder burnout process due to the overlapped temperature zone near 400°C of the binder dissociation and the solid phase sintering of the silver electrode. Ag ions were diffused into the glass ceramic substrate. The Ag diffusion was led by the glassy phase containing Pb ions rather than by the crystalline phase containing Ca ions. The fact suggests that the Ag diffusion could be controlled by managing the composition of the glass ceramic substrate.

Key words : LTCC, Binder burnout, Glass-ceramic, Ag diffusion, Couplers

1. 서 론

최근 이동통신 시장의 급격한 확대와 더불어 이동통신 기기 제조사들의 시장확보 경쟁이 격화됨으로써 이동통신 기기의 소형화, 경량화, 다기능화 및 저가격 등이 요구되고 있다. 종래 고주파 회로 부품인 커플러는 고주파 회로에서 신호분배나 합성을 하는 방향성 결합기로서 PCB (printed circuit board)에 직접 후타배선을 형성하여 제조하는 것이 일반적이다. 그러나 PCB의 유전율이 낮아서

커플러 크기에 제한이 따라 기기의 소형화가 어렵고, 기판상에 회로를 직접 형성함으로써 커플러의 특성편차가 크게 되어 단말기의 성능저하를 초래한다. 따라서 적층화 및 표면실장화를 통한 고밀도화와 신뢰도 향상이 경쟁력 강화의 주요변수로서 등장함에 따라 저온동시 소성공정 (low temperature cofired fabrication process)이 그 대안으로 도입되고 있다.¹⁻⁴⁾ 저온동시소성공정은 Pt 혹은 Pd와 같은 용점이 높고 비저항이 큰 금속대신에 전기전도도가 높고 용점이 낮은 Ag 혹은 Cu를 내부전극으로 사용하기

위하여 기존의 세라믹 대신 소결온도가 낮고 저유전율의 글라스세라믹을 기판으로 사용한다.⁵⁾

일반적인 저온 동시소성 세라믹(low temperature cofiring ceramics, LTCC)으로 제조된 칩 커플러의 전송신호특성은 기판의 유전손실과 주파수 의존 임피던스 특성 등에 크게 좌우될 뿐만 아니라, 고주파 대역에서는 전극의 skin효과에 기인하여 전극/기판 계면의 평활도가 전송손실에 크게 영향을 미치기 때문에⁶⁾ 특정주파수 응답을 위한 전극회로의 설계에 있어 전극라인간격, 전극의 길이, 폭 등과 관련하여 균일한 신호전송라인을 갖도록 전극을 형성하는 것이 중요하다. 그러나 LTCC 제조공정은 글라스세라믹과 금속전극을 동시소성하기 때문에 두 물질간의 수축률의 차이로 기판/전극 계면에 크랙이 발생할 수 있고, 또한 소성 중 금속전극의 확산과 전극 및 글라스세라믹 기판의 점성거동은 전극의 형태를 변형시킬 뿐만 아니라 글라스세라믹 기판의 소결거동에도 크게 영향을 미친다.⁷⁾

LTCC 소성공정에서 전극으로 사용되는 Ag 페이스트의 경우, 400°C 이하에서 고상소결이 이루어지고, 600°C 이상에서 전극 페이스트에 첨가된 유리질상의 연화에 기인한 액상소결이 다시 진행된다.^{8,9)} 또한 글라스세라믹 green sheet 제조에 사용된 유기물 결합제의 분해는 대부분 약 400°C 전후에서 이루어지고 있다. 따라서 결합제 분해를 위한 열처리 공정은 적층후막에 인쇄된 전극라인의 최종형태 및 기판의 소결 시 생성되는 상에 큰 영향을 미칠 것으로 사료된다.

본 연구에서는 이동통신 단말기용 1.8 GHz SMD (surface mount device)형 세라믹 칩 커플러 제조를 위한 글라스 세라믹 재료개발, 제조공정 개발 그리고 회로설계 기술 개발의 기초연구로써, 먼저 상용되고 있는 글라스세라믹 기판 및 Ag 전극을 이용한 미세구조 및 미세화학적 분석을 통하여 green sheet의 제조에 사용된 결합제를 제거하기 위한 열처리공정이 글라스세라믹 기판 및 Ag 전극의 소결거동에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에는 상용되고 있는 green sheet 및 Ag 전극을 사용하였다. 먼저 소자제조를 위하여 두께 약 114 μm 의 green sheet를 일정 크기로 절단하고, 각각의 표면에 전극회로를 스크린 인쇄한 후, 70°C에서 21MPa의 압력으로 5분간 가압하여 적층 커플러를 Fig. 1과 같이 제조하였다. 제조된 시편은 air 분위기에서 결합제 연소 및 소결을 위하여 green sheet 제조사가 제공하는 열처리 조건 (binder burnout : 400°C, firing : 875°C)을 참고하여 Fig. 2에 보이는 바와 같이 결합제 연소를 위한 열처리 공정을

요약화하지

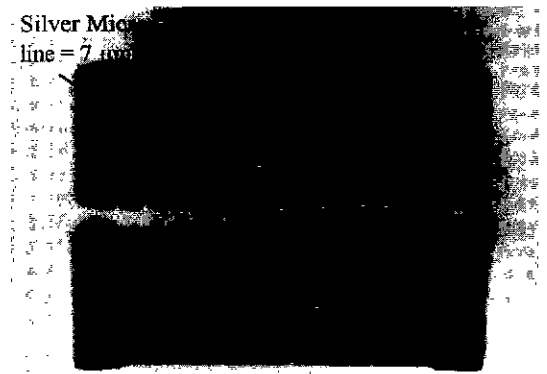


Fig. 1. The cross sections of multilayered glass-ceramic chip couplers after sintering, showing the micro-striplines (thickness=7 μm) of silver.

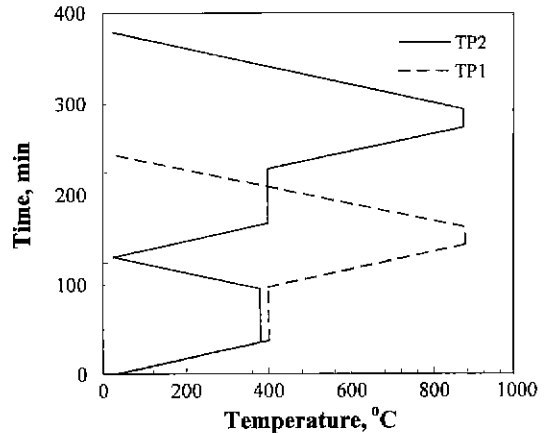


Fig. 2. Heat treatment profiles

달리한 2가지의 열처리 조건(TP1-2 stages, TP2-3 stages)을 설정하였다.

소결된 시편의 상분석 및 미세구조분석 그리고 조성분석 및 전극의 확산정도를 분석하기 위하여 시차열분석(differential thermal analysis, DTA), X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD), EDXA(electron dispersive X-ray analysis), SIMS(secondary ion mass spectroscopy)를 이용하였다. 그리고 전극라인의 선폭을 측정하기 위하여 시편을 적층 방향에 수직한 단면으로 절단하여 전극두께를 전자현미경 및 광학현미경을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 사용된 green sheet의 DTA분석을 나타낸 것으로, 먼저 200°C-450°C에서 결합제로 사용된 유기물이 연소되고 있으며, 적어도 3가지 다른 종류의 유기물이 사

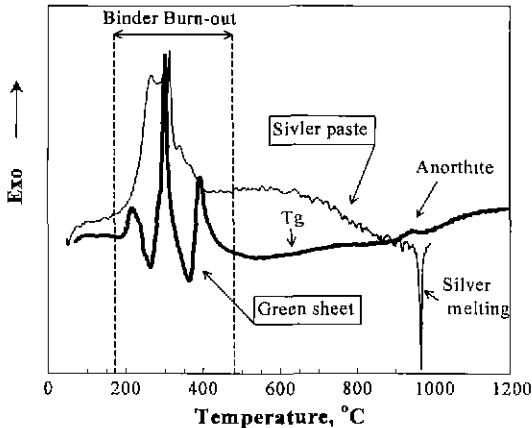


Fig. 3. DTA plots of green sheet and Ag paste(Heating rate : 10°C in air).

용되었음을 보이고 있다. 이때 연소된 결합제의 함량은 green sheet의 12.2 wt%를 차지하고 있었으며, green sheet를 930°C에서 30분간 소결 후 선수축률은 약 12%였다. 또한 약 930°C 부근에서의 발열피크는 Anorthite 혹은 calcite(CaCO_3)의 생성과 관련된 것으로 XRD 분석 결과 이를 확인할 수 있었다(본고의 후부에서 상세 설명). 따라서 본 실험에 사용된 green sheet는 결합제 제거를 위해서는 400°C-500°C에서 그리고 결정화를 위해서는 약 800°C-950°C에서 열처리되어야 할을 알 수 있다.

일반적으로 회로선폭의 심한 변화는 GHz대역의 고주파 영역에서 신호전달의 지연 및 신호손실을 초래하므로 회로선변은 가급적 평활하며, 회로단면의 경우 모서리가 곡선형보다 직선형의 경우 이러한 손실들을 줄일 수 있다.³⁾ DTA 분석결과를 토대로 Fig. 2의 열처리 이력에서 나타난 바와 같이 결합제 제거-소결의 2단계인 TP1과 보다 낮은 온도에서 1차 결합제 연소과정을 거친 후 다시 결합제 연소-소결의 3단계 열처리 조건을 부여한 TP2에 따라 초벌 적층소자를 소결하였을 때 전극회로의 상태변화를 관찰하였다.

Fig. 4의 소결되지 않은 초벌 적층시편에서는 인쇄된 Ag 전극 라인의 평균선폭은 약 16 μm 였으며, 2단계 전처리를 한 TP2시편은 결합제가 완전히 제거됨에 따라 평균선폭이 6.23 $\mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$ 로 감소하였고, 1단계 전처리를 한 TP1시편은 평균선폭이 6.56 $\mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$ 로써 TP2 시편에서 보다 다소 크게 나타났다. 이는 2단계 분해공정을 가진 TP2 시편의 Ag 전극이 보다 치밀화되었으며, 평균오차는 모두 2 μm 로서 동일한 반면 평균선폭이 TP1보다 TP2시편에서 다소 작게 나타난 것으로 보아 전극선로의 굴곡도는 TP2 시편에서 더욱 크게 나타날 것임을 알 수 있다. 이러한 결과는 TP2시편의 경우

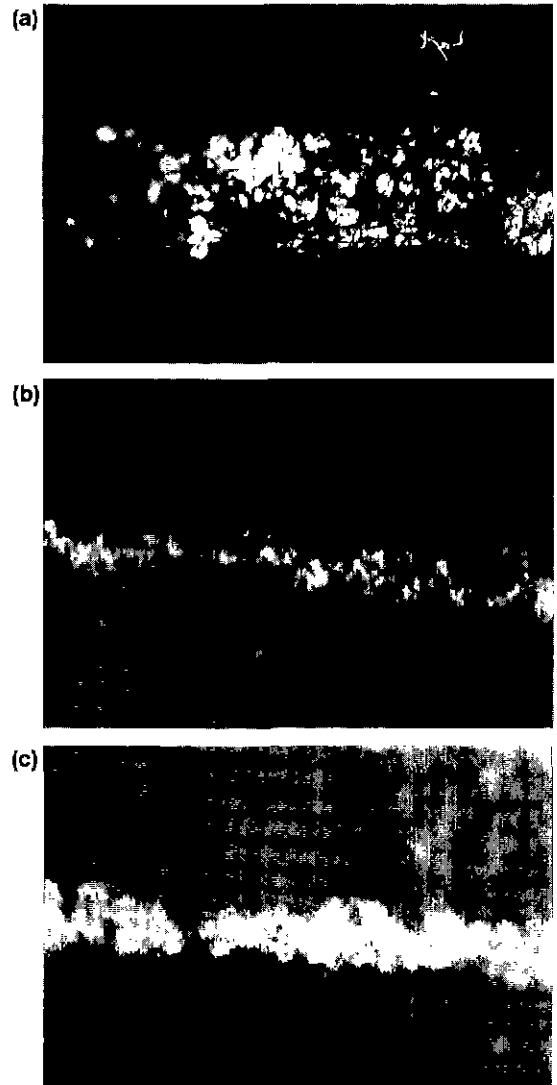


Fig. 4. Optical photographs of the interfaces of the glass ceramic substrate and the silver electrode with heat-treatment conditions : (a) as-laminated, (b) TP1 and (c) TP2.

2단계의 전처리 과정을 거치는 동안 결합제가 저온에서 충분히 제거되고 소결까지의 열처리 시간이 길어짐에 따라 Ag 전극의 유동성이 더욱 커졌기 때문으로 사료된다.

Fig. 5의 SEM 사진들에서 TP1과 TP2시편들의 글라스세라믹 기판-Ag 전극 계면의 미세구조를 살펴보면, 두 시편 모두 글라스세라믹 기판 및 Ag 전극 내에 상당량의 기공을 내포하고 있었으나, TP2 시편에 비하여 다소 높은 온도에서 1단계 결합제 연소 전처리를 행한 TP1시편에서 기공크기 및 기공밀도가 증가되는 경향을 관찰할 수 있었다. 또한 Fig. 5(a)에서 보이는 바와 같이 결합제

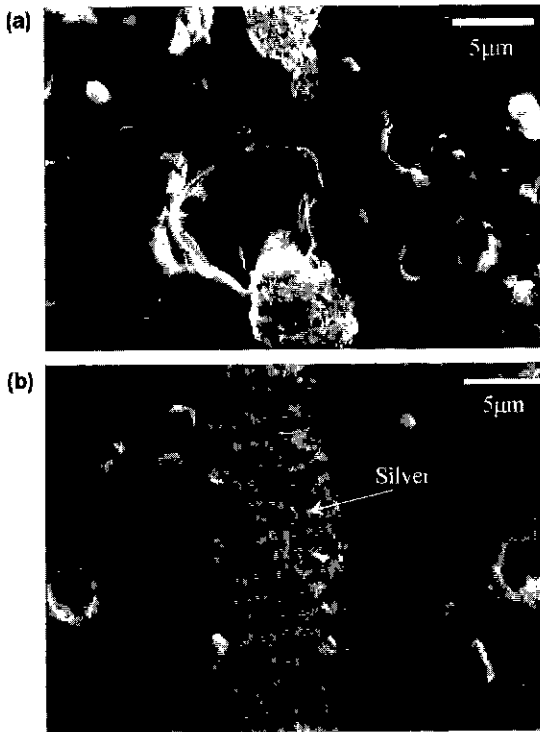


Fig. 5. SEM photographs of silver electrodes in LTCC substrates after firing : (a) TP1 and (b) TP2.

의 연소에 기인하여 발생된 가스가 Ag 전극 내부에 비정상적인 기공을 형성하여 전극 절단을 야기함과 동시에 소결 시 점도가 낮아진 유리질상이 이 기공으로 유입되었음을 발견할 수 있다. 따라서 결합제 연소공정의 제어가 전극의 형성 및 후막기판의 치밀도에 대단히 중요한 인자로 작용하고 있음을 알 수 있다.

각각의 열처리 조건 TP1과 TP2에서 소결시간에 따른

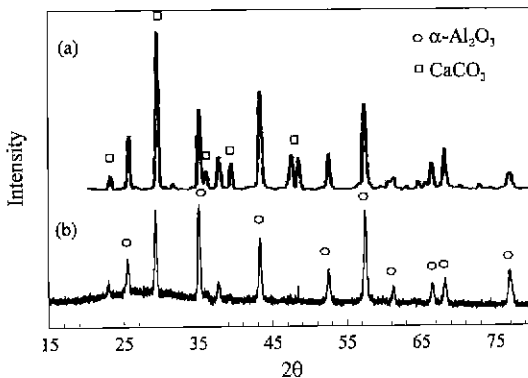


Fig. 6. XRD patterns of (a) the $\text{CaCO}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ standard sample and (b) the glass ceramic green sheet.

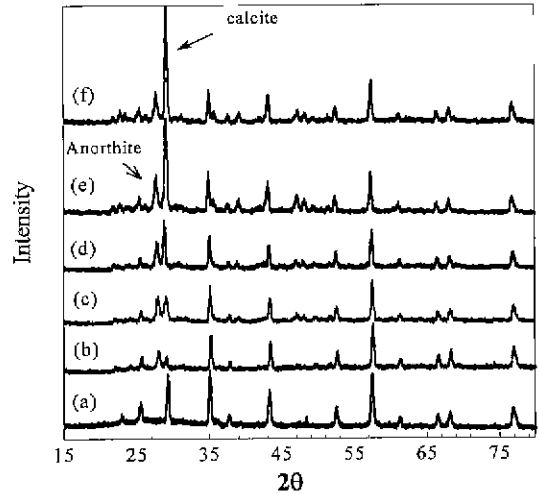


Fig. 7. XRD patterns of (a) green sheet and TP1 samples fired at 875°C for (b) 20 min, (c) 40 min, (d) 60 min, (e) 120 min and (f) 240 min.

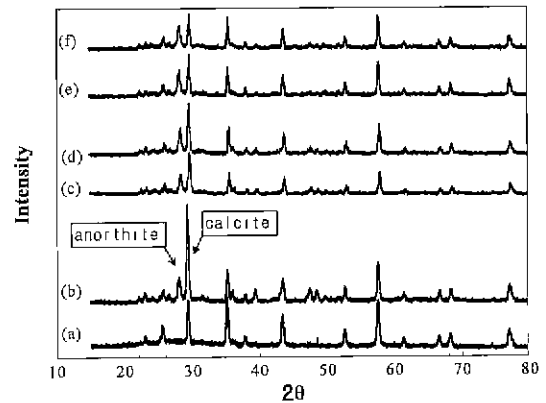


Fig. 8. XRD patterns of (a) green sheet and TP2 samples fired at 875°C for (b) 20 min, (c) 40 min, (d) 60 min, (e) 120 min and (f) 240 min.

후막기판에서의 상변화를 XRD 회절분석을 이용하여 조사하였다. 먼저 Fig. 6(b)의 green sheet의 XRD 패턴을 보면 대부분의 피크들은 Al_2O_3 결정을 나타내며, $2\theta=29^\circ$ 부근에서 calcite 피크도 나타나고 있는 것으로 미루어, green sheet는 유리분말과 알루미늄/calcite 결정립의 혼합물임을 알 수 있다. 이는 Fig. 6(a)의 $\text{CaCO}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ 표준시편의 XRD 회절 피크들과 비교하면 쉽게 확인할 수 있다.

다층후막 소결체의 경우, Fig. 7의 TP1과 Fig. 8의 TP2시편에서 소결시간에 따른 XRD 회절 피크들을 살펴보면, 소결시간의 변화에도 큰 변화를 보이지 않고 있는 Al_2O_3 결정과 함께 $2\theta=28^\circ$ 부근에서 새로운 anorthite 결정상이 발견되나, calcite 피크강도는 소결조건에 따라 큰

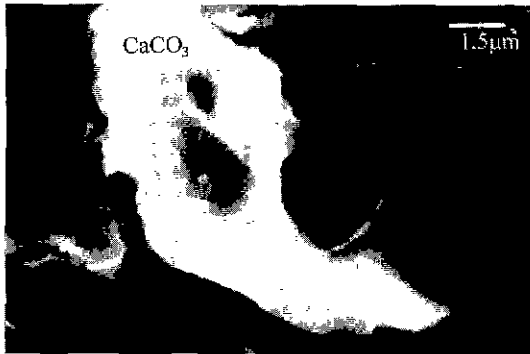
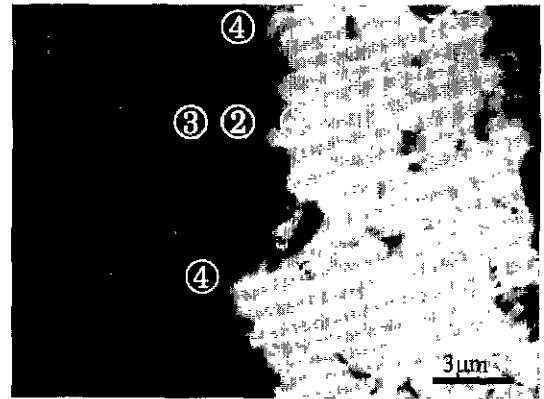


Fig. 9. The SEM image of CaCO₃ formed at the interface of the pore and the substrate.

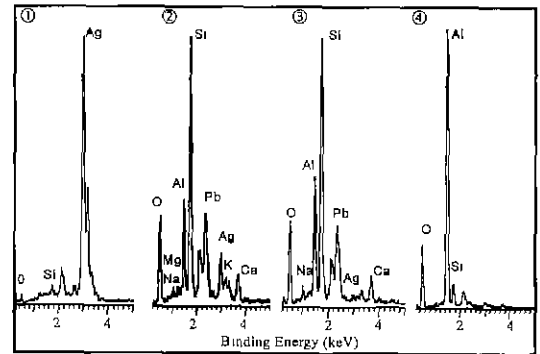
변화를 보이고 있다. 소결시간의 증가에도 anorthite 결정 피크는 소결조건에 따라 크게 변화하지 않고 피크강도가 상대적으로 약한 것으로 보아 anorthite는 소결 초기에 소량 생성되는 것으로 사료된다. 그러나 calcite피크는 TP1 시편에서는 소결시간의 증가에 따라 피크강도가 크게 증가되고 있는 반면에, TP2시편에서는 감소하고 있는 반대현상을 보이고 있어 calcite상의 생성/분해가 결합제 분해를 위한 전처리 조건에 크게 영향받고 있음을 알 수 있다.

TP1 시편에서 이와 같은 calcite 결정상의 생성은 시편의 소결온도가 875°C로서 CaCO₃의 열역학적인 분해온도 시점(깁스자유에너지=0)인 약 896°C보다 낮고 결합제 연소공정 중 발생한 CO₂ 가스가 소결체 외부로 충분히 제거되지 않고 기질 내의 기공에 포획되어 CO₂ 분압의 상승을 초래함으로써 유리질상의 CaO와 반응하여 불안정한 calcite상을 촉진하는 것으로 사료된다. 이것은 Fig 9에서 보는 바와 같이 생성된 calcite 결정상들이 주로 기공계면에 존재하고 있는 것으로 관찰되고 있으며, 또한 Fig. 8의 TP2 시편에서 보는 바와 같이 2단계의 연소과정을 부여함으로써 결합제 분해로 발생한 가스들이 소결 전에 충분히 제거된 경우는 CaCO₃ 결정상의 생성이 억제된 것으로부터 알 수 있다. 따라서 결합제의 분해공정 전처리 조건(온도, 체류시간, 승온속도 그리고 공기의 로 내 주입량 등) 및 소결조건은 전극의 형성뿐만 아니라 소결체 내의 상변화에도 크게 영향을 미치고 있다.

사용된 green sheet의 정확한 정량적 조성은 상용제품이기 때문에 알려지지 않고 있으나 봉규산염계 유리와 알루미늄이나 주요 성분을 이루고 있고, 이에 알칼리금속 및 알칼리토금속 등이 소량 첨가되어 있는 것으로 보고되고 있다.⁹⁾ 일반적으로 EDXA에서 검출되지 않는 경량원소인 lithium과 boron을 검출할 수 있는 SIMS 분석결과와 green sheet의 XRD분석으로부터 본 실험에 사용된 글라스 세라믹 green sheet은 Li, Na, K, Mg, Ca, Pb 등이 소량



(a)



(b)

Fig. 10. Diffusion of silver in the silver/substrate interface. (a) SEM backscattered image of TP1 sample and (b) EDXA spectra corresponding to the numbers drawing in (a).

Table 1. EDXA-ZAF Correction Analysis of the TP2 Sample

Elements	Crystal phases	Glassy phases
	Atomic %	
O	61.19	61.35
Al	25.29	10.99
Si	13.27	20.42
Na	0.90	1.24
K	-	1.27
Ca	1.98	1.57
Pb	0.30	2.56

첨가된 borosilicate 혹은 aluminoborosilicate계 유리와 알루미늄이나 calcite 결정립의 혼합물임을 알 수 있었다.

정성분석을 위하여 후막 소결체를 EDXA 분석한 결과 (Fig. 10), 후막 소결체는 Fig. 10(a)의 SEM 사진에서 검게 나타나는 영역 (No. 4)과 밝은 부분으로 보이는 영역(No. 2와 3)으로 크게 구분될 수 있었다. Table 1의

EDXA-ZAF correction 정량분석 결과를 보면 검은 영역에서는 Al_2O_3 와 SiO_2 가 약 2 : 1(atomic %)의 비를 가지고, 특히 Ca 함량이 다른 미량의 알칼리 원소에 비하여 비교적 높게 나타나고 있으며, 앞서 언급한 바와 같이 XRD 분석에서 anorthite가 발견되는 점으로 미루어 이 상은 anorthite계 결정상으로 사료된다. 그러나 밝게 보이는 영역에서는 Al_2O_3 : SiO_2 비가 거꾸로 약 1 : 2(atomic %)의 비를 가지며, 알칼리 원소들의 함량비는 결정상에 비하여 크지만 약 1.3 atomic%를 전후한 동일한 함량비를 보이고 있는 것으로부터 유리질상임을 알 수 있다. 특히 Pb의 경우 결정상에 비하여 유리질상에서 약 8-9배의 농도를 보이고 있는 점은 주목할만 하다. Carbon 이하의 경량원소는 EDXA 검출한계를 벗어나 있으므로 Table 1의 EDXA-ZAF 분석결과에서 lithium과 boron은 표기되지 않았다. Green sheet의 유리조성계에 있어 lithium은 다른 알칼리 원소들과 같이 미량 함유되어 있을 것으로 예상되며, boron의 경우 유리형성제로써 사용되어 그 대부분이 소결체의 유리질상에 존재할 것으로 사료되나, 이들 원소에 대한 미세구조적 화학분석을 행하는 것은 불가능하였다.

글라스세라믹 기질에서 Ag 전극의 확산정도를 관찰하기 위하여 Fig. 10(a)에 14로 나타낸 지점들의 EDXA 분석을 행한 결과, Fig. 10(b)에 보이는 바와 같이 Al_2O_3 - SiO_2 -CaO(anorthite)결정상에서는 Ag가 거의 확산되지 않은 반면에 SiO_2 - Al_2O_3 -PbO를 주성분으로 하는 유리질상에서는 전극계면에 가까울수록 Ag의 피크 강도가 크게 나타나 Ag 이온은 결정상보다 유리질상을 통하여 확산되고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 치밀한 구조와 높은 융점을 가지는 결정상보다 내부에 많은 홀을 지니고 있는 망목상 구조를 가지는 유리질상이 소결온도에서 결정상보다 더 높은 유동성을 가질 것이므로 이와 같은 유리의 구조적, 물리적 특성이 Ag 이온의 이동에 용이한 환경을 제공하기 때문으로 사료된다.

또한 이러한 Ag 이온의 확산거동은 EDXA-ZAF 정량 분석 결과에서 보듯이 Ca와 Pb 이온의 거동과 깊은 관련이 있는 것으로 사료된다. 결정상에서 다른 알칼리 함량이 CaO에 비하여 대단히 적은 반면 유리질상에서는 거의 동일한 함량을 보이는 것은, 일반적으로 SiO_2 -CaO계는 결정화 경향이 매우 크기 때문에 알루미늄이나 결정립을 촉매로 하여 알루미늄 결정립 계면에서 SiO_2 -CaO($-Al_2O_3$) 결정화가 일어나기 때문이며, 또한 Ca 이온은 유리질상에 존재할 경우 음이온인 비가교 산소와의 결합력이 커서 유리질상의 점도를 상승시키는 효과를 나타낸다. 이에 반하여 Pb 이온은 이온반경이 크고 분극율이 커서 전자의 이동도가 크기 때문에 넓은 조성범위에서 융점과 점도를 낮춤으로써 유리형성을 용이하게 만드는 효과를

가진다. 이와 같은 결과로부터 적절한 알칼리 이온 혹은 유리수식 첨가제의 조정 및 결정화를 통하여 음이온의 확산을 제어할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

LTCC용 green sheet-Ag 전극을 이용한 다층후막의 제조에 있어서 결합제의 분해공정이 소결특성에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 결합제 분해를 위한 열처리 공정시 연소가스의 발생량 및 소결체 외부로의 제거여부는 다층후막에 인쇄된 금속 전극의 형태, 즉 선변의 굵곡도 및 전극선로의 절단뿐만 아니라 후막 소결체의 생성상 등에 큰 영향을 주고 있어 결합제의 분해온도, 체류시간, 승온속도 등과 같은 열처리 요소 및 로내 공기의 주입량 등의 분해공정의 적정화가 필수적이다.

Ag 전극의 기판으로의 확산은 결정립에 의해 저지되고 있는 반면에 주로 유리질상을 통하여 이루어 지고 있으며, 이는 유리조성계의 Ca와 Pb이온의 거동과 직접적인 관계를 나타내어, 적절한 기판조성의 선택에 의한 Ag 전극의 확산 제어 가능성을 보여 주었다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 한국학술진흥재단의 Post.Doc. 연구프로그램 및 1998년도 한양대학교 교내연구비에 의해 수행되었음.

REFERENCES

1. R. R. Tummala, "Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(5), 895-908 (1991).
2. M. Massiot, "Low Temperature Co-fired Ceramic : An Emerging Technology in Europe." ISHM 91 Proceedings, 521-522 (1991).
3. M. Kato, S. Nishigaki, "Application of Low Temperature Fired Multilayered Substrates to High Frequency." ISHM 92 Proceedings, 263-268 (1992).
4. H. Mandai, N. Nakajima and K. Tongegawa, "Advanced Ceramic Multilayer functional Packages for Telecommunications Equipment." IMC 1996 Proceedings, Omiya, April, 183-186 (1996)
5. A.A. Shapiro, D.F. Elwell, "Structure-Property Relationships in Low-Temperature Cofired Ceramic," ISHM 94 Proceedings, 306-311 (1994).
6. C. Makihara, K. Ikeda, H. Wada, Y. Sawa and S. Tanahashi, "Multifunctional Ceramic Substrates and

- Packages for Telecommunication Applications," ISHM 94 Proceedings, 243-247 (1994).
7. M. Totokawa, J. Ishikawa, A. Kobayashi, "Study of the Strain Mechanism of Multilayer Ceramic Substrate," IMC 94 Proceedings, Omyia, April, 195-199 (1994).
 8. W. S. Hackenberger, T. R. Shrout, J. P. Dougherty and R. F. Speyer, "Real Time Sintering Observations of LTCC Substrate and Conductor Materials," ISHM 92 Proceedings, 82-87 (1992).
 9. W.S. Hackenberger, T.R. Shrout and J.P. Dougherty, "Sintering Phenomena and Microstructural Development in LTCC Multilayer Substrates," ISHM 93 Proceedings, 215-220 (1993).