

LTCC용 저/중유전율 유전체 후막의 동시소성

최영진^{*,**} · 박정현^{*,**} · 고원준^{*,**} · 박재환^{*} · 남 산^{**} · 박재관^{*†}

*한국과학기술연구원 복합기능세라믹스 연구센터

**고려대학교 재료공학과

Co-Firing of Low- and Middle- Permittivity Dielectric Tapes of Fabricating Low-Temperature Co-Fired Ceramics

Young-Jin Choi^{*,**}, Jeong-Hyun Park^{*,**}, Won-Jun Ko^{*,**}, Jae-Hwan Park^{*},
Sahn Nahm^{**} and Jae-Gwan Park^{*†}

*Multifunctional Ceramics Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(2004년 8월 16일 받음, 2004년 10월 6일 최종수정본 받음)

Abstract Herein, we report on the co-firing of a low-K wiring substrate and a middle-K functional substrate in LTCC. Firstly, we researched the sintering behavior and dielectric properties of the low-k wiring substrate comprised by alumina and glass frit with ϵ_r of 6~7 and the middle-k functional substrate comprised by $Ba_5Nb_4O_{15}$ and glass frit with ϵ_r of 20~30. The warpage and delamination between the hetero layers of the low-K and the middle-K composition were also studied. In particular, physical matching of the hetero layers could be possible by adjusting of the sintering properties of the composition. We observed that an introduction of the glass frit to the low- and middle-K substrate gives rise to a minimization of an effect given by separation of the hetero layers, and modification of the fraction of the glass frit accompanied by a variation of the composition could control the sintering behavior and its beginning temperature. In the case of co-firing of the L03 as the low-K wiring substrate composition and the M03 as the middle-K functional substrate composition at 875°C, we could fabricate a desirable structure of hetero layers without any kinds of structural defects such as separation, warpage, delamination, pore trap, etc. We suppose that the co-firing techniques described in this study would provide a helpful method to fabricate a LTCC multi-functional for the next generation.

Key words LTCC, $Ba_5Nb_4O_{15}$, co-firing, glass frit.

1. 서 론

이동통신 및 정보통신 분야의 발전에 따라 전자부품들을 소형·경량화하는 것이 매우 중요한 기술요소로 부각되고 있으며, 이를 위해서는 기판의 배선밀도를 높이는 것과 개별 부품 또는 모듈의 크기와 무게를 줄이는 것이 필요하다. 저온 동시소성 세라믹(Low Temperature Co-fired Ceramic: LTCC) 기술을 활용하면 고밀도의 배선기판과 다양한 형태의 수동부품들을 일체화할 수 있어서 소형·경량화된 복합부품을 제조할 수 있다.^{1,2)}

현재까지의 LTCC는 거의 대부분이 전기적 길이를 고려치 않는 단순한 3차원 고밀도 배선기판의 개념에 불과했다. 즉, 저항(resistor, R), 인덕터(inductor, L), 캐패시터(capacitor, C)의 수동소자를 내장하지 않는 형태로

서 단순히 집적회로를 중심으로 한 상부의 실장면적(footprint)을 좁게 하는 목적으로 활용되어 오고 있다. 그러나 향후 LTCC 기술에서는 더 많은 수동소자를 하나의 모듈 안에서 동시소성하기 위해 Fig. 1에 나타난 바와 같이 유전율 6~9 정도의 배선기판외에 유전율 20~80 정도의 중유전율, 유전율 수 백 이상의 고유전율 등의 조성 등을 동시에 구현해야하는 필요성이 강하게 부각될 것으로 예상된다.³⁻⁵⁾ 또한 MLCC (Multi-layer ceramic capacitor) 및 SAW 필터(surface acoustic wave filter) 등과 같은 부품들을 LTCC 구조 안에서 캐비티를 형성한 후 탑재함으로써 하나의 모듈 개념으로서 다기능화하는 차원의 연구가 이루어지고 있으며 궁극적으로는 복합기능 세라믹 모듈(Multi-functional ceramic module)로서 발전해 나갈 것으로 전망된다. 특히, 저유전율 배선기판과 중유전율 기능성 기판 기술은 현 단계에서 중요한 분야로 여겨지고 있다.

[†]E-Mail : jgpark@kist.re.kr

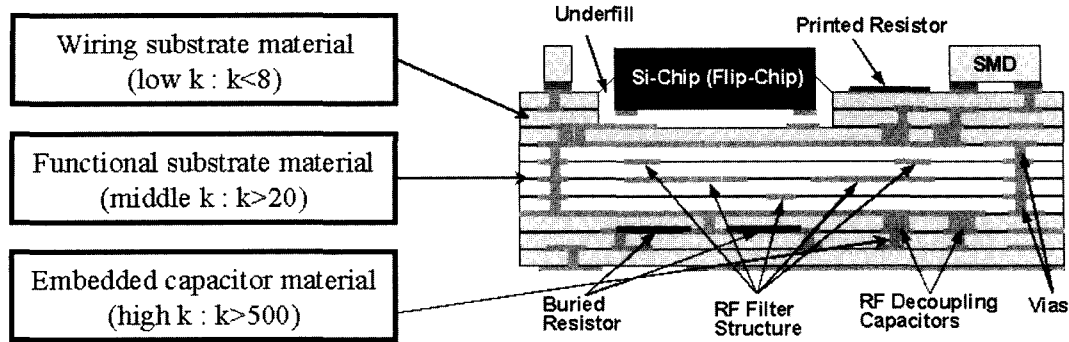


Fig. 1. The structure of advanced future LTCC module.

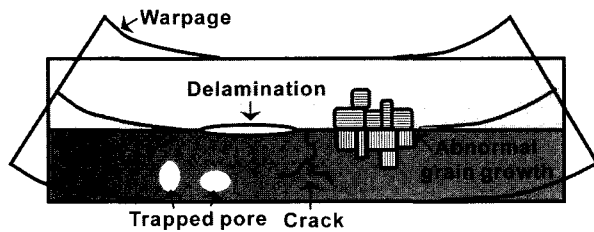


Fig. 2. Various defects on bonding of hetero LTCC material system.

이러한 증고유전율 기능성 기판 후막 테이프와 저유전율 배선기판 후막 테이프를 함께 적층하여 동시소성하는 경우 Fig. 2에 나타난 바와 같이 여러가지 문제들이 수반된다. 첫째는 이종재료 간 최종 수축율 차이에 의한 휨(warping)과 박리(delamination) 현상이다. 최종수축율 차이가 1~2% 정도만 게재 되어도 수 % 이상의 휨이 나타나게 된다. 최종수축율이 같다고 해도 수축거동이 달라지면 이종재료 간에 서로 소결 제한(constraint sintering) 현상이 발생하게 되어 소성수축이 현저히 감소하는 결과를 초래하게 된다. 이 밖에도 이종재료 간의 화학적 상호작용으로 인한 유전율 및 Q값의 감소라는 문제와 전극과 유전체 간의 상호반응 등이 문제가 된다. 현재 Dupont을 비롯한 몇몇 선진사에서 유전율 6~8 사이인 자사의 배선기판 조성물과 물리적 화학적으로 매칭되는 유전율 20~40 사이인 기능성 기판조성을 개발 완료한 단계에 있으나 시장에 출시된 바는 없으며, 전세계적으로 이와 같은 LTCC 모듈 내에서 동시소성이 가능하고 물리적 화학적 전기적으로 매칭되는 저, 중, 고유전율 유전체 조성에 대한 연구개발이 활발히 이루어지고 있다.^{6,8)}

본 연구에서는 유전율 6~9 대역인 저유전율 배선기판 재료와 유전율 20~30 대역인 증고유전율 기능성 기판 재료를 LTCC 적정 온도인 875°C의 동일한 온도에서 접합시키는 몇 가지 사례를 제시하고, 특히 이러한 과정에서 흔히 나타나는 이종재료의 분리, 휨 또는 박리 등의 문제들을 어떻게 해결할 수 있는지 논의한다.

2. 실험 방법

저유전율 배선기판 및 증고유전율 기능성 기판 재료의 저온동시소성을 위하여 이에 적합한 유리 프리트 조성을 설계하였다. 유리 조성 시뮬레이터인 SciGlass (V3.5, Scivision, USA)를 이용하여 유리의 전기적 특성을 예측하고 실제 제조된 유리의 전기적 특성을 비교분석하는 과정을 통해 유전손실 값이 낮은 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 계 유리 기본 조성을 선택하였다. 무게비로 SiO_2 , B_2O_3 및 Al_2O_3 의 합이 92% 이상이 되게 하였고 이 조성에 대하여 알칼리 토류 산화물로서 CaO 및 ZnO를 선택하여 그 종류 및 함량을 변화시켰다.

$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ (RO: CaO, ZnO)계 유리를 제조하기 위해서 출발물질로 SiO_2 , H_3BO_3 , Al_2O_3 , CaCO_3 (99%, Junsei Chem. Co., Japan), ZnO (99.9%, High Purity Chem. Co., Japan)를 사용하여 용융급냉법에 의해 평균 입경이 2~3 μm 범위인 저온소결용 유리 분말을 제조하였다. 유리의 전이점(T_g), 연화점(T_s) 및 열팽창계수 등의 물리적 특성은 딜라토미터 (Tokyo Dilatronic, Japan)를 이용하여 측정하였으며, 유전특성은 디스크 형태로 유리를 가공한 후 1 MHz에서 LCR meter (HP4284A, Hewlett-Packard, USA)를 이용하여 측정하였다.

저유전율 배선기판용 모재료인 알루미나와 증고유전율 기능성 기판용 모재료인 $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 세라믹스에 자체개발한 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 계 유리 프리트 첨가제를 5~50 wt.% 첨가하였다. 일반적인 세라믹 공정을 거쳐 10 mm 지름의 시편을 성형한 후 800~950°C 온도 범위에서 2 시간 동안 소결하여 개별적인 소결특성 및 유전특성을 평가하였다.

한편, 저유전율 배선기판과 증고유전율 기능성 기판 재료를 후막화하기 위하여 vinyl 계 바인더 (B73225, Ferro, USA)를 사용하여 닥터 블레이드법으로 그린 쉬트를 제조하였다. 후막화된 저/증고유전율 기판 재료는 각각 수~수십 층 적층하였다. 적층된 그린 칩은 전기료를 이용하여 400°C의 온도에서 탈 바인더 공정을 거친 후

LTCC 적정온도인 800~950°C의 범위에서 소결하여 이 종재료 간에 발생하는 분리, 휨, 박리 등의 결함을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

저유전율 배선기판 및 중유전율 기능성 기판 재료의 저온동시소성을 위하여 설계된 G-시리즈 유리는 Li₂O, K₂O 등의 알칼리 산화물 (alkali oxide, R₂O)의 첨가를 완전히 배제하고 알칼리토류 산화물 (alkali earth oxide, RO)만을 첨가하여 설계하였다. 기본적으로는 SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃를 주조성으로 하고 여기에 CaO, ZnO가 일부 포함된 조성이다. Table 1에는 저온동시소성을 위하여 설계된 유리 프리트의 물리적/전기적 특성을 나타내었다.

측정된 유리 시편의 물리적 특성을 보면, 밀도의 경우 전체적으로 2.2~2.3 g/cm³의 범위를 나타내었다. 열팽창계수($\alpha_{RT-400^\circ C}$)의 경우 2.8~3.1×10⁻⁶ ppm/°C 사이의 범위로 측정되었으며 알루미늄 기판의 열팽창계수(7.0×10⁻⁶ °C)보다 낮고 실리콘의 열팽창계수(3.4×10⁻⁶°C)와 유사한 결과를 나타내었다. 유리의 전이점(T_g)은 614~684°C의 범위, 유리의 연화점(T_s)은 701~755°C의 범위로 얻어졌으며, 유리 성분 중 CaO의 양이 증가할수록 유리의 전이점(T_g)과 연화점(T_s)이 증가하는 것을 알 수 있다. 유리 시편의 전기적 특성을 살펴보면 5 이하의 낮은 유전율과 0.2% 미만의 낮은 유전손실 값이 얻어졌다.

Fig. 3(a), (b)에는 G-시리즈 유리 프리트에 필러로 알루미늄이 30 wt.% 첨가된 경우의 소결특성을 나타내었다. 유리 기본조성 중 CaO가 없는 G06 유리 프리트를

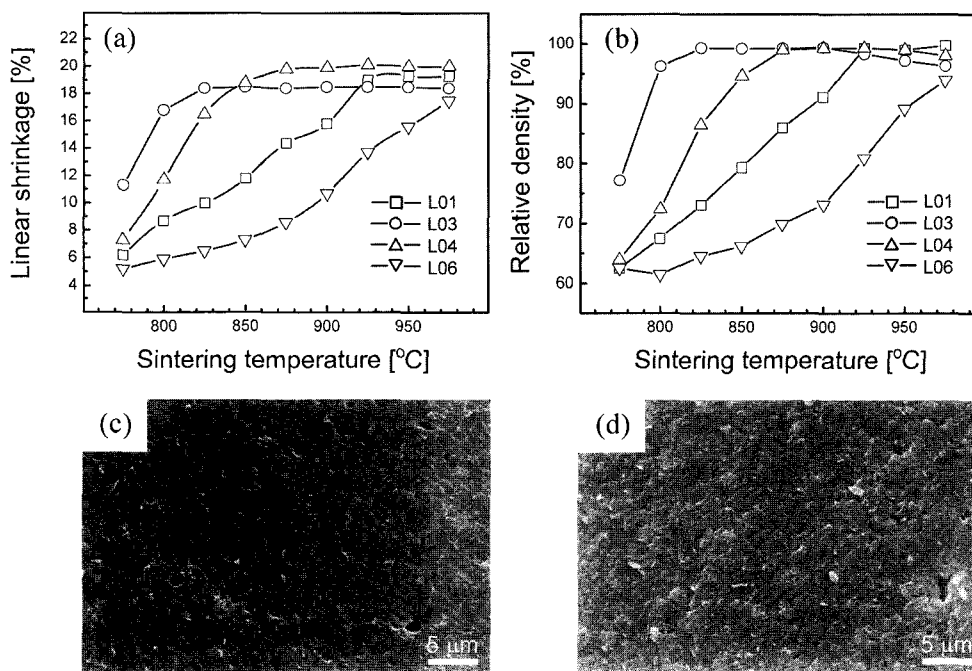


Fig. 3. The effect of glass composition on the temperature dependence of the sintering behaviors and microstructures when 30 wt.% of alumina filler added. (a) linear shrinkage, (b) relative density, (c) G03 sintered at 825°C, and (d) G04 sintered at 875°C.

Table 1. Physical and electrical properties of the glass additives for wiring and functional substrates used in this work.

		G00	G01	G02	G03	G04	G05	G06
Chemical composition	CaO [wt%]	0.00	0.88	1.76	2.65	3.55	4.45	5.36
	ZnO [wt%]	7.59	6.35	5.10	3.84	2.57	1.29	0.00
Density [g/cm ³]		2.27	2.26	2.25	2.25	2.24	2.23	2.23
Physical properties	$\alpha_{RT-400^\circ C}$ [10 ⁻⁶ /°C]	2.8	2.9	3.0	3.0	3.0	3.1	3.1
	Glass transition point (T _g) [°C]	614	622	625	637	650	664	684
	Glass softening point (T _s) [°C]	701	709	710	710	727	737	755
Dielectric properties	[†] Permittivity	4.0	4.1	4.1	4.2	4.2	4.3	4.3
	[‡] Dielectric loss (%) [@MHz]	0.21	0.16	0.13	0.06	0.07	0.14	0.15

[†]Permittivity and [‡]tan δ (%) were measured using a LCR meter at 1 MHz (4284A, Hewlett-Packard, USA).

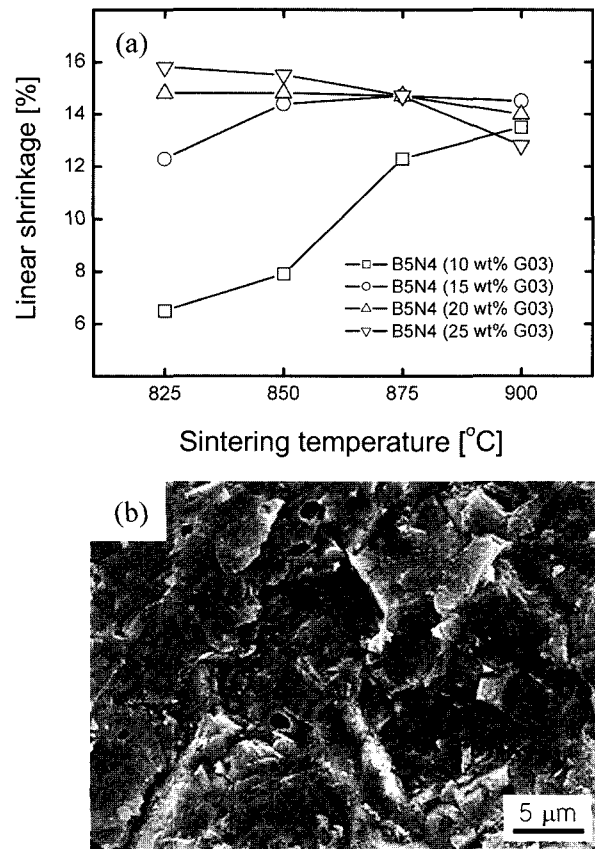
Table 2. Sintering behaviors and dielectric properties of the typical wiring substrates sintered at various temperature.

Sample code	Sintering properties			Dielectric properties	
	Optimum sintering temp. [°C]	Linear shrinkage [%]	Relative Density [%]	Permittivity [@MHz]	Dielectric loss (%) [@MHz]
L03	825	18.4	99.2	5.4	0.07
	850	18.5	99.3	5.1	0.06
	875	18.4	99.3	5.1	0.06
L04	875	19.0	98.7	5.3	0.14
	925	19.0	99.4	5.3	0.06
	950	19.3	99.6	5.4	0.05

첨가한 L06의 경우에는 950°C 이상의 소성온도에서도 치밀화가 거의 이루어지지 않았지만 L01의 경우에는 소결 온도 925~975°C 범위에서 수축률 19% 이상, 상대밀도 95% 이상으로 치밀화가 진행된 것을 알 수 있었다. L03와 L04의 경우는 900°C 이하의 저온부에서 매우 넓은 치밀화 영역을 나타내는 것으로 보아 저온소결 특성이 우수한 것을 알 수 있었다. Fig. 3(c), (d)에는 G-시리즈 유리 프리트에 필러로 사용된 알루미늄이 30 wt.% 첨가된 복합 소결체의 미세구조를 나타내었다. Fig. 3(c)는 L03을 850°C에서 소결한 경우, Fig. 3(d)는 L04를 875°C에서 소결한 경우의 미세구조 사진이다. 바다 형태로 보이는 유리 매트릭스에 알루미늄이 분말이 적절히 분포되어 있으며 μm 단위의 기공은 관찰되지 않았다. Table 2에는 대표적인 저유전율 배선기판용 bulk 재료의 소결특성 및 유전특성을 정리하여 나타내었다. 전체적으로 유전율은 5.0~5.5 사이의 범위, 유전손실 값은 0.05~0.14% 사이의 범위로 매우 우수한 유전특성을 나타내었다.

한편, 중유전율 기능성 기판 재료로 사용하기 위하여 모재로 $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 유전체 세라믹스에 저유전율 배선기판에 첨가된 유리 프리트를 저온 소결 조제로 5~30 wt.%의 범위로 첨가하여 875°C에서 소결하였을 때의 선 수축률 및 미세구조 사진을 Fig. 4에 나타내었다. G03 유리 프리트가 15 wt.% 이상 첨가되었을 때, $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 세라믹스는 875°C의 소성온도에서 상대밀도 95% 이상의 치밀화가 일어났으며, 25 wt.%의 유리 프리트가 첨가된 경우에는 과소결 현상으로 인하여 고온부에서 오히려 수축률이 감소하였다. 그러므로 $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 세라믹스를 중유전율 기능성 기판 재료로 사용하기 위해서는 G03 유리 프리트가 15~20 wt.%의 범위로 첨가되는 것이 적절한 범위인 것을 알 수 있었다. 이 때, $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 세라믹스는 825°C~875°C의 범위의 소성온도에서 유전율(k) 16~28, 품질계수(Qxf) 1000~3000 GHz, 공진 주파수 온도계수(τ_f) -50~+10 ppm/°C의 매우 양호한 마이크로파 유전특성을 나타내었다.

이종재료 동시소성을 위하여 저온소결 및 유전특성이 우수한 저유전율 배선기판과 중유전율 기능성 기판 재료

**Fig. 4.** The linear shrinkage and the microstructure of the $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ceramics with 15 wt.% G03 glass.

들을 선정하여 바인더 (binder)와 일정 비율로 혼합한 후 테이프 캐스팅하여 후막화 하였다. Table 3에는 875°C의 소성온도에서 소결한 후막 적층체의 소결특성 및 유전특성을 정리하여 나타내었다. 저유전율 배선기판 재료인 L-시리즈는 대부분 95% 이상의 상대밀도, 5~6 범위의 유전율, 0.05% ($Q > 2000$) 미만의 유전손실 값을 나타내었다. 중유전율 기능성 기판 재료인 M-시리즈는 23~24 범위의 유전율, 0.2~0.3% ($300 < Q < 500$) 범위의 유전손실 값을 나타내고 있었으며, 고주파에서 측정된 M-시리즈의 품질계수는 5500~8300 GHz로 매우 양호한 고주파

Table 3. Sintering behaviors and dielectric properties of various LTCC tapes investigated for co-firing.

Sample code	Optimum sintering temp. [°C]	Linear shrinkage [%]	Relative Density [%]	Permittivity [@MHz]	Dielectric loss (%) [@MHz]	Q-value [@MHz]
L01	18.2/18.3/18.6	0.22	99.9	5.59	0.047	2100
L03	17.4/17.1/17.3	0.25	98.8	6.63	0.045	2200
L04	16.8/15.9/17.3	0.06	99.4	6.60	0.028	3600
M02	17.7/17.9/15.9	0.27	95.3	24.83	0.244	410(Qxf=8300GHz) [†]
M03	16.5/17.1/12.0	0.15	97.5	23.43	0.310	320(Qxf=2000GHz) [†]

[†]Quality factor (Qxf) were measured using a network analyzer in the frequency range of 12~16 GHz.

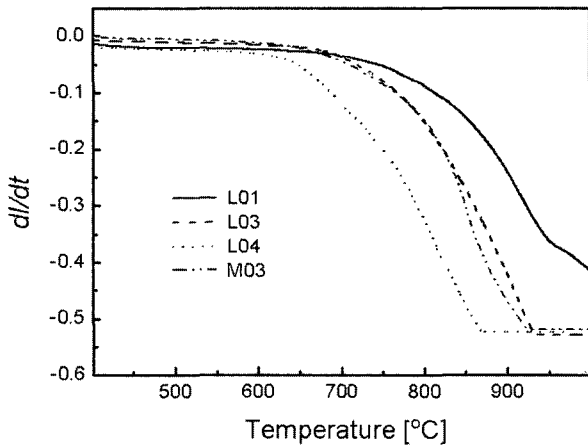


Fig. 5. The dilatometric shrinkage curves of various LTCC tapes investigated for co-firing.

유전특성을 나타내었다.

Fig. 5에는 dilatometer를 사용하여 분 당 5°C의 속도로 승온 과정에서 측정된 후막 시편들의 소성수축거동을 나타내었다. 저유전율 배선 기판인 L-시리즈의 경우 첨가되는 알칼리 조성 및 알루미늄 필러의 첨가량을 변화시킴으로서 소성수축거동이 변화하는 것을 알 수 있었다. 특히, L03와 M03의 소성수축거동을 보면 거의 비슷한 온도에서 수축이 시작되는 것을 알 수 있으며, 전체적인 소성수축거동이 비슷한 것을 알 수 있었다.

Fig. 6은 소성수축거동이 비슷한 저유전율 배선기판 재료인 L03와 중유전율 기능성 기판 재료인 M03를 이중

구조로 적층한 후 875°C의 온도에서 소결한 후 얻은 소결체의 광학 및 SEM 계면 사진이다. L01, L04와 M03를 이중 구조로 적층한 경우에는 소성수축이 시작되는 온도와 전체적인 소성수축거동의 불일치로 인하여 휨, 박리 현상이 발생하였으나, Fig. 6에서 볼 수 있듯이 L03과 M03의 경우는 소성수축이 시작되는 온도와 전체적인 소성거동이 비슷하여 일반적으로 이중재료 간 동시소성 시 발생하는 분리, 휨, 박리, 계면에서의 기공 트랩 등의 결함이 없는 매우 양호한 이중재료 간의 동시소성이 이루어진 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 LTCC용 저유전율 배선기판 조성과 중유전율 기능성 기판 조성을 후막화하여 접합한 후 그 동시소성 거동을 조사하였다. 저유전율/중유전율 기판 재료에 동일한 유리 프리트를 첨가하여 이중재료 간의 분리 현상을 최소화하였으며, 휨이나 박리 등의 결함을 해결하기 위하여 첨가되는 유리프리트의 조성의 변동을 통해 전체적인 수축거동을 비슷하게 제어할 수 있었다. 저유전율 배선기판 조성인 L03과 중유전율 기능성 기판 조성인 M03를 875°C의 소성온도에서 동시 소성한 경우 이중재료 간의 분리, 휨, 박리, 계면에서의 기공 트랩 등의 결함이 없는 매우 양호한 이중재료 접합체를 얻을 수 있었다. 이러한 이중재료의 동시소성 기술은 차세대 다기능성 LTCC 복합 모듈을 구현하는데 효과적으로 적용

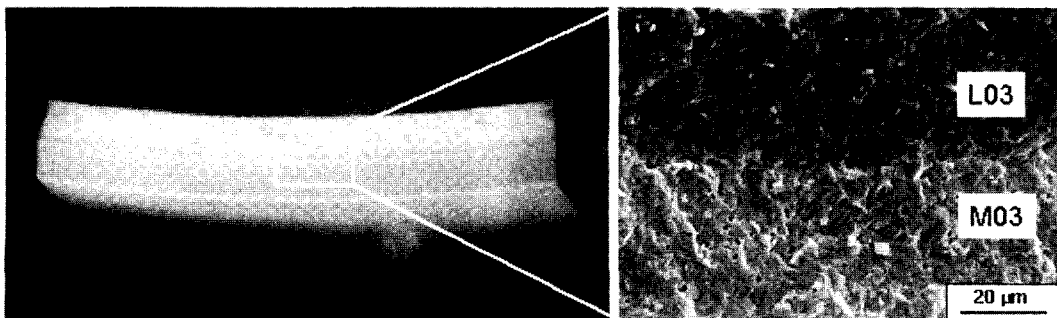


Fig. 6. Optical microscopic and SEM image of the co-fired LTCC tapes.

될 수 있을 것을 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업의 일환인 '차세대소재성형기술개발사업단'의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. R. R. Tummala, J. Am. Ceram. Soc., **74**(5), 895 (1991).
2. H. T. Sawhill, Ceram. Tran., **26**, 307 (1987).
3. Y. J. Choi, J. H. Park, J. H. Park and J. G. Park, Mater. Lett., **58**(25), 3102 (2004).
4. Y. J. Choi, D. S. Shin, J. H. Park and J. G. Park, J. Kor. Ceram. Soc., **40**(2), 172 (2003).
5. D. S. Shin, Y. J. Choi, J. H. Park, S. Nahm and J. G. Park, J. Kor. Ceram. Soc., **40**(1), 98 (2003).
6. T. Hu, H. Jantunen, A. Deleniv, S. Leppavuori, S. Gevorgian, J. Am. Ceram. Soc., **87**(4), 578 (2004).
7. H. Jantunen, T. Hu, A. Uusimaki and S. Leppavuori, J. Eur. Ceram. Soc., **24**, 1077 (2004).
8. C. S. Hsi, D. F. Chen, F. M. Shieh and S. L. Fu, Mater. Chem. Phys., **78**, 67 (2002).