

# 저온동시소성 세라믹스의 저온 소결

글 \_ 김민한, 남 산 || 고려대학교 재료공학과  
snahm@korea.ac.kr

## 1. 서 론

유전체 재료를 마이크로파에 응용하려는 시도는 1939년에 Richtmyer에 의해  $TiO_2$ 를 이용한 유전체 공진기의 연구가 최초로 이루어진 이래로 점차 마이크로파 소자의 소형화와 관련하여 높은 유전 상수를 갖는 물질의 개발이 주류를 이루었다.<sup>1)</sup> 산화물 이외의 유전 상수가 큰 재료의 유전 분산(dielectric dispersion)은 대부분 마이크로파 이하 대역에서 일어나므로, 마이크로파 대역에서 사용할 수 있는 유전상수가 큰 재료는 주로 산화물 유전체 재료에 국한된다. 복합 페롭스카이트(Perovskite) 계인  $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ,  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ , BaO- $TiO_2$ 계, BaO- $Re_2O_3$ - $TiO_2$ 계,  $ReAlO_3$ - $CaTiO_3$ 계 등이 대표적 산화물 유전체 재료이다.<sup>2-4)</sup> 이와 같은 산화물 유전체 재료는 비교적 우수한 마이크로파 유전 특성에도 불구하고 1300°C 이상의 높은 소결 온도 때문에 Ag, Cu 등의 전극과 동시 소성이 불가능하므로, 900°C 이하에서 소결 가능한 저온동시소성 세라믹(LTCC, Low Temperature Co-fired Ceramics) 재료에 대한 연구, 특히 수 GHz에서 응용 가능한 저유전율 재료 개발에 연구의 초점이 맞춰져 있었다. 1990년을 전후한 시기에 저온동시소성 세라믹이 개발된 당시에는 다양한 용도에서의 개발·보급이 기대되었으나 군사용이나 항공우주용과 같이 높은 신뢰성이 요구되는 분야에만 제한적으로 사용되었을 뿐, 기존의 수지 다층 기판이나 고온동시소성 세라믹(HTCC, High Temperature Co-fired Ceramics)에 가려 그 시장이 기대했던 것만큼 확대되지는 않았다. 지금까지는 유기(organic) 물질이 제작 및 비용 요건을 충족시키기 때문에 마이크로파 디바이스의 패키징 물질로 이용되어

왔지만 이들 물질은 특히 고주파수화에 따라 손실의 증가에 따른 성능 저하나 열에 취약한 문제로 인해 많은 제한이 따른다. 이를 보완하기 위하여 세라믹과 폴리머의 장점만을 이용하여 가공성, 전기적 특성(Q, K)을 개선하는 세라믹-폴리머 복합 재료도 고려될 수 있으며, 일부에서는 이에 대한 연구도 진행되고 있으나 아직 가시적인 큰 성과를 보여주고 있지는 못하다.<sup>5)</sup> 따라서 다양한 마이크로파 디바이스의 증가된 신호처리 속도 및 다기능성을 만족시키는 새로운 물질로서 다양한 유전율을 가지는 저온동시소성 세라믹이 개발, 적용되고 있다. LTCC 기술은 유전체 세라믹 층과 Ag, Cu 등과 같은 전도도가 높은 내장 전극이 조합된 형태를 취하는 복합 구조로 큰 시장성이 전망되는 고밀도의 다층칩 모듈(Multi-Chip Module) 또는 board, 기판 개념에서 능동 부품과 수동부품을 집적화하는 SoP (System on Package)를 실현할 수 있는 방법으로 각광받고 있다.<sup>6)</sup>

LTCC 소재는 기존의 마이크로파 유전체에 요구되는 높은 유전율, 낮은 유전손실 및 0 ppm/°C에 가까운 안정한 공진주파수 온도계수 외에도 낮은 소성 온도 조건을 요구한다. 이는 마이크로파 유전체가 갖는 물성 이외에도 상대적으로 값이 싸고, 전기전도도가 우수한 Ag, Cu 등을 전극으로 사용하기 위해 900°C 이하의 저온소성이 가능해야 하기 때문이다. 또한 Ag, Cu 등의 전극과의 반응성이 제어되어야 한다. 저온동시소성 세라믹스는 크게 기판용 재료와 내장 캐패시터용 재료로 구분할 수 있다. 기판 재료로서 저온동시소성 세라믹스는 식 (1)에서와 같이 10 이하의 저유전율 물질이 주로 사용된다. 신호전달 지연을 감소시켜 배선밀도가 높은 고주파회로의 구현에 유리하게 된다. 식 (2)는 유전체로 만들어진 공진기의

크기와 유전율 그리고 공진주파수의 관계를 보여준다. 이를 통해 유전율이 크면 더 작은 크기로도 같은 주파수를 구현할 수 있음을 알 수 있다. 따라서 내장 캐패시터용 저온동시소성 세라믹스는 고집적화를 위해 중간 또는 고유전율을 가지는 물질이 연구되고 있다.

$$v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (1)$$

$$F(\text{GHz}) = \frac{236.46}{\sqrt{\epsilon(D^2 \times H)^{1/3}} [\text{mm}]} \quad (2)$$

본고에서는 다양한 유전율을 가지는 저온동시소성 세라믹스 소재의 연구 동향에 대해 자세히 기술하고자 한다.

## 2. 저온동시소성 세라믹스 소재

### 2.1. 저유전율 저온동시소성 세라믹스

LTCC 기술은 세라믹 재료, 공정, 회로의 설계가 종합적으로 이루어져야 한다. 특히 기관용 LTCC 재료를 사용한 부품제조의 경우 후공정의 개발, 전극의 종류 및 방향이 원재료의 선택에 따라 좌우되므로 대다수의 경우 Ferro, Dupont, Heraeus, Kyocera 등의 업체에서 LTCC 용 재료 및 전극재료를 수입하여 부품을 제조하는 단계에 머물러 있다. 현재까지 알려진 상용 LTCC 소재는 glass/ceramic 시스템으로 이루어진 저온소재이다. Table 1은 각 제조사 별로 LTCC 소재를 구성하는 유리조성과 세라믹 filler를 나타낸다.

Dupont, Heraeus, Motorola 사의 tape 소재는 건조상태에서 알루미늄이 주 첨가제이다. Dupont 951/943 tape의 구조성은 칼슘 알루미늄 실리케이트,  $(\text{CaNa})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$  이다. Heraeus CT700/CT800은 Celsian, 바륨 알루미늄 실

Table 1. 제조업체 별 LTCC 소재의 상 구조

Trade mark	Producer	Phase structure
DP 951	Dupont	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $(\text{CaNa})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$
DP 943	Dupont	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $(\text{Na,Ca})\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , $\text{Ca}(\text{SiAl})_2\text{O}_8$
A6M	Ferro	$\text{CaSiO}_3$ , $(\text{Na,Mg})\text{SiO}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{CaB}_2\text{O}_4$
CT 800	Heraeus	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , $(\text{Mg,Na,Ca})\text{Al}_2\text{SiO}_8$
CT 700	Heraeus	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , $\text{SiO}_2$ , $(\text{Mg,Na,Ca})\text{SiO}_3$
T 2000	Motorola	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , $(\text{Na,Ca})\text{SiO}_3$

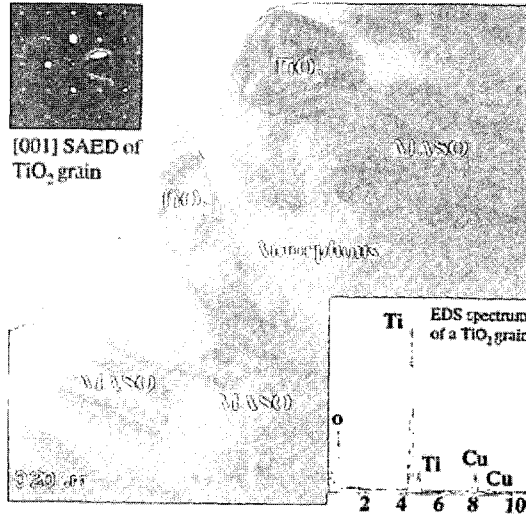


Fig. 1. Bright-field image of T2000.  $\text{TiO}_2$  particles are identified by morphology, SAED and EDS. MASO is  $(\text{Ca,Sr,Ba})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8$ .

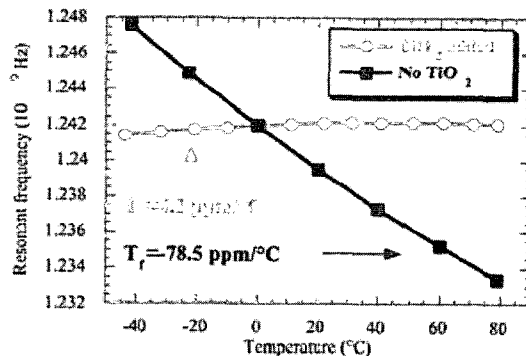


Fig. 2. Change of resonant frequency with and without  $\text{TiO}_2$  addition.

리케이트가 주조성인 반면, Motorola T2000은 Anorthite,  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$ 과 공진주파수 온도계수를 조절하기 위한  $\text{TiO}_2$ 를 포함하고 있다. Fig. 1은  $875^\circ\text{C}$ 에서 30분간 소결된 T2000의 Bright-field image이다. 비정질 기지상과 췌기 모양의  $\text{MSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$  ( $\text{M}=\text{Ca,Sr,Ba}$ )과  $\text{TiO}_2$  입자가 같이 존재하고 있는 것을 확인할 수 있다. 공진주파수 온도계수가  $400\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 로 큰 양의 값을 갖는  $\text{TiO}_2$ 의 소량 첨가로 Fig. 2와 같이 공진주파수 온도계수의 보상이 가능하게 된다. Ferro A6M을 제외하고는 착색제로 코발트 알루미늄을 이용하고 있는 것으로 알려져 있다.<sup>7)</sup>

Table 2. 기 발표된 저온소결 세라믹 재료

Composition	Additives	Temp.(°C)	er	Q×f(GHz)	τ(ppm/°C)
MgTiO <sub>3</sub> -CaTiO <sub>3</sub>	15wt%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5wt% Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	900	19	25,000	1
0.85Ba <sub>5</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>15</sub> -0.15BaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	0.3wt%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0.3wt%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	900	41	18,000	±5
0.42ZnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> -0.58TiO <sub>2</sub>	+ x wt% CuO	875	33	29,000	60
Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub>	ZnO + borosilicate	930 6h	27.3	8,300	0
0.15TiTe <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -0.85TiO <sub>2</sub>	-	670	30	23,000	0
7Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2TeO <sub>2</sub>	-	800	41	3,300	-32
Bi <sub>12</sub> SiO <sub>20</sub>	-	850	40	8,100	-20
BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CuO(BaCu(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ))	900	36.3	30,500	28
Ba(Zn <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CuO(BaCu(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ))	875	38.4	20,350	21
Bi <sub>18</sub> Ca <sub>8</sub> Nb <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	ZnO sub. for Ca	925	79	1,152	1
BaSm <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CuO(BaCu(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ))	900	70.1	4,700	0
BaO-TiO <sub>2</sub> -(Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (Re = Nd, La, Sm)	Glass(Zn-B-Si-O)	900	73	2,340	-1
TiO <sub>2</sub>	Glass(Zn-B-Si)	900	74	8,000	340

2.2. 중간 및 고유전율 저온동시소성 세라믹스

전자부품의 소형화, 고기능화의 추세에 따라 저유전율의 기관용 LTCC 소재와 함께 다양한 유전율 대역의 물질이 요구되고 있다. 이에 다양한 형태로 900°C 이하의 저온소결이 가능한 새로운 조성이 연구되고 있다. 기존의 마이크로파 유전재료에 소결조제로 유리 혹은 산화물 소결조제가 첨가되는 방법, 그리고 유전재료 자체로 저온에서 소결이 가능한 조성을 연구하는 것이 그것이다.

기지국용 필터에 사용되는 마이크로파 유전체는 Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>, (Zr,Sn)TiO<sub>4</sub>, Co<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>-Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>), BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>, MgTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>, NdAlO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> 및 Ba-Re-Ti-O 조성물 등이 있다. 이들은 1300°C 이상

의 고온에서 소성시켜야 하므로, 유리 및 산화물 소결조제를 첨가하여 저온소결을 하는 연구들이 진행되어 왔다. Table 2는 기 발표된 저온소결 세라믹 재료를 나타낸다.

MgTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>는 1400°C에서 er=21, Q×f=56,000 GHz 그리고 τf=0 ppm/°C의 유전특성을 가지는 재료이다. 15wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+5wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 소결조제를 첨가함으로써 900°C에서도 소결이 가능한 저온동시소성 유전체 조성이 특허로 등록되어 있다.<sup>8,9)</sup> 소량의 소결조제 첨가는 소결온도를 저하시키는 역할뿐 아니라 부가 이차상을 형성시켜 마이크로파 특성을 향상시키기도 한다. Fig. 3은 Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 재료의 미세구조를 나타낸 그림이다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가로 소결온도를 900°C까지 낮출 수 있었으며, 또한 육방정 구조를 가지는 BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 이차상이 형성되어 향상된 마이크로파 유전특성, 특히 안정한 공진

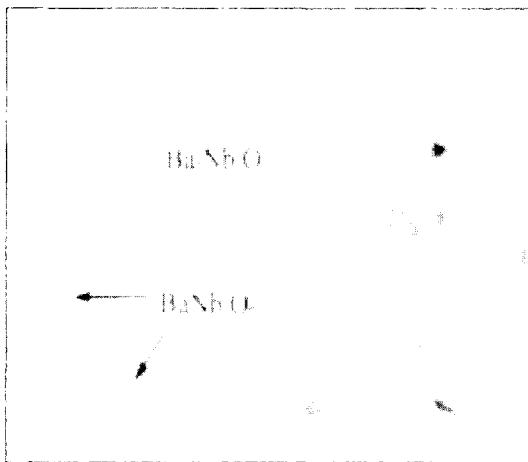


Fig. 3. Backscattered electron image of Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> with 3 wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

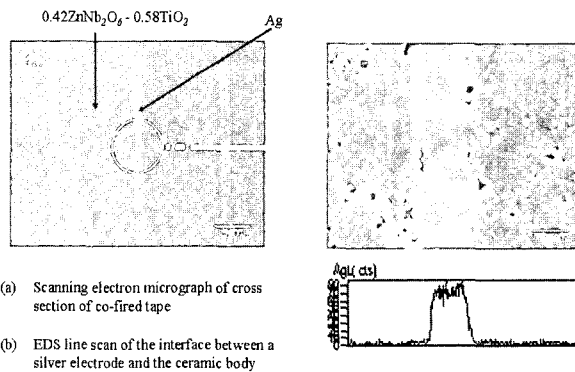
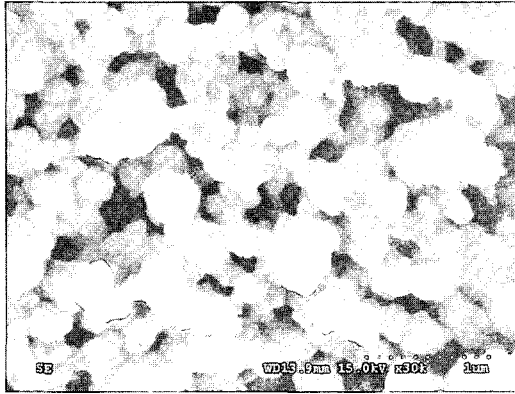
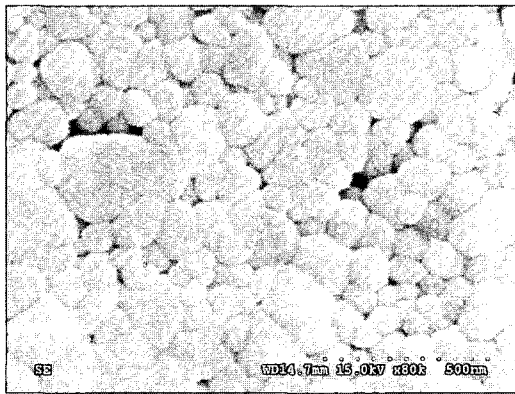


Fig. 4. SEM image and EDS line scan of CuO added 0.42ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-0.58TiO<sub>2</sub> ceramics.



(a)



(b)

Fig. 5. SEM image of (a)Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> and (b)Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>+0.4 mol% BaCu(B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) sintered at 850°C for 2h.

주파수 온도계수를 얻을 수 있었음이 발표된 바 있다.

0.42ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-0.58TiO<sub>2</sub> 세라믹 재료에 CuO를 첨가한 경우에도 925°C의 저온에서 소결이 가능하다고 알려져 있다. 이는 소량의 산화물 첨가제가 모상과 반응하여 소결시 액상을 형성하고 이로 인해 소결온도를 저하시키게 된다. Fig. 4는 본 조성의 SEM image와 EDS line scan을 통해 Ag 전극과의 반응성 여부를 확인한 그림이다.<sup>10)</sup>

최근 BaCu(B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)를 소결조제로 첨가한 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 및 BaSm<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 등의 저온동시소성용 소재의 연구결과가 발표된 바 있다. 소량의 BaCu(B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)를 첨가한 경우에도 저온(<900°C)에서 치밀한 미세구조를 얻을 수 있음을 볼 수 있다(Fig. 5). 이 역시 낮은 융점을 가지는 소결조제를 첨가함으로써 소결시에 액상을 형

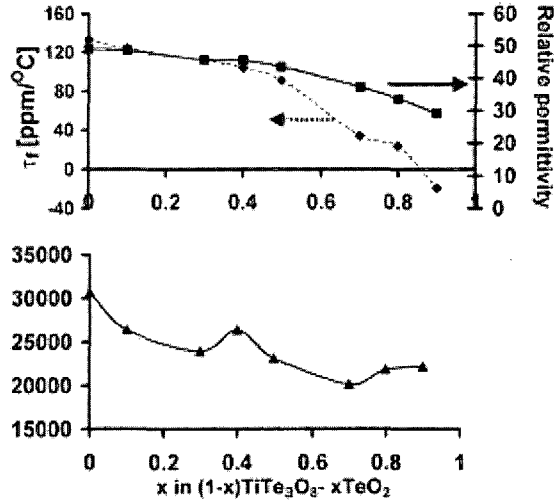


Fig. 6. Typical back-scattered electron image of a two-phase.

성하게 되고, 이로 인해 낮은 온도에서도 치밀화를 유도하게 된다. 또한 유리를 소결조제로 첨가한 경우에는 달리 모조성의 유전특성을 크게 저하시키지 않으면서도 900°C이하의 온도에서 소성이 가능한 재료를 얻을 수 있음을 Table 2를 통해 확인할 수 있다. Fig. 5는 Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>에 BaCu(B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)소결 조제를 넣은 후의 미세구조 변화를 보여주는 그림이다.<sup>11)</sup>

40vol% bolosilicate glass에 60 vol% TiO<sub>2</sub> 세라믹을 혼합한 세라믹의 경우도 875°C에서 소결이 이루어지며, 우수한 유전특성을 가지고 있음이 발표된 바 있다.<sup>12)</sup>

최근에는 유리 또는 산화물 소결조제의 첨가없이 자체적으로 900°C 이하에서 소결이 가능한 물질들이 저온동시소성 세라믹스로 연구되고 있다. Sillenite 화합물 Bi<sub>12</sub>MO<sub>20</sub>-δ(M=Si, Ge, Ti, Pb, Mn, B<sub>1/2</sub>P<sub>1/2</sub>)의 경우 자체로 700~850°C의 온도에서 저온소결이 가능한 물질로 보고되었다.<sup>13,14)</sup> Fig. 6은 (1-x)TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-xTeO<sub>2</sub> 세라믹의 x에 따른 유전특성 변화를 나타낸 그림이다. TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 경우 er=50, Q×f=30,600 GHz 그리고 tr=+133 ppm/°C로 양의 공진주파수 온도계수를 갖고, TeO<sub>2</sub>의 경우 er=19.3, Q×f=30,000 GHz 그리고 tr=-119 ppm/°C로 음의 공진주파수를 갖는데, 두 상을 서로 혼합한 경우 670°C에서도 소결이 이루어지고 우수한 유전특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>15)</sup>

4. 결 론

‘보편적으로 존재한다’라는 의미를 가지는 유비쿼터스(Ubiquitous)가 사회 모든 분야의 통념을 새롭게 바꾸고 있다. 유비쿼터스 혁명은 새로운 지식정보국가 건설과 자국의 정보산업 경쟁력 강화를 위한 핵심 패러다임이라는 인식하에 많은 국가의 기업과 주요 연구소에서 유비쿼터스 관련 기술을 앞다투어 개발하고 있다. 유비쿼터스 실현을 위해서는 전자정보통신기기의 다양한 동작특성이 요구되면서 나아가 광대역화, 고주파 대역화를 요구하고 있다. 또한 소형화, 다기능화를 위한 세라믹 복합 모듈(MCM-C, Multi Chip Module Ceramic)에 대한 요구도 증가되고 있다. 복합 모듈화를 위해서는 기판용 저유전율 재료, 내장 캐패시터용 고유전율 재료 등의 다양한 유전율 대의 소재가 요구되며, 동시에 여러 가지 수동 소자 및 전극과의 동시 소성을 위해 낮은 소성 온도에서도 소결이 가능한 소재 연구가 선행되어야 한다. LTCC 기술은 소형화, 고기능성 모듈을 구현하는데 적합한 제조 기술이다. 따라서 LTCC소재의 미세구조와 마이크로파 유전특성에 대한 연구는 물질 특성 개선에 대한 역할 뿐만 아니라, LTCC 기술을 응용한 모듈 제작시 특성 평가 및 향상에 크게 응용될 수 있을 것이다. 앞으로 재료적인 측면에서의 소재 자체의 특성 개선뿐 아니라, 내부 전극 물질과의 반응 메커니즘 및 이종재료간의 접합시

부합성 문제에 대한 연구 등이 광범위하게 진행될 것으로 기대된다.

참고문헌

1. R. D. Richtmyer: *J. Appl. Phys.* 1 391 (1939) .
2. S. Nomura, K. Toyama and K. Nishimoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* 21 L624 (1982).
3. S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda and H. Ouchi: *J. Am. Ceram. Soc.* 66 421 (1983).
4. S. B. Desu and H. M. O'Bryan: *J. Am. Ceram. Soc.* 68 546 (1985).
5. Y. Rao, S. Ogitani, P. Kohl and C. P. Wong: IEEE 50th Electronic Components and Technology Conference 183 (2000).
6. Tummala. R. R.: *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* 74 895 (1991).
7. 김동완, 홍국선: 재료마당, 1 36 (2002).
8. US 5,616,528, US patent (1997).
9. D. W. Kim, etc: *J. Am. Ceram. Soc.* 85 2759 (2002).
10. D. W. Kim, H. B. Hong and K. S. Hong: *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 1465 (2002).
11. 남산: 한국전자재료학회 심포지움 (2004) SYM12
12. US 6,309,993, US patent (2001).
13. H. T. Kim, etc: *J. Am. Ceram. Soc.* 82 3476 (1999).
14. M. Valant, D. Suvorov: *J. Am. Ceram. Soc.* 84 2900 (2001) .
15. M. Udovic, M. Valant, D. Suvorov: *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 1735 (2001).
16. M. Udovic, M. Valant, D. Suvorov: *J. Am. Ceram. Soc.* 87 591 (2004).

◎◎ 김민한



- ◉ 2000년 고려대학교 재료공학과 학사
- ◉ 2002년 고려대학교 재료공학과 석사
- ◉ 현재 고려대학교 재료공학과 박사과정

◎◎ 남 산



- ◉ 1983년 고려대학교 재료공학과 학사
- ◉ 1984년 LG 반도체
- ◉ 1990년 University of Maryland 재료공학 박사
- ◉ 1991년 ETRI 선임연구원
- ◉ 1994년 계명대학교 재료공학과 전임강사
- ◉ 1995년-현재 고려대학교 재료공학과 교수