

저온동시소성 세라믹스 소재의 기술 동향

김동완, 홍국선
서울대학교 재료공학부
kshongss@plaza.snu.ac.kr

1. 서 론

오늘날 무선 이동통신 산업은 고집적, 저비용 회로 제작에 집중되며, 또한 전기적인 고성능, 신뢰도, 회로 소형화 및 표면 실장 기술을 요구하고 있다. 이러한 응용을 위해서 최근 저온동시소성세라믹스(Low Temperature Cofired Ceramics, LTCC) 기술이 활발히 연구되고 있다. Fig. 1에 전형적인 LTCC 구조를 도식화하여 나타내었다. LTCC 기술은 유전체 세라믹 층과 은, 구리 등과 같은 전도도가 높은 내장 전극이 조합된 형태를 취하는 복합 구조로 큰 시장성이 전망되는 고밀도의 다중칩모듈(Multi-Chip Modules)을 실현할 수 있는 방법으로 각광받고 있다.

현재 국내에서도 LTCC 기술을 이용하여 칩커플러, 칩안테나 등 단품에서 FEM(Front End Module), PAM(Power Amplifier Module) 등 다기능성 모듈의 제작이 이루어지고 있다.

LTCC 기술은 세라믹 재료, 공정, 회로의 설계가 종합적으로 이루어져야 한다. 지난 수십년 동안 RF 필터, 공

진기, 안테나 등에 응용을 위해 유전율이 높고, 유전손실이 낮으며 공진주파수 온도계수가 0 부근인 다양한 세라믹 물질 즉, 마이크로파 유전체가 연구되어 왔다.¹⁾ 하지만, LTCC 기술에 응용될 수 있는 저온동시소성세라믹스는 마이크로파 유전체가 갖는 물성이외에도 저용점 전극인 은, 구리 등 전극의 사용을 위해 900도 미만의 저온소성이 가능해야 하며, 또한 전극과의 반응성이 제어되어야 한다. 따라서, 현재까지 저온동시소성세라믹으로 알려진 유전체는 조성물 자체가 매우 제한되어 있다. 저온동시소성세라믹스는 크게 기판용 재료와 내장 캐패시터용 재료로 구분할 수 있다. 첫째, 기판 재료로서 저온동시소성세라믹스는 신호전달속도를 높이기 위해 10이하의 저유전율 물질들이 주로 연구되고 있고, 둘째, 내장 캐패시터용 저온동시소성세라믹스는 필터 등 다기능성 요소(component)를 구성하기 위해 다양한 유전율을 갖는 물질들이 연구되고 있다. 본고에서는 현재까지 위와 같은 기판용 재료와 내장 캐패시터용 재료들의 연구현황을 상세히 기술하고자 한다.

2. 저유전율 저온동시소성세라믹스

기판 재료로서 이전까지 유기(organic) 또는 폴리머 물질이 제작 및 비용 요건을 충족시키기 때문에 마이크로파 디바이스의 패키징 물질로 이용되어왔지만 이들 물질은 저온동시소성세라믹스에 비해 특히 고주파수화에 따라 손실의 증가에 따른 성능저하나 낮은 열전도도에 의한 내구성 문제가 있다.

현재까지 알려진 상용 저온동시소성세라믹스 소재는 저유전율을 갖는 글래스/세라믹 시스템으로 이루어진

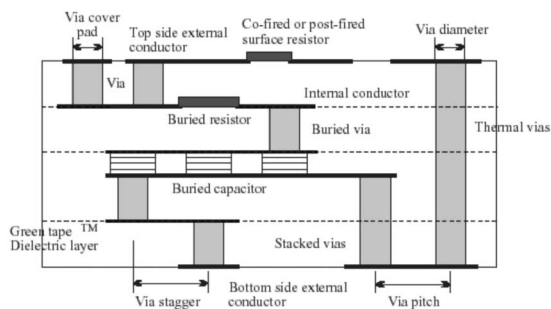


Fig. 1. The concept of low temperature cofired ceramics technology.

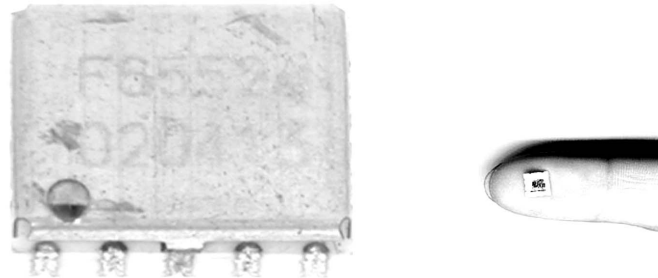
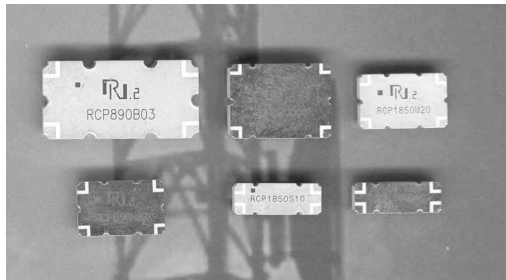


Fig. 2. (a) (주) RN2 Technology에서 제작한 칩플러, (b) (주) 삼성전기에서 제작한 FEM(Front End Module).

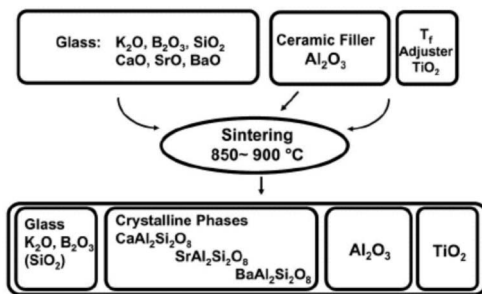


Fig. 3. Synthesis strategy of the T2000 dielectric.

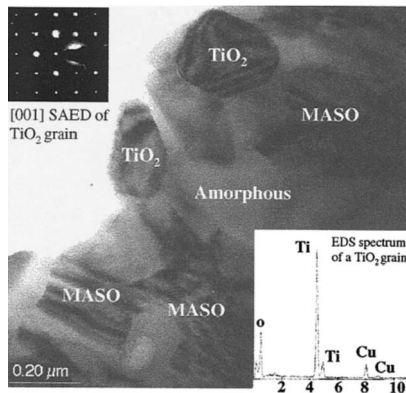


Fig. 4. Bright-field image of T2000. TiO_2 particles are identified by morphology, SAED and EDS. MASO is $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8$.

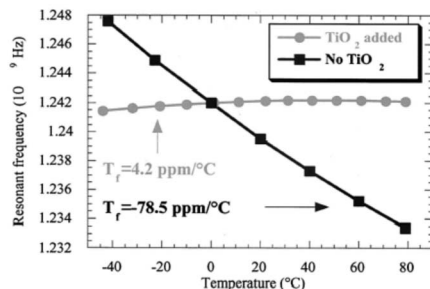


Fig. 5. Change of resonant frequency with and without TiO_2 addition.

저손실재이다. Ferro A6M tape은 건조 상태에서 완전히 비정질상으로, 알루미나 필러와 같은 다른 이차상이 존재하지 않으며 Wollastonite, CaSiO_3 상으로 소성된다.²⁾ Dupont, Heareus, Motorola 사의 tape 소재는 건조 상태에서 알루미나가 주 첨가제이다. Dupont 951/943 tapes은 역시 칼슘 알루미늄 실리케이트($(\text{CaNa})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$)이다. 951/943, CT700/CT800 사이의 차이는 알루미나의 비 차이이며, 후자가 더 많은 양의 알루미나를 함유하고 있다. Heraeus CT700/CT800은 Celsian, 바륨 알루미늄 실리케이트가 주조성인 반면, Motorola T2000은 Anorthite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 과 공진주파수 온도계수를 조절하기 위한 TiO_2 를 포함하고 있는 것으로 알려져 있다. Fig. 3은 대표적인 T2000 물질의 제조방법을 도식화 한 것이다.³⁾

875도에서 30분간 소결된 T2000의 미세구조(Fig. 4)를 살펴보면, 비정질 기지상과 썰기모양의 $\text{MSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)과 TiO_2 입자가 같이 존재하고 있는 것을 확인할 수 있다. 공진주파수 온도계수가 400 ppm/°C로 큰 양의 값을 갖는 TiO_2 의 소량 첨가로 Fig. 5와 같이 전체 Al_2O_3 +glass 시스템의 공진주파수 온도계수의 보상이 가능하게 된다.

3. 중/고유전을 저온동시소성세라믹스

기관용 저온동시소성세라믹스와는 달리 여러 디자인으로 설계된 전극패턴과 더불어 내장되어 대역통과필터, 발룬 등 기능성을 갖는 요소를 형성하기 위한 저온동시소성세라믹스는 다양한 유전을 대역의 물질이 요구된다. 대부분 기관용 물질보다 큰 10-100 정도의 유전율을 갖

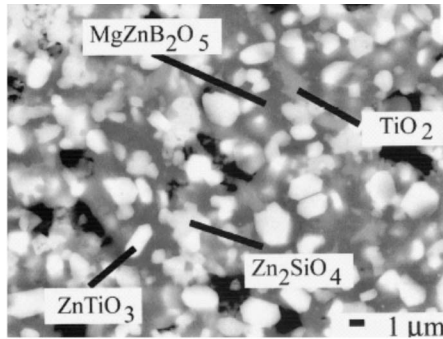


Fig. 6. FESEM/BE images of the ZnO-SiO₂-B₂O₃ glass/MMT-20 samples after firing at 900°C for 80 min.

는 이러한 조성들은 크게 세가지로 분류될 수 있다. 첫째는 기존의 알려진 다양한 유전율 대역의 저손실 물질과 저온소결을 위해 글래스가 첨가된 조성이고, 둘째는 비교적 낮은 소결온도(1100-1300°C)를 갖는 물질에 소결조제로 소량의 산화물이 첨가된 조성, 마지막으로 글래스나 소결조제 없이 자체적으로 900°C 미만의 저온소결이 가능한 새로운 조성이다.

1. 글래스가 첨가된 저온동시소성세라믹스

현재까지 알려진 마이크로파 유전체는 복합페로스카이트계 고용체를 응용하여 기지국용 필터에 사용되는 조성물인, Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃, NdAlO₃-CaTiO₃ 이외에 MgTiO₃-CaTiO₃ 혼합체, (Zr,Sn)TiO₄ 고용체, BaTi₄O₉, Ba₂Ti₉O₂₀ 및 Ba-Ln-Ti-O 계 조성물 등이 있다. 복합페로스카이트계 고용체 조성들은 저손실이지만 유전율이 낮고, 소결온도가 1600°C 이상으로 높으며, Ta₂O₅ 등 원료분말의 비용 문제 등으로 저온동시소성유전체로의 연구는 미비하다. 그 이외의 유전율 대역이 다양한 마이크로파 유전체 조성물들은 기판용 소재에서와 마찬가지로 글래스를 첨가하여 저온소결을 하는 연구들이 진행되어 왔다. Fig. 6는 30 wt%의 MgTiO₃-CaTiO₃ 유전체에 70% ZnO-B₂O₃-SiO₂ 글래스를 첨가한후 900°C에서 소결한 샘플의 미세구조를 나타낸 것이다.⁴⁾ 글래스의 조성 및 첨가량에 따라 소결후 결정상들이 나타나고 결정상들을 제어하여 마이크로파 유전특성을 제어할 수 있게 된다. 일본 교세라사에서도 역시 MgTiO₃-CaTiO₃ 유전체를 기지상으로 하여 알칼리 보레이트 글래스를 3-20 wt% 첨가한 저온동시소성유전체 조성이 특허 출원되어 있다.

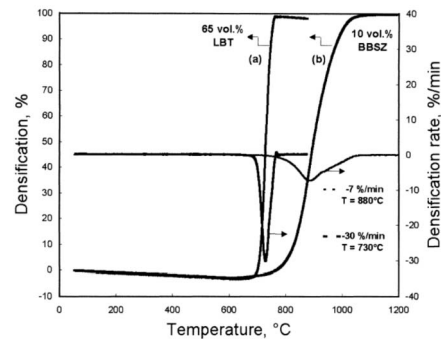


Fig. 7. Densification of glass-ceramic composites containing BaNd₂Ti₄O₁₂ ceramic with (a) 65 LBT (23%La₂O₃-35%B₂O₃-42%TiO₂) and (b) 10 BBSZ (27%B₂O₃-35%Bi₂O₃-35%SiO₂-32%ZnO) in vol%.

또한 일본 TDK사에서는 ZnTiO₃계 조성물에 보레이트 글래스를 첨가하여 소결온도를 870°C로 저하시켰으며, 독일의 Siemens사에서는 고유전율(80-100)을 갖는 Ba-Ln₂O₃-TiO₂계 조성물에 글래스를 첨가한 저온동시소성유전체를 연구하였다.⁵⁾

Fig. 7은 두 가지 다른 조성의 글래스를 첨가한 경우 BaNd₂Ti₄O₁₂ 유전체의 수축 거동을 나타낸 것으로 1300°C 이상의 소결온도를 글래스첨가에 의해 크게 저하할 수 있음을 알 수 있다. 또한 글래스의 종류와 양을 변화시킨 경우 유전율을 20-70까지 변화시킬 수 있다.

2. 산화물 소결조제가 첨가된 저온동시소성세라믹스

저온동시소성 유전체 조성을 설계하기 위한 글래스의 첨가는 기지상의 소결온도를 크게 저하시킬 수 있는 반면에 저유전율의 글래스 양이 많아지면 유전율이 크게 감소하고, 유전손실이 매우 큰 단점을 갖고 있다. 따라서 또 다른 방법으로 저손실 마이크로파 유전체에 소량의 소결조제 첨가로 소결 온도를 낮추고 마이크로파 유전특성을 크게 저하시키지 않는 중/고 유전율 저온동시소성세라믹스에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.

Fig. 8은 유전율 25인 ZnNb₂O₆에 5 wt%의 CuO를 첨가한 경우와, 유전율 60이상의 Li₂O-TiO₂-Ta₂O₅계 조성물에 2 wt%의 V₂O₅를 첨가한 경우 900°C 저온소결체의 소결기구를 설명하는 액상의 분포를 나타낸 것이다. 즉, 소량의 산화물 첨가제는 그 자체 또는 기지상과 반응하여 소결시 액상을 형성시키고 이로 인해 소결온

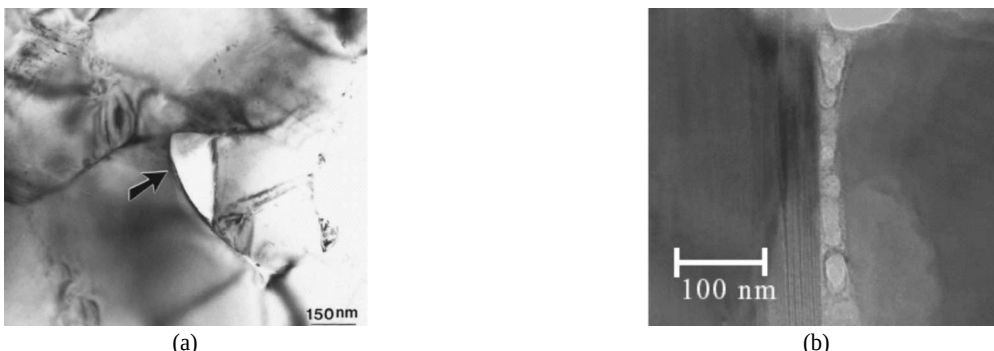


Fig. 8. Bright field TEM images of (a) ZnNb_2O_6 with 5 wt% CuO and (b) $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ with 2 wt% V_2O_5 sintered at 900°C for 2 h.

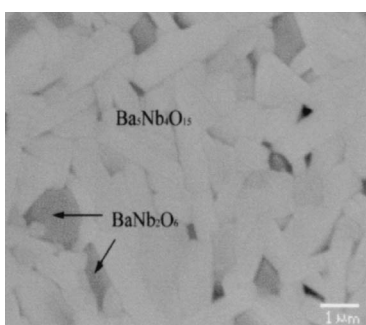
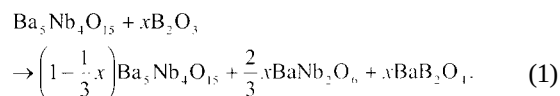


Fig. 9. Backscattered electron image of $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ with 3 wt% B_2O_3 showing BaNb_2O_6 present.

도를 저하시키게 된다.^{6, 7)}

또한 소량의 첨가제는 소결온도를 저하시키는 액상 형성 조제 역할뿐 아니라 부가 이차상을 형성시켜 마이크로 특성을 향상시키는 기능도 갖고 있다. 유전율 43의 $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 조성에 B_2O_3 를 첨가하면, BaB_2O_4 와 같은 B 과량의 액상을 형성시켜 소결온도를 900°C 까지 저하시킬 수 있으며, 또한 부가 이차상으로 육방정상의 BaNb_2O_6 가 형성되어 마이크로 유전특성이 조절된다.⁸⁾ 이를 식(1)에 표시하였고, 이러한 BaNb_2O_6 의 형성

을 Fig. 9에서와 같이 저온소결체의 미세구조에서도 확인할 수 있다.



이 외에도 $\text{BaCuO}_2\text{-CuO}$ 를 소결조제로 첨가한 $(\text{Zr,Sn})\text{TiO}_2$, CuO를 첨가한 고유전율 $\text{Ag}(\text{Nb,Ta})\text{O}_3$ 조성물들이 연구되어 왔다.^{9, 10)}

3. 소결조제가 없는 저온동시소성세라믹스

최근에 들어 글래스나 산화물 등 소결조제의 첨가없이 자체적으로 900°C 미만에서 저온소결이 가능한 새로운 물질들이 저온동시소성세라믹스로 연구되고 있다. Table 1은 Sillenite 화합물 $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20-8}$ ($\text{M}=\text{Si, Ge, Ti, Pb, Mn, Bi}_{1/2}\text{P}_{1/2}$)의 결정구조 및 마이크로파 유전특성에 대해 정리한 것으로 이 화합물들은 소결온도가 $700\text{-}850^\circ\text{C}$ 정도로 소결조제 없이 저온소결이 가능한 새로운 물질로 보고되었다.¹¹⁾

또한 공진주파수 온도계수가 $133 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 인 TiTe_3O_8

Table 1. B-Site Ionic Radii, Cell Parameters, Sintering Temperatures and Microwave Dielectric Properties, Measured at $\sim 5.5 \text{ GHz}$, of $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20-8}$ Compounds ($\text{M} = \text{Si, Ge, Ti, Pb, Mn, Bi}_{1/2}\text{P}_{1/2}$)

	B-site ionic radius($\text{\AA}$)	Lattice parameter($\text{\AA}$)	Permittivity	τ_f , 20- 60°C (ppm/K)	Q $\times$ f (GHz)	Conductivity($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)		Sintering temp($^\circ\text{C}$)
						At 300°C	At 20°C	
$\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{1/2}\text{P}_{1/2})\text{O}_{20}$	0.14	10.1515(5)	37.4	-19	850	8×10^{-7}	$< 10^{-10}$	780
$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	0.26	10.109(1)	37.6	-20	8100	1×10^{-7}	$< 10^{-10}$	850
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	0.39	10.143(1)	38.0	-31	7800	5×10^{-9}	$< 10^{-10}$	850
$\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20-8}$	0.39	10.2170(4)	39.4	-35	800	5×10^{-4}	5×10^{-9}	720
$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	0.42	10.175(2)	41.0	-32	3300	4×10^{-10}	$< 10^{-10}$	800
$\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$	0.98	10.262(1)	38.6	-84	2900	2×10^{-8}	$< 10^{-10}$	680

과 -119 ppm/°C 인 TeO_2 의 혼합체 조성 역시 670°C의 매우 낮은 온도에서 소결이 이루어지고 유전율이 30이며 품질계수는 22000 GHz의 매우 우수한 값을 나타내는 것으로 알려져 있다.¹²⁾

4. 결 론

LTCC 기술은 필터, 커패시터, 발룬 및 기타 SMT 소자들의 인쇄 수동 부품 및 소형, 다기능 RF/마이크로파 모듈을 구현하는데 적합한 저비용, 대량 제조 기술이다. 상기 기관용 저유전율 및 기능성 중/고 유전율 저온동시 소성세라믹스 소재의 구조적, 물리화학적 소재 특성과 마이크로파 유전특성에 대한 연구는 물질 특성 개선에 대한 정보뿐 아니라 LTCC를 응용한 디바이스의 제작시 성능의 평가 및 향상에 크게 응용될 수 있을 것이다. 또한 앞으로 전기적 물성을 만족시키는 소재개발에 대한 한정된 연구에서 개발된 소재와 사용되는 내부 전극 물질과의 반응 기구 및 기능성 기관 물질끼리의 물리화학적 부합성 문제에 대한 연구도 활발히 진행될 것으로 전망된다.

참고문헌

1. 홍국선, "마이크로파 유전체의 이론과 실제," 세라미스트, **3** (2) 18-24 (2000).
2. A. Dziedzic, L. J. Golonka, J. Kita, and J. M. Kozowski, "Macro- and Microstructure of LTCC Tapes and Components," Proc. Conference of International Microelectronics and Packaging Society, Sep. 25, Poland (2000).
3. S. X. Dai, R. F. Huang, and D. L. Wilcox Sr., "Use of Titanates

to Achieve a Temperature-Stable Low-Temperature Cofired Ceramic Dielectric for Wireless Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** (4) 828-32 (2002).

4. H. Jantunen, R. Rauitoaho, A. Uusimaki, and S. Leppavuori, "Compositions of MgTiO_3 - CaTiO_3 Ceramics with Two Borosilicate Glasses for LTCC Technology," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** 2331-36 (2001).
5. O. Dernovsek, A. Naeini, G. Preu, W. Wersing, M. Eberstein, W. A. Schiller, "LTCC glass-ceramic Composites for Microwave Application," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** 1693-97 (2001).
6. D. W. Kim, K. H. Ko, and K. S. Hong, "Influence of Copper(II) Oxide Additions to Zinc Niobate Microwave Ceramics on Sintering Temperature and Dielectric Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** (6), 1286-90 (2001).
7. A. Borisevich and P. K. Davis, "Microwave dielectric properties of $\text{Li}_{1+x-y}\text{M}_{1-x-3y}\text{Ti}_{x+4y}\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Nb}^{5+}$, Ta^{5+}) solid solutions," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** 1719-22 (2001).
8. D. W. Kim, J. R. Kim, S. H. Yoon, K. S. Hong and C. K. Kim, "Microwave Dielectric Properties of Low-fired $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** (11) 2759-62 (2002).
9. J. H. Jean and S. C. Lin, "Low-Fire Processing of ZrO_2 - SnO_2 - TiO_2 Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** (6) 1417-22 (2000).
10. H. T. Kim, T. Shrout, C. Landall, M. Lanagan, "Low-Temperature Sintering and Dielectric Properties of $\text{Ag}(\text{Nb,Ta})\text{O}_3$ Composite Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** (11) 2738-44 (2002).
11. M. Valant, D. Suvorov, "Processing and Dielectric Properties of Sillenite Compounds $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20-8}$ ($\text{M} = \text{Si, Ge, Ti, Pb, Mn, B}_{1/2}\text{P}_{1/2}$)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** (12) 2900-04 (2001).
12. M. Udovic, M. Valant, D. Suvorov, "Dielectric Characterization of Ceramics from the TiO_2 - TeO_2 System," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 1735-38 (2001).



김동완

- 1995년 서울대학교 무기재료공학과 학사
- 1997년 서울대학교 재료공학부 석사
- 2001년 서울대학교 재료공학부 박사



홍국선

- 1980년 서울대학교 요업공학과 학사
- 1982년 한국과학원 재료공학과 석사
- 1983년 한국과학기술원 연구원
- ~ 85년
- 1990년 Alfred Univ. 박사
- 1991년 한국과학기술원 선임연구원
- ~ 93년
- 1993년 서울대학교
- ~ 현재 재료공학부 교수