

논문 21-2-9

Cordierite/Glass Composite계 LTCC 소재의 소결 및 유전특성

Sintering and Dielectric Properties in Cordierite/Glass Composite for LTCC Application

황일선¹, 여동훈^{1,a}, 신호순¹, 김중희¹
(Il-Sun Hwang¹, Dong-Hun Yeo^{1,a}, Hyo-Soon Shin¹, and Jong-Hee Kim¹)

Abstract

Recently, there has been growing interest in low loss and low dielectric constant material for LTCC application, as the frequency range for electronic devices increases. This study was designed to evaluate the effect of cordierite filler for low dielectric constant LTCC material. From the previous experiments, two glass compositions of B-Si-Al-Zn-Ba-Ca-O and B-Si-Al-Sr-Ca-O system, were chosen. Each powder of two glass compositions was sintered respectively with commercial cordierite powder in temperature range from 800°C to 900°C. Crystalline cordierite and glass peaks were affected only with two factors of composition and sintering temperature among various factors. With the optimized condition of two cordierite/glass compositions, obtained dielectric constant was below 5.5 and quality factor was above 1,000. Closed pore of sintered body was controlled by sintering temperature and sintering time. When cordierite/glass composite with ratio of 5.5:4.5 was sintered at 900°C, densification was sufficient with good dielectric characteristics of $\epsilon_r < 5.1$, $Q \geq 1000$. Residual fine closed pores could be reduced with control of sintering temperature and time. 3 point bending strength and chemical durability were evaluated to obtain feasibility for substrate material.

Key Words : LTCC, Cordierite, Glass, Low loss, Dielectric constant

1. 서론

LTCC(Low Temperature Co-fired Ceramic)는 전자부품의 소형화, 고기능화 복합화 경향에 따라 세라믹기판 내부에 저항, 인덕터, 커패시터의 수동 소자들을 다층으로 적층하여 3차원적으로 배열된 형태의 부품 및 모듈 제작이 가능하여 현재 세라믹스 부품의 복합화를 위한 대안으로 받아들여지고 있다[1-3].

LTCC 소재는 소결온도가 850~900°C 정도로 비교적 낮고 Ag/Cu 전극과 동시소성이 가능하며,

상용으로 사용되고 있는 LTCC 소재는 Al_2O_3 /글라스의 복합체로서 저온소성을 위해 글라스 상이 다량 포함되어 있고 필러로서는 Al_2O_3 분체가 사용된다. 최근 모듈의 고주파화 및 복합화가 진행되면서 내장되는 소자들의 상호 간섭 효과를 줄이기 위해 유전율이 낮은 소자와 회로의 손실특성을 줄이기 위한 새로운 소재 개발에 대한 연구가 진행되고 있다[4].

저유전율 및 우수한 손실 특성을 구현하기 위한 방법으로 Al_2O_3 /글라스계에서 글라스의 유전율 및 손실을 개선하기 위한 연구는 이미 보고된 바 있다[5]. 그러나 상대적으로 필러의 변화를 중심으로 새로운 조성에 대한 연구는 미흡하였다. 코디어라이트는 유전율이 낮으며 온도변화에 따른 유전율 변화가 적고 저열팽창계수 특성을 가지고 있어 Al_2O_3 를 대체할 수 있는 필러로서의 가능성을 가지고 있다[6-8]. 그러나 필러로 적용되기 위해서는

1. 요업(세라믹)기술원 융복합기술본부 시스템모듈팀
(서울시 금천구 가산동 233-5)

a. Corresponding Author : ydh7@kicet.re.kr

접수일자 : 2007. 11. 30

1차 심사 : 2007. 12. 24

2차 심사 : 2008. 1. 2

심사완료 : 2008. 1. 7

선택된 필러와 반응성이 적고, 안정적으로 필러/글라스 치밀화가 가능한 복합체를 구성하는 글라스 조성 개발이 동시에 이루어져야 한다.

본 연구에서는 코디어라이트 필러와 복합체 형성이 가능할 것으로 예상되는 글라스 조성으로 B-Si-Al-Zn-Ba-Ca-O계와 B-Si-Al-Sr-Ca-O계의 선행 연구조성[9,10]을 적용하여 LTCC 조성으로서 코디어라이트 필러와 복합체 조성을 최적화하고자 하였다. 필러와 글라스의 혼합비 및 소결온도의 변화에 따른 상의 변화를 확인하고, 소결체의 치밀화 정도를 평가하였다. 또한 코디어라이트 필러를 이용한 LTCC 소재에 대한 물성이 보고된바 없으므로 필러로서 코디어라이트 적용성을 평가하고, 그에 따른 유전특성 변화를 측정하여 기판소재로서의 적용 가능성을 확인하고자 한다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 원료는 상용의 코디어라이트 결정상과 선행 연구를 통하여 최적화된 글라스 조성이다. 글라스 분체는 원료 산화물을 일정 비율로 칭량하여 건식 혼합하고 1500℃에서 용융하여 건식분쇄와 습식분쇄 과정을 이용하여 글라스 분체 상태로 만들어진 B-Si-Al-Zn-Ba-Ca-O계와 B-Si-Al-Sr-Ca-O계이다.

코디어라이트와 글라스의 혼합 조건은 아래 표 1에 나타내었으며 A와 B 조성을 중심으로 분석 및 최적화 실험이 진행되었다. 각각의 원료들은 주어진 부피비로 칭량하였다. 칭량된 원료들은 지르코니아 불로 24시간 동안 에탄올을 용매로 습식 혼합·분쇄한 후, 100℃의 오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 분말은 PVA 바인더를 혼합하여 16 mm 금형으로 일축 성형하여 시편을 제조하였다.

그린시트를 제조하기 위한 후막공정은 데일 캐스팅공정으로 앞서 언급한 혼합 분체 조성에 분산제(SN-9228, SanNopco, Japan), 가소제(di butyl phthalate), 및 바인더(polyvinyl butylal)를 사용하였다. 공비조건에 맞추어진 톨루엔과 에탄올을 용

매로 분산제와 원료 분체를 혼합하여 24시간동안 1차 밀링하고, 결합제와 가소제를 첨가하여 2차 밀링공정을 통해 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리는 탈포공정을 거쳐 100 μm 두께의 그린시트를 제조하였다. 이 시트를 압착기를 통해 300초간 열간 일축 압착한 후 WIP(Warm Isostatic Press)를 이용하여 250 bar로 압축하여 20 mm×20 mm으로 절단하였다. 벌크 및 시트 형태로 제조된 시편은 800℃~900℃까지 50℃ 간격으로 소결하였다.

소결된 시편은 X선회절장치(M03XHF22, Mac Sci. Co. Ltd., Japan)를 이용하여 결정구조를 분석하였고 Impedance analyzer (4294A, Agilent. Co. Ltd, USA)로 유전특성을 측정하였다. 그리고 주사전자현미경(SM300, Topcon)으로 소결체 파단면의 미세구조를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 소결온도와 글라스 성분별에 따른 시편의 결정구조를 분석한 결과이다. 대부분의 시편들은 800℃에서는 소결이 이루어지지 않았으며, 850℃~900℃에서 소결이 된 A와 B 조성의 경우 글라스의 성분과 조성비에 관계없이 결정상은 코디어라이트 상만이 관찰되었고 글라스 상이 일부 존재하여 20°와 30° 영역에서 background의 증가를 보였다. 이 코디어라이트 결정상의 피크는 코디어라이트 분체를 이용하여 분석한 결정구조와 잘 일치하고 있음을 확인하였다. 각 소결 온도 변화에

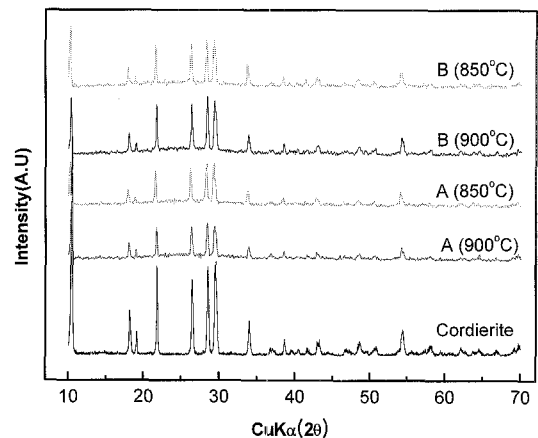


그림 1. 코디어라이트/글라스(5/5) 조성의 소결 온도 변화에 따른 XRD 패턴.

Fig. 1. XRD patterns of sintered substrate with variation of sintering temperature from Cordierite/Glass ratio of 5/5.

표 1. 코디어라이트/글라스 함량 조성표.

Table 1. Ratio variation of cordierite/Glass.

Cordierite:Glass (volume %)	5:5	5.5:4.5	6:4	6.5:3.5
Glass 1 B-Si-Al-Zn-Ba-Ca-O	A	○	○	○
Glass 2 B-Si-Al-Sr-Ca-O	B	○	○	○

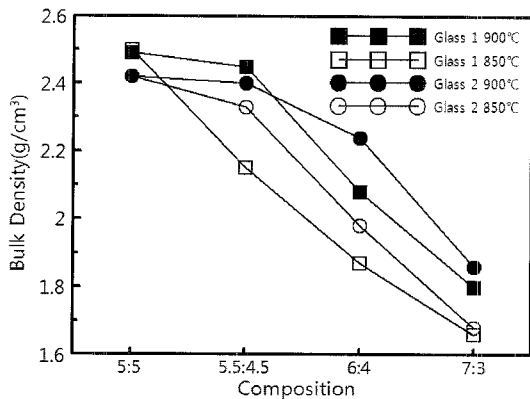


그림 2. 코디어라이트/글라스(5/5) 조성의 소결 온도 변화에 따른 밀도.

Fig. 2. Bulk densities of sintered substrate with variation of sintering temperature from cordierite/Glass ratio of 5/5.

따른 XRD 피크의 Intensity도 크게 변화하지 않아 코디어라이트/글라스의 복합체 상태가 잘 이루어진 것으로 판단되었다.

그림 2는 글라스 1과 글라스 2 조성을 이용하여 필러인 코디어라이트의 혼합비를 변화시키면서 850°C와 900°C에서 각각 소결한 시편의 소결밀도 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 필러의 비율이 증가함에 따라 소결 밀도는 감소하는 경향을 보였으며, 900°C에서 소결한 시편의 밀도값이 850°C에서 소결한 경우보다 상대적으로 높은 밀도값을 나타내었다. 특히, 850°C에서 소결한 경우 글라스 함량이 많은 5:5 조성에서는 비교적 비슷한 밀도값을 나타내었지만 글라스 비율이 적은 영역에서는 급격한 소결밀도 감소를 보였다. 이것은 필러인 코디어라이트와 글라스 복합체 조성의 소성공정에서는 글라스의 점성유동에 의한 소성이 이루어져야 하는데 글라스의 상대적인 함량이 부족해짐에 따라 소성이 충분히 일어나지 못하게 되어 밀도가 떨어지는 것으로 사료된다. 이러한 결과로부터 글라스 1과 글라스 2를 이용한 조성은 900°C 소결의 경우 5.5:4.5 이상의 비율로 글라스가 혼합되어야 함을 나타내고 있다.

그림 3은 그림 2에서 밀도를 측정된 각 시편에 대하여 1 GHz에서의 유전특성을 측정하고 그 결과를 비교한 것이다. 그림 3에서 (a)는 유전율 변화를 나타낸 것으로 밀도값의 변화와 비슷하게 필러의 함량이 증가하면 유전율이 감소하는 경향을 보였다. 이것은 두 가지 관점에서 예측될 수 있다. 필러로 사용되는 코디어라이트 상이 유전율이 4이하의 낮은 값을 나타내는 것으로 알려져 있고[11],

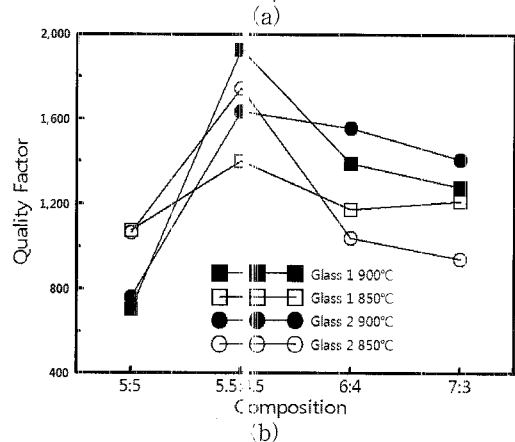
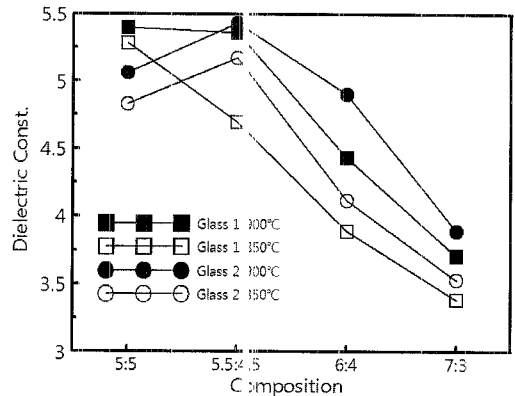


그림 3. 코디어라이트/글라스(5/5) 조성의 소결 온도 변화에 따른 유전율 및 품질계수.

Fig. 3. Dielectric constants and quality factors of sintered substrate with variation of sintering temperature from cordierite/glass ratio of 5/5.

필러의 함량이 증가하게 되면 치밀화가 충분히 일어나지 않아 소결체 내의 기공이 증가하게 되어 유전율을 감소시키는데 일부 기여한 것으로 사료된다. 그러나 글라스 2의 경우에 있어서는 5.5:4.5 조성에서 5:5 조성보다 유전율이 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 그림 3의 (b)에서 보여주는 품질계수 Q는 저유전율 특성을 나타내는 LTCC 소재로서는 매우 높은 값을 보여준다. 특히, 5.5:4.5 조건에서 글라스 1과 글라스 2 조성으로 이루어진 각 소결 온도의 시편이 가장 높은 품질계수를 나타내는 것을 확인하였다. 유전특성은 mixing rule에 따르게 되는데, 코디어라이트/글라스 함량비가 5:5에서 5.5:4.5로 바뀔 때 따라 주상이 유전특성이 우수한 코디어라이트로 바뀌게 되어 5.5:4.5에서 우수한 유전특성을 나타내었으며, 6:4와 6.5:3.5에서는 소결성이 급격히 저하되어 유전특성이 낮아진 것으로

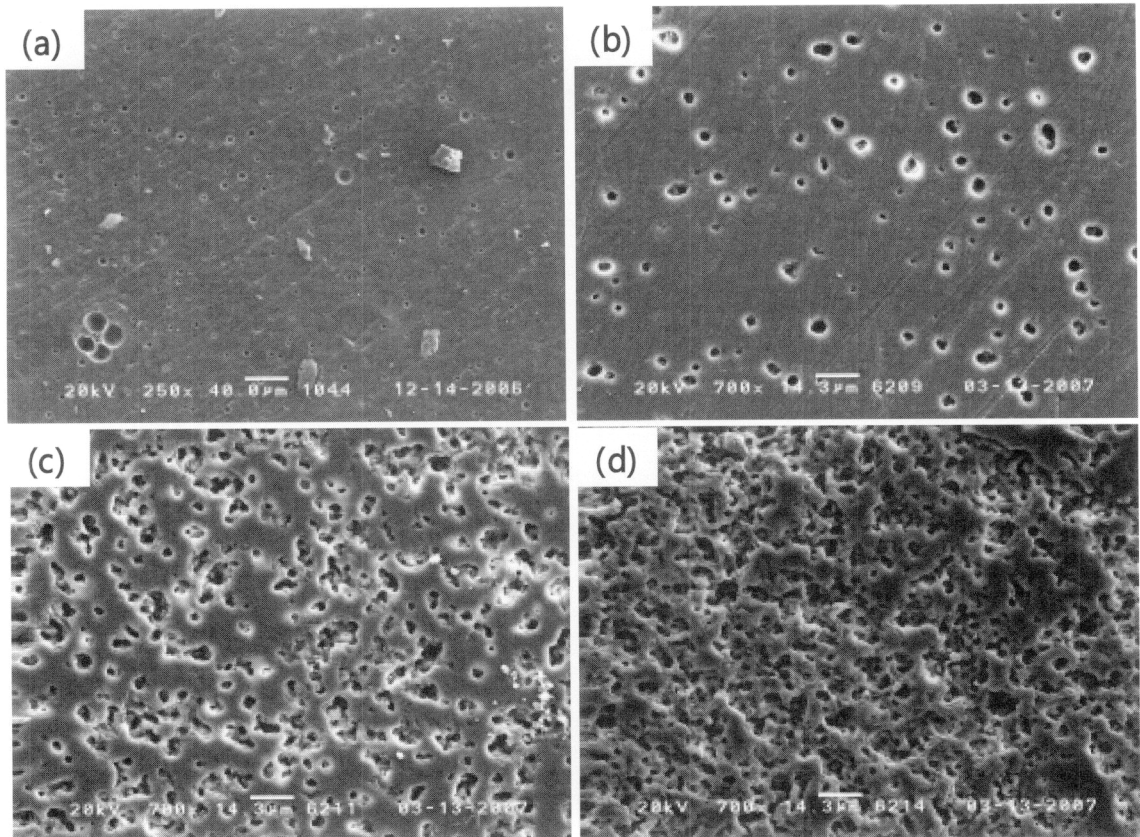


그림 4. 900°C 2시간 소결한 코디에라이트/글라스 1 조성 변화에 따른 시편의 미세구조: (a) 5:5 (b) 5.5:4.5 (c) 6:4 (d) 6.5:3.5.

Fig. 4. Microstructure of substrate sintered at 900°C for 2 hours with variation of Glass 1 amount from cordierite/glass ratio: (a) 5:5 (b) 5.5:4.5 (c) 6:4 (d) 6.5:3.5.

사료된다.

그림 4는 글라스 1 조성을 이용하여 코디에라이트 분체와 혼합 비율의 변화에 따라 900°C에서 2시간 소결한 시편의 미세구조 변화를 관찰한 전자현미경 사진이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 (a)의 5:5 조성에서는 치밀화가 충분히 진행되어 소결상태가 양호한 것을 볼 수 있지만 (b)의 5.5:4.5 조성에서부터 (c), (d)에서와 같이 코디에라이트 함량이 증가함에 따라 글라스 함량이 부족하게 되어 글라스 점성유동에 의한 치밀화가 충분히 일어나지 못하게 되어 기공이 증가하며 소결상태가 나빠지고 있음을 확인할 수 있다. 특히 코디에라이트/글라스의 함량비가 6:4인 그림 (c)에서부터 기공수가 급격히 증가하는 것을 볼 수 있으며, 이와 같은 결과는 그림 2에서 5.5:4.5 이후 소결밀도값이 급격히 떨어지는 결과에서도 확인할 수 있다. 따라서 본 현상은 점성유동에 의한 세라믹/글라스 복합체의 소결에 필요한 글라스 volume 비가 코디에라

이트/글라스의 경우 6:4부터 급격히 떨어지는 것으로 사료된다. 850°C에서 소결한 경우에도 비슷한 현상을 보였지만 코디에라이트/글라스 조성비가 5:5일 때도 치밀화가 충분히 완료되지 않은 것을 확인하였다. 또한 글라스 2 조성을 이용한 코디에라이트 필러 비율 변화 실험에서도 동일한 경향성을 나타내었다. 코디에라이트 함량비가 증가됨에 따라 소결온도가 높아져야 하지만 LTCC 공정에서는 Ag 전극과 동시소성을 위하여 900°C 이상에서 소결할 수 없기 때문에 그 이상의 소결온도에서 실험은 큰 의미가 없으므로, 소결온도가 900°C일 경우에는 글라스 1과 글라스 2를 이용한 코디에라이트 분체와의 적절한 혼합 비율은 5:5 수준이 글라스의 최소 비율이 됨을 미세구조 분석을 통하여 확인하였다. 글라스는 필러에 비하여 가격이 매우 높기 때문에 함량을 최소화하는 조건에서 기본적인 조성이 확보되어야 한다. 그러므로 이 결과와 그림 2의 소결 밀도 결과를 바탕으로 글라스 1과 글라스

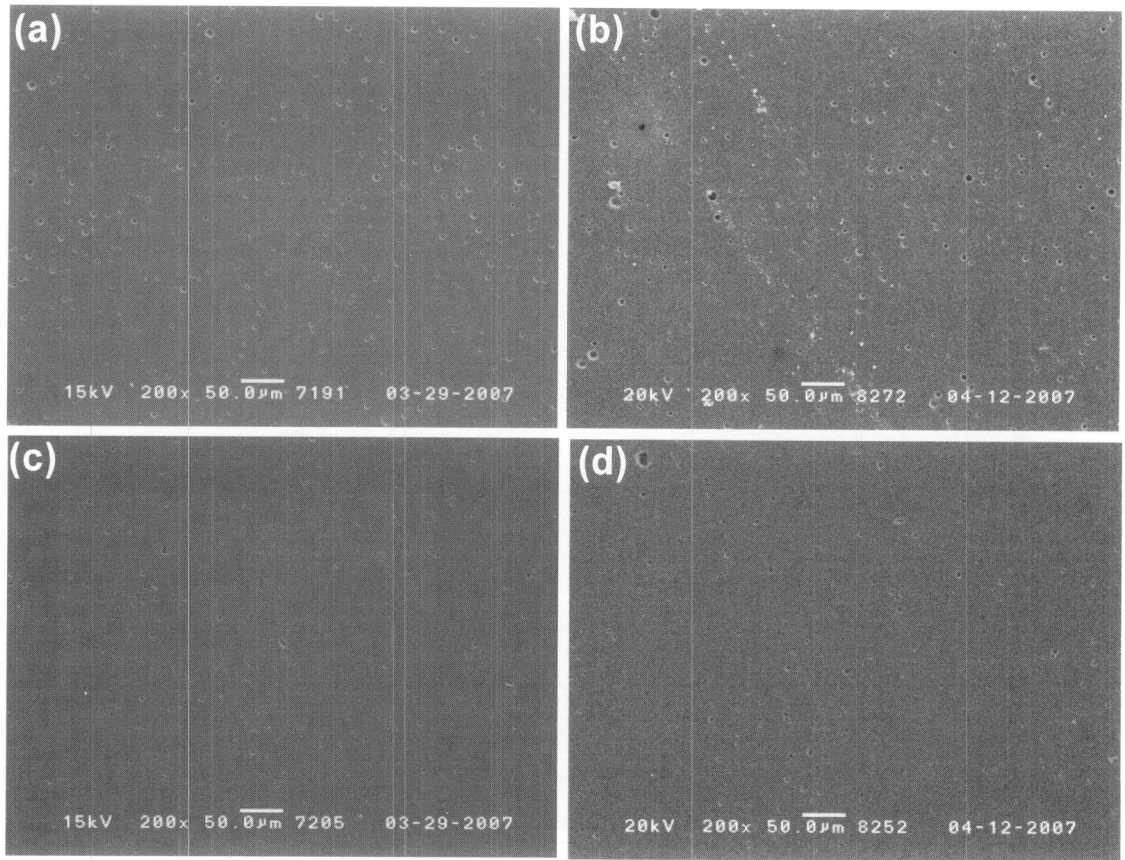


그림 5. 코디에라이트/글라스 1(5/5) 시편의 소성온도 및 유지시간 변화에 따른 시편의 미세구조: (a) 900°C 2시간 (b) 875°C 2시간 (c) 850°C 2시간 (d) 875°C 5분.

Fig. 5. Microstructures of sintered substrate with cordierite/glass 1 ratio of 1/5: Sintered at (a) 900°C for 2 hours, (b) 875°C for 2 hours, (c) 850°C for 2 hours, and (d) 875°C for 5 minutes.

표 2. 코디에라이트/글라스(5/5) 조성의 벌크와 시트의 유전특성 비교 (@1 GHz).

Table 2. Comparison of dielectric characteristics between bulk body and substrate with cordierite/glass ratio of 5/5 at 1 GHz.

온도	구분	Bulk		Sheet	
		ϵ_r	Q	ϵ_r	Q
A	900 °C	5.40	705	5.19	1302
A	850 °C	5.28	1075	5.28	1461
B	900 °C	5.06	760	5.04	1464
B	850 °C	4.83	1265	5.21	1570

2를 이용한 코디에라이트 복합체를 이용한 LTCC 조성으로 표 1에서 제시한 A와 B 조성을 각각 기본조성으로 선정하였다. 그러나 그림 4의 (a)에서 구형의 기공이 일부 잔존하고 있으므로 균일성과 신뢰성 확보를 위하여 이를 제거하기 위한 공정 연구가 필요하였다.

벌크 형태의 시편을 제조하고 측정된 결과들을 LTCC 공정에 적용하기 위하여 적층공정을 이용한 시편 제조를 통하여 특성을 비교 평가하였다. 표 2는 동일한 조성의 코디에라이트/글라스 복합체 조성을 이용하여 시트 제조 공정을 진행하고 이들 시편의 유전특성을 벌크의 결과와 비교하였다. 그 결과 유전율은 비교적 근소한 차이를 보였으나 품질계수는 시트의 경우에 전체적으로 높아지는 경향을 보였다. 적층공정으로 제조한 시편의 측정값들은 벌크로 제조한 시편의 5.5:4.5 조성에서 보여준 가장 높은 품질계수 수준의 값을 보였다. 적층

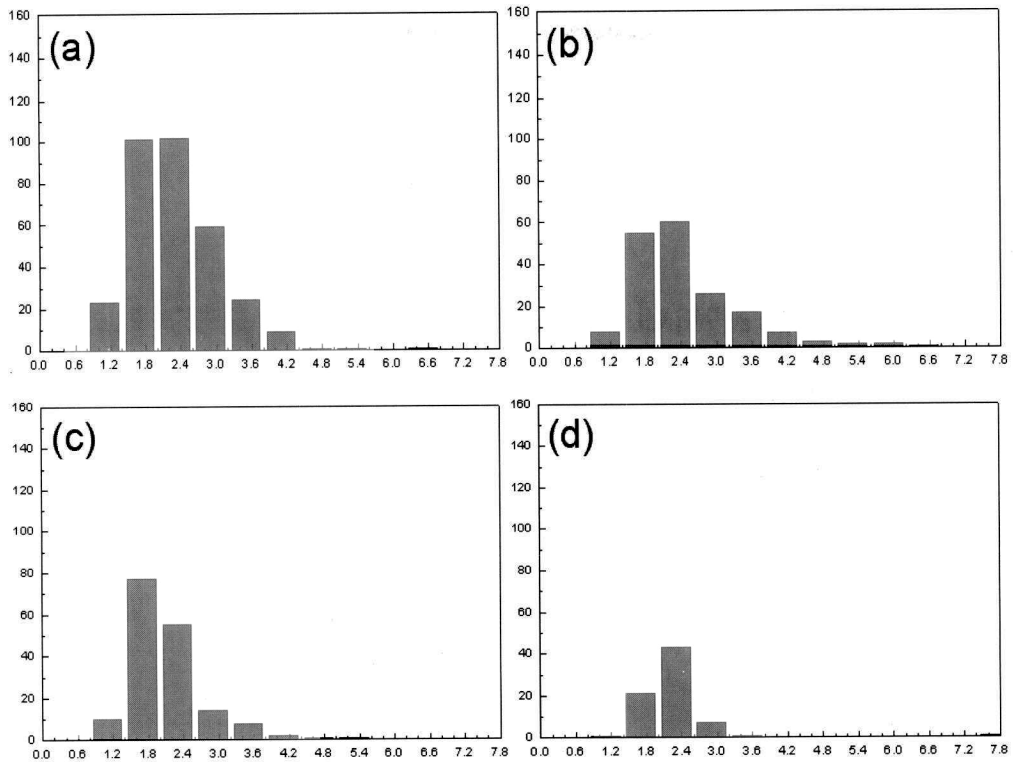


그림 6. 글라스 1의 소결온도 및 유지시간에 따른 pore size & number 분석: (a) 900°C 2시간 (b) 875°C 2시간 (c) 850°C 2시간 (d) 875°C 5분.

Fig. 6. Pore size distributions of sintered substrate with cordierite/glass 1 ratio of 5/5: Sintered at (a) 900°C for 2 hours, (b) 875°C for 2 hours, (c) 850°C for 2 hours, and (d) 875°C for 5 minutes.

공정으로의 시편을 제조하였을 경우에는 벌크 시편을 제조할 때와 비교하여 글라스와 코디에라이트 상의 균일한 혼합 및 균일한 미세구조를 확보할 수 있을 것으로 사료되지만 정량적인 물성 변화와 연관하여 설명할 수 없었다.

글라스 1과 코디에라이트 분체를 혼합한 조성 중 최적으로 선정된 A조성에 대하여 적층 공정으로 제조된 시편을 이용하여 소결공정의 변화를 통한 소결체 미세구조 내에 포함된 closed pore의 변화를 그림 5에 나타내었다. 그림에서 전체적인 미세구조는 그림 4의 (a)와 비교할 때 기공이 적고 균일한 것으로 보인다. 그러나 소결 조건의 미세한 변화에 따라 closed pore의 변화가 일부 관찰되는 것으로 판단되었다.

이들의 정량적인 변화를 확인하기 위하여 전자현미경으로 관찰된 미세구조 사진을 이용하여 image analyzer로 closed pore의 분포를 분석한 결

과를 그림 6에 나타내었다. 이 기공 분포의 결과를 비교하면 소결온도를 875°C와 850°C로 변화시킴에 따라 기공의 갯수가 줄어들고 있음을 알 수 있었으나, 이들 기공의 최빈값은 큰 차이가 없음을 확인할 수 있었다. 특히 그림 6의 (d)에서 소결온도 유지시간을 5분으로 줄임에 따라 기공의 갯수가 현격히 줄어들고 균일한 미세구조로 변화됨이 확인되었다. 이 결과는 소결온도에서 장시간 유지될 때 글라스를 구성하는 조성에서 기공을 형성할 수 있는 가스의 발생을 암시하고 있다[12]. 이 조성에서 포함된 글라스는 Boron과 Zn를 포함하는 것으로 Boron과 Zn의 일부가 소결 중 휘발했을 가능성을 유추할 수 있다. 이와같은 경향은 Zn를 포함하지 않은 조성인 글라스 2를 이용한 실험 결과에서도 같은 양상이 나타나고 있어서 Boron을 많이 포함하고 있는 두 조성의 공통점이 글라스의 기공 발생과 연관이 있을 것으로 사료된다.

기관소재로서 적용성을 평가하기 위하여 소재의 3점 곡강도와 화학적 안정성을 평가하였다. 소재의 3점 곡강도 측정값은 약 200 Mpa을 나타내었고, 35 % 질산 용액에 2시간 침전결과 전형적인 에칭 현상이 일어나지 않음을 확인하였다. 따라서 기관소재로서의 기본적인 강도와 내화학성이 확보되었음을 확인하였다.

4. 결론

코디어라이트 결정상과 글라스의 조성의 소결온도 변화에 따른 유전특성 및 미세구조 변화를 관찰한 결과는 다음과 같다.

- (1) 상용의 코디어라이트 분체와 글라스 1, 글라스 2를 혼합하여 소결온도에 따른 상변화를 관찰한 결과 코디어라이트상만이 관찰되어 코디어라이트/글라스의 복합체가 잘 이루어졌음을 확인하였다.
- (2) 코디어라이트와 글라스의 조성비가 5:5일때 글라스 1은 $\epsilon_r < 5.5$, $Q \geq 1000$, 글라스 2는 $\epsilon_r < 5.1$, $Q \geq 1000$ 의 값을 얻었으며, 시트를 통한 적층공정에서도 그 가능성을 확인하였다.
- (3) 시편 내부에 잔존하는 미세한 기공들은 소결온도 및 유지시간 변화를 통하여 조절이 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부 및 정보통신연구진흥원의 IT 신성장동력핵심기술개발사업의 일환으로 수행하였음[2006-S055-02, 고집적 모듈용 세라믹 소재 및 공정].

참고 문헌

[1] K. Lim, S. Pinel, M. Davis, and R. Tummala, "RF System on Package for Wireless Communications", IEEE Microwave magazine, p. 88, 2002.

[2] 신호순, 여동훈, 김효태, 남중희, 왕종희, 김종희, "고집적 모듈용 LTCC 소재 공정기술 개발 동향", 월간세라믹스, 8권, p. 79, 2006.

[3] 유정훈, 여동훈, 이주성, 신호순, 윤호규, 김종희, "바인더 함량 변화가 LTCC 그린 테이프의 물리적 특성에 미치는 영향", 전기전자재료학회논문지, 19권, 12호, p. 1112, 2006.

[4] 김효태, 남중희, 여동훈, 신호순, 왕종희, 김종희, "차세대 시스템 패키지를 위한 세라믹 기술 개발", 세라믹스, 8권, 6호, p. 15, 2005.

[5] 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., Vol. 85, No. 4, p. 828, 2002.

[6] L. Li, X. Wu, and Z. Zhu, "Microwave dielectric materials based on the MgO-SiO₂-TiO₂ system", J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 23, p. 2569, 2003.

[7] S. H. Knickerbocker and A. H. Kumar, "Cordierite glass-ceramics for multilayer ceramic packaging", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 72, No. 1, p. 93, 1993.

[8] 이근현, 김병호, 임대순, "저온소결 기관용 코디어라이트계 결정화유리의 합성 및 특성조사에 관한 연구 : (I) MgO-Al₂O₃-SiO₂계 유리 분말의 결정화 및 유축거동", 한국세라믹학회지, 29권, 6호, p. 45, 1992.

[9] 황일선, 여동훈, 신호순, 김효태, 김종희, "저온동시소성 기관용 Cordierite계 세라믹스의 소결거동 및 유전특성", 한국전기전자재료학회 2006하계학술대회 논문집, 7권, p. 280, 2006.

[10] 황일선, 신호순, 여동훈, 김종희, "Low loss ltcc 소재용 ceramic/glass composite계의 소결거동 및 전기적특성", 한국세라믹학회 춘계 연구발표회 초록집, p. 96, 2007.

[11] J. F. MacDowell and G. H. Beall, "Low k glass-ceramics for microelectronic packaging", Ceramic Transactions, Vol. 15, p. 133, 1990.

[12] Y. Imanaka, "Multilayered low temperature cofired ceramics technology", Springer, p. 33, 2005.