

## 공통의 Glass를 이용한 LTCC 이종소재의 무수축 접합

### Bonding of Different Materials using Common Glass in Zero Shrinkage LTCC

장의경<sup>1</sup>, 신호순<sup>1,a</sup>, 여동훈<sup>1</sup>, 김종희<sup>1</sup>  
(Ui-kyeong Jang<sup>1</sup>, Hyo-soon Shin<sup>1,a</sup>, Dong-hun Yeo<sup>1</sup>, and Jong-hee Kim<sup>1</sup>)

#### Abstract

To improve warpage, delamination and the chemical reaction between 2 different co-fired materials, the bonding behavior with common glass was studied. As shown in the previous paper, the phenomenon of the infiltration is different with the composition of the glass. In particular, in the case of low temperature melting glass, infiltration is experimented in this study. GA-1 glass is infiltrated among BaTiO<sub>3</sub> particles below 800 °C and is made by glass/ceramic composite. Until the laminate is fired under 850 °C, provskite phase is observed. Although in the case of GA-12 glass, the temperature of the glass infiltration is lower than it of GA-1 glass, the perovskite phase already disappears at 800 °C. As a result, GA-1 and GA-12 glasses are infiltrated among particles at low temperature, however, the chemical reactivity of the glass/ceramic and sintering temperature should be considered.

**Key Words** : LTCC, Glass infiltration, Bonding

#### 1. 서론

LTCC(Low Temperature Co-fired Ceramic) 기술은 기존의 HTCC(High Temperature Co-fired Ceramic)에서 전극 재료가 갖는 높은 저항에 의한 도체 손실에 비하여 낮은 도체손실 및 낮은 유전체 손실 등의 특징을 가지고 있다[1-4]. 최근 이동통신기술의 발달 및 시장 확대에 따라 이동통신 부품에의 적용 및 자동차 전장의 응용 등으로 그 적용범위를 넓히고 있으며 수동소자 내장에 대한 기술적 요구로 인하여 많은 연구와 관심이 모아지고 있는 분야이다[3-5].

LTCC 조성에서는 유리가 주성분으로 사용됨에 따라 유전율 범위도 6~9 정도의 범위에 있게 되어 배선밀도가 높은 고주파회로의 구현에 유리하다. 또한 적층구조의 내부에 저항체나 고유전율 유전체를 구현할 수 있어서 LTCC를 단순한 배선기

판이 아닌 수동소자가 내장된 복합모듈의 개념으로 활용할 수 있다는 것이 커다란 장점이다[4-6]. 향후 LTCC 기술에서는 더 많은 수동소자를 하나의 모듈 안에서 동시소성하기 위해 저유전율의 배선기판 외에 유전율 20~80 정도의 중유전율, 유전율 수 백 이상의 고유전율 등의 조성을 동시에 구현해야하는 필요성이 부각 되고 있다[5-7].

이러한 중고유전율 기능성 기판 후막 테이프와 저유전율 배선기판 후막 테이프를 함께 적층하여 동시소성 하는 경우 여러 가지 문제들이 수반된다. 첫째는 이종재료 간 최종 수축율 차이에 의한 휨(warpage)과 delamination 현상이다. 실험적으로 최종 수축율 차이가 1~2 % 정도만 되어도 수 % 이상의 휨이 나타나게 된다. 최종 수축율이 같다고 해도 수축거동이 달라지면 이종재료 간에 서로 소결제한 현상이 발생하게 되어 소성수축이 현저히 감소하는 결과를 초래하게 된다. 둘째는 소성온도에서 이종재료 간의 화학적 상호확산으로 인한 유전율 및 Q값의 감소와 전극과 유전체 간의 상호반응 등 고온에서 화학적 상호작용이다. 이를 최소화 하면서 신뢰성 있는 접합이 가능하게 하는 것이 또한 이종접합의 근본적인 문제이다[3-7].

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

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

접수일자 : 2006. 9. 28

1차 심사 : 2006. 10. 9

2차 심사 : 2006. 10. 24

심사완료 : 2006. 11. 14

이러한 이종접합의 근본적 문제를 해결하기 위한 한 방법으로 상용의 유리를 이용한 LTCC 이종소재 접합에 관하여 Shin[8]등이 선행연구결과를 보고한 바 있다. 선행연구결과에서 이종의 필러에 복합체를 이루는 matrix 조성을 공통의 유리를 침투시킴으로써 앞에서 언급한 수축율의 차이와 화학적 상호작용을 원천적으로 해결하는 아이디어로 실험이 진행 되었다. 4가지의 상용 유리를 이용하여 확인한 결과 PDE 유리에서 infiltration의 가능성이 확인된 바 있다. 선행연구결과 중 GA-1 유리와 GA-12 유리에 대해서는 900 °C 조건에서 BaTiO<sub>3</sub>와 반응하여 상변화가 일어나는 문제점을 보고한 바 있다. 그러나 900 °C 이하 저온에서 상변화와 이 온도영역에서 infiltration에 대한 정확한 결과를 보고하지 못했다. 그러므로 선행연구결과를 바탕으로 900 °C 이하 온도에서의 공통의 유리를 이용한 무수축 접합 가능성을 명확히 확인할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 소결온도 변화에 따른 GA-1 유리와 GA-12 유리를 이용한 BaTiO<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층의 무수축 접합에서 미세구조와, 결정구조, x-y축 방향의 수축율의 변화를 관찰하고 BaTiO<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층과 동시에 복합체를 이룰 수 있는 공통의 유리를 이용하여 이종접합의 가능성을 확인하고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 원료는 BaTiO<sub>3</sub>(Samsung Chemical, Korea), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Sumitomo Chemical, Japan)를 사용하였고, 상용의 유리로 GA-1(NEG, Japan), GA-12(NEG, Japan)를 사용하였다. GA-1 유리는 PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 상용 유리이고, GA-12 유리는 Na<sub>2</sub>O-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계로 LTCC용으로 적용 가능한 것이다.

본 실험의 전체 공정은 그림 1에 나타내었으며 세부적인 실험공정은 다음과 같다. 그린시트를 제조하기 위한 후막성형 공정은 닥터 블레이드법으로 알려진 테일 캐스팅 공정이었다. 결합제와 가소제, 분산제로는 PVB, DBP, SN을 사용하였다. 사용된 용매는 공비 조건의 톨루엔과 에탄올의 혼합 용액이었으며, 지르코니아 불을 이용하여 유리 분말, 세라믹 분말, 분산제 및 용매를 첨가하여 24시간동안 1차 분산하였다. 분산된 슬러리는 결합제와 가소제를 넣고 24시간동안 2차 밀링 하여 최종 슬러리를 제조 하였다. 이와 같이 제조된 슬러리는

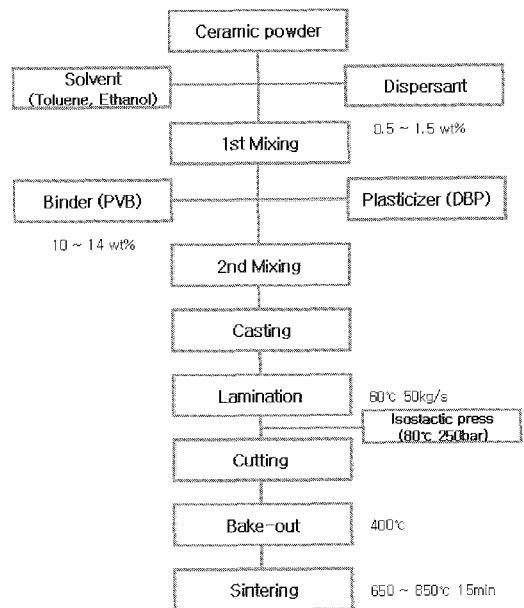


그림 1. 실험 공정도.

Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

탈포기를 이용하여 탈포한 후 닥터 블레이드를 이용하여 성형속도 4 m/min, 건조온도 80 °C로 두께가 약 30 μm ~ 40 μm의 균일한 그린시트를 제조하였다.

각각의 그린시트는 그림 2(a)와 같이 압착기를 사용하여 300초 동안 열간 압착하였으며, 250bar로 동압성형을 가한 후 일정한 크기로 절단하였다. 제조된 시트는 적층체 내에 존재하는 유기물을 제거하기 위하여 400 °C까지 가열 후 1시간동안 유지하여 탈바인더 하였다. 유기물이 제거된 시료는 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C에서 각각 15분간 소결하였다. 그림 2(b)는 본 실험에서 실험하고자 하는 적층한 그린시트의 유리 infiltration 방법에 의한 소결 기구를 도식적으로 나타낸 것이다[8].

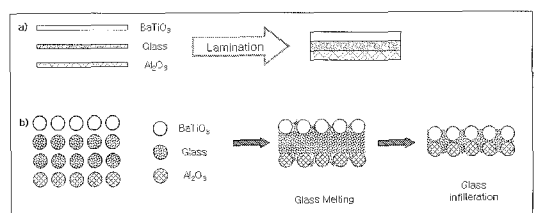


그림 2. 무수축 소결에서 이종소재 접합 기구.

Fig. 2. Bonding mechanism of different materials in the zero shrinkage sintering.

소결한 시편은 소결전후의 x-y축 방향의 수축율을 비교하였고, 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, JEOL, Japan)을 이용하여 접합유무와 미세구조를 확인하였다. 결정구조는 X-선 분석장치(M03XHF22, Mac Sci. Co. Ltd., Japan)를 이용하여 BaTiO<sub>3</sub>상의 변화를 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

아래 그림 3은 상용의 유리를 이용한 LTCC 이종소재 접합에 관한 Shin[8]등의 연구결과 중 일부로 GA-1 유리 와 GA-12 유리 모두 900 °C 소결 조건에서 BaTiO<sub>3</sub>와 반응하여 상변화가 일어났다. 특히, GA-1 상용 유리의 경우 유리의 일부가 BaTiO<sub>3</sub>와 반응하여 perovskite 상은 피크의 intensity가 줄어들고 다른 확인되지 않은 결정상이 나타났다. 그러나 perovskite상이 완전히 사라지는는 않았다. 그리고 유리 층이 충분히 infiltration되어 사라지고 유리가 존재하던 층이 delamination이 일어

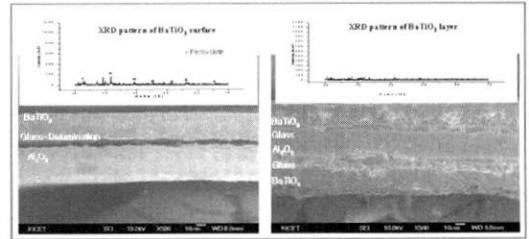


그림 3. 900 °C에서 소결한 a)GA-1 유리와 b)GA-12 유리를 이용한 적층체의 미세구조와 결정구조.

Fig. 3. Microstructure and XRD pattern of laminates sintered at 900 °C using a)GA-1 glass and b)GA-12 glass.

난 것을 보고한 바 있다. GA-12의 경우 두 소재의 적층 층이 구분되지 않고 이종 접합이 잘 이루어진 것으로 보이나 결정구조 분석 결과는 이미 perovskite상이 완전히 사라지고 결정상이 확인되지 않는다. 그러나 선행연구의 결과는 GA-1 유리

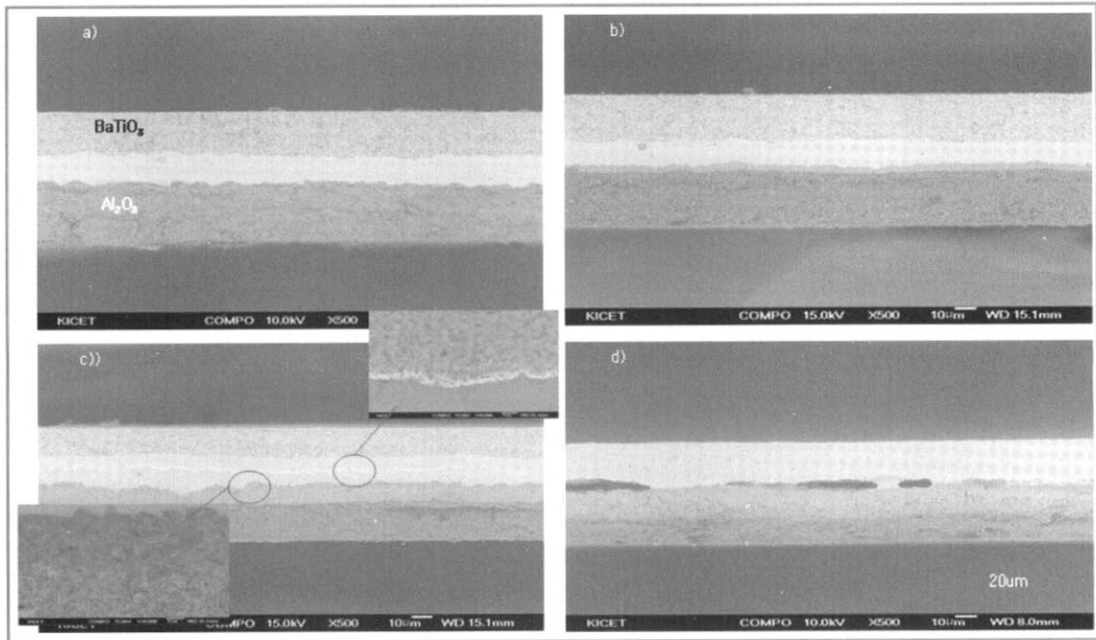


그림 4. 소결온도에 따른 GA-1 유리를 이용한 적층체의 단면 미세구조. a)650 °C, b)700 °C, c)750 °C, d)800 °C.

Fig. 4. Fractured microstructure of laminates sintered at a)650 °C, b)700 °C, c)750 °C, and d)800 °C using GA-1 glass.

와 GA-12 유리에 대하여 900 °C 이상에서 확인된 결과로 위 현상으로 볼 때 더 저온에서 오히려 우수한 접합상태를 나타내거나 glass/ceramic 복합체 구조를 형성할 수 있다는 것을 예측할 수 있으며 실험을 통하여 이를 확인할 필요가 있었다.

그림 4는 소결온도 변화에 따른 GA-1 유리를 이용한 BaTiO<sub>3</sub> 와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층간 접합의 단면을 관찰한 전자현미경 사진이다. 그림 a)는 소결온도 650 °C의 미세구조로 침투가 일어나지 않고 유리층이 그대로 남아 있음을 확인할 수 있다. 그림 b)는 소결온도 700 °C 시편의 단면으로 유리가 침투하기 시작하는 온도로 보인다. 특히, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층으로의 침투는 침투 층이 구분되게 나타나고 있다. 그림 c)는 소결온도 750 °C로 BaTiO<sub>3</sub> 와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층의 양쪽으로 침투가 일어난 구분된 층이 관찰되며 층간 경계 부분을 확대한 그림에서 유리층과 glass/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 glass/BaTiO<sub>3</sub> 복합체 층이 확연히 구분된다. 그림 d)는 소결온도 800 °C의 경우 양쪽의 층으로 유리의 침투가 거의 완전히 이루어 졌음을 확인할 수 있다. 그러나 층간에 접합이 완전히 일어나지 않고 delamination이 관찰된다. 그림c)와 d)의

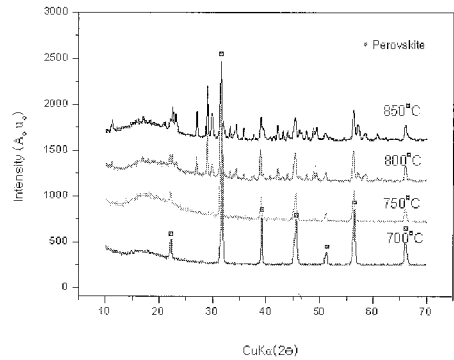


그림 5. 소결온도에 따른 GA-1 유리를 이용한 적층체의 결정구조 변화.

Fig. 5. XRD patterns of laminate using GA-1 glass with the variation of sintering temperature.

사진을 비교할 때 GA-1 유리의 경우 750 °C와 800 °C 사이에서 최적의 유리 침투조건이 존재할 것으로 판단된다.

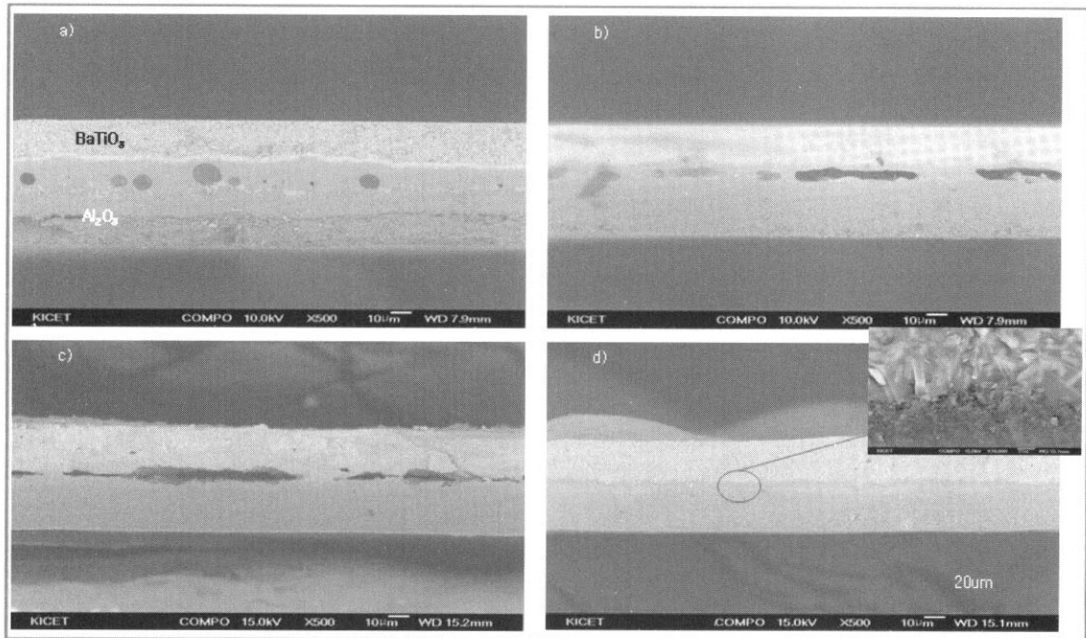


그림 6. 소결온도에 따른 GA-12 유리를 이용한 적층체의 단면 미세구조. a)650 °C, b)700 °C, c)800 °C, d)850 °C

Fig. 6. Fractured microstructure of laminates sintered at a)650 °C, b)700 °C, c)800 °C, and d)850 °C using GA-12 glass.

소결온도 변화에 따른 GA-1 유리를 이용한 적층 소결체의 결정구조 변화를 BaTiO<sub>3</sub> 층에 대하여 분석한 결과를 그림 5 에 나타내었다. 700 °C 와 750 °C 에서는 BaTiO<sub>3</sub> 분체의 결정 피크인 perovskite 상과 유리의 혼합 피크가 관찰되고 있으며 800 °C 에서 다른 확인되지 않은 결정 피크가 나타나고 성장한다. 또한 850 °C 에서도 유리상의 잔존이 확인되고 있으며 다른 확인되지 않은 결정 피크가 성장하고 있음을 확인할 수 있다. 그러나 850 °C 에서도 일부 유리가 BaTiO<sub>3</sub>와 반응하여 다른 결정을 형성하지만 BaTiO<sub>3</sub> 분말에 의한 perovskite상의 결정구조가 잔존하고 있어서 본 실험에서 목적인 glass/ceramic의 혼합 상이 형성되었음이 확인되었다.

그림 6은 소결온도 변화에 따른 GA-12 유리를 이용한 BaTiO<sub>3</sub> 와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층간 접합의 단면을 관찰 SEM 사진이다. 그림 a)는 소결온도 650 °C로 GA-12 유리의 침투가 GA-1 유리와는 달리 빠르게 진행되었음을 알 수 있다. 그리고 구형의 pore 가 관찰됨으로서 이미 점도가 낮은 유리 용융층이 형성된 것으로 판단된다. 그림 b)는 소결온도 700 °C 의 경우로 유리의 침투가 거의 완료되고 delamination이 관찰된다. 이와 같은 경향은 c) 에서도 비슷하며 800 °C로 소결온도가 증가했으므로 잔존 유리가 전혀 관찰되지 않았다. 그러나 850 °C의 경우인 d)에서는 800 °C에서 나타난 delamination 이 사라지고 완전하게 접합이 되었다. 접합부위를 확대하여 관찰한 결과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층은 유리와 복합체가 잘 형성된 것으로 보이지만 BaTiO<sub>3</sub> 층은 평균 0.5 μm 크기의 필러가 사용된 데 비하여 10 μm 이상의 매우 큰 grain이 관찰되면서 grain의 급격한 성장이 확인되었다. 본 실험의 목적인 infiltration 에 의한 glass/ceramic 복합체의 치밀화 조건에서 grain의 성장은 곧 필러와 유리가 반응하였음을 의미하며 이 미세구조로 볼 때 유리 GA-12는 850 °C 조건에서 BaTiO<sub>3</sub>와 반응하여 상이 변화했을 것으로 추측된다.

소결온도 변화에 따른 GA-12 유리를 이용한 적층체의 결정구조 변화를 BaTiO<sub>3</sub> 층 표면에서 관찰한 결과를 그림 7 에 나타내었다. GA-12 유리를 사용한 경우는 700 °C에서 이미 perovskite상이 아닌 다른 결정상이 나타나고 750 °C에서는 유리상도 관찰되나 800 °C에서는 유리상의 존재가 확인되지 않고 다시 850 °C에서 유리상이 나타나는 것처럼 온도 변화에 따른 상생성의 변화가 크다. 그리고 800 °C에서 이미 BaTiO<sub>3</sub> 결정상인 perovskite 상은 사라진다. 이결과는 그림 6 d)의 BaTiO<sub>3</sub>층 grain의 급격한 성장과도 잘 일치되는 현상이며

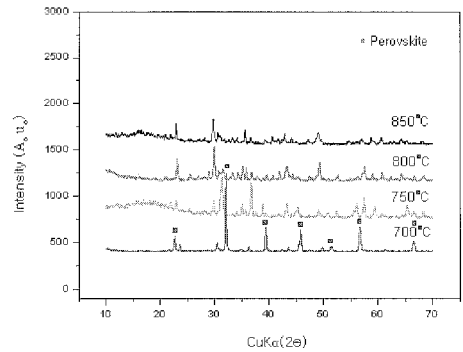


그림 7. 소결온도에 따른 GA-12 유리를 이용한 적층체의 결정구조 변화.  
 Fig. 7. XRD patterns of laminate using GA-12 glass with the variation of sintering temperature.

800 °C에서 일어난 delamination이 사라지고 850 °C에서 새롭게 나타나는 접합현상은 XRD분석에서 유리 상이 관찰되는 것에서 예측할 때 새롭게 생성되는 유리상에 의한 영향일 가능성이 있을 것으로 추측된다. 그렇지만 유리상의 조성이나 추가적인 분석은 이루어지지 않았다.

측정 가능한 샘플의 소결수축을 측정 한 결과는 x-y축 방향으로 0.2 % 이하의 낮은 수축을 보였으며 이 수준은 수축을 측정의 오차를 감안할 때 수축이 일어나지 않은 것으로 판단된다. 그리고 infiltration기구에 의한 치밀화 이므로 근본적으로 x-y축의 수축은 일어나지 않는 것으로 보인다[8].

미세구조 관찰과 결정구조분석 결과를 바탕으로 비교하면 GA-1 유리의 사용에서 BaTiO<sub>3</sub> 가 유리 에 일부 용해되어 다른 상이 생성되지만 복합체로 의 접합이 가능한 후보가 될 수 있을 것으로 보인다.

#### 4. 결론

무수축 이중접합의 가능성을 판단하기 위하여 소결온도를 변화시키면서 미세구조 및 결정구조를 관찰하였다.

GA-12 유리는 온도변화에 따른 상생성의 변화가 복잡하게 나타나 강유전체 BaTiO<sub>3</sub>와 유리의 복합체 개념을 이용한 접합에 있어 적절하지 않은 것으로 판단된다. 반면 GA-1 유리의 경우 750 °C 와 800 °C 사이에서 유리의 충분한 침투조건이 확인되며, 결정구조에서도 glass/BaTiO<sub>3</sub> 복합체가 형성됨으로서 x-y축 방향의 무수축 접합 가능성이 확인되었다.

## 감사의 글

본 논문은 정통부 및 정보통신연구진흥원의 정보통신선도기반기술개발사업의 연구결과로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

- [1] 박제환, 박재관, "LTCC 소재 및 공정 기술 개요", 세라미스트, 4권, 4호, p. 41, 2001.
- [2] 오영제, 정형진, "세라믹스 테이프캐스팅 성형 기술", 요업기술, 12권, 1호, p. 3, 1997.
- [3] 문제도, "Zero shrinkage LTCC 및 embedded passive기술", 세라미스트, 8권, 3호, p. 49, 2005.
- [4] 최돈철, 김성욱, 고현중, "LTCC 공정을 이용한 다중칩모듈 설계의 기초", 세라미스트, 6권, 1호, p. 13, 2003.
- [5] Y. J. Choi, J. H. Park, W. J. Ko, J. H. Park, S. Nahm, and J. G. Park, "Co-firing of low- and middle- permittivity dielectric tapes of fabricating low-temperature co-fired ceramics", Kor. J. Mater. Res., Vol. 14, No. 10, p. 731, 2004.
- [6] Y. J. Choi, J. H. Park, S. Nahm, and J. G. Park, "Low-temperature sintering and phase change of BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-based ceramics middle-k LTCC dielectric compositions by glass addition", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 41, No. 12, p. 915, 2004.
- [7] J. H. Park, Y. J. Choi, W. J. Ko, J. H. Park, S. Nahm, and J. G. Park, "Low-temperature sintering and dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics for embedded capacitor of LTCC module", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 42, No. 2, p. 81, 2005.
- [8] H. S. Shin, J. H. Wang, and J. H. Kim, "Glass infiltration in bonding of BaTiO<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Layers", Mater. Sci. Forum, Vol. 534-536, p. 1457, 2006.
- [9] M. Lahti and V. Lantto, "Passive RF band-pass filters in a LTCC module made by fine-line thick-film pastes", J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 21, p. 1997, 2001.
- [10] K. B. Shim, N. T. Cho, and S. W. Lee, "Silver diffusion and microstructure in LTCC multilayer couplers for high frequency applications", J. Mater. Sci., Vol. 35, p. 813, 2000.
- [11] O. Dernovsek, A. Naeini, G. Preu, W. Wersing, M. Eberstein, and W. A. Schillehr, "LTCC glass-ceramic composites for microwave application", J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 21, p. 1693, 2001.
- [12] Y. C. Lin and J. H. Jean, "Constrained densification kinetics of Alumina/Borosilicate glass + Alumina/Alumina sandwich structure", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 85, No. 1, p. 150, 2002.
- [13] S. Y. Tzeng and J. H. Jean, "Stress development during constrained sintering of Alumina/Glass/Alumina sandwich structure", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 85, No. 2, p. 335, 2002.