

# LTCC 및 동시소성 MLCC용 저온소성 Glass

글 \_ 송순모 II 책임연구원 삼성전기 Chip부품사업부  
soonmo69.song@samsung.com

## 1. 개요

저온동시소성세라믹(LTCC : Low Temperature Co-fired Ceramic) 기술은 전기적 특성이 우수한 Ag/Cu 전극 및 이와 동시소성이 가능한 유전체 세라믹을 다층으로 적층하여 900°C 이하의 온도에서 동시에 소성하는 기술로서 electronic device의 소형화, 고기능화를 구현하기 위해 각광 받고 있는 기술이다. 이 기술은 현재 적층세라믹 캐패시터(MLCC : Multi-Layer Ceramic Capacitor)에도 일부 적용이 되어 Ni이나 Pd 대신 Cu를 내부전극으로 사용하는 제품에<sup>1)</sup> 이 기술이 적용되고 있다.

한편, LTCC 재료 중 핵심 재료는 유전체 재료와 glass이며, 특히 900°C 이하(동시소성 MLCC의 경우 950°C)의 온도에서 소성이 가능한 저융점 glass가 필요하다. 현재 상용되는 glass는 barium-borosilicate,<sup>2)</sup> lead-silicate,<sup>3)</sup> alkali-borosilicate<sup>4)</sup> glass 등이 사용되고 있으며, 최근 환경 문제로 인해 Pb의 사용이 규제됨에 따라 높은 유전특성을 나타내는 란탄 계열이나 희토류 계열이 포함된 glass 조성<sup>5)</sup> 관한 연구도 활발히 진행되고 있다.

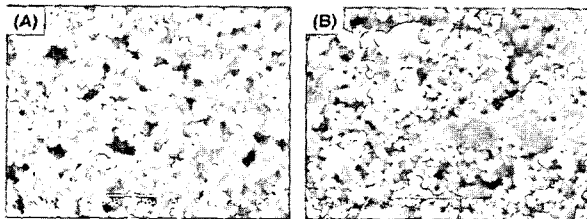


Fig. 1. SEM images of the as-dried sheets ; (A) normal sheet and (B) the gelled sheet.<sup>6)</sup>

본고에서는 가장 일반적으로 사용되고 있는 alkali-borosilicate glass의 문제점으로 이슈화된 slurry gelation 및 glass agglomeration의 개선 방법에 대해 살펴보고자 한다.

## 2. Slurry Gelation 및 Glass Agglomeration의 원인 및 개선 방안

LTCC 기술을 이용한 제품이나 동시소성이 가능한 MLCC에서 자주 나타나는 대표적인 불량은 slurry의 gelation 및 glass agglomeration이며, 이것이 수율 저하의 대표적인 고질 불량으로 나타나고 있다. 각각의 원인은 첫째, gelation의 경우 Fig. 1과 같이 batch 공정에서의 slurry 배합 시 glass 성분 중 용출된 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 binder의 OH가 결합하여 gel화 되는 현상<sup>6-8)</sup> slurry 제작 후 장시간이 지나면 점도가 두 배 이상 증가되어 사용에 어려움이

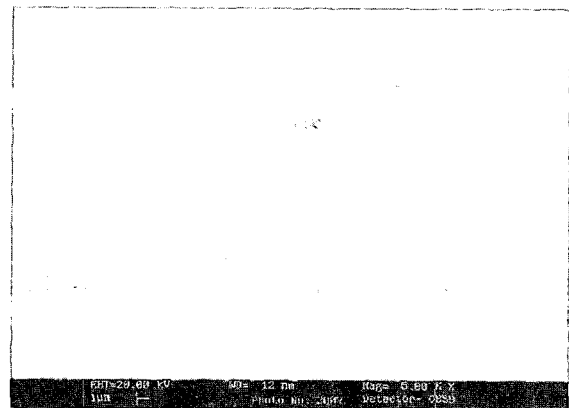


Fig. 2. SEM image of glass agglomeration in co-fired MLCC



발생하므로 생산 효율의 감소를 유발 시키게 된다.

둘째, Figs. 2, 3의 glass agglomeration의 경우 현재까지 정확한 mechanism은 규명되지 않았으나, alkali-borosilicate glass의 구조 중 대부분 3 배위 결합을 유지하고 있는 boron의 약한 결합력으로 인하여 slurry 배합 시 glass 용출에 따른 glass의 조성이 변경되고, 소성 시 최초 glass에 비하여 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-poor 조성이 되므로 상대적 유동성 저하로 그 이동이 적체되어 glass agglomeration으로 나타나게 된다.

이상의 두 가지 문제점은 모두 glass 조성 중에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량 과다로 glass 구조를 약화시켜 야기되는 현상이다. 즉, 일반적인 borosilicate glass의 경우는 대부분의 boron들이 3 배위 결합을 하고 있으나, borosilicate glass에 적정량의 알카리금속이 도입되면 3 배위의 일부 boron이 4 배위 결합으로 전이되면서 glass 구조를 강화시켜 용출에 의한 OH와의 결합을 억제할 수 있으므로 gelation 및 glass agglomeration 현상을 개선할 수 있다.

이와 같은 boron과 알카리금속의 함량비 제어에 의한 구조 변화를 붕산이상현상(Boric Acid Anomaly)이라 하며, 그 이론을 간략히 정리하면 다음과 같다. 알카리금속 산화물의 첨가에 따라 [BO<sub>3</sub>] → [BO<sub>4</sub>]의 배위수 전환이 일어나고, [BO<sub>4</sub>] 사면체는 알카리이온들과 인접하며 이때 비가교산소는 형성되지 않는다. 따라서 유리구조는 약화되지 않고 오히려 그 반대로 강화되는데, 그 이유는 다면체 상호결합의 숫자가 3에서 4로 증가되기 때문이

다. 고알카리 함량에서야 비로소 비가교산소를 내포하는 [BO<sub>3</sub>] 군이 형성되기 시작되며 동시에 유리구조는 다시 약화되는 것이다.

### 3. Glass 구조 강화에 따른 Slurry Gelation 및 Glass Agglomeration 개선

#### 3.1 Glass 구조 변화

일반적인 alkali-borosilicate glass의 경우 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 알카리금속의 비에 따라 boroxyl group과 penta-, tri-, di-borate group이 혼재되어 있으며, 적정비 도입에 따른 4 배위 구조가 증가 할수록 glass의 구조가 강화되어 slurry gelation 및 glass agglomeration의 개선이 가능하다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 실제 그 양에 따라 glass의 화학적내구성과 내열충격성을 증진시켜주는 주요 성분의 하나가 될 수 있다. 결국 alkali-borosilicate glass의 기본 원리는 SiO<sub>2</sub>와 알카리금속만으로 이루어져 있는 glass에는 비가교산소가 존재하는데, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가에 따라 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하는 경우와 유사하게 glass 구조내에 [BO<sub>4</sub>] 사면체가 형성되며, 이 때 전자가 보충은 인접한 알카리이온들에 의해 이루어 진다. 따라서 SiO<sub>2</sub>를 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 치환함에 따라 절단된 비가교가 재연 결되어 glass 구조가 강해지며 SiO<sub>2</sub>를 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 치환되는 경우와 대비할 수 있는 것이다.<sup>9)</sup>

Fig. 4에 slurry gelation 및 glass agglomeration이 발생하는 glass와 boric acid anomaly를 이용, 4 배위를 강

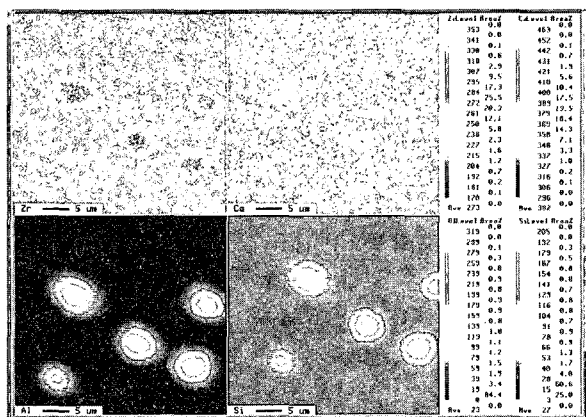


Fig. 3. EPMA image of glass agglomeration in co-fired MLCC.

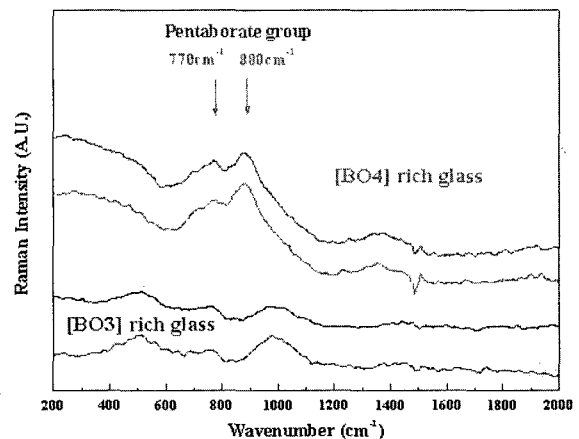


Fig. 4. Raman spectra of glasses designed by boric acid anomaly.

화 시킨 glass군의 FT-Raman 결과를 나타내었다. 4 배 위가 강화된 glass군의 경우 penta-, tri-, di-borate group 이 증가한 것을 볼 수 있다. 770 및 880  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 penta-borate group의 주 peak이 나타나고 있고<sup>10-13)</sup> 이는 앞서 설명된 이론과 같이 boron과 알카리금속의 비율이 적절하게 조화되면서 boron의 배위수가 3 배위에서 4 배 위로 변화되었음을 의미하고 있으며, 이와 같은 결과가 slurry gelation과 glass agglomeration의 개선에 영향을 줄 수 있다.

### 3.2 Slurry Gelation 및 Glass Agglomeration 개선

일반적으로 slurry gelation에 의한 불량은 1주일 경과 후 초기점도 대비 2배 이상 증가하는 것을 의미한다. 실

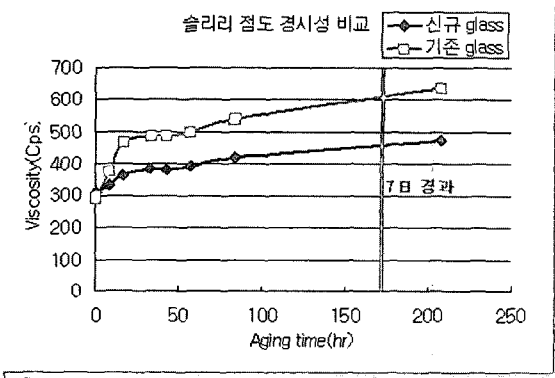


Fig. 5. Viscous behavior of slurry with glasses.

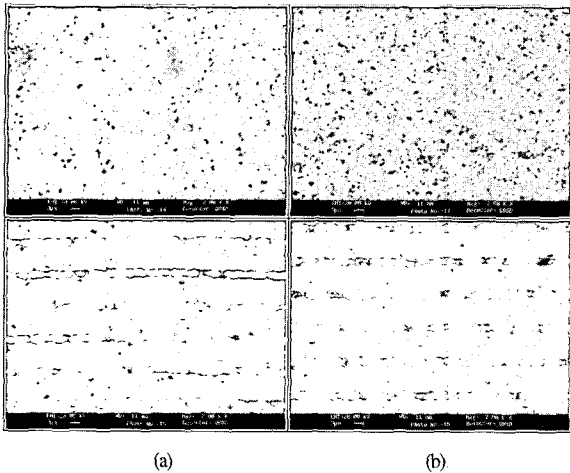


Fig. 6. SEM images of co-fired MLCC ; (a) current product and (b) new product.

제적으로 alkali-borosilicate glass를 적용할 경우 gelation 이 발생한다는 보고가<sup>7)</sup> 빈번하였으며, 개선에 관한 연구는 주로 바인더를 변경하는 차원으로 이루어졌다. 또한, 동시소성 MLCC에서 주로 나타났던 glass agglomeration 불량도 역시 바인더 등의 유기물을 변경하는 차원에서 그 연구가 이루어 졌었다. 그러나 위 이론에 근거한 새로운 조성의 glass를 적용함에 따라 오랜 기간 양산에서 불량률의 주요 원인으로 인식되던 두 가지 문제를 해결할 수 있게 되었다. Fig. 5는 1주일 경과 후 slurry의 점도 변화로 최초 점도 대비 약 50% 정도 개선된 것을 보여주고 있으며, 이로써 slurry 대기 시간이 증가하여 그에 따른 공정 효율을 기대할 수 있게 되었다. 또한 Fig. 6은 동시소성 MLCC 제품의 내부 구조로 수년간 불량률로 나타났던 glass agglomeration이 새로운 조성의 glass 도입으로 완전히 개선된 것을 볼 수 있다.

### 4. 저온소성용 Glass의 연구 방향

LTCC 기술이 적용되는 모듈 제품이나, 동시소성 MLCC에 사용되는 glass에 있어서 가장 요구되는 것은 전자의 경우 유전율, 후자의 경우는 내구성 및 입도이다. 유전율의 경우는 란탄 계열이나 희토류 계열을 첨가하여 유전율을 높이는 연구가, 내구성에 있어서는 Bi나 Ba 등을 첨가하는 연구가 꾸준히 진행되고 있고 일부 제품에 적용되어 좋은 결과를 보이고 있다.

또한, MLCC의 경우에는 입도나 glass의 형상도 상당히 중요한 인자인데, 제품의 소형화 추세에 따라 그 요구가 갈수록 증가하고 있다. Glass 특성상 평균입도 0.5  $\mu\text{m}$ 가 거의 한계치로 알려져 있고, 그 형상 또한 침상 혹은 과상이다. 따라서 이의 개선을 위해 구형의 nano size glass에 관한 관심이 새로운 이슈로 부각되고 있으며, 국내는 물론 일본, 중국 등에서도 활발히 연구되고 있다.

LTCC나 MLCC 뿐만 아니라 PDP 등의 다른 glass 관련 분야에서도 저온소성용 glass 조성은 핵심 기술이다. 특히 과거에는 Pb 등의 사용이 가능하여 저온소성용 glass의 제조가 용이하였지만, 각국에서 환경오염 물질의 사용을 규제하고 있기 때문에 새로운 glass의 개발이 시

급한 실정이다.

## 5. 맺음말

LTCC 기술은 재료, 공정 및 설계 등의 각 요소기술의 집합체이며, 간단한 수동부품 모듈에서 이동통신 단말기, 위성통신용/군사용/의료용 기기 등의 여러 분야에 사용할 수 있을 만큼 중요한 미래형 기술이다. 이러한 기술의 핵심은 역시 소재 기술이고, 그 중에서도 핵심은 유전체 세라믹과 glass이며, 현재 일부 대학과 삼성전기, 대주전 자재료, 휘닉스 등을 중심으로 활발한 연구가 이루어지고 있다. 특히 glass 분야에 있어서는 다수의 소기업에서 우수한 제품들을 개발하여 출시하고 있으며, 대기업 중에서는 삼성전기가 유전체재료와 아울러 glass의 자작화에 연구를 집중하고 있다. 하지만 아직은 Dupont이나 Heraeus 같은 외국 기업의 제품에 상당부분 의존하고 있는 실정이므로 앞으로 체계적인 연구와 우수한 제품을 목표로 한 연구 방향이 모색되어야 할 것이다.

## 참고 문헌

1. 신호순 외, 적층세라믹 캐패시터의 제조 방법, 대한민국특허 제0449623호, (2001).
2. C. C. Cheng, et. al, "Microwave Dielectrics Properties of Glass-ceramic Composites for Low Temperature Co-Firable Ceramics," *J. Euro. Ceram. Soc.*, 23 2553-58 (2003).
3. D. S. Heo, "Sintering and Dielectric Properties of BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Microwave Ceramics with Glass-Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 41(6) 444-49 (2004).
4. I. S. Cho, et. al, "Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of BaO(Nd<sub>1-x</sub>Bix)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>4TiO<sub>2</sub> by the Glass Additions," *Ceram. Inter.* 30(7) 1181-1185 (2004).
5. C. C. Chen, et. al, "Wetting, Densification and Phase Transformation of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based Glass-Ceramics," *J. Euro. Ceram. Soc.*, in Press (2004).

6. C. W. Cho, et.al, "The Role of 2-methyl-2, 4-pentaneDiol Modifier and Its Interaction with Poly(Vinyl butyral) Binder in BaTiO<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-SiO<sub>2</sub> Glass Suspensions," *Colloid Surf. A* 224 83-91 (2003).
7. C. W. Cho, et al, "Effects of PVB on the Gelation Behavior of BaTiO<sub>3</sub>-Based Dielectric Particles and Glass Suspension," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23 2315-2322 (2003)
8. K. Y. Lim, et. al, "Effect of the Molecular Weight of Poly(Ethylene glycol) on the Plasticization of Green Sheets Composed of Ultrafine BaTiO<sub>3</sub> Particles and Poly(vinyl butyral)," *Mater. Res. Bull.* 38 1021-1032 (2003).
9. 李政勳, *유리工學*, 반도출판사, 116-119 (1989)
10. D. Maniu, et. al., "Raman Study on B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO Glasses," *J. Mole. Stru.* 651-653 485-488 (2003).
11. D. Maniu, et al., "Raman Spectroscopic Investigations on Oxide Glass System (1-x)<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>K<sub>2</sub>O]xTiO<sub>2</sub>," *J. Mole. Stru.* 480-481 657-659 (1999).
12. T. Yano, et al., "Structural Investigation of Sodium Borate Glasses and Melts by Raman Spectroscopy. I. Quantitative Evaluation of Structural Units," *J. Non-Cryst. Solids* 321 137-146 (2003).
13. T. Yano, et al., "Structural Investigation of Sodium Borate Glasses and Melts by Raman Spectroscopy. II. Conversion Between BO<sub>4</sub> and BO<sub>2</sub>O-units at High Temperature," *J. Non-Cryst. Solids* 321 147-156 (2003).

## ◎ 송순모



- ◎ 1992년 인하대학교 무기재료공학과 학사
- ◎ 1996년 연세대학교 세라믹공학과 석사
- ◎ 2001년 연세대학교 세라믹공학과 박사
- ◎ 2002년~현재 삼성전기 Chip부품사업부 책임연구원