

바인더 함량 변화가 LTCC 그린 테이프의 물리적 특성에 미치는 영향

Effect of Binder Content on Physical Properties of LTCC Green Tapes

유정훈², 여동훈^{1,a}, 이주성¹, 신호순¹, 윤호규², 김종희¹

(Jung-Hoon You², Dong-Hun Yeo^{1,a}, Joo-Sung Lee¹, Hyo-Soon Shin¹, Ho-Gyu Yoon², and Jong Hee Kim¹)

Abstract

The properties of LTCC green tape with addition of binder were investigated in order to understand an effects of binder on multilayer processing. A green sheet form was fabricated through tape casting method with the MLS-22 powder. The lamination density increased with increasing amount of binder and lamination pressure. With increasing amount of binder, the elongation of ceramic sheets increased but the tensile stress and air-permeability decreased. The addition of excessive binder is caused defects in the green sheet during via hole punching. The optimum condition of the via hole without defects was observed from amount of the binder 10 wt%.

Key Words : Green sheet, LTCC, Binder, Tape casting, Via hole

1. 서 론

이동통신 및 위성통신 등 마이크로파 대역을 이용하는 통신 시스템의 발전이 급속히 진전됨에 따라 휴대단말기가 일상생활에서 널리 사용되고 있다. 이러한 이동통신시스템의 급격한 발전에는 관련부품들의 소형화, 경량화가 큰 역할을 하였다. 최근 들어 무선통신 서비스의 발달과 함께 부품들은 모듈화, 고집적화 추세로 발전하고 있다. 이를 위해서는 기관의 배선 밀도를 높이는 것과 개별 부품 또는 모듈의 크기와 무게를 줄이는 것이 무엇보다 중요하다. 이러한 요구를 충족시키기 위해 저온 동시소성 세라믹(Low Temperature Co-fired Ceramic ; LTCC) 기술의 중요성이 새롭게 인식되고 있으며 소형화, 높은 신뢰성, 우수한 생산성 등의 장점을 가지고 있어 그 적용 분야가 위성통신용/군사용/의료용 기기 등으로 확대되고 있다[1,2].

시스템의 모듈화, 고집적화를 위한 LTCC 소재로서 lead free 조성과 우수한 기계적 강도 특성에 대한 필요성이 증대되고 있다. 또한 고집적 모듈에는 다양한 수동소자들이 구현되어야 하므로 여러 층의 세라믹 시트를 이용한 적층화가 필수적인 요소이다. 이러한 적층공정에는 균일하고 고충진된 세라믹 시트를 제조하여야 결합이 없고 높은 밀도의 소결체를 얻을 수 있다. 즉 슬러리 제조와 세라믹 시트의 물성을 고찰하고, 적층 공정과의 상호관계를 규명하는 것은 적층공정 안정화와 제품 생산을 위한 핵심 요소 기술이다.

본 연구에서는 lead free 조성으로 비교적 우수한 기계적 강도 특성을 가지고 있어 주목받고 있는 NEG사의 MLS-22 LTCC 파우더를 이용하여 그린시트를 제작하였다. 또한 바인더 함량 변화에 따른 시트의 물리적 특성을 고찰하여 공정변수에 미치는 상호관계를 파악하고자 시트 특성 변화에 따른 펀칭 후 비아 홀 형태를 관찰하였다.

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

2. 고려대학교 신소재공학부

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

접수일자 : 2006. 9. 28

1차 심사 : 2006. 10. 24

심사완료 : 2006. 11. 17

2. 실험 방법

2.1 원료물질

그린시트 제조를 위해 2.6 um의 LTCC 상용분

표 1. 슬러리 조성.

Table 1. Formulation of slurry for casting.

| Sample name | Polymer (wt%) | Plasticizer/Binder | Dispersion (wt%) | Solvent (wt%) |
|-------------|---------------|--------------------|------------------|---------------|
| A | 12 | 0.5 | 0.5 | 80 |
| B | 15 | 0.5 | 0.5 | 80 |
| C | 18 | 0.5 | 0.5 | 80 |
| D | 21 | 0.5 | 0.5 | 80 |

PEG/DBP = 0.5

말(MLS-22, NEG, Japan)을 주원료로 사용하였다. MLS-22는 주조성이 $Al_2O_3-SiO_2-CaO-TiO_2$ 이며, 파우더의 이론밀도는 3.17 g/cm^3 , 유전율(ϵ_r) 7.83, 유전손실 0.0054이고 특히 곡강도가 280 MPa 이상이므로 우수하여 LTCC 기관용 소재로 그 적용성이 확대되고 있다. 용매로는 건조과정에서 단일상과 같이 증발하는 공비조성[3]을 이룰 수 있도록 Toluene 60 vol%와 Ethanol 40 vol%를 혼합하여 사용하였다. 분산제는 SN-Dispersant(9228, San Nopco, Korea), 결합제는 PVB(Polyvinyl Butyral, Cekisui, Japan), 가소제로는 PEG와 DBP를 혼합하여 사용하였다.

표 1은 슬러리의 배합 조성을 나타내었다. 각 유기물들은 MLS-22 분말 300 g에 대하여 첨가된 중량비를 나타낸다. 조성 A-D는 분말에 대하여 용매의 양을 80 wt%, 분산제 양을 0.5 wt%로 하고, 가소제 PEG/DBP 비율을 0.5, 가소제/바인더 비율을 0.5로 고정하고 바인더 함량을 8, 10, 12, 14 wt% 로 각각 2 wt%씩 증가시켰다.

2.2 그린시트제조 및 물성평가

입자에 미치는 최적의 분산제 양을 결정하기 위해 점도 측정을 실시하였다. 분산제 함량을 분말에 대해 0.1~2.0 wt%의 범위로 조절하여 첨가한 슬러리를 제조하여 Viscometer(DV II, Brookfield, USA)로 상온에서 전단속도(shear rate)가 93 sec^{-1} 에서 점성거동을 관찰하여 최적의 분산제 조건을 찾고자 하였다. 그림 1은 세라믹 시트를 제조하는 공정을 나타내었다. 지르코니아 불과 jar를 이용하여 세라믹 분말, 분산제, 용매를 24시간동안 1차 밀링하여 분산시킨 후, 가소제와 바인더를 첨가하여 24시간 동안 2차 밀링하였다. 혼합된 슬러리는 탈포하여 성형에 적절한 2,000~5,000 cps 정도의 점도를 갖게 하였다. Tape Caster를 사용하여 두께 100 μm 의 균일한 그린시트를 제조하였다. 공정변화 및 바인더 함량 변화에 따른 시트특성을 파악하기 위해 적층 압력을 5~50 MPa로 변화하고, 온

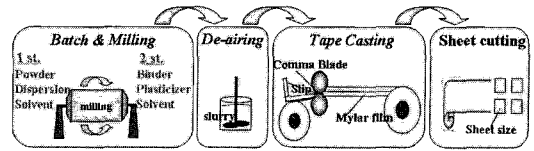


그림 1. 그린시트 제조 공정.

Fig. 1. Manufacture procedure of green sheets.

도는 $60 \text{ }^\circ\text{C}$, 시간은 5분으로 고정하여 100 μm 시트 3장을 적층하였다. 적층체 내부에 존재하는 과량의 유기물을 제거하기 위하여 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 분당 $1 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 승온시켜 2시간 동안 유지하여 바인더 burn out 공정을 실시하였다. 그린시트의 밀도는 시트 무게와 부피를 측정하여 계산하였고, 소결체 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였다. 그린시트의 기계적 특성인 연신률과 인장강도를 측정하기 위해 복합만능시험기(UTM; 3343, Instron, USA)를 이용하였다. 또한 그린시트의 공기통기량을 측정하기 위해 용기의 내부를 진공펌프를 사용하여 압력을 진공으로 하고 용기 입구에 그린시트를 고정하여 일정한 시간동안 통과되는 공기량을 측정하였다. 이때 100 μm 두께의 균일한 그린시트를 사용하여 각각 5번씩 측정하여 평균값을 적용하였다.

2.3 Via punching 및 가공면 측정

세라믹 그린시트에 펀칭 공정을 통하여 150 μm 크기의 비아 홀을 펀칭한 후 그린시트의 가공면을 관찰하기 위하여 홀의 크기 및 crack, burr, scrap의 잔존 여부, 기타 변형 발생 여부 등을 관찰하였다. 또한 비아 홀 크기 및 가공면을 관찰하기 위해 광학현미경(Optical Microscope; Icamscope-G, Icamscope, Korea) 및 전자현미경(FE-SEM; JSM-6700F, Jeol, Tokyo Japan)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 분산제 함량 변화에 따른 1차 밀링 후 점도 변화를 보여주고 있다. 슬러리의 분산 상태는 적층 공정에서 그린시트와 소결체의 미세조직 및 기계적 특성에 직접적인 영향을 미치므로 슬러리 제조 전 최적의 분산 조건을 찾는 실험이 선행되어야 한다[4]. 분산제는 슬러리 내에서 응집을 억제하여 균일한 슬러리를 제조할 수 있게 만들어준다[5].

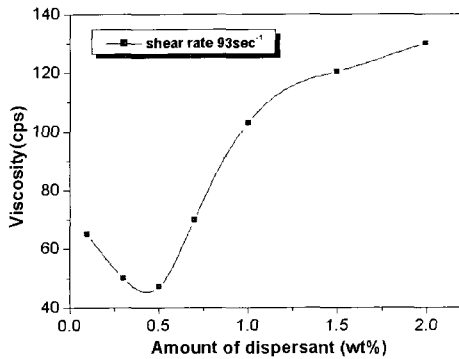


그림 2. 분산제 함량 변화에 따른 점도변화
Fig. 2. Variations of viscosity with addition of dispersant at shear rate 93 sec^{-1} .

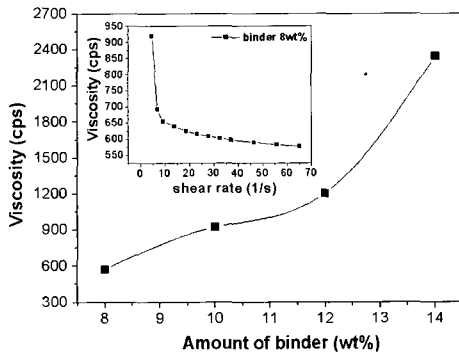


그림 3. 바인더 함량 변화에 따른 점도변화.
Fig. 3. Variations of viscosity with addition of binder.

최적의 분산제 양은 분체 계면에 분산제가 입자 표면에 완벽하게 흡착되어 layer를 형성함으로써 Steric Hinderance 현상으로 인해 입자와 입자 사이의 거리가 멀어져 낮은 점도를 갖는다. 그러나 분산제가 과다하게 첨가되면 분체 표면에 분자사슬을 형성하여 분체의 응집현상으로 인해 높은 점도를 갖으며, 이로 인해 분산성을 떨어뜨리게 된다 [6,7]. 그림 2.에서 분산제의 함량 0.5 wt%일 때 가장 낮은 점도를 나타냄으로써 최적의 분산 조건을 찾을 수 있었다.

그림 3에서 바인더 함량 증가에 따른 슬러리의 점성거동을 고찰하였다. 바인더 함량이 증가함에 따라 입자간 가교역할을 하여 점도가 증가하였으며 또한 이들 유기물들을 완전히 용해시킬 수 있는 유기용매의 함량은 상대적으로 줄어들게 되어 점도는 계속 상승하였다. 또한 모든 슬러리에서 전

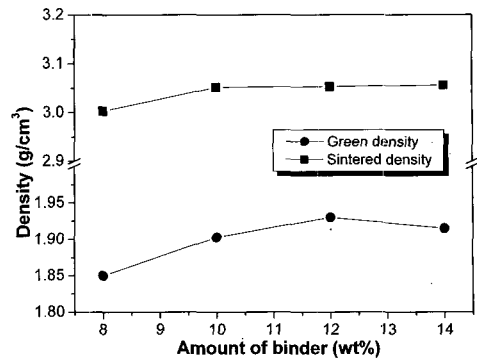


그림 4. 바인더 함량 변화에 따른 그린/소결 밀도.
Fig. 4. Variations of green density and sintered density with addition of binder.

단속도가 높아짐에 따라 점도는 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 슬러리 내의 입자간 상호 작용에 의해서 형성된 응집구조가 파괴되고 또한 이때 응집체 사이에서 부동화된 분산매가 유출되어 유동성이 증가하게 된 것이다[8]. 이러한 점성을 가진 슬러리의 유동특성을 의가소성(shear thinning) 거동이라 하며, 이 특성을 나타내는 슬러리는 성형도중에 큰 전단변형이 없어져 점도가 상승하여 성형체의 형상을 유지함으로써 그린시트 성형시에 유리하며[5], 본 실험의 모든 조성에서 의가소성 거동이 나타났다.

그림 4는 바인더 함량 변화에 따른 그린시트의 밀도 및 소결밀도 변화를 보여주고 있다. 그린밀도는 적정의 유기물의 첨가에 의해 밀도가 향상됨을 알 수 있다. 바인더 함량이 12 wt%까지 증가하다 서서히 감소하는 경향을 보였다. 일반적으로 과다한 유기물 첨가는 입자간의 거리를 증가시켜 시트의 충전 밀도가 감소함으로써 밀도는 다시 저하되는 것으로 알려져 있다[9].

본 연구에서는 바인더 함량이 12 wt% 이상에서 입자간 거리가 증가하여 그린시트 밀도값이 감소하는 경향을 보였다. 그러나 소결밀도에는 큰 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있다.

그림 5는 적층온도를 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 고정하고 바인더 함량을 8~14 wt%로 변화시켜 제조한 그린시트의 적층압력에 따른 적층체의 밀도값을 파우더의 이론밀도를 기준으로 나타내었다. 바인더 함량이 8 wt%인 적층체에 5 MPa의 압력을 인가하였을 때는 de-lamination으로 인해 측정이 불가능하였다. 바인더 함량과 적층압력이 증가함에 따라 적층밀도는 전체적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 적층

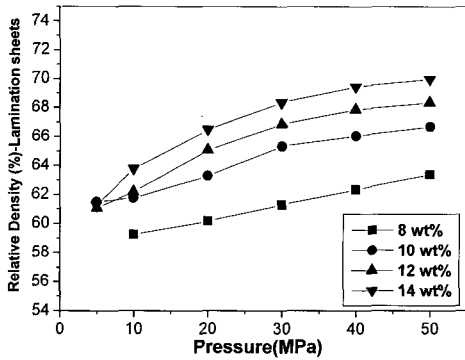


그림 5. 바인더 함량 및 적층압력 변화에 따른 적층밀도.

Fig. 5. Variations of lamination density with addition of binder and lamination pressure.

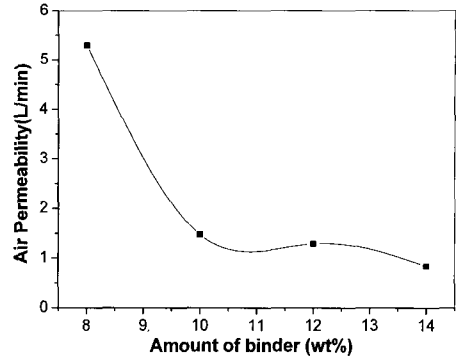


그림 7. 바인더 함량 변화에 따른 그린시트의 통기성.

Fig. 7. Variations of Air-permeability of green sheets with addition of binder.

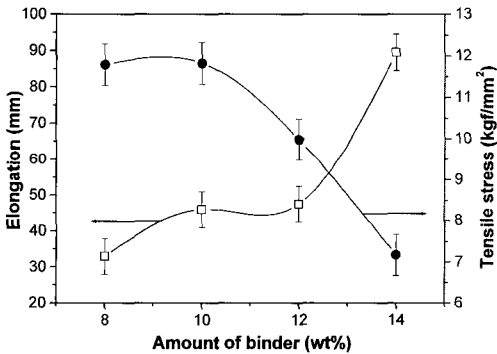


그림 6. 바인더 함량 변화에 따른 연신률 및 인장강도.

Fig. 6. Variations of elongation and tensile stress with addition of binder.

압력이 증가함에 따라 입자들의 충전밀도도 높아지게 되어 밀도값은 전체적으로 증가하는 경향을 보인 것으로 사료된다. 또한 압력 5 MPa에서는 적층체들의 상대밀도값이 큰 차이가 없었으나, 그 이상의 압력에서는 바인더 함량에 따라 밀도값이 차이를 보였다. 이러한 현상은 바인더 함량이 증가할수록 적층압력에 의한 시트 내에 유기물의 유동성이 증가하여 입자간의 결합력을 높여 적층밀도가 증가한 것으로 사료된다.

그림 6은 그린시트의 바인더 함량 변화에 따른 기계적 특성으로 인장강도 및 연신률 변화를 나타내었다. 가소제/결합제의 함량이 증가하면서 분말 함량비가 감소함에 따라 유기물 함량이 증가하게

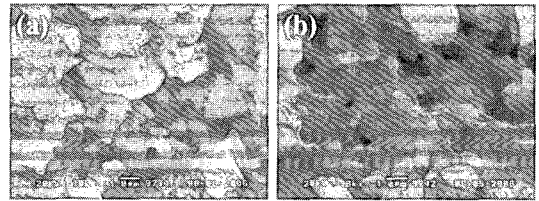


그림 8. 바인더 함량 변화에 따른 그린시트의 파단면 미세구조: (a) 8 wt% (b) 14 wt%.

Fig. 8. Microstructures of fracture of green sheets with addition of binder: (a) 8 wt% (b) 12 wt%.

되어 그린시트의 연성과 유연성을 증가시키고 인장 강도는 감소하게 되어 연신률과 인장강도는 서로 반비례적인 관계를 나타내었다.

그림 7은 바인더 함량 증가에 따른 그린시트 내부의 공기투과량을 측정된 통기성을 보여주고 있다. 바인더 함량이 증가함에 따라 그린시트의 통기성은 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 그림 8에서와 같이 바인더 함량이 증가할수록 시트 내부 세라믹 입자사이의 갭을 바인더가 채우고 있기 때문에 공기 투과량이 작아지게 된다. 이는 연신률이 증가하는 직접적인 원인이 된다.

그림 9는 바인더 함량이 증가함에 따라 원형한 그린시트의 비아 홀 형태를 나타내었다. (a)는 바인더가 8 wt% 첨가된 시트로 burr 및 chipping, crack 현상을 볼 수 있다. 또한 12, 14 wt%의 바인더가 첨가된 (c), (d) 시트의 경우 이물질이 흡착

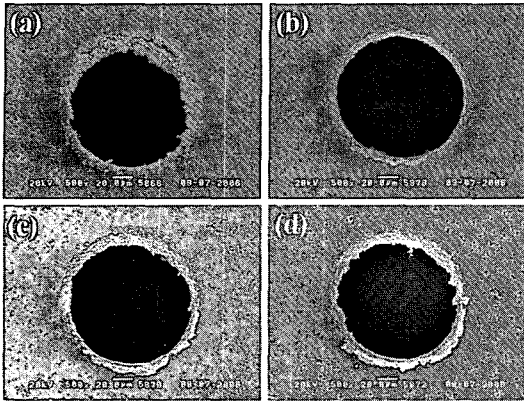


그림 9. 바인더 함량 변화에 따른 비아 홀 펀칭 후 그린시트의 mylar side: (a) 8 wt% (b) 10 wt% (c) 12 wt% (d) 14 wt%.

Fig. 9. SEM images of mylar side in the green sheets after via hole punching with addition of binder: (a) 8 wt% (b) 10 wt% (c) 12 wt% (d) 14 wt%.

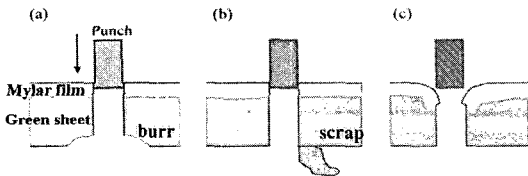


그림 10. punching 후 시트 via hole 결함.

Fig. 10. Typical defect of sheets after punching via; (a)chipping (b)adhesion of scraps (c)dented film.

되었고 원모양인 비아 홀 형상이 일그러진 것을 볼 수 있다. 반면 (b)10 wt%의 바인더가 첨가된 시트의 경우 crack, burr 및 흡착된 이물질은 보이지않고 비아 홀도 깨끗한 형상을 보이고 있다. 바인더와 가소제의 함량이 증가하면서 그림 6에서와 같이 시트의 연성은 증가하고 인장강도 값은 낮아진다. 즉 바인더 함량이 증가하면 이물질들이 시트에 흡착되고 과도한 연성으로 인해 시트가 늘어남에 따라 펀칭시 비아 홀 형상이 일그러지는 현상을 보인 것으로 사료된다. 또한 상대적으로 바인더의 함량이 적으면 연성이 작아지고 인장강도가 높아지게 되어 펀칭공정에서 crack 및 burr 현상이 나타나게 된다. 최적의 펀칭 조건은 바인더 함량이 10 wt%일때 가장 양호한 상태를 보였다.

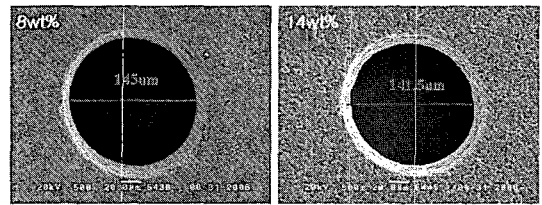
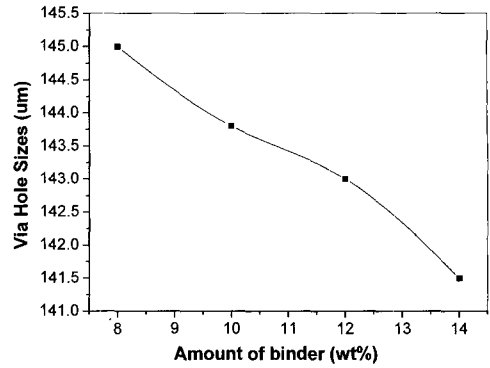


그림 11. 바인더 함량 변화에 따른 Via hole 크기.

Fig. 11. Variations of via hole size of green sheets with addition of binder.

그림 10은 그린시트 펀칭공정에서 비아 홀의 불량 원인을 모식화한 그림이다[10]. (a)의 경우 적은 연성으로 인해 burr 및 crack 현상을 나타낸 도식이며, 반면 (b)는 과도한 연성으로 인하여 이 물질들이 시트에 흡착되는 현상을 나타내었고, 그림 (c) 역시 과도한 연성으로 인한 시트의 늘어나는 현상을 보여주고 있다.

그림 11은 세라믹 시트에 비아 홀을 펀칭한 후 바인더 함량 변화에 따른 비아 홀 크기 변화를 측정하였다. 바인더 함량이 증가할수록 비아 홀 크기가 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 바인더 함량 증가에 따른 그린시트 연성의 증가로 인해 펀칭공정에서 펀이 시트에 홀을 천공할 때 시트가 늘어나게 되어 비아 홀 사이즈가 적어지는 것으로 사료된다.

시스템의 고집적화가 진행됨에 따라 비아 홀 사이즈가 150 µm에서 100 µm, 80 µm로 점점 적어지는 추세이다. 비아 홀 사이즈가 적어지게 되면 적층공정에서 세라믹 시트 층간 배열시 고정밀도가 요구되므로 시트가 늘어나지 않아야한다. 또한 비아 홀에 전극을 충전시키기 위해서는 시트 표면에 burr, crack 및 이물질 등의 흡착이 없어야한다.

4. 결 론

본 연구에서는 NEG사의 MLS-22 LTCC 파우더를 이용하여 그린시트를 제작시, 바인더 함량이 그린시트의 물리적 특성에 미치는 영향을 조사하고 그에 따른 via hole의 변형 및 크기 변화를 정량적으로 나타내었으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 점도 측정을 통하여 분산제 함량이 0.5 wt% 일 때 가장 우수한 분산성을 나타내었다.

2. 바인더 함량이 12 wt%까지 증가할 때는 그린밀도는 서서히 증가하였으나 그 이후에는 감소하는 경향을 보였고, 소결밀도는 일정한 값을 보였다. 또한 바인더 함량과 적층압력이 증가함에 따라 적층밀도는 증가하였다.

3. 바인더 함량이 증가함에 따라 연신율은 증가하고 인장강도는 감소하였으며, 그린시트의 연성을 증가시켜 편칭시 시트가 늘어나게 되어 비아 홀의 크기가 145 μm 에서 141.5 μm 로 감소하는 경향을 보였다.

4. 연성이 과다하거나 인장강도가 높아지면 비아 홀 형성시 이물질 흡착, crack 및 burr 현상이 나타나게 되므로 바인더 함량비의 최적화는 중요한 요소이다. 본 연구에서는 바인더 함량이 10 wt%일 때 양호한 via hole을 형성하였다.

참고 문헌

[1] R. R. Tummala, "Ceramic and glass and glass-ceramics packaging in the 1990s", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 74, No. 5, p. 895, 1990.

[2] R. W. Vest, "Material science of tick film technology", Ceram. Bull., Vol. 65, No. 4, p. 631, 1986.

[3] R. E. Miltler and E. R. Twiname, "The Tape Casting Process in tape casting theory and practice", Am. Ceram. Soc., U.S.A., p. 132, 2000.

[4] Y. W. Kim and J. G. Lee, "Tape casting of silicon nitride", Mat. Res. Soc. Symp., Vol. 287, p. 265, 1993.

[5] R. Moreno, "The role of slip additives in tape-casting technology: Part - Solvents and dispersants", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 71, No. 10, p. 1521, 1992.

[6] Y. Liu and L. Gao, "Deflocculation study of aqueous nanosized Y-TZP suspension" Mater. Chem. Phys., Vol. 78, p. 480, 2002.

[7] C. Galassi, E. Roncari, C. Capiani, and P. Pinasco, "PZT-basied suspensions for tape casting", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 17, No. 3, p. 361, 1997.

[8] J. H. Kim, T. Y. Yang, Y. B. Lee, S. Y. Yoon, and H. C. Park, "Effect of solvent mixtures on dispersion and rheology of Alumina/Zirconia tape casting slurries", Kor. J. Mater. Res., Vol. 11, No. 6, p. 519, 2001.

[9] R. A. Gardner and R. W. Nufer, "Properties of Multilayer Ceramic Green Sheets", Sol. State. Tech., p. 38, 1974.

[10] Y. Imanaka, "Muilyerd Low Temperature Cofired Ceramics Technology", p. 174, 2005.