

고주파대역에서 기판으로 쓰이는 Glass/Ceramics Composite의 소결거동

이찬주 · 김형준 · 최성철
한양대학교 세라믹공학과
(1999년 11월 8일 접수)

A sintering Behavior of Glass/Ceramic Composite used as substrate in High Frequency Range

Chan-Joo Lee, Hyeong-Jun Kim and Sung-Churl Choi
Dept. of Ceramic Eng. Hanyang University, Seoul 133-791.KOREA
(Received November 8, 1999)

초 록

저온소성(low temperature co-firing ceramics, LTCC)용 기판으로 사용되는 Glass/Ceramics Composite의 소결거동 특성에 대한 연구를 위하여 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-RO(R : Ba, Ca, Sr)-PbO}$ 계 Glass frit과 알루미나 분말을 혼합하여 성형체를 제조, 여러 온도에서 소결후 소결특성에 대하여 분석하였다. 본 조성의 Glass frit과 Al_2O_3 ceramic composite의 주소결은 730°C 에서부터 일어나는 유리의 점성거동에 의한 치밀화였으며 $780^\circ\text{C}\sim 880^\circ\text{C}$ 에서의 결정화 과정에서도 영향을 받았다. 이러한 점성거동에 영향을 주는 것은 소결 온도, 유지시간, 결정상의 생성이었다. 본 연구를 통해 Glass/Ceramic Composite 제조시 사용되는 유리의 소성온도, 유지시간을 변화시킴으로써 1000°C 이하에서 저온소성이 가능한 glass/ceramic composite의 제조가 가능하였다

ABSTRACT

The objective of this study was to investigate the sintering behavior, crystallization characteristic of glass-ceramic and optimal sintering condition on the glass/ceramic composite for fabricating substrate of LTCC. Glass/ceramic composite was made from alumina powder and glass frit, which was composed of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-RO-PbO(R: Ba, Sr, Ca)}$, and was sintered for 0, 30, 60minutes in the temperature range from 700°C to 1000°C . Properties of frit and glass/ceramic composite were analyzed by DTA, XRD, SEM and Network Analyzer and so on. Main sintering mechanism was densification occurred above 730°C by viscous flow and crystallization starting about 780°C affected sintering also. So viscous flow was affected by sintering temperature, duration time, and creation of crystallization phase etc. From this study, it was possible to fabricate glass/ceramic composite by changing sintering temperature and duration time.

key word : Glass/ceramic composite, LTCC, Substrate, Viscous flow, Crystallization

1. 서 론

현재 전자기기의 디지털화, 고주파화, 소형 경량화가 진행될수록 이에 수반된 전자부품의 고집적화, 경박 단소화, 고기능화가 필수적이다. 이러한 경향에 따라 전자부품의 MCM(Multi-chip module)화, 표면실장화(SMD, Surface mounting device)가 빠르게 진행되고 있다. 부품을 MCM화하기 위해서는 기판의 Factor를 고려하는것이 필수적이다. 기판재료로 사용되는 세라믹은 1928년 Steatite 자기에서 시작되어 forsterite alumina 자기로 개발되었다. 그 후 IC chip이 고속화 되어감에 따라 신호전달 지연시간이 package 재료에 의해 결정되기 때문에 저유전율의 기판재료에 대하여 관심이 높아져왔다. IBM은 1980년 IC chip을 100개 이상 탑재할수 있는 알루미늄/Mo계의 다층패키지인 TCM (Thermal Conductoin Module)을 발표한 이후로 재료와 구

조의 고속화에 주안점을 두게되었다.^{1,2)}

그러나 이러한 소자들은 환원분위기에서 1600°C 이상의 고온소성이 필요하며 사용하는 도체재료도 전도도는 우수하지 않지만 고온소성이 가능한 폴리브덴이나 텅스텐등 저항값이 높은 내열성 금속으로 사용이 제한되어왔다. 또한 신호전달 시간에 직접적인 영향을 주는 유전상수의 값이 높고 실리콘과 접합시 열팽창계수의 차이로 인해 문제가 되었다 따라서 이런 alumina 기판의 특성은 기판재료의 고밀도화, 고속화, 다기능화, 저가격화에 만족을 주지 못하고 있는 실정이다.³⁾

그러므로 최근의 전자부품의 다양성에 부합하기 위하여, 1000°C 이하에서 저온소성이 가능하며 저유전 도체재료인 Cu(mp: 1083°C), Ni(mp: 1455°C), Ag(mp: 961°C), Au(mp: 1063°C) 등을 이용하기 위하여 저 유전율 재료인 glass-ceramic를 기판으로 한 저온소성기판(low-temperature cofired sintering, LTCC)이 기존의 알루미늄 기판을 대체

하고 있다.

Glass ceramic재료는 대체로 다음과 같이 3가지로 구분할 수 있는데 유전율과 열팽창계수가 낮은 유리 분말에 알루미늄이나 같은 세라믹스 혼합하여 유리 기지내에 세라믹스가 충전재로 혼합된 것, 결정화가 가능한 조성을 갖는 유리분말을 기판으로 성형한 후 열처리를 거치면서 결정화시켜 제조된 것, 그리고 유리분말과 세라믹스 분말을 혼합하여 열처리과정을 거치면서 유리와 세라믹스가 반응하여 열팽창 계수가 낮은 제2의결정상을 생성시켜 제조되는 것 등이 있다.⁴⁾ 이러한 glass ceramic의 문제점은 Frit을 만들기 위한 유리의 용융 온도가 높다는 것(1600°C이상), 점도가 높다는 것, 소결 조건을 잡기가 어렵다는 난제가 있다

본 연구에서는 이러한 제조상의 문제로 인하여 비교적 온도가 낮은 영역에서 frit의 제조가 가능한 조성을 선택하여 유리의 점성 거동 및 결정화가 소결에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 이를 위하여 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-RO(R: Ba, Ca, Sr)-PbO}$ 계 glass frit를^{5,7)} 제조하고 이를 알루미늄과 혼합후 성형하여 복합체를 제조하고 DTA에 의해서 결정된 소결온도에서 열처리한후 특성을 분석하였다

2. 실험방법

본 연구의 실험 공정은 Fig. 1에 나타내었으며 세부적인 실험공정은 다음과 같다.

본 실험에서 사용한 유리의 조성은 mole%로 34SiO₂, 25TiO₂, 15CaO, 11BaO, 12SrO, 3PbO였다. 배치조합에 맞도록 1급 시약용을 각각 칭량한 후 폴리에틸렌용기에서 건식혼합을 실시하였다. 혼합된 분말을 백금도가니에 넣어 1350°C에서 1시간동안 유지, 용융시킨 후, 증류수에 급냉시켜 유리를 제조하였다. 제조된 유리는 알루미늄 유발을 이용하여 1차 분쇄한 후 다시 attrition milling하였다. 출발원료인 유리분말, 알루미늄의 입도 분석은 입도 분석기(SALD-2001, Sinzuku, Japan)를 사용하여 측정하였다.

유리분말의 충전재료는 상용하는 평균 입경이 약 3.8 μm인 알루미늄 분말을 사용하였으며 유리분말과의 혼합비는 약 35:65(wt%)로 Iso-Propyl Alcohol(IPA, Duk-san chemical, 95%)을 용매로 하여 나이론 볼을 사용, 폴리에틸렌 용기에서 24시간 습식밀링하였다. 혼합, 건조된 분말을 각각 6 g 칭량 하여 지름 12 mm인 원형 몰드를 이용해서 50 kg/cm²의 일정한 압력으로 일축가압성형하였다. 이후 준비된 frit을 DTA분석을 통하여 glass/ceramic composite의 유리전이온도(T_g)와 결정화온도를 측정된 뒤 열처리 조건을 선정하였다. 상압하에서 약 5°C/min의 승온속도로 열처리하였으며, 온도범위는 730°C부터 50°C씩 880°C까지 하였다. 각각 최종온도에서 0, 30, 60 min 유지시킨 후 로냉하였다.

소결시 부피수축률의 변화를 알아보기 위하여 각 온도에서 열처리한 각 시편의 부피를 측정된 뒤 평균값을 택하였

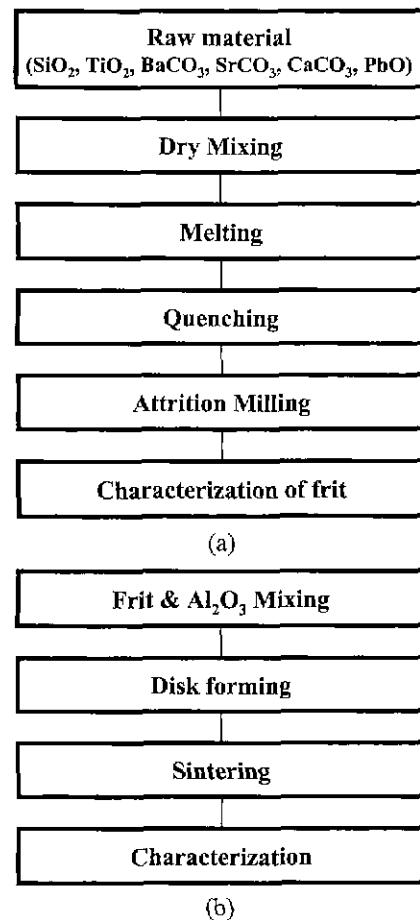


Fig. 1. The flow chart of experimental procedure.

(a) frit preparation (b) specimen preparation

다. 성형체의 밀도는 부피와 질량을 측정하여 구하였고, 소결체의 밀도와 기공률은 KS L3114(내화벽돌의 기공율, 흡수율 및 비중측정 방법)에 준하여 측정하였다. 소결체의 유전 특성과 손실계수를 측정하기 위하여 소결체를 경면, 연마후 network analyze(HP 8720, USA)를 이용하여 측정하였다. 이후 소결시 상의 변화를 관찰하기 위하여 X-ray Diffraction meter (D/max-IIc, Rigaku, Japan)를 20°와 80°의 범위에서 3°/min의 scan speed로 측정, 분석하였다. 소결체의 미세구조를 관찰하기 위하여 표면과 파단면을 주사전자현미경(S-2000, Hitachi, Japan)을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Frit의 특성 분석

Fig. 2에 frit의 DTA 분석 결과를 나타내었다. 유리전이온도(T_g)는 약 730°C이며 결정화온도는 약 920°C이다. 한편 본 보고에서 도시하지 않았지만, 본 유리의 dilatometric softening point는 약 840°C 측정되었다.

Fig. 2의 결과로부터 점성거동에 의한 치밀화가 730°C이

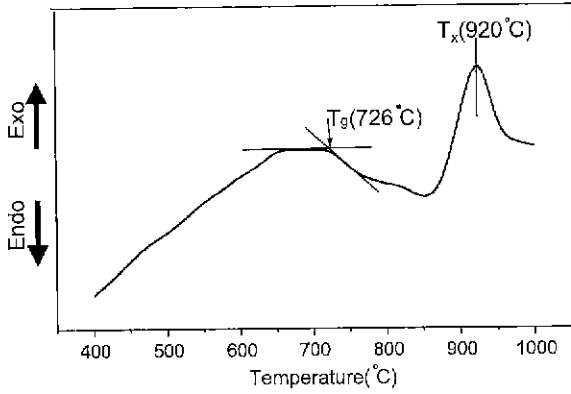


Fig. 2. DTA curve of frit (heating rate=5°C/min.).

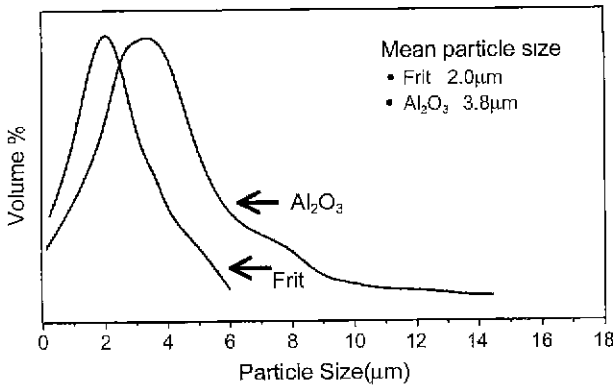


Fig. 3. The particle size distribution of Al₂O₃ and frit.

상에서 이루어지리라 예상되었기 때문에 소결온도는 730°C에서 880°C까지 50°C간격으로 설정하고 유지시간은 0, 30, 60분씩 유지하였다.

Glass frit과 알루미나의 입도분석은 Fig. 3과 같으며 평균 입정은 Al₂O₃가 3.8 µm, frit이 2.0 µm이었다. 입도선택에 있어서 입도가 큰 것을 사용하여 빠른 승온속도로 소성하면 치밀화는 잘되지만 결정화도는 낮아지고, 반면 입도가 작은 것으로 낮은 승온속도로 소성하면 결정화도는 높아지지만 소결밀도는 낮아지게되므로⁸⁾ 본 연구에서 사용된 분말의 크기가 비교적 작으므로 그 결과 소결밀도는 낮아지고 결정화도는 높아지리라 예상되어진다.

3.2. Glass/Ceramic의 소결거동

3.2.1. 치밀화

Fig. 4는 glass/ceramic composite의 소결 온도와 유지시간에 따른 수축률의 변화를 나타내었다. Fig. 4에서 보면 유지시간 없이 바로 로냉(유지시간이 0 min.)시켰을 때 전이 온도인 726°C 부근에서는 치밀화의 경향이 거의 보이지 않았지만 730°C~780°C에서는 급격한 치밀화가 나타났으며 780°C 이상의 소결온도에서는 거의 치밀화에 대한 영향이 관찰되지 않았다. 이 결과로부터 전이점 이상의 온도에서 유

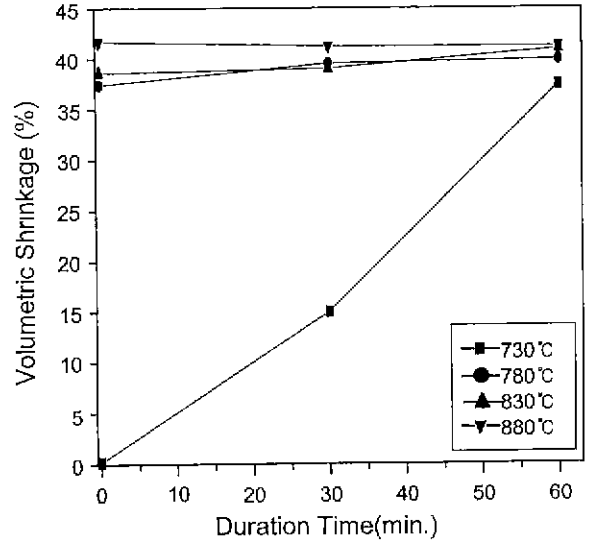


Fig. 4. The change of volumetric shrinkage of specimen at various temperature and duration time.

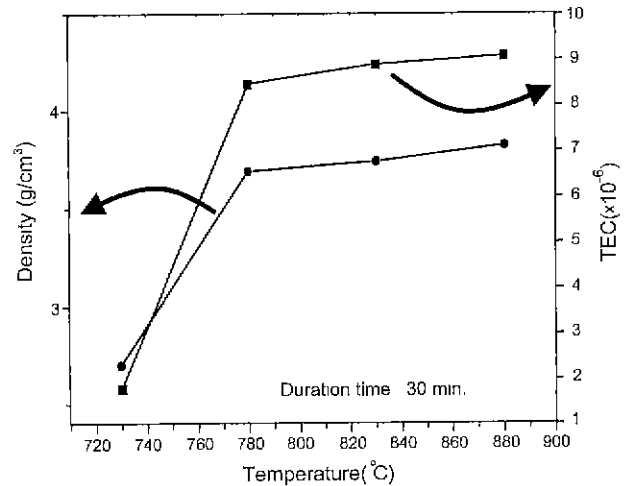


Fig. 5. The change of density and thermal expansion coefficient at various temperature when duration time was 30 min.

리의 연화로 인해 액상의 재분배가 급격히 일어나고 있음을 알 수 있었으며 치밀화의 과정이 빠른 속도로 일어남을 알 수 있었지만 반면에 780°C 이상의 소결 온도에서는 시간변화에 따라 치밀화가 거의 진행되지 않았다.

Fig. 5는 유지시간이 30분 일 때, 각 소결온도에 대한 시편 밀도와 열팽창계수 변화 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼 소결 온도가 각각 730°C와 780°C일 때 밀도차가 큰 것을 관찰할 수 있었는데 이것은 수축률이 이 온도 범위에서 급격히 증가한 결과와 일치함을 알 수 있었다. 또한 열팽창 계수의 변화에 있어서도 730°C와 780°C 소결온도간에 차이가 관찰되었으며, 이는 유리내부에 열팽창계수에 영향을 주는 새로운 상이 발생한 것으로 생각된다. 이상은 아래에 자세히 기술하겠지만 해당소결온도에서 결정상

이 성장한 것으로 열팽창계수를 비교해 보면 frit와 Al_2O_3 만 존재할 때보다는 측정 시편의 열팽창 계수값을 증가시키므로 유리보다는 열팽창계수가 높으리라 생각할 수 있었다.

위의 결과로부터 유리전이온도(T_g) 이상에서의 유리의 연화와 치밀화는 유리전이온도(T_g)점인 $730^\circ C$ 이상에서 급격히 이루어지고 있음을 알 수 있었고 결정화온도(T_x) 이상에서는 큰 변화가 관찰되지 않았다. 이는 알려진 유리의 소결중에서 생성되는 결정상의 생성으로 인해서 유리의 점성거동이 방해를 받기 때문⁹⁾으로 판단되며 열팽창 변화로부터 유추된 결과인 유리내 결정상을 분석하기 위해서 각 시편에 대한 XRD 분석을 실시하였다.(Fig. 6)

Fig. 6(a)에서 유지시간이 없이 로냉하였을 때 $730^\circ C$ 에서 소결시 알루미늄의 peak만이 관찰되었고, 소결온도 $780^\circ C$ 에서는 $BaTiSi_2O_7$ 상이 발생하였으며 $830^\circ C$ 에서는 이외에도 Sr_2TiSiO_7 이 나타났다.

Fig. 4에서와 같이 $780^\circ C$ 에서 수축이 느려지는 것과 Fig. 6에서처럼 결정화의 Peak이 보이는 것으로 보아 결정화가 생기기 시작하면서 치밀화가 억제되는 것을 알 수 있었다. 한편 알루미늄의 XRD peak이 위치가 소결온도변화에 관계없이 변화가 없는 것으로 보아 이 시편들은 결정화유리의 세 가지 양상중에 glass/ceramic composite를 형성하고 있는 것을 알 수 있었으며 이는 첨가된 알루미늄이 frit의 결정화에 아무런 영향을 미치지 않는 것으로 볼 수 있었고 다만 알루미늄과 frit 사이의 기공으로 유리의 점성거동에 의한 액상이 채워지는 소결,¹⁰⁾ 즉 비반응 액상소결(non-reactive liquid phase sintering, NLPS)로 보여진다.¹¹⁾

3.2.2 미세구조분석

Fig. 7은 유지시간이 30분일 때 각 소결 온도에서의 표면과 파단면의 미세구조분석결과이다.

Fig. 7(a)에서처럼 $730^\circ C$ 에서 소결한 경우엔 나머지 Fig. 7(b), (c), (d)와는 다른 모습을 보이고 있는데 소결정도도 미미한 green body상태와 유사한 형태를 보이고 있다. Fig. 7(b), (c), (d)에서보면 소결온도를 증가시키면 함께 시편 표면에서는 유리의 연화로 인한 유동성의 증가로 인해 치밀화됨을 볼 수가 있었다. 그러나 파단면을 관찰하여 보면 미세 기공이 남아있는 것을 관찰할 수 있다. 이와같이 기공이 잔존하는 이유는 다음과정으로 생각할수있다. 유리분말이 연화되면서 내부의 기공들을 한 쪽으로 모으게 되면서 기공이 고립되게 된다. 그러나 고립된 기공들이 완전하게 구형으로 되기전에 또는 유리의 점성거동에 의해 채워지기 전에 결정화 온도에 도달하게되면 유리의 점성거동이 멈추고 시편내에 기공으로 남게된다.^{12,13)}

3.3.3 유전상수와 Q-factor

Fig. 8은 소결온도와 유지시간의 변화에 따른 유전상수와 품질계수(Q)의 변화를 측정한 결과이다. 소결된 시편은 12 GHz에서 공진주파수를 나타내었으며, 유전상수의 경우에는 밀도변화와 XRD의 측정결과를 통해 치밀화가 이루어진 이

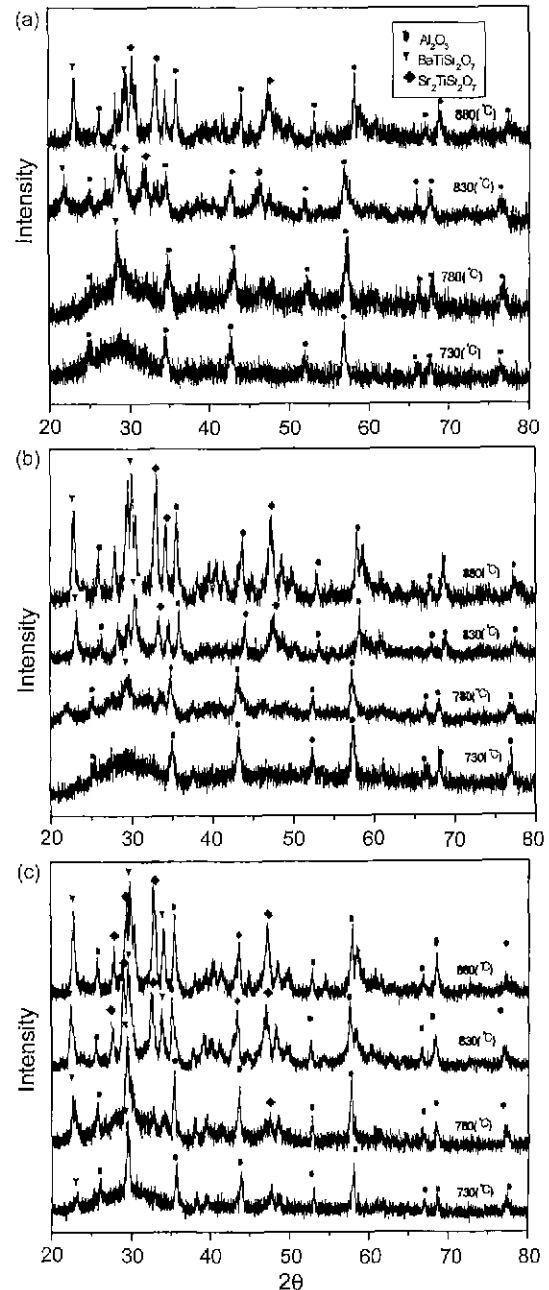


Fig. 6. XRD patterns of glass/ceramic composite sintered at various temperature for 0, 30, 60 duration time.

a) 0 min. (b) 30 min. (c) 60 min.

후에는 결정화의 생성에 상관없이 일정하다는 것을 알 수 있었고 반면에 품질계수는 $830^\circ C$ 에서 Q_f 값이 6500에서 $880^\circ C$ 에서는 20000이상으로 증가한 것으로 보아서 결정화에 상당한 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 고주파의 경우 유리와의 같은 유전체에서의 에너지 손실은 주로 이온이동 손실에 의한 것이므로 Ba^{2+} , Pb^{2+} 같은 이온들이 유전손실을 감소시킨다고 보고되고 있다.¹⁴⁾ 따라서 결정화유리중에서는, 잔존하는 유리상이 유전손실에 주로 기여하므로 Fig. 8에서

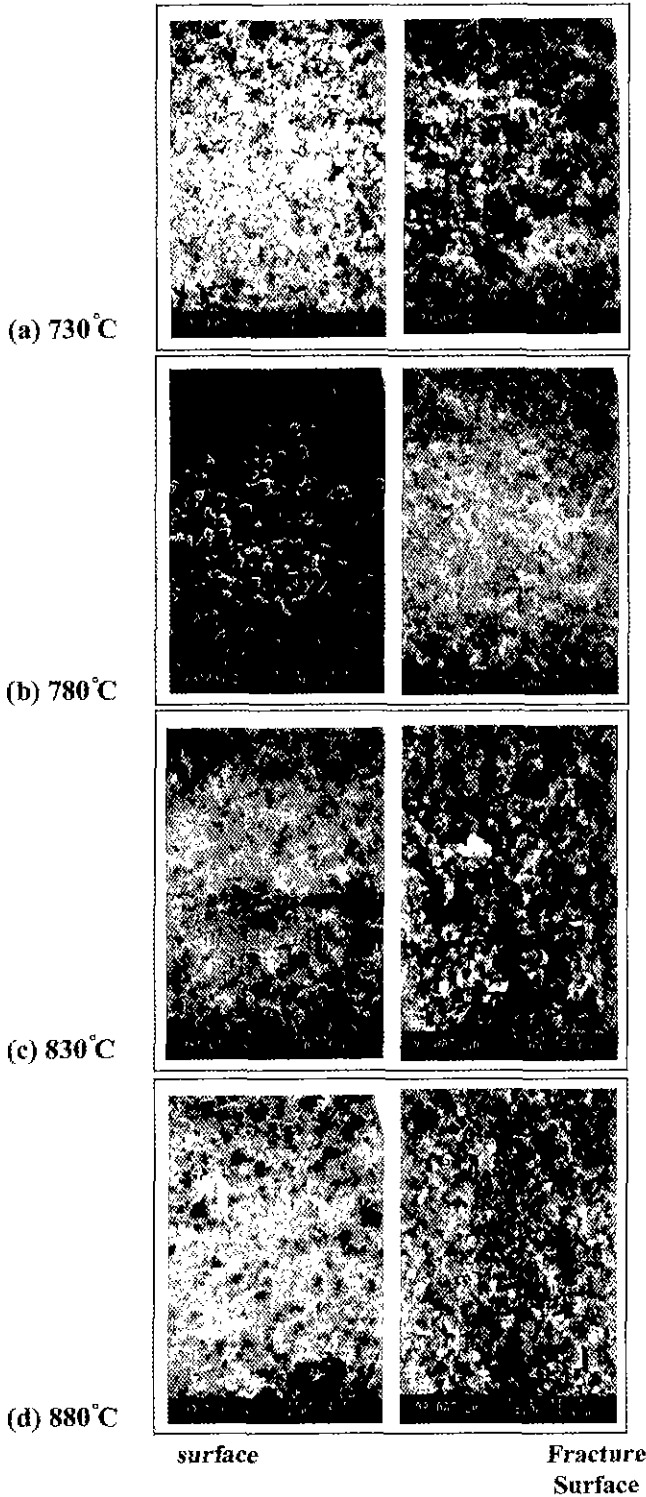


Fig. 7. Scanning electron micrographs of surface and fracture surface sintered at various temperature for 30 min. (a) 730°C (b) 780°C (c) 830°C (d) 880°C.

의 결정화의 생성 및 증가로 인한 품질계수의 증가(유전손실의 감소)결과와 일치함을 알 수 있었다.

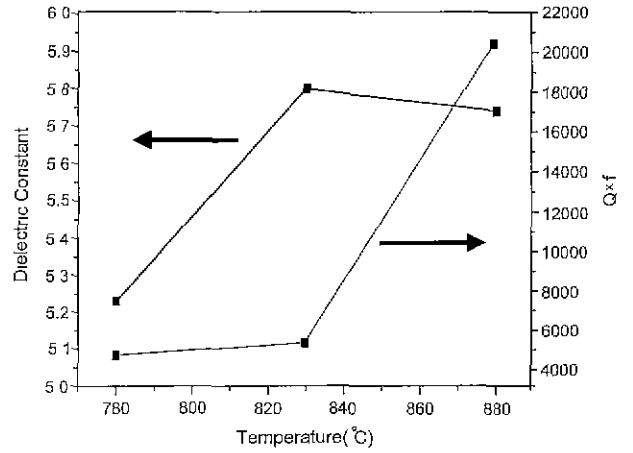


Fig. 8. The change of dielectric constant and Q-factor at various temperature when duration time was 30 min.

4. 결 론

Ag나 Cu의 녹는점 이하에 적용이 가능한 소성온도와 치밀한 구조를 갖는 Glass/ceramic composite를 제작하였다. 주소결은 730°C이상의 온도에서 일어나는 유리의 점성거동에 의한 치밀화였으며, 780°C~880°C에서의 결정화에서도 영향을 받았다. 이러한 점성거동에 영향을 주는 것은 소결 온도, 유지시간이었다. 유리전이온도(T_g)부근인 730°C에서는 치밀한 구조를 가지지 않다가 T_g 이상으로 온도가 증가하면서 유리의 연화로 인해서 점성거동에 의한 치밀화를 이룰 수 있었으나 결정상의 생성으로 인해서 더 이상의 소결이 진행되지 못하였다. 유전율은 비교적 저유전율인 6이하의 일정한 값을 가지고 있음을 알 수 있었으며 품질계수는 10,000 이상의 높은 값을 가지게 되었다.

REFERENCES

1. 한국 과학 기술원, “세라믹 기판 제조 기술,” 과학기술처, pp. 3-4. (1994).
2. 한국 과학 기술원, “Ferrite 전파 흡수체 및 저온 소결성 세라믹 다층기판 개발-저온 소결성 세라믹 다층기판 개발-,” pp. 0-10, (1988).
3. Daniel. I. Amey, “Overview of MCM technology,” MCM-C ISHM92. 225~234 (1992).
4. K. Watanabe, “Coalescence and crystallization in powder high-Cordierit glass.” *J. Am. Cer. Soc.*, **68**(4), 102-103 (1985).
5. A. Herczog, “Microcrystalline BaTiO₃ by crystallization from glass.” *J. Am. Cer. Soc.*, **47**(3), 107-115 (1964).
6. Koo *et al.*, “A study on the development of SMD-type ceramic for PCS Handyset.” KETI- RD-98062 (1998).
7. Roberts. Roth, “phase diagram for ceramics,” vol. 1. pp. 198, *Am. Cer. Soc. Inc.*
8. J. F Macdowell, “Low K glass-ceramics for microelectronic

- packaging Ceramic,” *Transaction* **vol. 15**, 133-151 (1990).
9. Jose Zimmer, “In situ investigation of sintering and crystallization of Lithium Aluminosilicate glass-ceramics.” *Glastech. Ber. Glass. Sci. Tec.*, **70(6)**, 186-188 (1997).
 10. W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, Wiley & Sons, New York, 1960.
 11. R. M. German. “Sintering Glass-filled Ceramic Composite: Effect of Glass Properties,” pp. 969-977, *Ceramic Transaction*, **Vol. 1(B)** (1988).
 12. P. W. McMillan, *Glass-Ceramics*, pp. 48, Academic Press, New York (1979)
 13. E. M. Rabinovich. “Cordierit glass-ceramics produced by sintering.” pp. 327-333, in *advanced in ceramics vol 4 nucleation and crystallization in glass* Ed. by J. H. Simons, American Ceramic Society.
 14. P. W. McMillan, *Glass-Ceramics*, pp. 209. Academic Press. New York (1979).