

Water Swelling을 이용한 Fluorine함유 저온소결 기판의 제조

윤영진* · 최정현 · 이용수 · 강원호

단국대학교 신소재공학과, *(주)SCC기술연구소 인턴연구원

Fabrication of Low Temperature Cofiring Substrate Containing Fluorine by Water Swelling

Yoon Young Jin*, Choi Jung Houn, Lee Yong Soo and Kang Won Ho

Department New Material Science and Engineering, Dankook University, Choongnam 330-714 Korea
*644, Jinpyung, Gumi, KyongBuk SCC Co. 730-725, Korea

초 록: 저온소결기판을 위하여 green sheet를 제조하기 위한 조성으로 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot \text{MgF}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 를 기초 조성으로 선정하였다. 조합 후 용융하여 만들어진 모유리는 열분석을 통하여 최적 핵형성 온도와 최고 결정성장 온도를 도출하였으며 핵형성 온도는 전이온도와 같은 490°C 로 선정하였다. 결정화 유리를 제조하기 위하여 두 단계의 열처리를 실시하였으며, 생성된 결정상은 Lithium fluorhectorite와 Lithium boron fluorphlogopite 결정상 이었다. 계속적으로 제조된 결정화 유리는 water swelling 현상을 이용하여 분말화를 실시하였으며 평균 입도크기는 $2.574 \mu\text{m}$ 이었다. glass ceramics 분말은 물에 넣으면 반응하여 팽창하는 것과 함께 끈적끈적한 sol이 생성되는 현상을 이용하여 green sheet 제조를 위한 slurry를 제조하였다. Tape casting을 위한 slurry의 결정화 유리 분말 대비 용매의 최적 비율은 100:18이었고, 슬러리의 점도는 11,000~14,000 cps 이었다. KCl 1 M용액 10 min담지 시편에 대해서는 900°C 에서, 20 min담지 시편에 대해서는 800°C 에서 각각 치밀한 소결성을 나타내었다.

Abstract: Glass composed of $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot \text{MgF}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ for the fabrication of green sheet was prepared by melting process, and glass ceramics was prepared by the process of nucleation and crystal growth for the glass of $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot \text{MgF}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ system with Lithium fluorhectorite and Lithium boron fluorphlogopite crystal phase. Powderization of the glass ceramics was carried out by water swelling. The average particle size at this point was $2.574 \mu\text{m}$. Slurry was prepared for green sheet using high viscous sol fabricated by water swelling, which shows cleavage phenomenon in prepared glass ceramics. The optimum ratio of powder to water for the tape casting was 18 : 100, and its viscosity was 11,000~14,000 cps.

Key words: low temperature cofiring substrate, water swelling, ion exchange

1. 서 론

최근의 전자 패키징 기술동향은 신호처리의 고속화, 회로의 고집적화, 제품의 고신뢰성 및 가격 경쟁력 확보를 추구하고 있다. 이러한 요구에 따라 기판 재료는 열방사, 열팽창계수, 치수안정성 등에서 알루미늄이나 기판이 가장 많이 사용되어지고 있다. 그러나 순수 알루미늄 기판의 소결온도는 $1,500^\circ\text{C}$ 이상의 고

온이고, 유전율이 높으며, 금속과 동시소성이 가능하기는 하나, 높은 소결 온도로 인한 동시소성시 배선 재료로 고용점, 고저항, 고가이면서 저항치가 높은 텅스텐(W)이나 몰리브덴(Mo) 등의 금속을 사용할 수 밖에 없는 한계를 가지고 있다.^{1,4)} 이러한 이유로 소결 온도의 저하 및 유전상수를 낮추기 위한 연구가 여러 방향으로 진행되고 있다.⁵⁻⁹⁾

Tape casting에 사용되는 slurry는 세라믹 분말에 용

매, 분산제, 결합제, 가소제 등의 유기물을 첨가·혼합하여 제조되어진다. 일반적으로 용매는 수용성 용매와 비수용성 용매로 구분되어지며, 비수용성 용매의 경우 건조시간이 짧으며, 원료분말의 수화를 방지할 수 있다는 장점이 있는 반면 독성이나 화재의 위험성이 존재한다는 단점을 가지고 있다. 한편 수용성 용매는 용제가 필요 없고 작업성이 좋으며, 최근 사회적 문제로 크게 대두되고 있는 환경 오염문제가 없는 장점을 가지고 있다. 그러나 현재까지 대부분 doctor blade 성형용 용매는 비수용성을 많이 사용함으로써 수용성 용매를 사용한 성형방법 개발이 시급하다고 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot \text{MgF}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 계 유리를 열처리하여 Glass-Ceramics를 제조 후 분말화 하였으며, 제조한 분말을 이용하여 수용성 용매인 물을 사용하여 water swelling에 의한 끈적끈적한 sol상태의 slurry를 만든 후, 시간변화에 따른 점도의 변화를 관찰하여 tape casting 성형을 위한 적정 혼합비를 선정하고자 하였다. 최종적으로 doctor blade 공정을 통하여 green sheet를 제조한 후, KCl 용액에서 이온교환 함으로써 Li이온에 따른 유전율을 낮추고자 하였다.

2. 실험방법

2-1. 결정화 유리의 제조 및 특성 평가

Table 1에 결정화 유리 제조를 위해 기초 조성으로 선정된 모유리의 기본 조성을 나타내었다. 선정된 원료는 V-mixer에서 30분간 혼합되었으며, 고온전기로서 1,450°C에서 용융하였다. 제조된 모유리는 열분석을 통해 marrota 방법을 이용하여 최적 핵형성 온도와 최고 결정성장 온도를 도출하였으며, 승온속도는 핵형성 온도구간까지는 10°C/min로, 핵의 균일한 성장을 위한 결정성장 온도까지는 5°C/min로 설정하

Table 1. Chemical composition of base glasses (wt%, B_2O_3 addition)

Li_2O	MgO	MgF_2	SiO_2	B_2O_3
6.0	10.8	16.7	66.5	2.5

Table 2. Composition of casting slurry

	WP14	WP16	WP18	WP20	WP22
Water			100		
G.C.	14	16	18	20	22

였다. 제조된 결정화 유리는 분쇄 후 X-선 회절분석기(Simatzu, DX-D1)로 결정상을 분석하였다.

2-2. 분말화 및 Slurry의 제조

열처리 이후 제조된 glass ceramics는 25°C, 상대습도 90%의 항온항습기에서 water swelling을 실시하였으며, 제조 분말은 PSA(Fritsch, analysette 22)로 메탄올을 이용하여 평균입자 크기 및 분포를 측정하였다. 또한 doctor blade 공정에서 사용할 기관용 slurry를 제조하기 위하여 glass ceramics 분말과 물의 비를 선정하였으며, 이를 table 2에 나타내었다.

2-3. Tape Casting 및 기판의 제조

제조된 slurry는 많은 기포를 함유하고 있어 기포를 제거하기 위하여 진공 chamber 내에서 탈포(de-airing)를 실시하였다. 탈포가 끝난 slurry는 탈포 도중 격렬한 응력을 받게 되므로, slurry를 안정화 시키기 위하여 항온상태에서 약 10분간 aging하였다. 제조된 slurry는 doctor blade 방법으로 casting 하여 green sheet를 제조하였고, 건조 후 film과 green sheet의 용이한 분리를 위하여 silicon이 coating된 polyester film을 사용하였으며, blade의 높이는 1,200 μm , casting speed는 8.5 cm/min로 고정하였다. 제조된 green sheet는 각각 유전율을 낮추기 위하여 각각 KCl 용액에 담지한 후, green sheet가 일정한 형태를 갖도록 1시간 정도 대기 중에 방치한 후 KCl 0 min, KCl 10 min, KCl 20 min에 대하여 3 cm×3 cm의 크기로 절단하여 시간 변화에 따른 건조 수축률을 측정하였다. 저온 소결 기판을 제조하기 위하여 tape casting에 의해 제조된 green sheet는 700~900°C에서 각각 1시간씩 소결하였으며, 미세구조 변화를 주사전자현미경(JEOL, JSM-5200)으로 관찰하였다. 또한 KCl 20 min의 시편에 대해서는 소결 온도에 따른 결정상 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 모유리에 대한 열적특성을 분석하기 위하여 모유리를 powder로 분쇄한 후 TG-DTA의 열분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 발열피크는 670°C, 720°C 및 890°C인 것으로 나타났으며, 이것은 본 연구에서 사용한 조성의 유리계 결정상이 단일 결정상이 아닌 여러 결정들의 혼정임을 나타내어 준다. 또한 930°C 부근에서의 흡열 피크는 mica 결정상으로 되기 위한 중간상들의 분해온도로 추정되어진다.

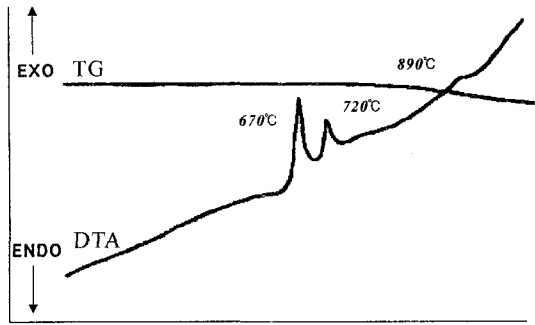


Fig. 1. TG-DTA of base glass.

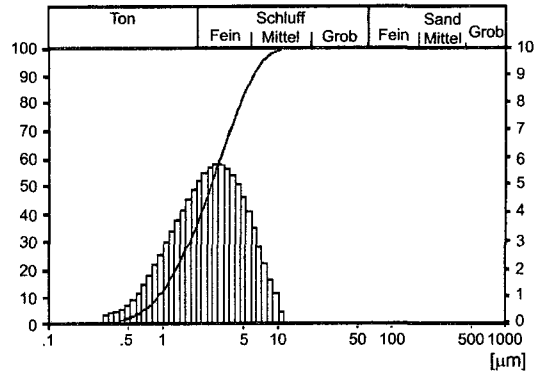


Fig. 3. Particle size distribution using water swelling.

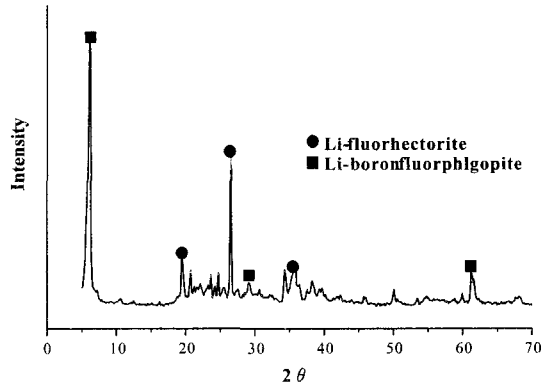


Fig. 2. XRD analysis of

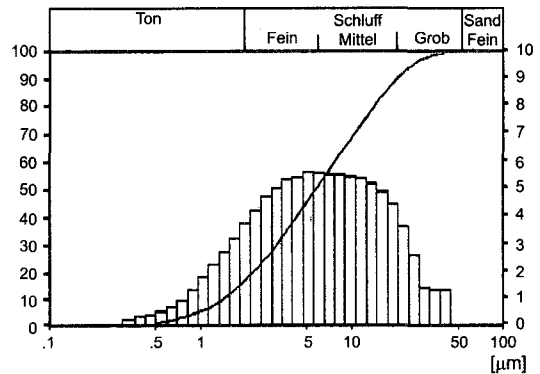


Fig. 4. Particle size distribution using attrition mill.

최적 핵형성 온도의 도출은 Marrota 방법을 이용하였으며, 최적 핵형성 온도는 전이 온도와 동일한 490°C로 선정하였다. Fig. 2에 열처리 후 생성되는 결정상을 분석하여 나타내었다. 주결정상은 Lithium Fluorhectorite 결정상과 Lithium boron fluorphlogopite 결정상의 혼정임을 알 수 있다.

Jackson과 West와 Morimoto와 Donnay 등¹⁰⁾의 연구에 의해 알려진 Mica 구조는 전체적으로 4면체-8면체-4면체의 복합층 구조를 이루고 있다. 이러한 기본 구조는 사이에 간극물질로 알칼리 이온이 존재하며, 각층과는 약한 Vander Waals 결합을 이루고 있다. 간극물질로 존재하는 알칼리 이온은 수화특성을 지니고 있어서 수중이나 공기중의 수분에 노출되면 수화 반응과 함께 팽윤(swelling)하여 미세한 분말로 박리되는 결과를 가져온다. 따라서 본 연구에서는 항온항습기에서 12시간 동안 swelling하여 분말을 제조하였다. 이와 같은 swelling 현상을 이용하여 제조한 분말의 평균입자 크기와 분포를 측정하여 Fig. 3에 나타내었으며, 평균 입자의 크기는 2.574 μm였다. 또한

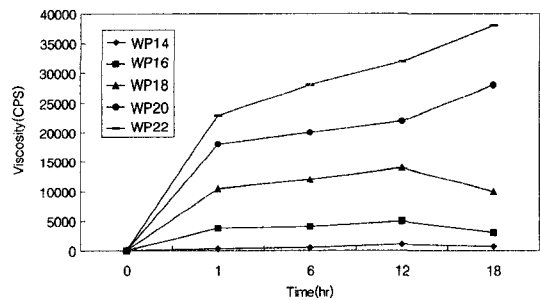


Fig. 5. Variation of slurry viscosity.

swelling된 시편의 입도 분포를 비교하기 위하여 기계적 분쇄 방법의 하나인 Attrition milling machine을 통하여 제조한 분말의 평균입자 크기와 분포를 Fig. 4에 나타내었다. 평균입자의 크기는 5.860 μm였으며, 이것은 결정화시킨 glass ceramics를 swelling 현상을 이용하여 분말 제조시 기계적 분쇄에 의한 방법보다 더욱 미분말을 제조할 수 있음을 보여준다.

제조된 glass ceramics 분말에 물을 넣으면 반응하여 팽창하는 것과 함께 끈적끈적한 sol이 생성되는 현상을 이용하여 수용성 용매의 대표적인 물을 사용하였으며, 물 100 g에 대하여 glass ceramics 분말을 무게비로 14 g, 16 g, 18 g, 20 g, 22 g씩 첨가하여 slurry를 제조하였다. Table 2에 slurry를 제조하기 위한 조성을 나타내었으며, 또한 시간 변화에 따른 slurry의 점성은 점도계(Brookfield Viscometer, DV-1)

를 이용하여 측정하였다. 물 100 g에 대해 무게비로 glass ceramics 분말의 양이 14 g, 16 g인 경우는 24시간 swelling 후에도 점도가 낮아 두께 조절이 불가능하였고, casting시 형태를 유지하지 못하고 casting 방

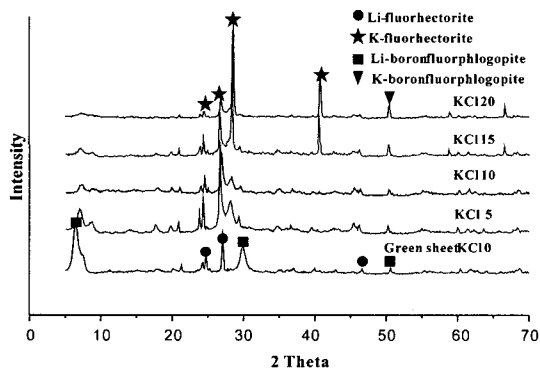


Fig. 6. XRD analysis of green sheet.

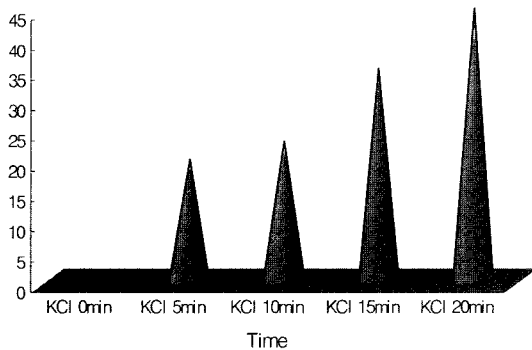


Fig. 7. Amount of Potassium ion exchanged as function of immersion time in KCl solution.

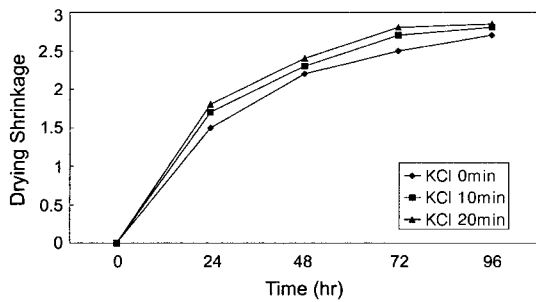
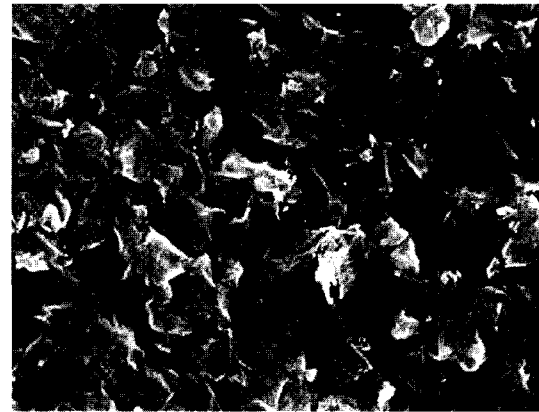
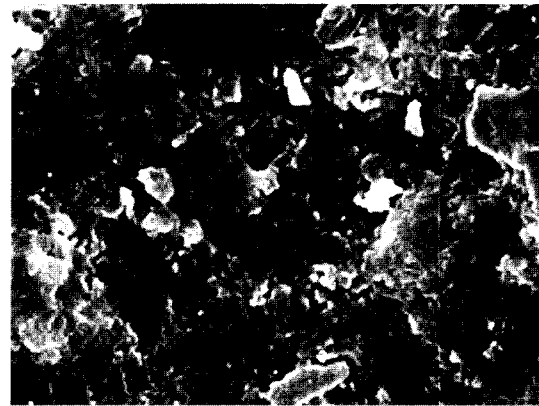


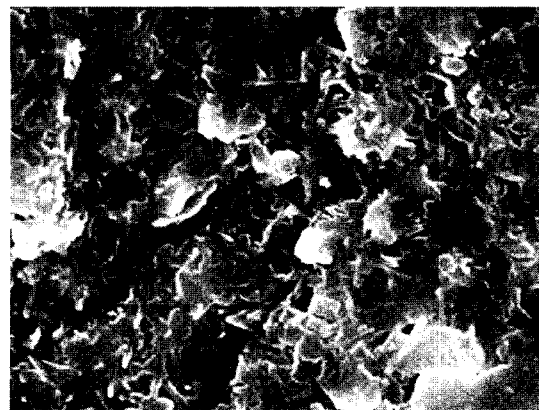
Fig. 8. Drying shrinkage of green sheets.



700°C



800°C

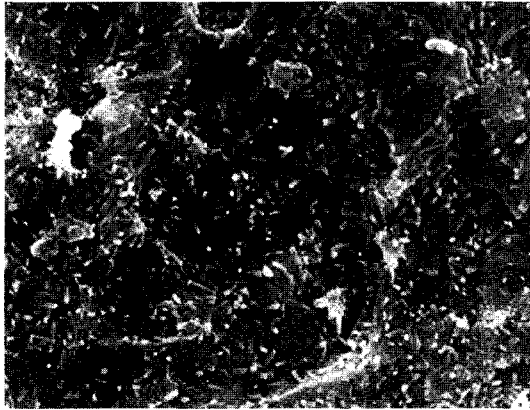


900°C

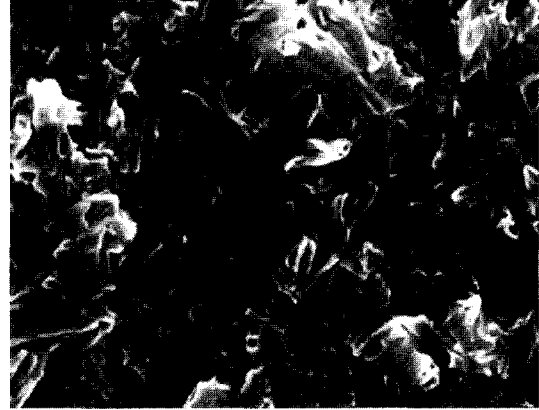
Fig. 9. SEM photos of substrate.(×3,500)

향의 수직으로 흐르는 경향을 보였으며, 분말의 양이 20 g, 22 g인 경우는 12시간 경과 후 점도가 25,000~30,000 cps 정도로 너무 높아 casting이 불가능 하였다. 따라서 본 연구에서는 12시간 경과 후 slurry의

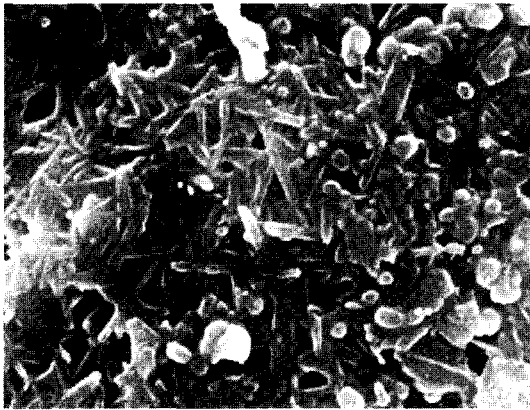
점도가 11,000~14,000 cps를 갖는 물 100 g에 대한 무게비로 분말의 양 18 g을 적정 혼합비로 선정하여 slurry를 제조하였다. 시간 변화에 따른 각각의 점도 변화를 Fig. 5에 나타내었다.



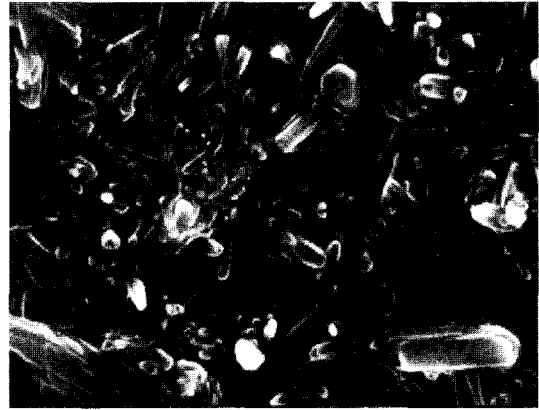
700°C



700°C



800°C



800°C



900°C



900°C

Fig. 10. SEM photos of substrate.(×3,500).

Fig. 11. SEM photos of substrate (×3,500).

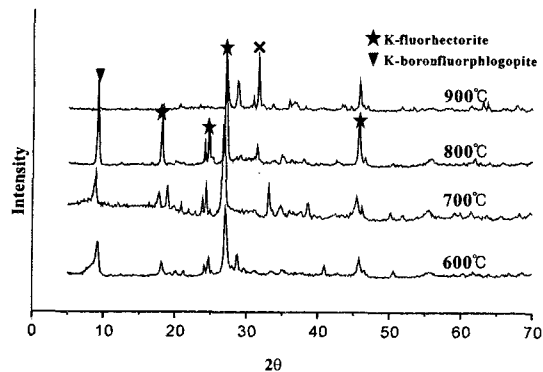


Fig. 12. XRD patterns of substrate.

Tape casting에 의해 제조된 green sheet는 1 M의 KCl 용액에 각각 5, 10, 15, 20분간 담지한 후 건조하였다. Fig. 6은 KCl 용액에 이온교환 시킨 각각의 green sheet에 대한 시간에 따른 X-선 회절분석을 나타내었으며, Fig. 7은 EDX분석에 따른 K이온의 치환량을 나타내었다. 이온 교환에 따라 Lithium fluorhectorite와 Lithium boron fluorphlogopite 결정은 점점 사라지고, 주결정상으로 Potassium fluorhectorite와 Potassium boron fluorphlogopite 결정이 성장하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 green sheet내의 Li⁺이온이 K⁺이온으로 대체되어짐에 따라 유전상수의 값이 낮아질 것을 예측 가능케 해준다. Fig. 8에 시간에 따른 green sheet의 수축률의 변화를 나타내었다. 건조시간의 변화에 따른 수축률의 증가는 확인할 수 있었으나, K⁺이온 교환의 시간에 따른 수축율의 차이는 크지 않았다.

건조 후 제조된 green sheet의 적정 소결 온도를 선정하기 위하여, 700°C, 800°C, 900°C에서 각각 1시간씩 소결하여 SEM으로 미세구조를 관찰하였다. 1 M의 KCl 용액에 담지하지 않은 시편의 경우 소결 온도의 증가에 따라 소결이 진행되기는 했으나, 그다지 많은 소결이 이루어지지 않고 있음을 확인할 수 있었으며, KCl 용액 담지 10 min의 경우에는 800°C부터 소결이 현저히 일어나는 것을 볼 수 있었다. KCl 20 min의 경우 소결 온도에 따른 미세구조 관찰에서는 700°C에서 소결이 진행되기 시작하여, 800°C에서는 거의 모든 기공들이 막히고, 치밀하게 소결이 진행된 것을 알 수 있었으며, 900°C에서는 성장되었던 결정이 용융되어 버리는 것을 확인할 수 있었다. 기판재조시 이러한 소결성의 증진을 보인 결과는 K⁺이온교환에 따른 영향으로 생각된다. 이러한 결과는 XRD

peak intensity에서도 잘 나타나며, Fig. 12에 KCl 용액 20 min 담지후의 시편에 대해 소결 온도 변화에 따른 결정상의 변화를 나타내었다. 온도의 증가에 따라 결정상인 Potassium fluorhectorite와 Potassium boron fluorphlogopite 결정상의 intensity는 증가하나, 800°C 이후부터는 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

Green sheet의 제조를 위한 조성으로 Li₂O · MgO · MgF₂ · SiO₂ · B₂O₃계 유리를 기초조성으로 선정하여 모유리를 제조하였다. 제조한 모유리의 최적 핵형성 온도는 유리 전이온도와 동일한 490°C였다. 열처리에 의해 생성되는 주결정상은 Lithium Fluorhectorite와 Lithium Boron Fluorphlogopite였다. Swelling 현상을 이용하여 제조한 glass ceramics powder의 평균입자는 2.574 μm로 미분말의 제조가 가능하였다. Tape casting을 위한 slurry의 제조는 용매로서 물을 이용하였으며, 12시간 경과 후 점도는 11,000~14,000 cps이었다. Tape casting에 의해 제조된 green sheet는 KCl 1M용액에 담지 한후 건조되었으며, 담지 시간에 따라 주 결정상은 Lithium Fluorhectorite와 Lithium Boron Fluorphlogopite에서 Potassium Fluorhectorite와 Potassium Boron Fluorphlogopite로 변화하였다. 또한 KCl 1M용액 10 min 담지 시편에 대해서는 900°C에서, 20 min 담지 시편에 대해서는 800°C에서 각각 치밀한 소결성을 나타내었다.

참고문헌

1. A. J. Blodgett and D. R. Barbour, "Thermal Conduction Module: A High Performance Multilayer Ceramic Substrate", IBM J. Res. Dev., 26(1) 30-36 (1982).
2. N. Kamehara, K. Niwa and K. Murakawa, "Packaging Material for High Speed Computer", Proc. Int. Microelectron. Conf., 388-393 (1982).
3. K. Niwa, N. Kamehara, H. Yokoyama, K. Yokouchi and K. Kurihara, "Multilayer Ceramic Circuit Board with Copper Conductor", Adv. Ceram., 19, 41-47 (1987).
4. K. Niwa, N. Kamehara, K. Yokouchi and Y. Imanaka, "Multilayer Ceramic Circuit Board with a Copper Conductor", Adv. Ceram. Mater., 2(4), 832-835 (1987).
5. R. R. Tummala, "Ceramic and Glass Ceramics Packaging in the 1990s", J. Am. Ceram. Soc., 74(5), 895-908 (1991).

6. T. D. Than et al., "Low Temperature sintered Ceramics for Hybrid Functional Circuit(HFC) Substrates", IMC Proceeding.
7. A. L. Eustice, S. J. Horowitz and A. R. Travis, "Low Temperature Cofirable Ceramics for Multilayer Interconnect Hybrids", IMC Proceeding, 49-60 (1986).
8. D. H. Park, Y. C. Kim and W. H. Kang, "Properties of Potashborosilicate Glass Ceramic Substrate by adding B_2O_3 ", J. IMAPS-k, 5(2), 53-57 (1998).
9. S. D. Park, H. G. Kang, Y. H. Park and J. D. Mun, "LTCC and LTCC-M Technologies for Multichip Module", J. IMAPS-k, 6(3), 20-25 (1999).
10. B. G. Park, S. J. Lee and W. H. Kang, "Crystallization and Water Swelling Phenomenon in Li_2O - MgO - MgF_2 - SiO_2 Glasses", J. Kor. Ceram., 33(6), 653-659 (1996).