

폴리머 고착공정을 통한 저온소성기판용 Anorthite의 제조

김광석 · 이충효 · 이상진[†]
목포대학교 신소재공학과

Fabrication of Anorthite for Low-Firing Ceramic Substrate by PVA Steric-Entrapment Route

Gwang-Seok Kim, Chung-Hyo Lee and Sang-Jin Lee[†]

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Mokpo National University, Muan, 534-729

(2002년 5월 10일 받음, 2002년 7월 22일 최종수정본 받음)

Abstract A homogeneous and stable, amorphous-type, anorthite ($\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) powder was synthesized by an organic-inorganic steric entrapment route. Polyvinyl alcohol (PVA) was used as an organic carrier for the precursor ceramic gel. The PVA content, its degree of polymerization and type of silica sol had a significant influence on the calcination and crystallization behavior of the precursors. For densification and crystallization at low temperature, porous and soft, amorphous-type anorthite powder was planetary milled for 20h. The milled powder crystallized to stable anorthite phase and densified to a relative density of 94% below 1000°C. In the development of crystalline phases of the planetary milled powder, omisteinbergite phase was unusually observed at 900°C, and then anorthite was observed at 950°C. The sintered anorthite had a thermal expansion coefficient of $4.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ and a dielectric constant of 7.5 at 1MHz. Finally, the anorthite synthesized by the new process is expected to be an useful material for low-firing ceramic substrate.

Key words: low-firing, anorthite, PVA, polymerization, steric entrapment

1. 서 론

장석 원료의 하나인 anorthite는 낮은 열팽창계수와 낮은 유전상수, 그리고 열에 대한 변형 저항성이 높고, 은 또는 구리 전도체와의 동시소성에 뛰어난 적합성을 가지고 있어 IC 패키징용 저온소성 기판 재료로 주목받고 있다.¹⁾ 그러나 일반적인 고상법으로 제조된 경우나 자연 원료에 의해 얻어진 anorthite 분말은 불순물의 영향으로 유전상수와 열팽창계수가 증가하게 되고, 소결온도 또한 1000°C 이상이 되어서 순수한 anorthite로 이루어진 저온소성 기판의 응용이 어려운 상태이다.

최근에 순수한 kaolin과 calcite를 이용하여 1000°C에서 94%의 상대밀도를 갖는 anorthite가 제조되었다.²⁾ 그러나 kaolin 성분 중 일부가 불순물로 존재하였다. 또한 sol-gel 방법 및 결정화 유리에 의하여 치밀한 고순도의 anorthite가 약 1000°C에서 제조되어 졌다.³⁾ 그러나 이 같은 방법은 그 제조단가가 비싸며, 제조공정도 복잡하여 실용화에 많은 문제점을 내포하고 있다.

불순물을 포함하지 않으며, 입자 크기가 균일한 세라믹 분말 합성방법의 하나로서 폴리머를 이용한 분말합성방법이 개발되었다.^{4~9)} 이것은 종래에 사용되어 오던 용액 분말 합성법인 Pechini resin을 이용한 용액-중합법^{9, 10)}을 응용

한 것으로서, 새로운 폴리머를 이용한 분말합성 방법이다. Pechini 방법은 α -hydroxycarboxylic acids (citric acid and lactic acid)와 polyhydroxyl alcohol (ethylene glycol)을 혼합하여 resin을 만들고 이 중에 포함된 acid와 용매에 녹아있는 양이온간의 chelation작용과 metal-chelate 복합체와 polyhydroxyl alcohol간의 중합에 의한 작용이 양이온의 분산을 일으켜 화학적으로 균질하고 안정한 전구체를 얻을 수 있는 분말 합성법이다. 이에 비하여 새로운 폴리머를 이용한 분말합성방법은 물에 쉽게 용해되는 폴리머인 PVA (polyvinyl alcohol)을 이용하여 용액내의 금속 양이온들의 분산을 극대화하며, 하소온도를 낮출 수 있는 장점이 있다. PVA 폴리머를 이용함으로써 Pechini resin 방법과는 달리 chelation 공정이 생략되고, 단지 PVA의 긴 폴리머 체인에 의한 양이온 고착 공정만이 양이온의 분산에 이용되어 진다. 이것은 물에 용해된 PVA의 hydroxyl group (-OH)이 금속 양이온을 강하게 고착시켜 줌으로서 균일한 분산을 가능하게 하여 매우 안정된 전구체를 제조할 수 있는 장점이 있다. 따라서 하소된 분말도 매우 미세하고 좁은 입도분포를 보이게 된다. 또 다른 특징은 전구체 제조를 위한 고온 건조 과정에서 PVA 폴리머와 nitrate 형태의 금속 양이온에서 발생하는 CO , CO_2 및 NO_x 가스의 상호 작용이, 높은 점도의 액상 전구체에

[†] E-mail: lee@mokpo.ac.kr or sjlee@apollo.mokpo.ac.kr

많은 미세 공간을 유발시켜서 다공성의 전구체를 제조할 수 있고, 하소과정 시 PVA의 뛰어난 열분해 성질에 의하여 낮은 온도에서 폴리머의 탈지가 가능하므로 하소 후 다공성의 저 비중의 비정질의 분말을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 이 경우 적절한 밀링과정을 거쳐 매우 미세한 분말을 얻을 수 있다.

본 연구에서는 PVA 폴리머 고착공정에 의한 분말합성에 의해 균질한 anorthite 전구체를 제조하고, 이를 하소하여 다공성의 비정질 anorthite 분말을 합성하였다. 합성된 분말은 분쇄공정에 의하여 미세화 한 후, 이를 1000°C 미만에서 열처리하여 치밀화 거동과 결정화 거동을 살펴보고, 저온소성 기관재료로서의 가능성을 살펴보았다.

2. 실험 방법

출발원료는 화학 양론적인 anorthite ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 조성에 따라 물에 용해성이 있는 양이온 재료로서 질산염 상태인 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (reagent grade, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)와 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (reagent grade, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)를 그리고 실리카 졸을 사용하였다. 실리카 졸은 Ludox SK (25% silica sol, pH 4-7, surface area $230\text{m}^2/\text{g}$, Du Pont Chemicals, Wilmington, DE)와 Ludox AS40 (40% silica sol, pH 9.1, surface area $135\text{m}^2/\text{g}$, Du Pont Chemicals, Wilmington, DE)를 사용하였다. 3가지의 출발원료를 각각 증류수에 용해시킨 후 5wt%의 PVA (Airvol Series; Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA) 용액을 함께 혼합하였다. 5wt%의 PVA 용액은 증류수 95cc당 5g의 PVA 분말을 용해시켜 제조하였다. PVA의 중합도에 따른 영향을 알아보기 위하여 높은 중합도를 갖는 PVA (Airvol 540S, 1625 monomers/polymer, molecular weight=153,000)와 낮은 중합도를 갖는 PVA (Airvol 205S, 428 monomers/polymer, molecular weight=40,000)를 사용하였다. 폴리머의 긴사슬은 용액에서 hydroxyl group을 가진다. 한 개의 -OH functional group을 갖는 한 개의 PVA monomer는 금속 양이온에 대한 상대적인 비로써 계산이 가능하다. 본 실험에서는 PVA를 금속 양이온들의 총 원자가 비에 대해 4:1의 비율로 혼합하였다. 즉 금속 양이온을 기준으로 하여 1개의 -OH functional group을 갖는 PVA monomer에 대한 금속 양이온의 원자가 비로써 혼합 비율을 정하였다.^{6,7)}

완전히 혼합된 투명한 졸 상태의 용액은 연속적으로 stirring 시키면서 100°C에서 건조하였다. 건조 후 얻어진 겔 형태의 전구체를 150°C, 6시간동안 완전건조 시킨 후, 공기분위기에서 열처리하며 온도변화에 따른 하소와 결정화 정도를 알아보았다. 5°C/min 속도로 하소한 분말은 불순물을 최소화하면서 최대의 분쇄 효과를 얻기 위해 200rpm의 속도로 planetary ball-milling 공정을 행하였다. 용기는 유성형 vial로 내용적은 250cc이었으며, 직경이 5mm인 ZrO_2 볼과 용매로 isopropyl alcohol을 사용하였다. 분

쇄 후 건조된 분말은 응집을 없애기 위하여 230 메쉬 체를 통과시켰다. 밀링 공정을 거친 비정질 분말을 20MPa의 압력으로 일축가압 성형한 후 공기분위기에서 열처리하며 소결거동과 결정화 거동을 알아보았다.

하소온도와 소결온도에 따른 상변화 거동 관찰을 위하여 X-ray diffractometry (Rigaku, DMAX 2200, Tokyo, Japan)를 이용하여 Cu-K α , 40kV, 30mA의 조건으로 측정하였다. 하소 후 비정질 분말과 밀링 후 분말의 비 표면적은 nitrogen gas adsorption (Model ASAP 2400, Micromeritics, Norcross, GA, USA)을 이용하여 BET 분석법에 의하여 측정하였다. 밀링과정 후 분말의 입도변화는 electrophoretic light scattering spectrophotometer (ESL-8000, Photal, Tokyo, Japan)을 사용하였으며, 초음파 진동을 이용하여 분산된 슬립을 측정에 사용하였다. 소결체의 수축률은 마이크로미터를 이용하여 10번 이상 측정된 값을 평균하여 취하였고, 밀도측정은 지름이 약 15 cm인 디스크 타입의 소결체를 이용하여 아르키메데스 방법에 의해 측정하였다. 상대밀도 측정 시, anorthite의 이론밀도는 2.7 g/cm³로 하였다. 소결된 anorthite의 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경 (SEM, Model S3500, Hitachi, Tokyo, Japan)을 사용하였으며, 소결된 anorthite의 유전율과 열팽창계수는 impedance analyzer (HP4275 A)와 recording dilatometer (Netzsch Dilatometer, 402E, Germany)를 각각 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

PVA 폴리머를 사용하여 제조된 anorthite 전구체는 건조 후 다공성의 형태를 보였으며, 이것은 금속염에서 발생하는 NO_x 가스가 완전하게 건조되기 전까지 계속 발생하여, 폴리머의 첨가에 의하여 높은 점도를 갖는 혼합용액 내에서, 많은 거품을 내면서 팽창된 모양의 겔이 얻어지기 때문이었다. 건조가 진행될수록 용액의 점도는 점점 증가하면서 가스의 발생에 의한 부풀림 현상이 발현되고, 완전 건조 후에는 매우 가벼운 다공성의 겔 상태의 전구체가 얻어졌다. 이 같은 다공성 겔은 간단한 분쇄과정을 거쳐 분말화 되어졌다.

3.1 결정화 거동

PVA 중합도와 실리카 졸 종류에 따른 anorthite 전구체의 결정화거동 결과를 Table 1에 나타내었다. 중합도가 낮은 PVA와 Ludox SK 실리카 졸 사용 시, 1000°C에서 anorthite가 합성되어졌다. 다른 3가지 경우에는 900°C에서 omsteinbergite ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)가 합성되었으며, 1000°C 이상의 온도에서 anorthite 상이 서서히 합성되기 시작하였다. 특히 중합도가 낮은 PVA와 Ludox SK 실리카 졸을 사용한 경우는 900°C에서 비정질 상태를 보였으며, 이 같은 비정질 분말을 이용하여 소결성을 향상시키기 위한 초미립 분말제조에 있어 밀링 효과를 극대화시킬 수 있었다. 비정질 상태의 anorthite 분말을 밀링한 후 재 열처리한 결과를 Table 2에 요약하였다. 950°C에서 anorthite가 생성되기 시작하여 1000°C에서는 순수한 anorthite

Table 1. Crystallization behavior of anorthite precursors, fired at 900°C-1000°C, according to type of silica sol and degree of polymerization of PVA.

Silica sol type & PVA kind	Temperature(°C)		
	900	950	1000
Ludox AS40, PVA 205S	Omisteinbergite	Omisteinbergite	Omisteinbergite & Anorthite
Ludox AS40, PVA 540S	Omisteinbergite	Omisteinbergite	Omisteinbergite
Ludox SK, PVA 205S	Amorphous	Omisteinbergite	Anorthite
Ludox SK, PVA 540S	Omisteinbergite	Omisteinbergite	Omisteinbergite

Table 2. Development of crystalline phases of planetary milled, amorphous-type anorthite powder fired at 900°C-1000°C.

Silica sol type & PVA kind	Temperature(°C)		
	900	950	1000
Ludox SK, PVA 205S	Amorphous & Omisteinbergite	Anorthite & Omisteinbergite	Anorthite

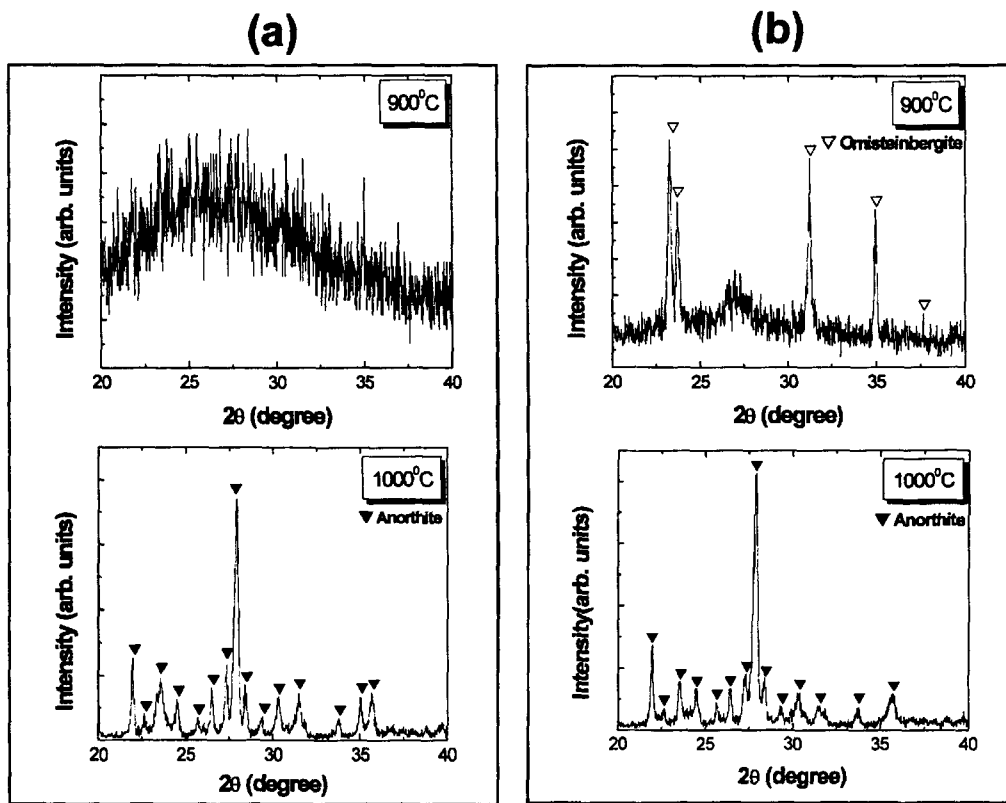


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) as calcined anorthite precursor and (b) planetary milled, amorphous-type powder, at various temperatures. All powders were derived from Ludox SK and PVA 205S.

를 얻을 수 있었다. 이처럼, 밀링에 의해 anorthite의 결정화 온도가 낮아지는 현상은 불완전한 구조인 비정질 분말이 planetary 밀링에 의한 강한 충격에 의하여, 분쇄된 분말표면에 응력이 발생하여 높은 에너지를 유발함으로써 나타난 결과라 생각되어진다. Fig. 1은 Ludox SK와 PVA 205S를 이용하여 제조된 anorthite 전구체의 밀링효과와 온도에 따른 X-선 회절 분석 결과이다. (a)는 anorthite 전구체를 하소한 경우로, Table 1의 결과와 같이 900°C에서 비정

질 상이 보이고, 1000°C에서는 anorthite 결정상이 관찰되었다. (b)는 하소한 비정질 상태의 anorthite 분말을 밀링 후 열처리한 경우로 900°C에서 omisteinbergite가 합성되고 950°C에서부터 anorthite 상이 나타나기 시작하여, 1000°C에서는 거의 순수한 anorthite가 합성되어졌다.

일반 고상법이나 액상법에 비하여 본 합성방법에 의해 합성된 anorthite의 특이할 만한 결정화 거동은 anorthite와 같은 조성을 갖는 omisteinbergite 상이 anorthite 이전의

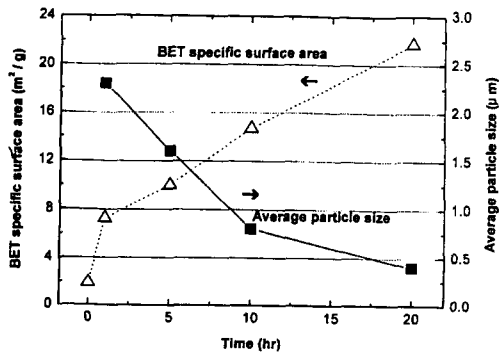


Fig. 2. Planetary milling effect of amorphous-type, anorthite powder as a function of milling time.

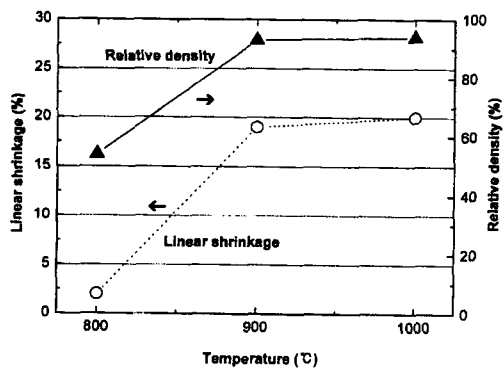


Fig. 3. Variation of relative density and linear shrinkage of planetary milled, amorphous-type powder compacts fired at 800°C, 900°C and 1000°C.

상으로 나타난다는 것이다. 일반적인 경우 wollastonite (CaO SiO₂) 상이 생성된 후 anorthite가 합성되는 것에 비하면 특이한 결정화 거동을 보이고 있다.^{11,12)} Ludox SK와 PVA 205S를 이용하여 제조된 전구체는 비정질 상과 anorthite 상 사이에 비교적 짧은 온도구간에 걸쳐 omisteinbergite 상이 나타남으로 소결성과 anorthite의 결정화에 유리할 것으로 판단하여 치밀화 거동을 알아보기 위한 경우로 선택하였다.

3.2 치밀화 거동

Fig. 2는 비정질 anorthite 분말의 밀링 시간에 따른 비 표면적과 평균입자크기 변화를 나타낸 것이다. 밀링 이후 비 표면적이 증가하였는데, 특히 처음 1시간 동안의 밀링에 의하여 밀링 전에 비하여 4배 정도의 비 표면적이 급격히 증가함을 알 수 있으며, 최종적으로 20시간의 밀링에 의하여 22m²/g의 비 표면적값을 보였다. 분말의 입자크기는 밀링 시간이 증가할수록 작아지면서 밀링 20시간에는 평균입경 0.3-0.4µm를 나타내었다. 밀링 후 분말의 응집현상이 관찰되었으며, 20시간 밀링 이후에는 분말의 입도가 크게 변화하지 않았다. 또한 밀링에 의한 불순물 혼입을 고려하여 밀링 시간을 20시간 이내로 정하였다.

Fig. 3는 밀링된 분말로 일축가압 한 성형체를 열처리를 거치는 동안 온도에 따른 각 시편의 상대밀도와 선수축율을 나타낸 것이다. 소결은 각 온도에서 1시간 동안 공기분위기

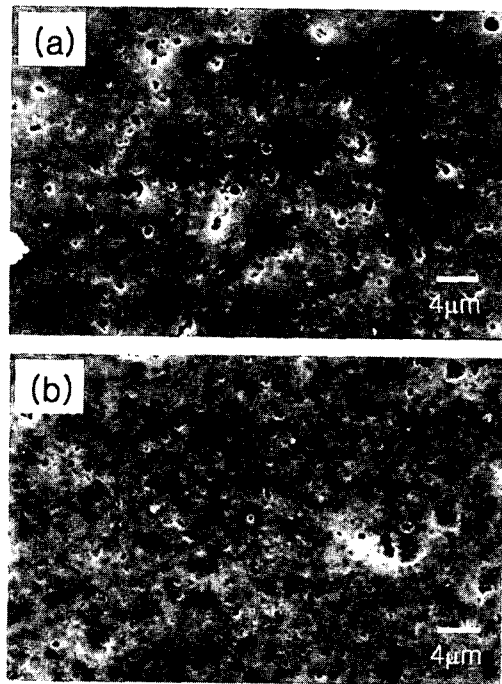


Fig. 4. SEM micrographs of anorthite sintered at (a) 900°C and (b) 1000°C, for 1h.

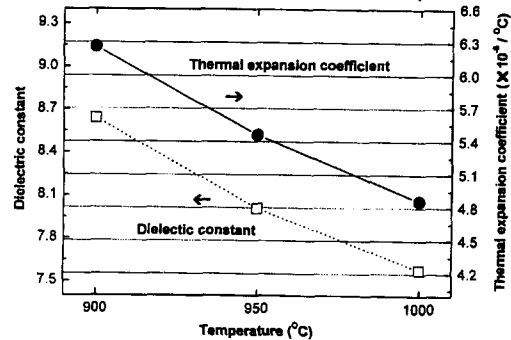


Fig. 5. Dielectric constant at 1MHz and thermal expansion coefficient of densified polycrystalline anorthite sintered at 900°C, 950°C and 1000°C.

에서 행한 다음 로냉 하였으며, 이때 승온속도는 분당 4°C로 동일하였다. 800°C에서 900°C까지 치밀화가 급격히 진행되다가 이후 1000°C까지는 서서히 치밀화가 진행되어 anorthite 이론 밀도 (2.7g/cm³)의 94%까지 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. 약 20%의 선 수축율을 보인 소결체는 900°C를 넘으면서 치밀화가 급격히 둔화되는 거동을 보였다. 이것은 Table 2에 보인 결정화 거동과 연관지어 볼 때, omisteinbergite의 생성과 함께 나타난 현상이라 볼 수 있다. 일반적으로 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 조성을 갖는 세라믹의 치밀화 거동은 700°C-800°C 사이에 합성되는 wollastonite 결정상과 완전한 치밀화 이전에 발생하는 상분리의 영향으로 치밀화가 지연되며, 따라서 1000°C 미만에서는 완전한 치밀화를 얻기가 용이하지 않다.¹³⁾ 그러나 본 연구에서는 이 같은 wollastonite의 결정화가 700°C 근처에서 일어나지 않고, 900°C 이후에 3성분으로 이루어진 omisteinbergite

가 생성되어 결정화 온도를 높일 수 있었으며, 비정질의 불완전한 분말을 밀링에 의하여 미세화 함으로써 소결성을 향상시켜 900°C 미만에서 대부분의 치밀화를 끝냄으로써 1000°C 미만에서의 저온소성이 가능하였다. 또한 anorthite 결정상도 같은 조성의 omisteinbergite로부터 전이되어 생성되기 때문에 1000°C 미만에서 거의 순수한 결정상을 얻을 수 있었다.

Fig. 4에는 소결된 anorthite의 미세구조를 나타내었다. 900°C에 비하여 1000°C에서는 약간 더 치밀화된 미세구조를 보였으며, 전반적으로 1 μ m 이하의 작은 기공들이 존재하고 있다. 이 같은 미세구조를 기판재료로 응용하는 경우, 기공으로 인한 유전상수의 저하를 피할 수 있어 그 응용이 가능하다고 본다.^{14,15)} 900°C에서 1000°C 사이의 치밀화 정도는 크지 않아서 아르키메데스법에 의한 상대밀도 측정으로는 그 차이가 나타나지 않았다 (Fig. 3). 그러나 수축률 거동과 미세조직에서 약간의 치밀화가 더 진행되었음을 알 수 있었다.

Fig. 5에는 900°C에서 1000°C에 걸쳐 치밀화된 anorthite의 열팽창계수와 유전상수의 변화를 나타내었다. 열팽창계수의 경우 $6.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 에서 $4.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 감소하는 결과를 보였고 이것은 Table 2에 나타난 바와 같이 anorthite 결정상이 점점 증가하면서 나타난 결과라고 여겨진다. 유전상수의 경우도 8.6에서 7.5로 감소하는 결과를 보였으며, 이것 역시 anorthite 결정상의 증가에 의해 나타나는 현상으로 여겨진다.

최종적으로 볼 때, PVA 폴리머를 이용한 고착공정과 밀링 공정에 의하여 제조된 anorthite는 1000°C 미만에서 치밀화를 이루며 불순물이 적은 anorthite 결정상을 보였으며, 열팽창계수와 유전상수도 각각 $4.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 와 7.5를 나타내어 세라믹 저온소성 기판재료로서의 가능성을 보여 주었다.

4. 결 론

폴리머 고착공정에 의해 안정하고 균질한 전구체의 제조와 초미세 비정질 분말을 응용하여 저온에서 치밀한 anorthite를 제조하였다. PVA 폴리머의 중합도와 사용된 실리콘 카 졸의 종류에 따라 결정화 거동에 큰 영향을 미쳤으며, 이것은 PVA의 폴리머 분자 길이가 유/무기물 혼합 전구체 내에서 금속 이온의 균일도에 영향을 미쳤음을 알 수 있었다. 1000°C 미만에서의 치밀화와 결정화는 빠른 소결 거동과 중간상인 wollastonite의 결정화방지에 의하여 가능하였으며, 이것은 PVA 공정에 의한 독특한 결정화 거동과 비정질 상태의 분말을 강력한 충격력을 보이는 고에너지

planetary 밀링에 의해 미세화 한 분말을 사용함으로써 가능하였다. 1000°C 미만에서 치밀화 된 anorthite는 $4.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 낮은 열팽창계수와 1MHz에서 7.5의 낮은 유전상수 특성을 보여 저온소성 기판재료로서의 응용이 기대된다. 또한 이 같은 폴리머 고착공정에 의한 산화물 분말의 합성과 응용은 앞으로 많은 세라믹 공정에 응용될 것으로 기대된다.

감사의 글

본 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음. (KRF-2000-041-E00546)

참 고 문 헌

1. R.A. Gdula, Am. Ceram. Soc. Bull., **50**(6), 555 (1971).
2. Y. Kobayashi and E. Kato, J. Am. Ceram. Soc., **77**(3), 833 (1994).
3. B.J.J. Zelinski, B.D. Fabes and D.R. Uhlmann, J. Non-Crystalline Solids, **82**, 307 (1986).
4. M.A. Gulgun, M.H. Nguyen and W.M. Kriven, Ceramic Transactions Vol. 62, p.57, American ceramic society, Weaterville, OH, USA, (1995).
5. M.A. Gulgun, M.H. Nguyen and W.M. Kriven, J. Am. Ceram. Soc., **82**(3), 556 (1999).
6. S.J. Lee and W.M. Kriven, J. Am. Ceram. Soc., **81**(10), 2605 (1998).
7. S.J. Lee, E.A. Benson and W.M. Kriven, J. Am. Ceram. Soc., **82**(8), 2049 (1999).
8. M.H. Nguyen, S.J. Lee and W.M. Kriven, J. Mater. Res., **14**(8), 3417 (1999).
9. M. Pechini, U.S.Pat. No.3 330 697, July 11, (1967).
10. D. Budd and D.A. Payne, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **31**, 239 (1984).
11. Y.H. Baik and C.K. Lee, J. Kor. Ceram. Soc., **20**(2), 153 (1983).
12. H.Y. Kim, J.A. Lee and J.J. Kim, J. Kor. Ceram. Soc., **36**(11), 1243 (1999).
13. I.B. Cutler, J. Am. Ceram. Soc., **52**(14), 14 (1969).
14. M.R. Boudchicha, S.A chour and A.Harabi, J. Mater. Sci. Lett., **20**, 215 (2001).
15. Y. Iwata, S. Saito, Y. Satoh and F. Okamura, in Intermicroelectric Conference, ISHM, Reston, VA, (1986) p.65.