

저온소결 세라믹기판용 Cordierite계 결정화 유리의 합성 및 특성조사에 관한 연구; (III) Tape casting에 의한 기판 제조

김병호 · 문성훈 · 이근현 · 임대순

고려대학교 재료공학과

(1993년 7월 12일 접수)

Synthesis and Characterization of Cordierite Glass-Ceramics for Low Firing Temperature Substrate; (III) Fabrication of substrates by tape casting process

Byong Ho Kim, Sung Hoon Moon, Keun Heon Lee and Dae Soon Lim

Dept. of Materials Science and Engineering, Korea University

(Received July 12, 1993)

요 약

Cordierite계 유리분말을 tape casting한 후, 소결하여 전자회로용 저온소결기판을 제조하고 각종 특성을 조사하였다. Tape casting 후 900~1000°C에서 각 시간 열처리하여 제조한 기판에 대한 유전특성 및 X-선 회절상은 상온가압성형으로 제조한 기판과 큰 차이가 없었으나 소결성은 증진되었다. 제조된 기판의 크기는 0.6×50×50 mm로 두께가 얇고 대면적인 저온소결기판을 제조할 수 있었다. 제조된 기판의 유전특성, 결정상 및 소결성을 조사한 결과 배선재료인 Cu와의 동시소성조건은 900°C에서 1시간 동안 열처리하는 것이 적합하다는 것을 알았다. 제조된 기판의 유전상수는 5.31(at 1 MHz), dissipation factor 0.0028, 겉보기 기공율은 0.28%, 주결정상은 α -cordierite이었다.

ABSTRACT

Low firing temperature substrates were synthesized through tape casting and sintering of glass with cordierite composition and then their properties were investigated. Even though the dielectric properties and XRD patterns of substrates, obtained by tape casting and sintering at 900~1000°C for various periods, were similar to those of substrates obtained by dry pressing, the sinterability was enhanced. The substrates were thin and the size was 0.6×50×50 mm. From the results of dielectric properties, the sinterability and X-ray diffraction pattern, the proper condition for cofiring process with conductor, Cu, was 900°C for 1h. The properties of the substrate are as follows; the dielectric constant was 5.31(at 1 MHz), the dissipation factor was 0.0028, the apparent porosity was 0.28% and the main crystalline phase was α -cordierite

1. 서 론

저온소결기판은 반도체산업에서 능동 또는 수동소자를 탑재하는데 사용되는 세라믹기판으로서 1000°C 이하의 저온에서 소결할 수 있는 기판을 말한다. 저온에서 제조하므로 제조단가를 낮출 수 있으며 배선재료와의 동시소성시 융점이 낮고 전기저항이 작은 Cu를 배선재료로 사용할 수 있어 전기저항이 높은 W, Mo 등을 사용해야

하는 Al₂O₃ 기판보다 신호전달의 고속화, 배선의 고밀도화를 이룰 수 있는 장점을 갖고 있다¹⁻³⁾. 또한 저온소결기판은 낮은 유전율을 갖도록 제조하는 것이 바람직하며 기판의 유전율값이 작으면 배선에서 발생하는 신호전달지연을 감소시킬 수 있다^{4,5)}.

이러한 저온소결기판을 실용화하기 위해서는 대면적의 기판을 제조하는 기술이 필요하다. 일반적으로 기판 제조를 위한 성형은 tape casting 방법을 사용하고 있다.

이 방법은 세라믹분말에 유기물을 첨가하여 성형성을 부가 한 세라믹 슬러리를 doctor blade 밑으로 통과시켜 casting하므로써 얇고 큰 면적의 green sheet를 성형하는 공정이다⁵⁻⁹. 이러한 casting 과정을 일반적으로 doctor blade 공정이라고 한다. Doctor blade 공정은 가압, 압출 및 사출성형 등의 다른 세라믹 공정에서는 제조할 수 없는 0.01~1 mm의 얇고 큰 면적의 sheet를 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있기 때문에 다층 세라믹 기판, 다층 유전체, 압전 소자, 박막 및 후막 절연체, 페라이트 기억소자, 촉매기판 등의 제조에 널리 사용되고 있다^{10,11}.

본 연구의 목적은 두께가 얇고 면적이 큰 저온소결 기판을 제조하는 것이다. 본 연구실에서 개발한 저온소결기판용 유리분말^{12,13}을 사용하여 green sheet를 제조한 후 소결하여 대면적의 기판을 제조하였다. 또한 각종 조건에서 소결하여 제조한 기판의 특성을 조사하여 차후 수행될 『Cu배선을 저온소결기판에 형성시키는 실험』에서 동시소성의 조건으로 사용될 소성조건을 설정하고자 하였다.

2. 실험방법

전보에서 선정된 MgO-Al₂O₃-SiO₂-CeO₂ 조성^{12,13}의 cordierite계 유리분말을 사용하여 tape casting한 후 소결하여 저온소결기판을 제조하였다. Tape casting 방법은 Al₂O₃ casting에 널리 이용되고 있는 ERC-105 process⁸를 참고하였다. 슬러리 제조, doctor blade machine을 이용한 casting 및 특성 조사의 실험과정을 Fig. 1에 나타내었다.

2.1. 슬러리 제조

슬러리를 제조하기 위하여 유리분말에 첨가하는 유기물중 분산제로는 manhaden fish oil을, 결합제로는 PVB (polyvinyl butyral), 가소제로는 PEG(polyethylene glycol)와 DBP(dibutyl phthalate)를 사용하였다. 용매는 1 종류를 사용할 때보다 2가지 이상의 혼합용매를 사용할 때 결합제와 가소제의 용해도를 높이는 것으로 알려져 있으므로⁷ 에탄올과 톨루엔의 azeotropic 조성을 사용하므로써 용해도를 높이고 casting시 용매의 조성변화도 줄이도록 하였다.

유리분말에 용매와 분산제를 첨가하여 24시간 동안 1차 볼밀링한 후 결합제와 가소제를 첨가하고 24시간 동안 2차 볼밀링하여 casting용 슬러리를 제조하였다. 슬러리의 점도는 유리분말 100에 대해 용매를 무게비로

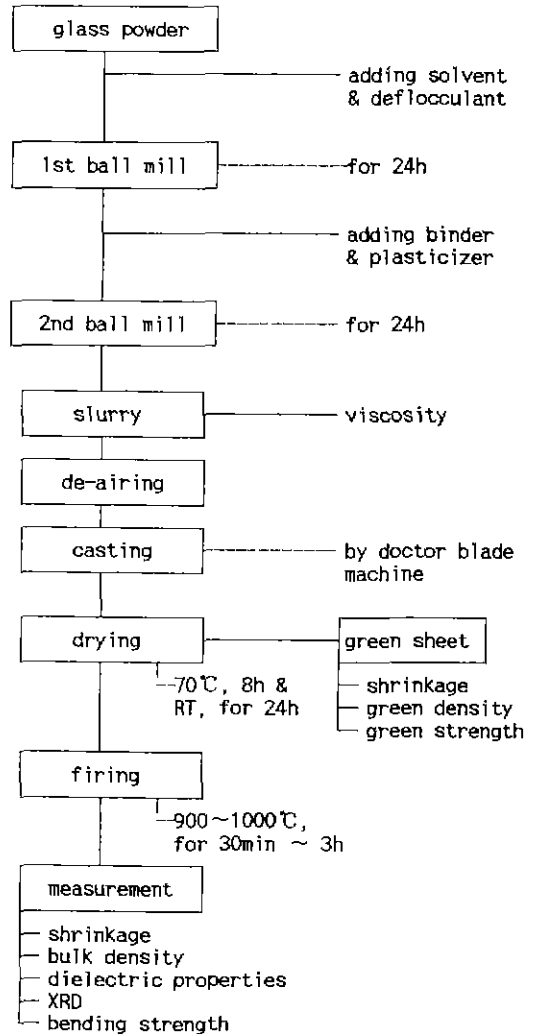


Fig. 1. Flowchart of tape casting, firing and characterization for low firing temperature substrates.

40, 45 및 50씩 첨가하여 조절하였다. 제조된 슬러리의 점성은 점도계(Brookfield viscometer, DVII)를 이용하여 shear rate에 대한 shear stress의 변화로 측정하였다.

2.2. Casting 및 green sheet 특성조사

제조된 슬러리를 진공데시케이터에서 탈포한 후 doctor blade machine(IDEK IZUMI Co., 150X5)으로 casting하였다. 이때 casting speed는 20cm/min으로 하였다. Casting된 green sheet는 환풍이 되는 70°C의 drying chamber에서 8시간, 상온에서 24시간 건조시킨 후 15×15 cm로 절단하여 데시케이터에 보관하였으며 sheet의

유연성을 유지시키기 위해 테이케이터내에는 가소제를 넣어두었다.

건조된 green sheet의 두께를 측정후 casting시의 blade gap과 비교하여 건조수축율을 계산하였다. Green density는 sheet를 30×30 mm로 절단하여 부피와 질량을 측정하여 계산하였다. Green strength는 sheet의 casting 방향과 그 수직방향의 2종류 시편을 15×50 mm의 크기로 절단한 후 만능시험기(SHIMADZU, AGS-1000D)로 측정하였다. 이때 crosshead speed는 5 mm/min였다.

Green sheet의 온도에 따른 무게감량을 측정하기 위해 승온속도 5°C/min로 TG분석하였다(RIGAKU, Model PTC-10A, TG unit).

2.3. 소결 및 특성조사

유전특성, 기계적 특성 및 소결성이 우수한 저온소결 기판을 제조하기 위하여 green sheet를 900~1000°C에서 10분~3시간 동안 소결하였다. Green sheet에 첨가된 유기물을 완전히 제거하기 위해 500°C에서 30분 동안 열처리하여 debinding하였으며 이후 소정온도까지는 3°C/min으로 승온하였다.

제조된 저온소결기판의 유전상수 및 dissipation factor는 Gain Phase Analyzer(HEWLETT PACKARD, Model No.4194A)로 측정하였고, 경임강도 및 기공율도 측정하였다. 또한 기판의 결정상은 X-선회절분석계(RIGAKU, Model No. D/Max-2A)를 이용하여 동정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Green sheet의 제조

3.1.1. Tape casting

Tape casting할 때 첨가유기물의 조성, casting 조건, 건조조건 등을 고정시키면 제조되는 green sheet의 특성에 영향을 미치는 가장 큰 인자는 슬러리의 점도이다. 슬러리의 점도가 낮으면 casting시 슬러리가 casting 방향에 수직하게 흐르는 현상이 발생하며, 점도가 높을 경우 두께 및 세라믹분말의 분포가 불균일하게 되기 때문이다. 본 실험에서는 슬러리의 점도를 조절하기 위하여 유리분말 100에 대해 용매의 양을 무게비로 40, 45 및 50씩 첨가하여 슬러리를 제조하고 점도를 측정하였다(Table 1). 유리슬러리의 점도는 용매의 첨가에 따라 감소하였으며, 용매 45첨가시 점도값은 shear rate에 따라 초기에는 감소하나 실제 casting 영역인 shear rate 0.5 이상에서는 점도의 변화가 거의 없어 newtonian 유동이라는 것을 알 수 있다.

Table 1. Viscosity of Slurries with the Amount of Solvent

Weight of solvent(g)*	Shear rate (sec ⁻¹)	Viscosity (cps)
40	0.33	2530
	0.03	3540
	0.08	2340
	0.17	1860
	0.33	1640
50	0.67	1530
	0.33	750

*The weight of solvent for the glass powder of 100 g.

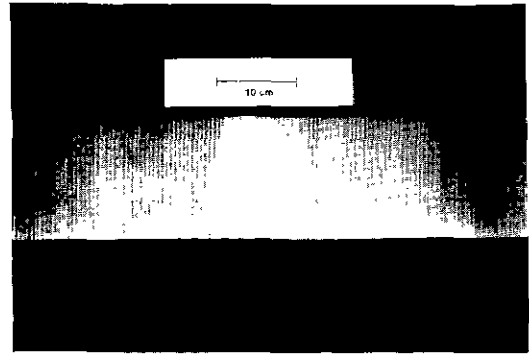


Fig. 2. Photograph of green sheet prepared by tape casting.

이 3가지 조성의 슬러리를 출발물질로 doctor blade machine을 사용하여 casting한 결과 첨가용매의 양이 50인 슬러리의 경우 casting시 casting의 수직방향으로 흘러내려 두께가 불균일하였으며, 첨가량이 40인 경우 두께가 전체적으로 불균일하며 표면이 거칠어서 슬러리의 점도가 너무 높다는 것을 알 수 있었다. 첨가량이 45인 경우 두께가 전체적으로 균일하였으며, 슬러리가 흐르는 현상도 발생하지 않아 가장 우수한 특성을 나타내었다. 따라서 casting시 슬러리의 점도를 조절하여 우수한 특성의 green sheet를 제조하기 위해 첨가되는 용매의 양은 유리분말 100에 대해 45로 설정하였다. 이러한 조건으로 제조된 green sheet의 건조후 크기는 두께 0.82, 폭 150, 길이 5000 mm로 대면적이었다(Fig. 2).

3.1.2. Green sheet의 특성

Tape casting하여 건조시킨 green sheet의 특성을 Table 2에 나타내었다. 건조수축율은 casting하고 7일후 측정된 green sheet의 두께와 casting시 blade gap을 비교한 것으로 18.5%이었다. 이것은 건조시 용매로 사

Table 2. Properties of Green Sheet Prepared by Tape Casting

Properties	
Drying shrinkage (%)	18.5
Green density (g/cm ³)	1.48
Relative density (%)	56.7
Green strength (MPa)	
casting direction	2.646
transverse direction	2.675

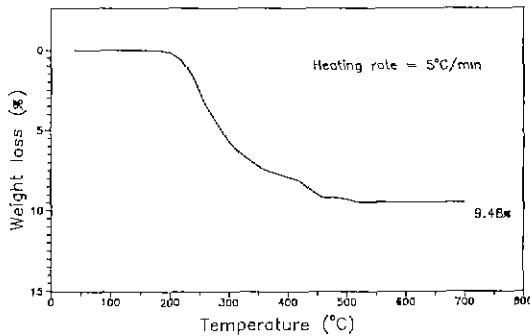


Fig. 3. TG curve of green sheet.

용했던 알콜과 톨루엔의 휘발에 의해 발생한 수축이다.

PVB의 밀도가 1.083, PEG가 1.128, DBP가 1.046, fish oil이 0.929 g/cm³일 때 계산된 green sheet의 이론밀도는 2.61 g/cm³이다. 이 이론밀도와 제조된 green sheet 밀도를 비교하여 보면 상대밀도는 56.7%로 상온가압성형으로 제조한 green body(45.7%)에 비해¹⁰⁾ 매우 높은 값을 나타내었다. Green sheet의 인장강도는 casting 방향과 수직방향에 따라 크게 차이가 없고 sheet의 밀도분포가 균일하다는 것을 알 수 있다. 또한 인장강도값은 기존 세라믹스 green sheet의 인장강도값이 0.16~1 MPa 정도인 것^{14,15)} 비교할 때 양호한 값이었다. Green sheet를 TG분석한 결과 220°C 에서부터 무게감소가 발생하였으며 520°C 부근에서 무게감소가 종료하였다(Fig. 3). 이러한 무게감소는 green sheet에 포함되어 있는 유기물의 산화에 의한 것이다. 이와 같이 green sheet에는 상당량의 유기물이 존재하므로 소결하여 기판을 제조하거나, 배선도체와 함께 동시소성할 때는 유기물을 제거하는 debinding과정이 필요하다. 본 실험에서는 TG분석결과를 토대로 debinding 조건을 500°C 에서 30분 열처리하는 것으로 하였다.

3.2. 기판의 특성

Table 3. Apparent Porosity of Substrates Sintered for 3 h at Various Temperatures

Soaking temp. (°C)	Apparent porosity (%)	
	Tape casting	Dry pressing
900	0.21	5.80
950	0.28	2.40
1000	0.15	1.80

3.2.1. 소결온도의 영향

제조된 green sheet를 900~1000°C 에서 3시간 동안 열처리하여 제조한 결정화유리기판의 특성을 조사하고, 상온가압성형으로 제조한 기판의 특성¹⁰⁾과 비교하였다.

각 온도에서 소결된 기판의 겉보기 기공율은 매우 낮았으며 green sheet의 상대밀도가 높았던 것으로 예상되었듯이 상온가압성형으로 제조한 기판에 비하여 소결성이 매우 증진된 것을 알 수 있다(Table 3). 또한 상온가압성형으로 제조된 기판의 기공율은 소결온도에 따라 감소하였으나, tape casting으로 제조된 기판의 기공율은 소결온도에 따라 차이가 없어 소결종료온도도 낮아졌다는 것을 알 수 있다.

기판의 유전상수는 소결온도에 따라 큰 차이가 없었다(Fig. 4). 상온가압성형으로 제조한 기판과 비교하면 유전상수가 전체적으로 0.3 정도 높아졌는데 이것은 소결성이 증진되어 고립 기공율이 감소하였기 때문이라고 생각된다. 이 기판들을 분쇄하여 X-선회절분석한 결과, 안정상인 α-cordierite 결정상이 주상이었고 소량의 perrierite(Ce₂Ti₂Si₂O₁₁)가 존재하였다. 이 결과는 상온가압성형으로 제조한 기판을 분석한 결과¹⁰⁾와 유사하여 생각하였다.

이상의 소결성, 유전특성 및 X-선 회절분석결과, 저유전체의 저온소결기판을 제조할 때 소결온도는 900°C 의 저온으로 설정하여도 충분하다고 생각된다.

3.2.2. 소결시간의 영향

제조된 green sheet를 900°C 에서 유지시간을 10분에서 3시간으로 변화시키면서 열처리하여 결정화 유리기판을 제조한 후 각종 특성을 조사하였다.

기판의 겉보기 기공율은 유지시간에 따라 감소하여 1시간 이후에는 변화가 없었으나, 10분 동안 소결한 기판도 매우 낮은 기공율을 갖고 있었다(Fig. 5). 한편 기판의 유전상수는 30분에서 3시간 동안 소결한 경우 큰 차이를 보이지 않았으나 10분 소결한 경우는 다른 조건에 비해 높은 값을 나타내었다(Fig. 6). X-선 회절분석결과(Fig. 7)를 보면 10분 동안 소결한 기판의 경우 30분 이상 소결한 경우보다 기준선이 높고 전체적인 회절피크의

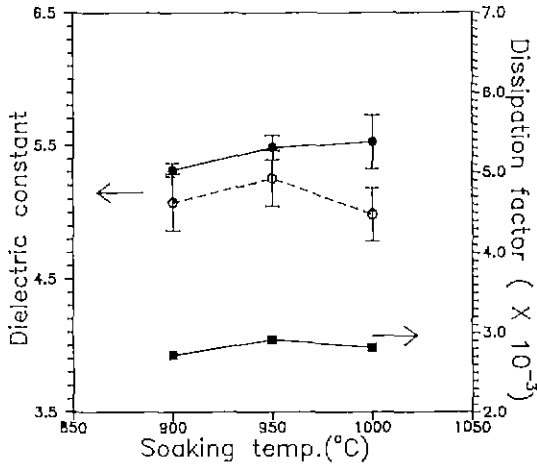


Fig. 4. Dielectric constant and dissipation factor of substrates sintered for 3 h at various temperatures; ● tape casting, ○ dry pressing; ■ dissipation factor of substrates prepared by tape casting and sintering.

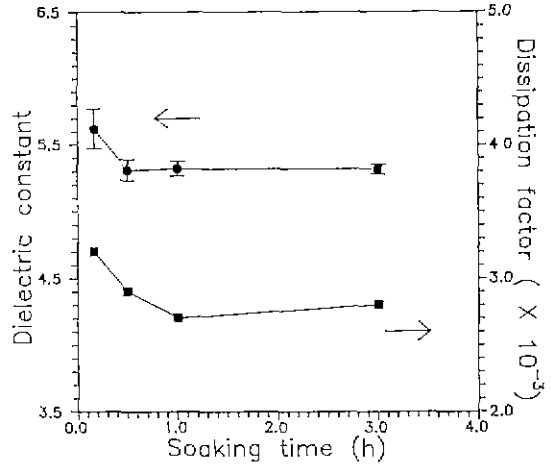


Fig. 6. Dielectric constant and dissipation factor of substrates with soaking time; prepared by tape casting and sintering at 900°C.

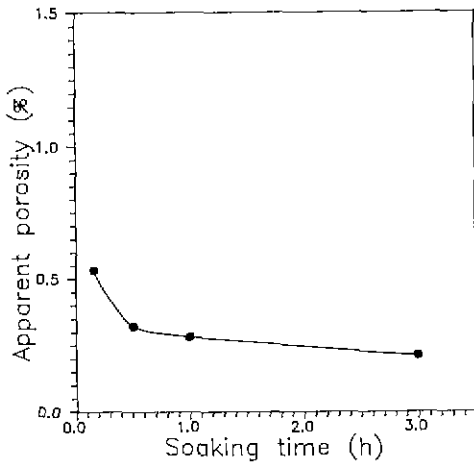


Fig. 5. Apparent porosity of substrates with soaking time; prepared by tape casting and sintering at 900°C.

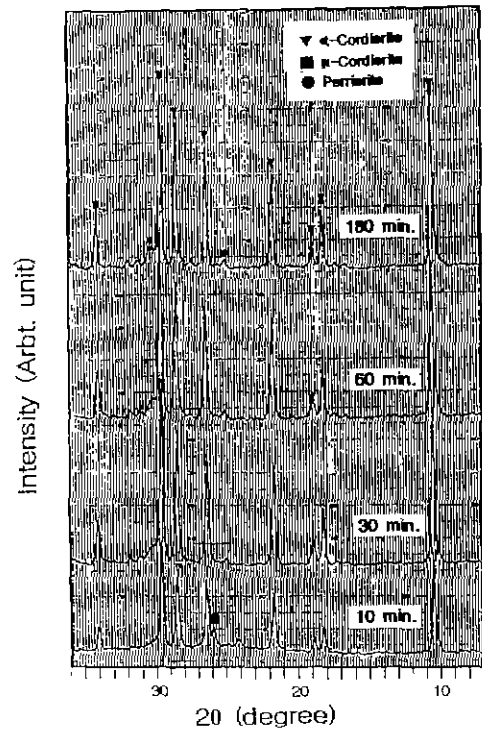


Fig. 7. XRD patterns of substrates with soaking time; prepared by tape casting and sintering at 900°C.

강도도 낮음을 알 수 있다. 본 연구에서 사용한 모유리의 유전상수가 6.3¹⁶⁾이므로 잔존유리상에 의해 10분 소결한 기판의 유전상수가 높게 나타난 것으로 생각된다. 또한 10분 동안 소결한 기판의 경우 중간정상인 μ-cordierite가 잔존하였다. 30분 이상 소결한 경우 μ상은 존재하지 않았으며 안정상인 α상의 회절피크강도는 소결온도에 따라 크게 차이나지 않아 30분 이상 열처리하면 결정화가

충분히 진행되는 것으로 생각된다.

이상의 소결성, 유전특성 및 X-선 회절분석결과를 토대로 저온소결기판을 제조하기 위한 소결조건은 900°C

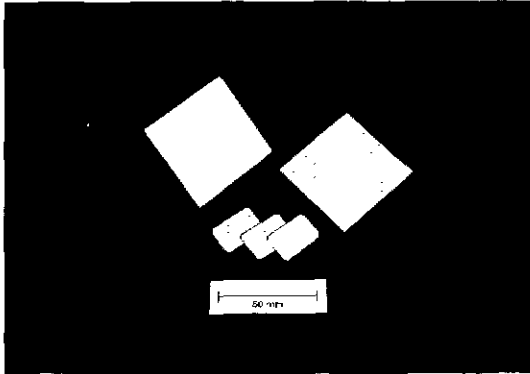


Fig. 8. Photograph of substrates prepared by tape casting and sintering at 900°C for 1 h.

Table 4. Properties of Substrate Prepared by Tape Casting and Sintering at 900°C for 1 h

Properties	
Dielectric constant (at 1 MHz)	5.31
Dissipation factor	0.0028
Apparent porosity (%)	0.28
Bending strength* (MPa)	158
Crystalline phase	α -cordierite

*unpolished

에서 1시간 동안 열처리하는 것으로 설정하였다. 이 조건은 차후 수행될 『Cu배선을 저온소결기판에 형성시키는 실험』에서 동시소성의 조건으로 사용될 것이다.

3.2.3. 저온소결기판

Fig. 8은 green sheet를 900°C에서 1시간동안 소결하여 제조한 저온소결기판을 사진촬영한 것이다. Table 4는 이 기판의 특성을 나타낸 것이며 Fig. 9는 96% Al₂O₃ 기판의 특성¹⁷⁾과 도식적으로 비교한 것이다. 결정화 유리의 강도는 Al₂O₃에 비해 작지만 취급 및 사용에 지장이 없을 정도의 양호한 값이었다. 제조된 저온소결기판의 유전상수와 소결온도는 Al₂O₃에 비해 매우 낮아졌다. 또한 열팽창계수(thermal expansion coefficient, TEC)는 $33.7 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 로 금속 Si($35.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)와의 열팽창계수 차이도 작았다. 따라서 기판재료로서의 사용범위가 매우 넓어졌다는 것을 알 수 있다.

Doctor blade machine을 사용하여 제조된 저온소결기판은 900°C에서도 치밀한 소결체를 얻을 수 있기 때문에 900°C의 저온에서 배선재료로 용융온도가 낮은 Cu와 동시소성함으로써 hybrid circuit 및 multilayer package 등을 제조할 수 있다. 그 경우 기판의 유전상수가

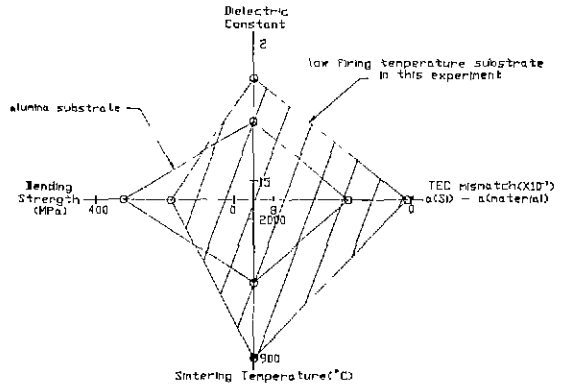


Fig. 9. Properties of substrate prepared by tape casting and sintering at 900°C for 1 h; compared with those of 96% Al₂O₃.

낮고 밀도가 작으며, Cu의 전기저항이 낮기 때문에 배선의 고밀도화와 전자기기에서의 신호전달의 고속화, 경량화, 소형화 및 원가절감 등의 효과를 기대할 수 있을 것이다.

4. 결 론

본 연구실에서 개발한 cordierite계 유리분말을 사용하여 tape casting, 소결하여 저온소결기판을 제조하고 각종 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 0.6×0.5×50 mm로 두께가 얇고 대면적인 저온소결기판을 제조할 수 있었다.
- Tape casting으로 성형하여 제조한 기판의 유전특성 및 X-선회절분석결과는 상온가압성형으로 제조한 기판과 큰 차이가 없었으나 소결성은 증명되었다.
- Cu와의 동시소성조건으로는 500°C에서 30분간 de-binding하고 900°C에서 1시간 동안 소성하는 것으로 설정하였다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1992)에 의해 이루어졌음.

REFERENCES

- R.R. Tummala, "Ceramic and Glass-Ceramics Packa-

- ging in the 1990s," *J Am Ceram Soc.*, **74**(5), 895-908 (1991).
2. R.W. Vest, "Material Science of Thick Film Technology," *Ceram Bull.*, **65**(4), 631-636 (1986).
 3. J.R. Larry, R.M. Rosenberg and R.O. Uhler, "Thick-Film Technology: An Introduction to the Materials," *IEEE Trans. Compon. Hybrids, Manuf. Technol.*, **CHMT-3**(2), 211-225 (1980).
 4. 江村 秀雄, "低誘電率多層配線基板の開発動向," *エレクトロニク・セラミクス*, 87年 5月號, pp. 35-40.
 5. B. Schwartz, "Ceramic Packaging of Integrated Circuits," pp. 1-44 in *Electronic Ceramics*. Ed. by L. M. Levinson, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1988.
 6. E.S. Tormey, R.L. Poher, H.K. Bowen and P.D. Calvert, "Tape Casting-Future Developments," pp. 140-149 in *Advances in Ceramics*, Vol. 9, Forming of Ceramics. Ed. by J.A. Mangels, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, 1984.
 7. R.E. Mistler, D.J. Shanefield and R.B. Runk, "Tape Casting of Ceramics," pp. 411-448 in *Ceramic Processing Before Firing*. Ed. by G.Y. Onoda, Jr. and L.L. Hench, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978.
 8. J.C. Williams. "Doctor-Blade Process," pp. 173-197 in *Ceramic Fabrication Processes*. Ed. by F.Y. Wang, Academic Press, Inc., 1976.
 9. E.P. Hyatt, "Making Thin, Flat Ceramics-A Review," *Ceram Bull.*, **65**(4), 637-638 (1986).
 10. D.W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1988.
 11. J.S. Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988.
 12. 이근현, 김병호, 임대순. "저온소결 세라믹기판용 cordierite계 결정화 유리의 합성 및 특성평가에 관한 연구; (I) MgO-Al₂O₃-SiO₂계 유리분말의 결정화 및 수축거동," *한국요업학회지*, **29**(6), 451-458 (1992).
 13. 이근현, 김병호, 임대순, 정재현, "저온소결 세라믹기판용 cordierite계 결정화 유리의 합성 및 특성평가에 관한 연구; (II) CeO₂를 첨가한 Cordierite 결정화 유리의 특성," *한국요업학회지*, **29**(10), 827-835 (1992).
 14. S. Forte, "Strength of Tape Casting Tapes," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(5), 724-725 (1985)
 15. K. Nagata, "Correlation of Conformation of Acrylic Polymers in Aqueous Suspensions and Properties of Alumina Green Sheets," pp. 205-210 in *Ceramic Transactions*, Vol. 26, Forming Science and Technology for Ceramics. Ed. by M.J. Cima. The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1992.
 16. 이근현, "저온소결기판용 Cordierite계 결정화 유리의 제조 및 특성 조사," 박사학위논문, 고려대학교, 1992.
 17. 神戸 六郎, "アルミナ基板," pp. 14-22 in *ニューケラス4, セラミック基板とその應用*, 뉴-케라스 시리즈 編集委員會編, 學黙社, 1988.