

Sol-gel법을 이용한 저온소결기판의 제조 및 특성

최정현, 강원호

단국대학교 재료공학과

(E-mail : junghoun@anseo.dankook.ac.kr)

Fabrication and Properties of Low Temperature Firing Substrate using Sol-gel process

Jung Houn Choi, Won Ho Kang

Dept. of Materials Science & Engineering Dankook University

1. 서론

운모(Mica)계 crystalline glass는 기계적 강도가 비교적 강하고, 결정면을 따라 쪼개지는 벽개성을 지니고 있어서 모유리 제조 후 기계적 분쇄 공정 없이 분말을 제조할 수 있는 특성을 지니고 있다. 이러한 성질은 층상규산염에 속하는 점토(bentonite) 광물의 구조와 밀접한 관계에 있다. 이러한 Mica계 결정화 유리의 개발로 Machinable glass-ceramics가 제조되기도 하였으며, 고강도의 건축용 glass-ceramics도 상품화되었다. 이것들은 모두 결정화 유리 내부의 결정상을 정밀하게 제어함으로써 가능하게 된 것으로, 세라믹스나 금속의 단점을 보완할 수 있는 재료로써 많은 연구가 진행되고 있다. 또한, 반도체 소자를 탑재하는 기판(substrate)을 제조하기 위한 slurry는 세라믹 분말에 용매, 분산제(dispersant), 결합제(binder), 가소제(plasticizer) 등의 유기물을 첨가·혼합하여 가장 많이 제조된다. 용매로 주로 사용되는 에탄올(ethanol)과 톨루엔(toluene)의 경우, 흡입 시 두통, 현기증, 구토 등의 증상을 유발하는 유해성 독성물질이며, 분산제로 주로 사용되는 fish oil은 환경 오염의 문제점을 지니고 있다.

따라서 본 연구에서는 $\text{Li}_2\text{O-MgO-MgF}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 계 유리를 열처리하여 glass-ceramics를 제조 후 분말화 하였다. 제조한 분말을 solvent system 없이 gelation에 의한 slurry를 제조 Doctor blade 공정을 통하여 green sheet를 제조하고, 저온소결기판을 제조하기 위한 기초물성을 평가하고자 하였다.

2. 실험방법

Glass-ceramics 제조를 위해 $\text{Li}_2\text{O-MgO-MgF}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 계를 모유리 기본 조성으로 하였으며, 이를 Table 1.에 나타내었다. 원료를 평량한 후 V-mixer에서 30분간 혼합하였고, 용융 조건은 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온하여 탄산가스의 분해온도인 800°C 에서 1시간 유지하였으며, 1450°C 에서 다시 1시간 유지한 후 급냉시켜 모유리를 제조하였다. Fig. 1에 glass-ceramics 분말제조를 위한 실험 공정도를 나타내었다.

열처리 이후 제조된 glass-ceramics의 분말화를 위해 25°C , 상대습도 90% 조건하 Temperature & Humidity chamber에서 swelling을 실시하였다. 제조된 glass-ceramics 분말은 PSA(FRITSCH, analysette 22)로 평균 입자 크기 및 분포를 측정하였다. 또한, Doctor blade 공정에서 사용할 기판

용 slurry를 제조하기 위하여 glass-ceramics 분말과 물의 비를 선정하였다.

Table 1. Chemical composition of base glass

		(weight%, addition B ₂ O ₃)				
Sample	Oxides	Li ₂ O	MgO	MgF ₂	SiO ₂	B ₂ O ₃
	base glass		6.00	10.8	16.7	66.5

일반적으로 slurry는 세라믹 분말에 용매, 분산제, 결합제(binder), 가소제(plasticizer) 등의 유기 물을 첨가, 혼합하여 제조하나, 이렇게 제조된 slurry는 경제성 또는 환경 친화적으로 문제점을 안고 있다. 따라서 본 연구에서는 물 100에 대하여 분말을 무게비로 14, 16, 18, 20, 22씩 첨가하여 slurry를 제조하였다. 이를 Table 2.에 나타내었다.

Table 2. Composition of casting slurry

		(weight)				
Raw materials	Sample No.	WP14	WP16	WP18	WP20	WP22
	Water		100			
Glass-ceramics		14	16	18	20	22

Water swelling에 의해 제조된 slurry는 진공 chamber에서 탈포한 후 Doctor blade법으로 casting하여 green sheet를 제조하였다. 건조 후 film과 green sheet의 분리를 용이하게 하기 위하여 silicone이 coating된 polyester film을 사용하였으며, blade의 높이는 2000 μ m, casting speed는 8.5cm/min로 고정하였다. 제조된 green sheet를 겔(gel)화 하기 위하여 1M의 KCl 용액에 0, 5, 10, 15, 20분간 담지 후 건조하였다. 기관제조와 특성 평가에 대한 실험 공정도를 Fig. 2에 나타내었다.

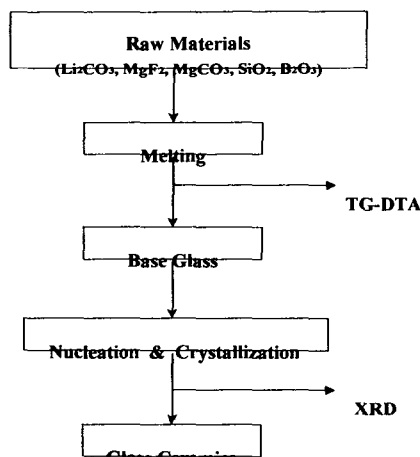


Fig. 1. Flow chart of glass-ceramics preparation

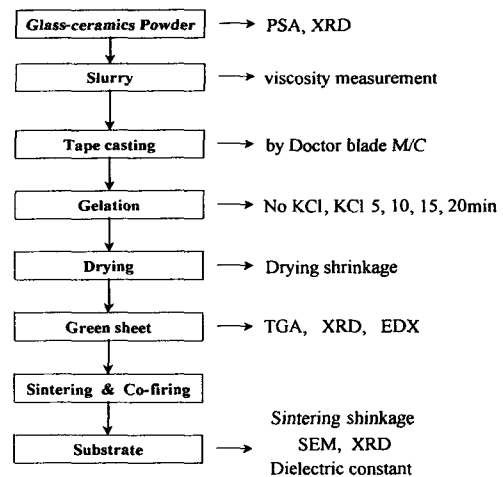


Fig. 2. Manufacturing procedure of substrate

기판을 제조하기 위해서 green sheet를 700~900℃에서 소결하였으며, 주사전자현미경(JEOL사, JSM-5200)으로 미세구조를 관찰하였다. 이때 인가전압은 25kV였으며, 관찰배율은 ×3,500배였다.

3. 실험결과

제조된 모유리에 대한 열적 특성을 분석하기 위하여 모유리를 powder로 분쇄한 후 TG-DTA로 열분석을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서와 같이 발열피크는 670, 720 및 890℃인 것을 확인할 수 있었다. 이것은 본 실험에서 사용한 조성의 유리계 결정상이 단일 결정상이 아닌 여러 결정들의 혼정임을 알 수 있었다. 또한 930℃에서의 흡열 피크는 mica 결정상으로 되기 위한 중간상들의 분해온도로 추정되어진다. 전이점인 490℃를 전후로 하여 열처리한 시편을 DTA 분석 계산에 의해 얻은 결과의 최대값인 490℃를 핵형성 온도로 채택하였으며, 핵형성 온도 구간까지는 10℃/min로, 결정성장 온도 구간까지는 핵의 균일한 성장을 위하여 5℃/min로 승온하였다.

결정화시킨 glass-ceramics를 25℃, 상대습도 90% 조건하에서 24시간 동안 Temperature & Humidity chamber 내에서 swelling을 실시하였다. 이 같은 swelling 현상을 이용하여 제조한 분말의 평균입자 크기는 3.187μm로 기계적 분쇄 방법의 하나인 Attrition milling machine을 통해 제조한 분말의 평균입자 크기보다 더욱 미세한 glass-ceramics 분말을 제조할 수 있었다.

물 100에 대해 무게비로 glass-ceramics 분말의 양이 14, 16인 경우는 24시간 swelling 후에도 점도가 너무 낮아 두께 조절이 불가능하였고, casting시 형태를 유지하지 못하고 casting 방향의 수직으로 흐르는 경향을 보였으며, 분말의 양이 20, 22인 경우는 점도가 너무 높아 casting이 불가능하였다. 따라서 본 실험에서는 12시간 경과 후 slurry의 점도가 11,000~14,000cps를 갖는 물 100에 대한 무게비로 분말의 양 18을 적정 혼합비로 선택하여 magnetic stirrer의 축진 조건하에 slurry를 제조하였다. 시간 변화에 따른 각각의 점도 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

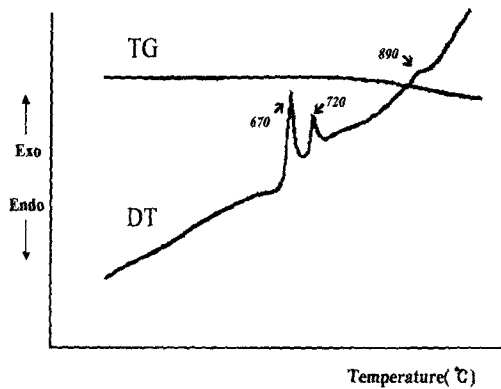


Fig. 3. TG-DTA curve of base glass

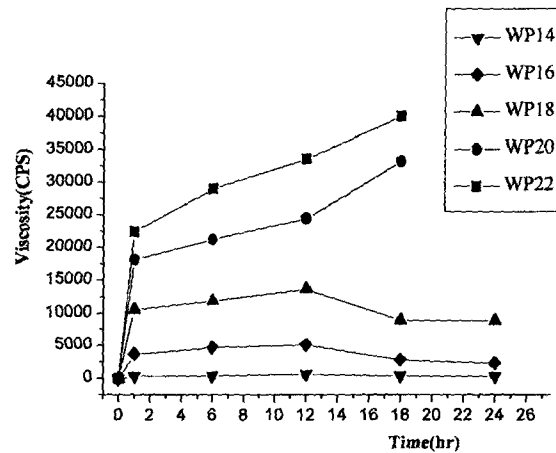


Fig. 4. Variation of slurry viscosity according to swelling time

제조된 green sheet를 겔(gel)화하기 위하여 1M의 KCl 용액에 0, 5, 10, 15, 20분간 담지 후 건조하였으며, K⁺ 이온의 치환 여부를 확인하기 위하여 EDX 분석을 하였다. 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 담지 시간의 증가에 따라 K⁺ 이온의 양은 2.51wt%에서 4.78wt%까지 증가하였으며, 이온교환 후 변화되는 결정상을 조사하기 위하여 제조한 green sheet의 X-선 회절분석을 행하였다. 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. K⁺ 이온의 양이 증가할수록 주 결정상인 Lithium fluorhectorite 결정은 점점 줄어들고, Potassium fluorhectorite 결정이 성장하는 것을 확인할 수 있었다.

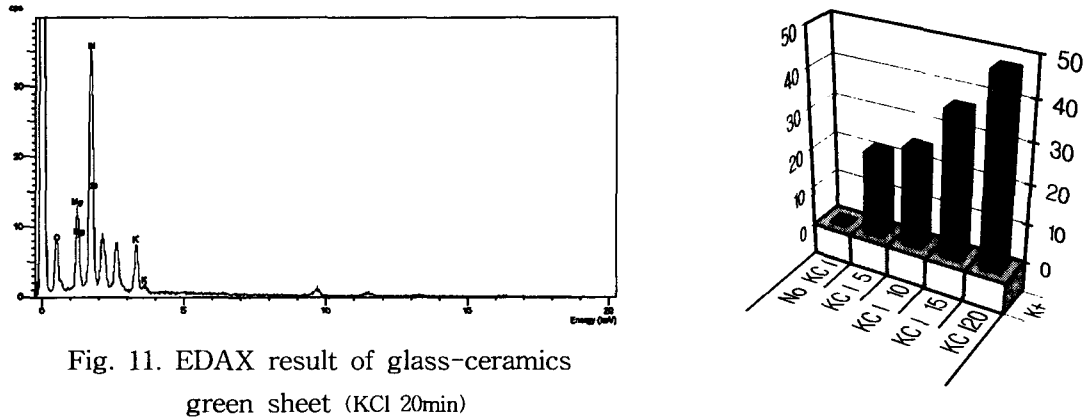


Fig. 11. EDAX result of glass-ceramics green sheet (KCl 20min)

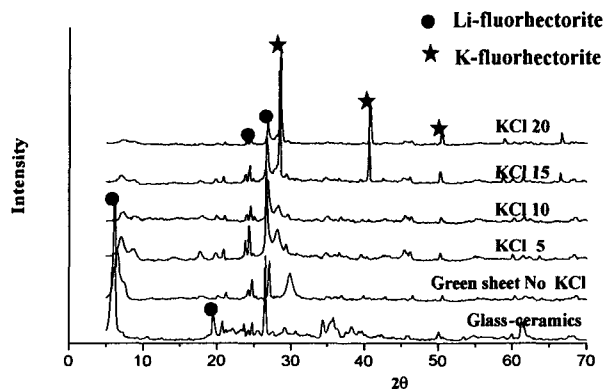


Fig. 6. XRD patterns of glass-ceramics green sheet

겔(gel)화 후 건조하여 제조된 green sheet는 급격한 수분의 증발로 인한 휨이나 크랙발생을 방지하기 위하여 200℃까지는 0.5℃/min으로 승온하고, 소결 온도 900℃까지는 1℃/min로 승온하였다. 이를 SEM으로 미세구조를 관찰하였으며, Photo. 1에 나타내었다. (a)의 경우 소결이 진행되는 했으나, 그다지 많은 소결이 이루어지지 않았음을 확인할 수 있었고, (b)에서는 거의 모든 기공이 막히고, 소결이 현저히 진행된 것을 알 수 있었다. Photo. 1에서와 같이 K⁺ 이온의 양이 증가할수록 소결온도는 저하됨을 확인할 수 있었다.

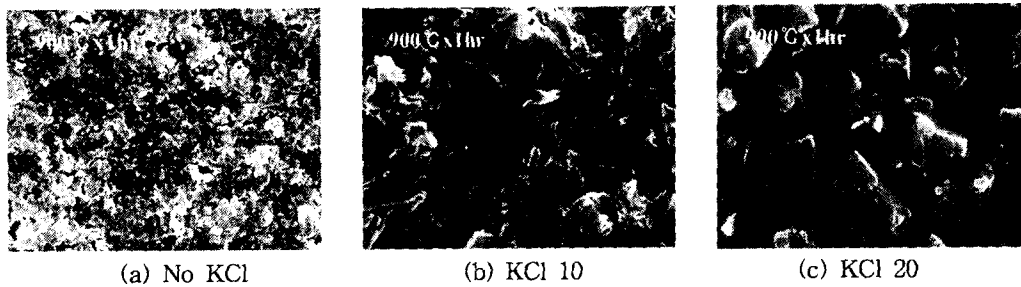


Photo. 1. SEM photographs of sintered glass-ceramics

4. 실험결과

Glass-ceramics 제조를 위해 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{MgF}_2-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 계를 기본 조성으로하여 제조한 모유리의 결정성장 온도는 각각 670, 720, 890°C였으며, 최대 핵형성온도는 490°C였다. Swelling현상을 이용하여 제조한 glass-ceramics powder의 평균입도는 $3.187\mu\text{m}$ 로 기계적 분쇄보다 미분말을 제조할 수 있었다. Tape casting을 위한 slurry의 적정혼합비는 12시간 경과 후 11,000~14,000cps 점도를 갖는 WP18로 선택하였고, 제조된 green sheet는 1M의 KCl 용액에 5, 10, 15, 20분 각각 담지, 젤화 후 건조하였으며, K⁺이온은 2.51wt%에서 4.78wt%까지 증가하였다. 소결에 따른 미세구조를 관찰한 결과, K⁺이온의 양이 증가할수록 소결온도는 저하되었다.

5. 참고문헌

- 1) R.R. Tummala, "Ceramic and Glass-Ceramics Packaging in the 1990s", J. Am. Ceram. Soc., 74(5), 895-908 (1991)
- 2) Dong Soo Baik, Kwang Soo No, Soung Soon Chun, "Mechanical Properties of Mica Glass-Ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 78(5), 1217-1222 (1995)
- 3) 이경희, 송경근, 오근호, "불소운모의 결정화", 요업학회지, 19(2) (1985)
- 4) 박용완, 현부성, 김창렬, "불소 함유 결정화 유리에 관한 연구", 요업학회지, 29(10), 815-821 (1992)
- 5) Susan Forte, John R. Morris, et al, "Strength of Tape Casting Tapes", Am. Ceram. Soc. Bull. 64(5), 724-725 (1985)
- 6) Michel Descamps, Monique Mascart and Bernard Thierry, "How to Control Cracking of Tape-Cast Sheets", Am. Ceram. Soc. Bull. 74(3), 89-92 (1995)
- 7) Mayard S. Zolotar, Cecilia A.C. Zavaglia "Study of the sol-gel processing of glass-ceramic powders in the $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CaF}_2$ system", J. Non-Crystalline solids, 247, 50-47 (1999)
- 8) Byeongwon Park, A.N. Cormack "Molecular dynamics simulations of structural changes in mixed alkali(Li-K) silicate glasses", J. Non-Crystalline solids, 255, 112-121 (1999)