

저온 소결성 세라믹 기판재료

김정돈 · 손용배 · 주기태 · 장성도
한국과학기술연구원 기능요업연구실
(1991년 3월 15일 접수)

Low Temperature Firing Ceramic Substrates for IC Package

Chong-Don Kim, Yong-Bai Son, Gi-Tae Joo and Sung-Do Jang

Functional Ceramics Lab. KIST

(Received March 15, 1991)

요 약

CaO-Al₂O₃-SiO₂의 조성을 갖는 유리분말과 알루미나를 출발원료로 하여 저온(<1000°C)에서 소결 가능한 IC용 기판재료를 개발하였다. 이 기판재료는 유리와 알루미나의 무게비가 60:40일 때 기판으로서 요구되는 제반 특성을 얻을 수 있어, 900~1000°C에서 소성한 것은 저유전율(5~8 at 1 MHz), 저열팽창 계수(5.5×10⁻⁶/°C at 40~500°C), 저비중(3.10) 그리고 양호한 표면조도(0.4~0.5 μRa)로 종전의 Al₂O₃ 기판보다 우수한 특성을 나타낸다.

ABSTRACT

New ceramic substrates firable at low temperature (<1000°C) were prepared with mixture of alumina and glass powders in CaO-Al₂O₃-SiO₂ system. The substrate of alumina 40 wt% and glass 60 wt%, which was fired between 900~1000°C, shows low dielectric constant (5~8 at 1 MHz), specific gravity of 3.10, relatively low thermal expansion coefficient (5.5×10⁻⁶/°C at 40~500°C) and excellent surface roughness (0.4~0.5 μRa). These properties were thought to be superior to those of conventional Al₂O₃ ceramic substrates.

1. 서 론

최근 전자산업의 발달로 전자기기의 소형경량화, 고성능화, 고기능화, 저렴화가 요구됨에 따라 반도체 칩은 IC에서 LSI, VLSI로 고집적화, 고속화로 발달하였고 이를 실장하기 위한 기판재료도 고성능화, 고밀도화에 적합한 재료의 개발이 요구되었다. 그러나 지금까지 기판재료로 많이 이용되고 있는 alumina계 기판재료는 1500°C 이상의 고온소성이 필요하고 사용하는 배선도체도 용점이 높은 Mo, W, Mo-Mn 등 저항이 높은 금속을 사용해야 하며, 도체의 산화를 방지하기 위하여 환원 분위기에서 소성해야 하는 단점이 있다¹⁾.

또한 alumina계 기판재료는 유전율이 ~10으로 높기 때문에 신호전달속도의 지연이 크므로 대형고속 computer에서 고속연산속도를 지연시킬 뿐만 아니라, 열팽창 계수는 ~7.0×10⁻⁶/°C로 Si chip의 열팽창 계수(3.5×10⁻⁶/°C)보다 높아 반도체 칩의 대형화 등에 문제점이

이키되어 이들을 보완하기 위한 저온소결성 기판재료에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다^{2) 6)}.

지금까지 개발된 저온소결 기판재료는 유리-세라믹 복합계(Borosilicate glass-Al₂O₃, lead borosilicate glass-Al₂O₃, etc)가 가장 많이 연구되었으며, 이들은 저유전율과 저열팽창 계수의 장점을 갖고 있다. 그러나 주성분으로 사용되고 있는 borosilicate glass는 유전율이 낮은 장점을 갖고 있지만, 수분과 반응하여 봉신이 생성되기 때문에 내수성이 약한 결함이 있다.

따라서 본 연구는 이러한 문제점을 해결하고 저온에서 치밀한 소결체를 얻기 위하여 새로운 조성의 유리를 제조하였으며, alumina와 함께 혼합비의 소성온도를 변화시켜 기판재료로서 요구되는 유전율 및 유전손실, 열팽창 계수, 항절강도 그리고 절연저항 등을 조사하였으며, 다층기판에 응용하기 위하여 여러 유기물과 함께 혼합하여 doctor blade 장치를 사용하여 green sheet를 제조하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

유리제조에 사용한 출발원료는 CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , BaCO_3 , ZnO , H_3BO_3 로 E.P.급 시약을 사용하였으며, 혼합된 유리조성의 원료분말은 백금도가니에 넣어 1450°C , 5시간동안 용융시킨 후 증류수에 급냉하여 frit를 얻었다. Frit는 mortar에서 분쇄하여 200 mesh를 통과한 후 40시간 ball milling을 행하여 325 mesh를 통과시켰다. 얻어진 유리분말은 alumina 분말(ALM 43 Shimazu 사제품 average particle size $1.8\ \mu\text{m}$)과 함께 결합제로 10% PVA 용액을 2 wt% 첨가, 혼합한 후 $1000/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형, 850°C 에서 1050°C 까지 50°C 간격으로 소성한 후 항절강도, 유전특성 및 절연저항 등을 측정하였다. 또한 green sheet을 얻기 위한 실험으로 유리분말과 alumina 분말은 deflocculant로서 fish oil span 85, solvent로서 trichloroethylene과 tetrachloroethylene을 혼합하여 24시간 동안 1차 혼합한 후, binder로서 polyvinylbutyral과 plasticizer로서 dibutylphtalate를 혼합하여 24시간 동안 2차 혼합하였다. 이 때 얻어진 slurry의 점도는 약 8000 cps였으며, 진공장치를 이용한 탈포공정을 거친 후의 점도는 18,000~20,000 cps로 조절되었고, doctor blade 장치를 이용하여 0.5~1 mm 두께와 10 cm 폭으로 green

sheet를 제조해 보았다. 앞에서 설명한 실험의 공정도는 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 물성 측정

소결된 시편의 열팽창율은 double push rod시 측정 장치인 Tokyo Theta Ind.의 Dilatronic-IIS을 사용하여 800°C 까지 측정하였고, 항절강도는 Instron(Model 1127)으로 500 kg load cell로 3-point 강도로 측정하였다. 또한 시편의 양면에 silver paste를 인쇄하여 유전율과 유전 손실을 digital LCZ meter(Hewlett Packard, 4277A)로 1 MHz에서 측정하였고, 저항은 Keithley Instrument사의 Megaohm-bridgemeter(Model No 515)을 사용하여 상온에서 10분간 유지시킨 후 저항값을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유리의 특성

본 실험에서 제조된 유리의 조성비⁷⁾와 특성은 Table 1에 나타내었다. Bulk glass는 전이온도가 715°C , 연화온도는 770°C 로 나타났으며, 열팽창 계수는 $6.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 였다(Fig. 2).

유리분말의 열시차 분석결과 955°C 부근의 발열 peak는 결정화 온도를 나타내며 1100°C 에서 흡열 peak는

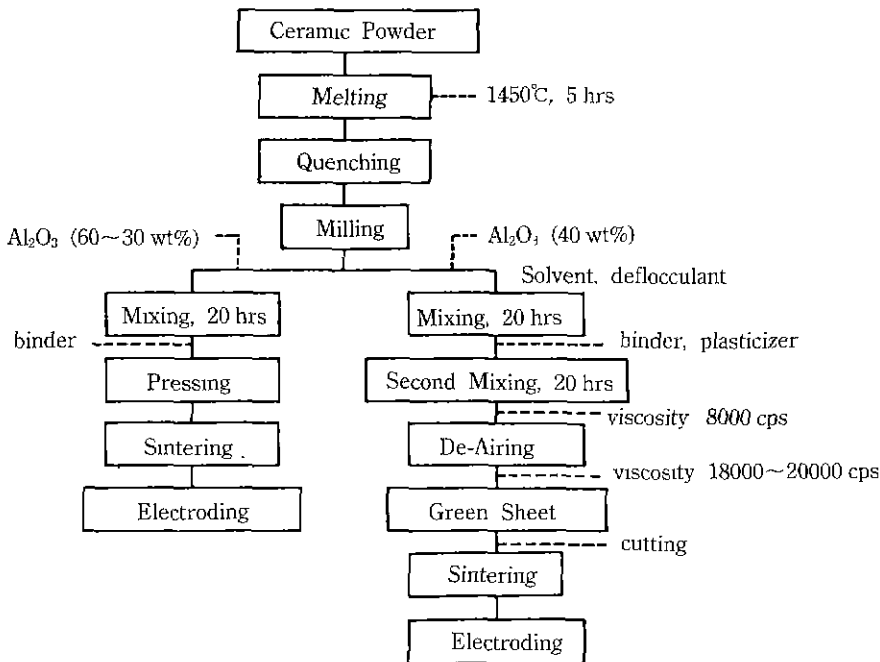


Fig. 1. Flow chart of experiment procedure for sample preparation and measurement.

Table 1. Composition and Physical Properties of the Glass

Composition	0.228CaO+0.07Al ₂ O ₃ +0.523SiO ₂ +0.065ZnO +0.04BaO+0.04BaO+0.06B ₂ O ₃
Density	2.91 g/cm ³
Surface area	2.45 m ² /g
Thermal expansion coefficient(25~500°C)	6.0×10 ⁻⁶ /°C
Softening point	770°C
Particle size	1~10 μm(3.3 μm)
Nucleation temperature	955°C

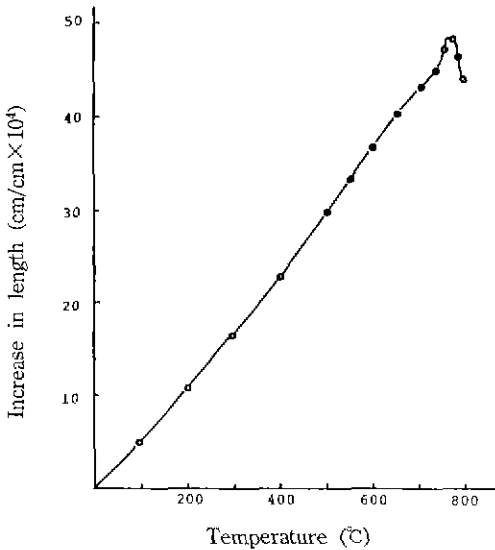


Fig. 2. Thermal expansion of the mother glass.

유리의 재용율을 나타내고 있다(Fig. 3). 이와 같이 유리의 연화온도와 결정화 온도는 약 200°C의 차이가 나타나고 있으며, 이러한 차이가 크면 클수록 내부에 발생하는 void는 제거되기 쉬우며 더욱 치밀한 소결체를 얻을 수 있는 조건이 된다. 또한 Al₂O₃와 혼합된 분말의 열시차 분석결과 유리의 결정화 온도가 약 15°C 낮아졌으며, 이는 Al₂O₃ 표면이 유리의 결정화 site를 제공한 결과를 사료된다.

Shimada⁶⁾ 등은 유리분말의 비표면적이 클수록 항결 강도가 높아지며, 소성수축율이 커다란 영향을 줄 뿐 아니라 유리의 미세분말은 소결시 network을 형성하여

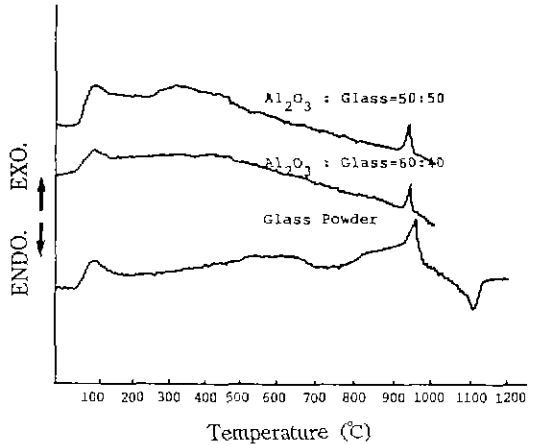


Fig. 3. Differential thermal analysis of the glass and mixed powder.

그 사이에 Al₂O₃와 미세결정이 존재하는 복합구조를 형성하여 기계적 강도가 높은 소결체를 얻을 수 있다고 보고하였다.

따라서 본 실험에서는 유리분말의 특성을 조사한 결과로 시편의 승온속도는 연화온도(770°C)까지 3°C/min로 가열하였으며, 결정화가 일어나는 955°C까지는 glass flow에 의한 wetting을 증가시키기 위해 1°C/min로 승온속도를 변화시켜 소성하였다

3.2. Glass 함유량에 따른 특성변화

본 실험에서는 가능한 저온에서 소결하여 치밀한 성형체를 얻고자 하였다. 일반적으로 glass의 함유량이 증가함에 따라 저온에서 치밀한 성형체를 얻을 수 있지만, 소결체의 기계적 특성에 나쁜 영향을 줌으로 과다한 양의 glass 혼입은 좋지 않다. Alumina와 glass 분말의 혼합비에 따라 1000°C, 5 hr 소성된 시편의 소성특성은 Fig. 4에 나타내었다. Glass의 함유량이 증가함에 따라 수축율과 밀도는 증가하다가 60 wt% 이상에서는 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 이 때 기공율은 glass 함유량이 60 wt%까지는 급격히 감소하여 그 이상의 glass를 함유하는 조성에서는 거의 zero 값을 나타냈다. 따라서 60 wt% 이상의 glass을 함유하는 조성은 기판재료로서 우수한 소성특성을 나타내고 있다 이러한 소성특성은 glass의 입경에 따라 그리고 alumina 분말의 입경과 순도 뿐만 아니라 glass의 결정화 온도가 크게 영향을 미친다⁵⁾.

Fig. 5는 glass양에 따른 파괴강도와 열팽창 계수를 나타내었다. 파괴강도는 치밀한 소결체가 얻어진 60 wt% glass 조성까지 증가하였으며, 그 이상에서는 감소하였다.

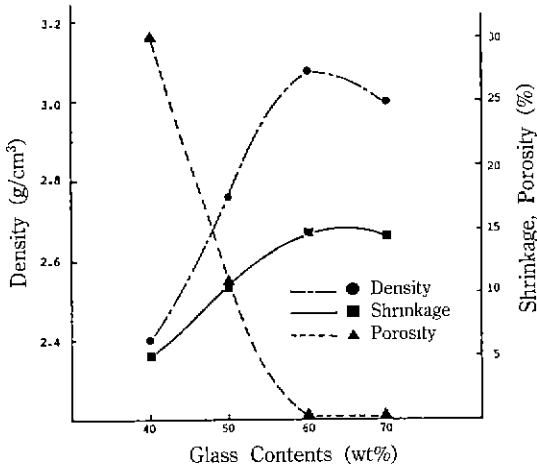


Fig. 4. The density, shrinkage, and porosity as a function of glass contents of substrate sintered at 1000°C for 5 hrs.

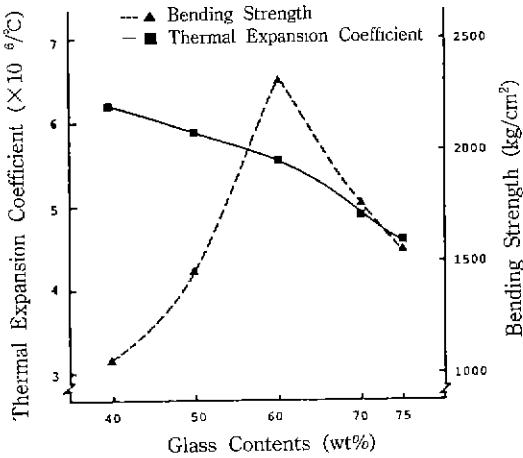


Fig. 5. Thermal expansion coefficient and bending strength as a function of glass contents of substrate sintered at 1000°C for 5 hrs.

따라서 glass의 함유량 60 wt% 혼입될 때 소성특성과 항절강도가 양호하였으며, 이 때 2350 kg/cm²의 항절강도는 alumina의 3107kg/cm²보다 낮으나 기판재료로서의 용용에는 만족한 값이라고 할 수 있다. 그리고 시편의 열팽창 계수는 glass의 함유량이 증가함에 따라 감소하였다. 또한 glass의 함유량이 증가함에 따라 절연저항과 유전율은 증가하였다. 이들은 치밀화가 이루어질 때까지 증가하였으며, 치밀화가 얻어진 60 wt% glass 함유량 이상에서는 거의 일정한 값을 나타낸다. 이 때 유전율은 5.8~7.0 정도의 분포를 나타내며 절연 저항은 10¹¹~10¹⁵

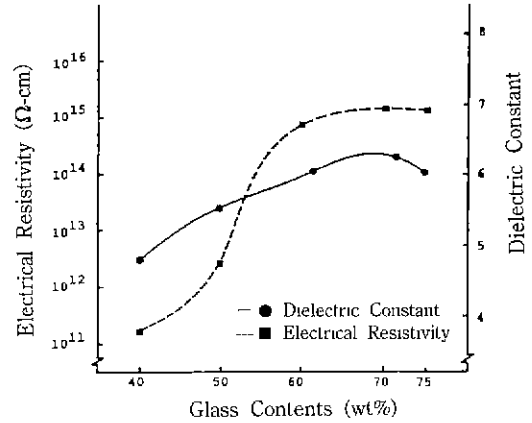


Fig. 6. Electrical resistivity and dielectric constant as a function of glass contents of substrate sintered at 1000°C for 5 hrs.

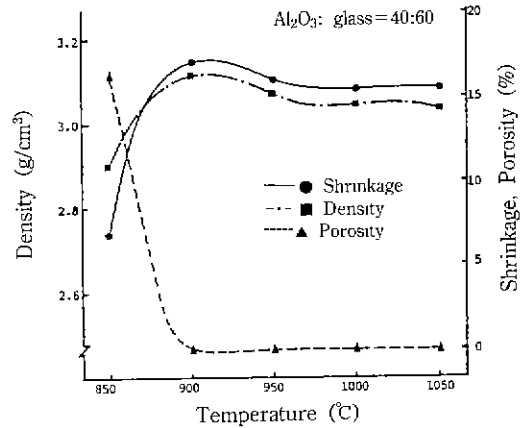


Fig. 7. Density, shrinkage and porosity of samples sintered at various sintering temperatures for 5 hrs.

Ω-cm로 상당히 넓은 분포를 나타내고 있다(Fig. 6).

3.3. 소성온도에 따른 특성변화

Glass의 함유량에 따른 특성을 조사한 결과로부터 세라믹 기판 특성에 가장 적합한 조성비인 glass와 alumina의 무게비는 60:40으로 선정하였다. 이 조성의 소성온도에 따른 소성특성의 변화는 Fig. 7에 나타냈으며, 900°C 이상에서 기판재료로서 만족할 결과를 얻을 수 있었다. 이 시편들을 X-선 회절분석과 SEM을 이용하여 미세구조를 조사한 결과는 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다. X-선 회절분석에서 alumina와 anorthite(CaO·Al₂O₃·2SiO₂), wollastonite(CaO·SiO₂) 결정상이 나타나고 있

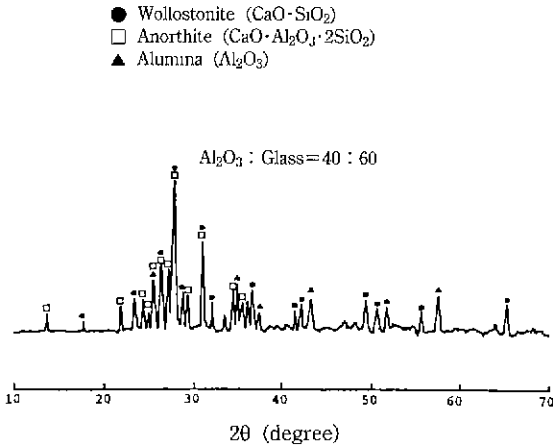


Fig. 8. X-ray diffraction pattern of mixed sample sintered at 1000°C, 5 hrs.

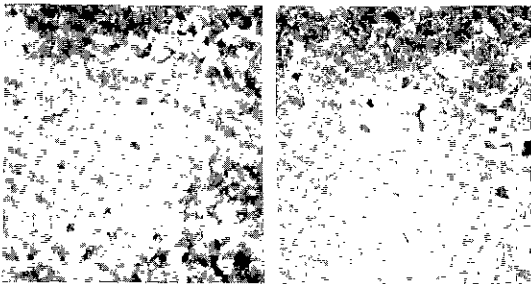


Fig. 9. Scanning electron micrographs of fracture surface of samples sintered at a) 900°C, b) 1000°C for 5 hrs. (×2000).

다. 이러한 결과는 DTA 분석결과의 핵생성온도보다 낮은 온도에서 결정상이 나타나고 있는데 이것은 glass와 alumina와의 반응에 의해 anorthite 결정상의 생성이 촉진된 것으로 생각된다. 또한 미세구조에서는 1000°C에서 소성한 것이 900°C보다 치밀한 구조를 하고 있어 강도가 더 높은 것으로 여겨진다.

Fig. 10은 소결온도에 따른 열팽창 계수와 항절강도의 변화를 나타낸 것이다. 열팽창 계수는 소결온도가 증가함에 따라 약간 감소하였으며, 항절강도는 1000°C까지 점차 증가하여, 그 이상에서는 2500 kg/cm²로 거의 일정한 값에 도달하였으며, 이는 anorthite와 wollastonite 결정생성이 거의 완료된 결과로 사료된다. 또한 전기저항과 유전율의 변화를 나타낸 결과(Fig. 11)은 치밀화가 일어나는 900°C까지는 유전율이 증가하였으나 결정화가 일어나는 그 이상의 온도에서는 감소하다가 결정생성이 완료되는 1000°C 이상에서는 거의 일정한 값을

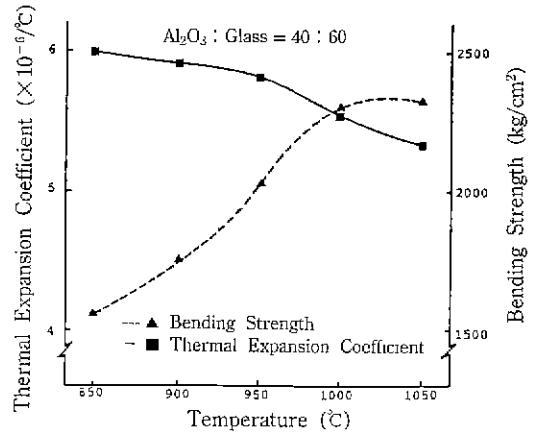


Fig. 10. Thermal expansion coefficient and bending strength of samples sintered at various sintering temperatures for 5 hrs.

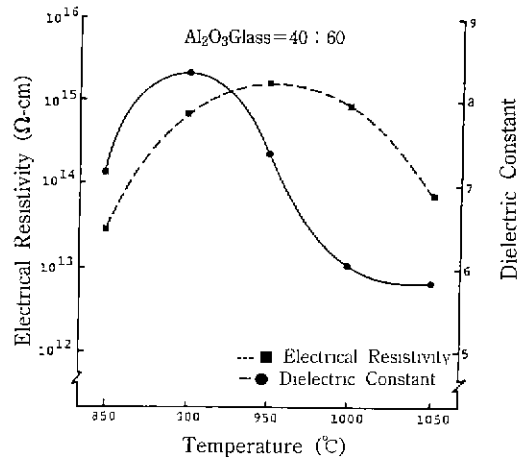


Fig. 11. Electrical resistivity and dielectric constant of samples sintered at various sintering temperatures for 5 hrs.

나타내었다. 따라서 anorthite와 wollastonite 결정생성은 1000°C, 5 hrs 소성한 결과 거의 완료된 것으로 생각된다. 절연저항의 측정결과 10¹⁴~10¹⁵Ω-cm의 범위로 절연체로서 충분한 것으로 나타났다. 1000°C에서 5시간 소성한 시편의 비중은 3.10이있으며, 표면조도는 0.4~0.5 μRa로 보다 양호한 것으로 나타났다. 대표적인 94% 알루미나 기판⁹⁾과 본 실험에서 개발된 기판의 특성은 Table 2에서 서로 비교하였다.

4. 결 론

CaO-SiO₂-Al₂O₃ 조성을 갖는 유리분말과 알루미나 분

Table 2. Composition and Properties of Alumina and Glass-Ceramic Composite Substrates

Materials	Alumina	Glass-Ceramic composite
Composition	94% Al ₂ O ₃	Anorthite Wollastonite + Al ₂ O ₃
Density (g/cm ³)	3.65	3.10
Bending strength (kg/cm ²)	3100	1800~2300
Thermal expansion coefficient (10 ⁻⁶ /°C) 40~500°C	7.0	5.5
Surface roughness (μRa)	1~2	0.4~0.5
Electrical resistivity (Ω · cm)	10 ¹⁴	10 ¹⁴
Dielectric constant (1 MHz)	9.2	5~8
tanδ (1 MHz)	0.0003	0.0001
Conductor	W, Mo	Ag, Cu, Ni
Firing temperature (°C)	1600	900~1000

말을 혼합하여 900~1000°C에서 소성하여 IC용 기판으로서 적합한 재료를 개발하였다. 유리와 알루미나의 혼합비가 60 : 40일 때 가장 우수한 특성을 나타내어 유전율 6.0, 열팽창 계수 5.5×10⁻⁶/°C, 항절강도 2350 kg/cm² 이었으며, 광물상은 anorthite, wollastonite 및 알루미나이다. 이 재료는 종전의 알루미나 기판재료에 비해서 저유전율, 저 열팽창성을 갖게 됨으로써 고속회로용 기판으로 적합하며, 1000°C 이하의 저온에서 소성이 가능하므로 Ag, Cu 등과 같은 고 전도성 도체를 채용할 수 있으며, 고집적 다층혼성 기판으로 응용될 수 있을 것으로 판단된다.

REFERENCES

1. B. Schwarz, "Review of Multilayer Ceramics for Microelectronic Package," *J. Phys Chem Solids*, **45**(10), 1051-1068 (1984).
2. 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).
3. T.D. Thanh *et al*, "Low Temperature sintered Ceramics for Hybrid Functional Circuit (HFC) Substrates," IMC Proceeding, pp 220-223 (1984).
4. A.L. Eustice, S.J. Horowitz and A.R. Travis, "Low Temperature Cofireable Ceramics for Multilayer Interconnect Hybrids," IMC proceeding, pp.49-60 (1986).
5. K. Kondo, M. Okuyama and Y. Shibata, "Low Firing Temperature Ceramic for Multilayer Ceramic Substrates," *Advance in Ceramics*, pp.77-87 (1986).
6. Y. Shimada, *et al*, "Low firing Temperature Multilayer Glass-Ceramic Substrate," *IEEE Trans. CHMT-6*, **4**, pp. 382-388 (1983).
7. 장성도, 주기태, 김정돈, 손용배 "저온소결성 세라믹 다층기판의 개발," 과학기술처 특정연구개발 사업보고서 N 319(2)-3107-1, (1988).
8. D.L. Wilcox, "Ceramic for Packaging," *Solid State Technology*, pp.40-44 (1971).
9. 紫田 良昌, 近藤 和夫, "我が社の低温焼成基板," *エレクトロニク・セラミクス*, **18**(5), 17-23 (1987).