

MgO첨가 Mullite질회로기판의 소결성

Sinterability of MgO Added Mullite Based
Ceramic Substrates

임 병 오

Byung O Rim

요 약

1150, 1450, 1600℃에서 MgO-SiO₂-Al₂O₃계를 유리성분으로 하는 mullite-glass질 회로기판재료의 소결거동에 미치는 MgO첨가량과 소성시간에 따른 영향을 조사하였으며, 주로 소성시간이 밀도, 기공분포, 미세구조 및 생성상에 미치는 영향을 조사하였다.

1150℃에서는 MgO의 첨가량에 관계없이 소결이 진행되지 않았으며, 1450℃에서는 MgO첨가량에 따라 소결속도가 증가하였다. 1600℃에서는 각조성의 시료 모두가 빨리 과소성단계에 도달하였다.

1450℃에서는 MgO 0.85% 첨가했을때 소성시간에 따라 기공량은 감소하는 반면 기공경은 일정하게 증가하였다. 먼저 α-SiO₂가 cristobalite로 전이한후에 MgO와 반응하여 유리상으로 된다.

Abstract

The sinterability of mullite-glass, MgO-SiO₂-Al₂O₃, with the amount of MgO added and the sintering time was studied at 1150, 1450 and 1600℃ in air. Research was focused on effects of the sintering time on bulk density, pore size distribution, microstructure and phase chemistry.

Sintering was not occurred at all at 1150℃, and the sinterability was improved with the amount of MgO added at 1450℃. All the samples were over-sintered rapidly at 1600℃.

When a sample with MgO 0.85% was sintered at 1450℃, the total pore volume decreased with the sintering time. However, the pore diameter increased at a constant rate.

α-SiO₂ was transformed into cristobalite and then into glassy phase by the reaction with MgO.

1. 서 론

* : 홍익대학교 공과대학 화학공학과
接受日字: 1993年 6月 22日

최근에 고도정보사회의 발전과 더불어 전자기기의 소형화, 경량화, 고밀도화가 요구되고 있으며, 특히 LSI와 컴퓨터에는 고집

적화와 고밀도화 및 회로의 다층화가 요구되고 있다.¹⁾ 여기에 쓰이는 기판재료에는 전기절연성, 기계적 강도, 정확한 치수, Si와 비슷한 열팽창 계수, 고열전도율, 저유전율 등의 제특성을 겸비한 재료를 요구하고 있다.^{2,3,4)} 이와같은 기판재료로는 다른 재료보다 세라믹재료가 우수하며 그 중에서 알루미늄이나는 많이 쓰이고 있으나 소결온도가 높고, 전기신호전파의 고속화가 요구되는 LSI의 등재용 기판으로는 유전율이 너무 높으며, 열팽창계수가 Si에 비하여 큰 것등이 결점이지만 mullite는 저열팽창성, 저유전율, 내열충격성, 내마모성 및 높은 화학적 안정성 등의 우수한 특성을 갖고 있기 때문에 기판재료로 주목받고 있다. 그러나 mullite도 용점이 1800℃이상으로 높고, 소결조제를 첨가하지 않고는 치밀한 소결체를 얻을 수 없으며, 열팽창계수가 Si와 같지 않은 것등이 결점이며 이 문제점을 해결하기 위하여 유리질을 소결조제로 사용하는 연구가 진행되고 있다.^{5,6)}

유리를 소결조제로 사용하면 종전의 기판재료에 비하여 낮은 온도에서 소결이 가능하며, 유리의 조성이나 유리의 혼합비율을 조정하면 유전율과 열팽창계수도 조정할 수 있다.⁷⁾ 유리의 조성은 무기산화물중에서 가장 유전율이 낮은 실리카를 많이 함유하며 화학적으로 안정한 MgO-SiO₂-Al₂O₃계 유리가 주목 받고 있다.⁸⁾

본 연구에서는 일정 온도에서 MgO-SiO₂-Al₂O₃계를 유리성분으로 하는 mullite-glass질 회로기판재료의 소결거동에 미치는 MgO첨가량과 소성시간에 따른 영향을 조사하였으며, 주로 소성시간이 밀도, 기공분포, 미세구조 및 생성상에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

원료는 실제 기판재료에 사용하고 있는 mullite, α-SiO₂, α-Al₂O₃ 및 MgCO₃의 미분말을 사용하였으며 화학조성은 표 1과 같다. 출발시료의 각 원료의 배합은 표 2와 같이 하여 MgO를 0, 0.85, 3.32% 함유하는 3종류

의 조성을 갖는 혼합분을 만들었다. 조합한 분말 시료 100g에 대하여 ethylacetate 150 ml를 가하여 불밀로 12시간 습식 혼합한 후 실온에서 24시간 건조시킨 후 몰탈로 분쇄하여 출발시료로 하였다.

표 1 원료분말의 화학조성(wt%)

원료\성분	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O
mullite	75.96	23.76	(50)	(<5)	(230)	(2200)
α-SiO ₂	-	99.6	-	-	(92)	-
α-Al ₂ O ₃	99.84	(580)	(510)	(140)	(240)	(380)
MgCO ₃	-	(160)	42.49	(2700)	(130)	-

()는 ppm單位. MgCO₃*: 4MgCO₃·Mg(OH)₂·6H₂O

표 2 출발시료의 배합양(g)

mullite	α-SiO ₂	α-Al ₂ O ₃	MgCO ₃ (MgO %)
100.0	35.10	2.70	0.00 (0.00)
100.0	35.10	2.70	2.47 (0.85)
100.0	35.10	2.70	9.89 (3.32)

출발시료 10g에 대하여 성형조제로 3wt %PVA수용액 3ml의 비율로 첨가하였으며 이것을 100mesh체에 통과시킨 다음 실온에서 약 1시간 대기중에 방치하여 건조시켰다.

이 시료분말 약 2.0g을 직경 20mm급형에 넣고 650kg/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형체의 두께는 약 3.5mm이고 밀도는 약 1.65g/cm³이었으나 MgCO₃의 첨가량에 따라 약간의 차가 있었다.

성형체를 탈지하기 위하여 공기중에서 승온속도 250℃/h로 600℃까지 가열하고 이온도에서 2시간 유지한 후 로내에서 자연냉각하였다.

mullite질 재료의 소결거동은 MgO첨가량에 관계없이 3단계로 나눌수 있다. 제 1단계에서는 시료가 2~3%정도 수축하며, 이것은 입자의 재배열 단계에 상당한다. 제 2단계는 액상생성단계에 상당하며, 제 3단계는 과소성 단계에 상당한다. 이와같은 각단계를 대표하는 온도로서 1150, 1450, 1600℃를 선정하여 소성온도로 결정하였다.⁹⁾

미리 위 3종의 설정한 온도까지 가열되어 있는 상방의 정온 수직형 로내에 상하 이동

가능한 시료대를 빨리 상승시켜 넣거나 또 하강시켜 빼내므로써 시료를 급가열과 급냉각을 할 수 있는 전기로에 넣고 본 소성을 하였다. 각 조성의 시료는 언제나 시료대의 동일한 위치에 놓고 소성하였다. 시료대를 로내에 상승시켜 넣어 온도가 설정 온도보다 잠시 낮아졌다가 다시 설정온도로 되면서 온도에서 소성의 시간(0~145시간)동안 유지시킨 후 시료대를 하강시켜 급냉하였다.

소결체의 특성 측정을 다음과 같이 하였다.

성형체, 탈지체 및 소결체의 겉보기 밀도는 무게를 1회 측정하고, 두께는 5개소, 직경은 4개소를 측정하여 평균값을 구한다음 계산하였다.¹⁰⁾

소결체의 진밀도는 25ml pycnometer(비중병)를 사용하여 측정하였으며, 측정은 3회 실시하고, 1회 측정에는 약 1g의 시료를 사용했으며 시료는 동일한 것을 건조하여 반복 사용하였다.¹⁰⁾

소결체의 기공분포, 평균기공직경 및 진기공체적은 수은압입법(島津製作所, porosizer 9320)으로 측정하였다.

소결체의 결정상을 관찰하기 위하여 분말 x선회절계(Philips사, pw1700)를 사용했으며, x선원에는 CuK α 선을 사용하여 2 θ =10 ~ 70까지 측정하였다.

SEM(日本電子, JSM-T2000)을 사용하여 소결체의 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 MgO를 첨가하지 않은 시편의 소결밀도의 소성시간 의존성을 나타낸 것이다. 횡축에 시간의 대수율, 종축에 소결밀도를 취하였다. 소성온도 1150°C에서는 소결 및 치밀화가 거의 진행되지 않았으며, 다만 소결에서 입자의 재배열 단계로 생각된다.¹¹⁾

한편 1450°C에서는 소결밀도가 1.82정도에서 더 증가하지 않았으므로 치밀화는 더 이상 진행되지 않는다고 판단된다. 1600°C에서는 치밀화가 매우 빨리 진행되어 2시간 만에 최고 소결밀도에 도달하였다고 사료된다.

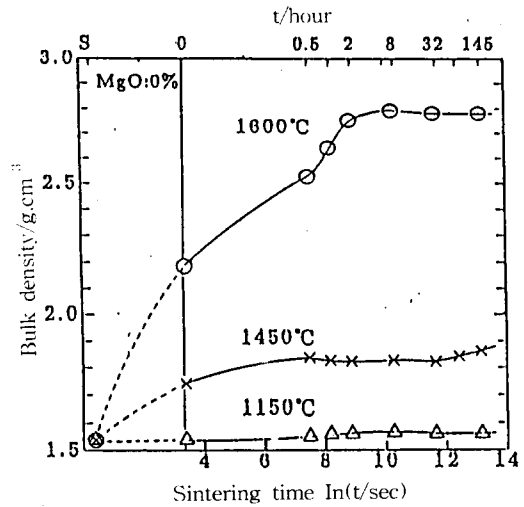


그림 1 MgO 0%일때, 各燒成溫度에서 겉보기密度的 燒成時間依存性

Fig. 1 Effect of sintering temperatures on sintering time dependency of bulk densities for MgO:0% samples.

그림 2는 MgO를 0.85% 첨가한 시료의 소결밀도의 소성시간 의존성을 나타낸 것이다. 소성온도 1150°C에서는 역시 MgO를 첨가하지 않았을때와 같이 소결과 치밀화는 거의 진행되지 않는 것으로 사료된다. 1450°C에서는 소결밀도가 거의 일정 속도로 증가되었기 때문에 치밀화도 역시 거의 일정한 속도로 진행되었다고 사료된다. 한편 1600°C에서는 소결밀도가 더욱 급격하게 증가하여 0.5시간에 최고치에 도달하였다. 이것은 치밀화 속도도 매우 빨리 진행되었다고 사료된다.

그림 3은 소성온도 1450°C일 때, MgO첨가량의 영향에 대하여 종합 정리한 것이다. MgO를 첨가하지 않았을 경우에는 소결밀도는 1.82정도의 곳에서 더 증가하지 않았다. MgO를 0.85%첨가한 경우에는 소결밀도는 1.8에서 부터 70시간 후에 2.8까지 거의 일정한 속도로 증가하였다. MgO를 3.32%첨가하면 소결은 더욱 빨리 진행되어 0.5시간 이라는 매우 짧은 시간에 소결의 제 3단계 즉 과소결단계에 진입했다고 판단된다.¹¹⁾

여기에서 소결거동을 일으키는 원인으로

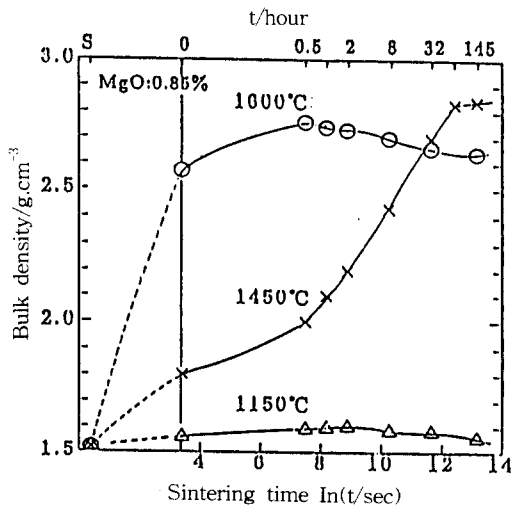


그림 2 MgO 0.85wt% 添加時, 各燒成溫度에서 겉보기 密度的 燒成時間 依存性

Fig. 2 Effect of sintering temperatures on sintering time dependency of bulk densities for MgO : 0.85% samples.

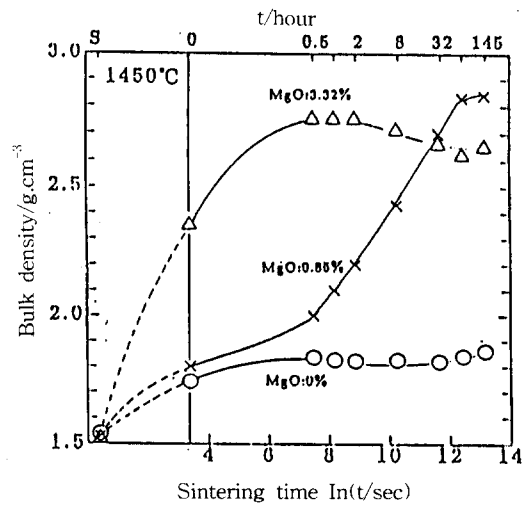


그림 3 1450°C 燒成에서 MgO添加量이 겉보기密度的 燒成時間 依存性에 미치는 影響

Fig. 3 Effect of MgO content on sintering time dependency of bulk densities for samples sintered at 1450°C.

서 소결체 내부의 기공을 변화와 역상이나 새로운 결정상의 생성을 고려할 수 있으며, 이것 때문에 밀도의 변화가 발생한다고 판단된다. 따라서 넓은 소결밀도 범위를 갖는 시료를 얻을 수 있고, 또 관찰에 필요한 가장 적당한 속도로 소결이 진행됐다고 사료되는 MgO를 0.85% 첨가하여 1450°C에서 소성한 시료에 대하여 더욱 상세히 이것들의 영향을 조사하였다.

그림 4는 수은압입법으로 측정한 평균 기공경과 전 기공체적의 소성시간 의존성을 나타낸 것이다. 시료는 MgO를 0.85% 첨가하여 1450°C에서 소결한 것이다. 그림에 의하면 전기공체적은 소결의 진행과 더불어 점점 작아졌지만, 평균기공경은 반대로 점점 커졌다.

이런 현상은 소결거동과 더불어 기공은 없어지기도 하고, 일부는 서로 합쳐져서 직경이 큰 기공으로 된다고 사료되며 동시에 소결체는 점점 치밀화 된다고 사료된다.

그림 5는 위와 같은 조건에서 시료의 전기공율, 밀봉기공율 및 겉보기 기공율의 소

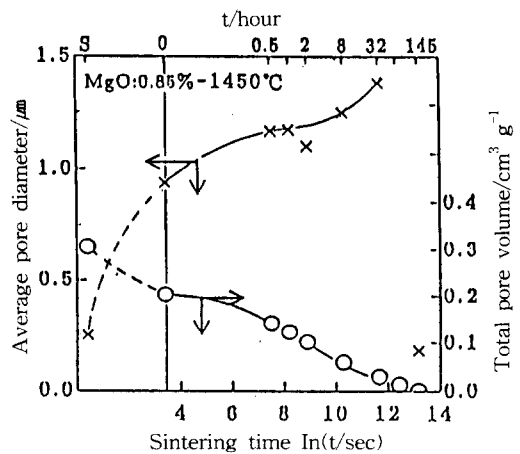


그림 4 平均氣孔徑과 全氣孔體積의 燒成時間 依存性

Fig. 4 Dependency of average pore diameter and total pore volume on sintering time.

성시간 의존성을 나타낸 것이다. 전 기공율과 겉보기 기공율은 소성시간 32시간까지 비교적 빨리 감소하지만 그 이후에는 거의

변화하지 않았으며, 열린 기공은 거의 소멸된다고 사료된다. 밀봉 기공율은 소성시간에 따라 완만하게 증가하여 약 70시간 후에 4%로 되어 전기공율과 같아 졌다. 이것은 열린 기공은 소멸되고 밀봉기공만 소결체의 내부에 존재하고 있는 것으로 사료된다.

그림 6은 위와 같은 조건에서 0, 2, 145시간 소결한 시료의 파단면의 SEM사진이다. 소성시간이 0시간인 경우에는 입자와 입자 사이에 목(neck)부가 약간 보인다. 2시간 소성한것은 목부가 많아졌으며 한편 기공의

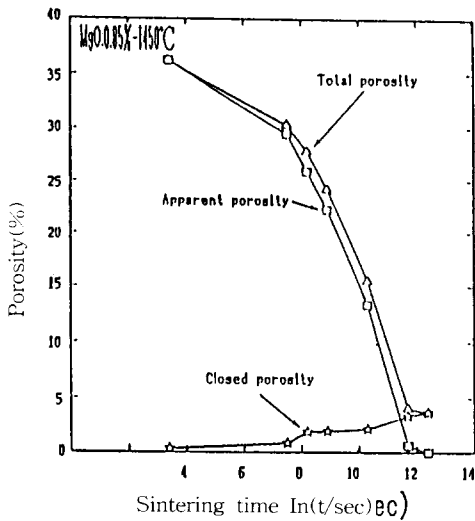


그림 5 全氣孔率, 密封氣孔率과 겉보기 기공率의 燒成時間依存性

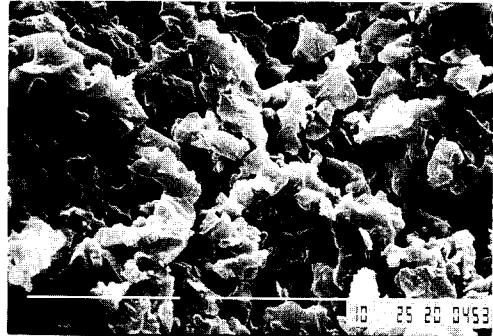
Fig. 5 Dependency of total porosity, apparent porosity, closed porosity on sintering time.

형태도 완전해지고 있다. 이러한 변화는 유리 상의 생성에 의한 것이라고 사료되며, 이때의 기공은 전부 열린 기공이라고 판단된다. 소성시간이 더욱 길어지면 유리상의 양이 점점 많아지고 입자 사이에는 거의 유리상으로 채워져서 곳곳에 밀봉기공이 보인다.

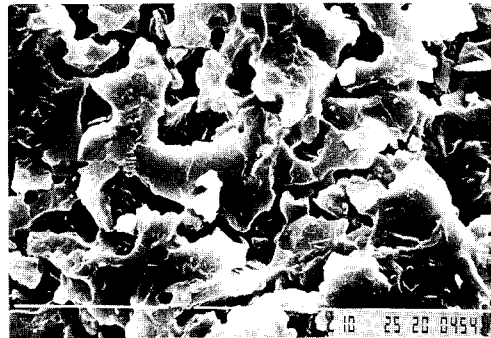
그림 7은 MgO를 0.85% 첨가하여 1450°C에서 소결한 소결체중에 존재하는 화합물을 조사한 것이며, 횡축은 소성시간의 대수를, 종축은 XRD의 강도를 취하였다. 출발 시료에는 α-Al₂O₃와 α-SiO₂가 보이지만 소결체에는 mullite와 cristobalite만 보일 뿐이다.

mullite의 양은 소결과정중에 거의 변하지 않지만, cristobalite의 양은 0.5시간 후에 감소하기 시작하였다. 이것은 cristobalite와

MgO : 0.85% (1450°C)



sintered for 0 hours



sintered for 2 hours



sintered for 145 hours

그림 6 MgO 0.85wt% 添加時, 1450°C에서 0, 2, 145時間 燒結한 試料의 SEM寫眞

Fig. 6 SEM of MgO : 0.85% samples sintered at 1450°C for 0, 2, 145 hours respectively.

magnesia가 반응하여 유리상으로 변하기 때문이라고 사료된다.

4. 결 론

MgO-SiO₂-Al₂O₃계를 유리성분으로 하는

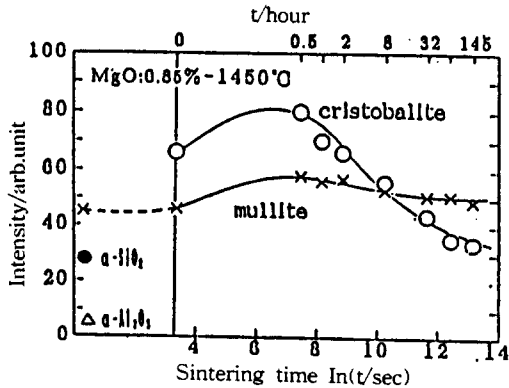


그림 7 燒結體중에 存在하는 化合物

Fig. 7 Chemical contents in the sintered samples.

mullite-glass질 회로기판재료의 소결거동에 미치는 MgO의 첨가 영향과 1150, 1450, 1600°C의 각 온도에서 소결거동의 소성시간의존성을 조사하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. 1150°C에서는 MgO의 어떤 조성도 소결이 진행되지 않았다.
2. 1450°C에서는 MgO첨가량에 따라 소결은 빨리 과소성단계에 도달하였다.
3. 1600°C에서는 각 조성의 시료모두가 짧은 시간에 과소성단계에 도달하였다.
4. 1450°C, MgO 0.85%첨가에서는 시간에 따라 기공량이 적어지며 반대로 기공경은 커지고 기공율의 변화는 32시간에 거의 끝났다.
5. 1450°C에서는 먼저 α -SiO₂가 cristobalite로 전이하고 그 후에 MgO와 반응하여 유리상으로 된다.

◎ 본 연구는 교육부 '91년도 대학교수 국비 해외과제연구지원계획에 의하여 수행

되었으며 일본동경공업대학 재료공학과 水谷 惟恭교수의 도움을 받았기에 함께 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 小林二三幸, 村田愼吾ら, 하드 웨어 技術, 實裝遲延の削減と雜音の抑制を徹底 追求, 日徑エレクトロニクス, 12. 10 226-241 (1990)
- 2) B.F.Becher, J.Am.Ceram. Soc., 74[2] 255-269 (1991)
- 3) S.Somiya, Y.Hirata, Mullite Powder Technology and Application in Japan, Am. Ceram. Soc. Bull., 70[10] 1624-1632 (1991)
- 4) R.D.Nixon, S.Chevacharoenkul, R.F.Davis, T.N.Tiegs, 579-663 in Ceramic Transactions, Vol. 6, Mullite and Mullite Matrix Composites., Edited by S. Somiya, R.F.Davis, J.A.Pask, American Ceramic Society, Westerville, OH. (1990)
- 5) 橋本 薫, 丹羽紘一, 村田恭平, 第40回應用 物理學會講演會豫稿集(1977) p 526
- 6) P.L.Study, R.M.Fulrath, Mechanical Properties and Chemical Reactivity in Mullite-Glass Systems, J.Am.Ceram. Soc. 45[4] 182-188(1962)
- 7) 橋本 薫, 丹羽紘一, ムライト 基板に對する MgOの添加效果, 窯業協會誌, 95 [10] 1037-1039(1987)
- 8) 牛房信行, 萩原覺う, ムライト-ガラス系 基板材料の検討, 日本セラミックス協會學 術論文集, 98 [4] 377-383(1990)
- 9) 白井. 水谷. 藤田. 石原, The Effect of MgO addition on Sintering of Mullite based Ceramics Substrates, 日本セラミ ックス協會 92年年會 豫稿集 1F06 pp119
- 10) 東京工業大學工學部 金屬 有機 無機材 料工學科共著, 材料科學實驗, 內田老鶴 圃, pp 140.(1989)

著者紹介



임병오

1938년 9월 18일생. 1961년 2월 인하대학 화학공학과 졸업. 1962년 12월 동 대학원 화학공학과 졸업(석사). 1980년 2월 중앙대학교 대학원 화학공학과(공박).1993년~현재

홍익대학교 화학공학과 교수.