

후막회로 절연용 다성분계 무알카리 유리의 제조 및 결정화 특성

논문
8-1-15

Preparation and Crystallization of Non-alkali Multicomponent Glasses for Thick-film Insulators

이헌수*, 손명모*, 박희찬**

(Heon-Soo Lee, Myung-Mo Son, Hee-Chan Park)

Abstract

Crystallizable glasses with precipitation of celsian, anorthite, wollastonite and gahnite were prepared for the purpose of insulating dielectric layers in devices such as integrated circuit substrates. The starting glasses were prepared by melting the batches for 1 hour at 1450°C and then quenching to a distilled water. And crystallization behavior of these glasses were studied by DTA, TMA, XRD analysis and by the measurement of dielectric properties.

The overall composition of the glass-ceramic consists in weight percent of 30-35% Al₂O₃, 13-26% BaO, 5-21% CaO, 10-24% ZnO, 4.5-9.0% TiO₂ and 4-8% B₂O₃.

As a result, in barium-rich glasses only celsian phase was developed in the range of 850-900°C. Also, the thermal expansion coefficient, dielectric constant and quality factor of these glass-ceramics were $68 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, about 9 and more than 1000, respectively.

Key Words(중요용어) : Glass-ceramics(결정화 유리), Crystallization(결정화), DTA(시차열분석), XRD(X-선회절분석), Dielectric properties(유전특성).

1. 서 론

컴퓨터, 통신기기, 산업기기등의 전자기기류가 소형경량화, 고속화, 고밀도화 등의 방향으로 발전됨에 따라 다층배선기판 위에 소자를 chip의 상태로 여러개를 직접 탑재시키는 multichip 실장법(multichip module)이 효과적 수단으로 채택되고 전자회로의 module화, unit화가 이루어지고 있다. 이와 같은 구조에 있어서는 배선에 의해 점유되는 기판의 면적을 최소화하기 위해 배선을 다층화하고 배선간의 교차점(crossover points)사이에서 절연성 유전체를 스크린 인쇄하는 것이 많은 장점을 지닌다^{1,2,3)}. 이러한 유전체 절연막으로 사용되는 재료는 850~900°C에서 Ag 또는 Ag-rich paste와 동시소결이 가능하고 900°C까지의 내열성, $10^{12}\Omega$

·cm 이상의 고절연저항, 13이하의 저유전율을 가지며 도체 및 저항체 재료의 확산을 억제하기 위한 내electromigration성이 요구된다¹¹⁾. 이러한 유전체 재료로서는 glass, glass-ceramics glass plus ceramics composite 등이 있다. 초기에는 Al₂O₃ 등의 세라믹스가 사용되었으나 후막제조공정조건인 850~900°C의 온도범위에서 치밀화가 불충분하여 기공이 없는 절연층을 만들기가 어렵고, glass 단일상을 사용할 경우 후막공정조건에서 기공이 없는 glass층을 형성할 수는 있지만 반복소성되는 과정에서 과도한 연화로 인하여 도체가 유전체층으로 확산되게 되어 회로의 절연이 유지되지 않는다. 이러한 점을 해결하기 위하여 pin-hole 함유량이 낮고 처음 열처리온도보다 더 높은 온도에서 열처리할 수 있어 다층으로의 적층이 용이한 glass-ceramics가 다층회로 절연재료로 주목받고 있다^{1, 5,11,12)} 특히 최근에는 장식계의 결정성을 포함하는 저유전상수의 결정화유리가 저온에서 다층동시소결이 가능하므로 많은 연구가 이루어지고 있다^{3-5,11,12)} 이러한 특성을 가진 결정화유리로서

* : 대구공업전문대학 요업과

** : 부산대학교 무기재료공학과

접수일자 : 1994년 10월 1일

심사완료 : 1994년 11월 26일

L.C.Hoffman등^{1,5)}은 celsian계 다성분 무알카리 유리를 보고하였고, R.B. Amin등³⁾은 납을 함유하지 않는 유리에 CaTiO₃를 혼합하여 열처리함으로써 최소한 3개 이상의 결정상이 생성되는 crossover 절연체를 제안하였다. 그러나 이러한 계의 유리는 신뢰성이 불충분하고 각종 물성 특히 유리전이점, 연화점, 열팽창계수, 생성결정상 및 사용조건하에서의 적용가능성 여부등으로 유리조성의 조절이 좀 더 필요하다. 따라서, 본 연구에서는 BaO-CaO-ZnO-Al₂O₃-B₂O₃-TiO₂-SiO₂계 다성분 무알카리 유리조성으로 부터 기존의 후막 제조공정 조건하에서 적용이 가능하고, 단일 결정을 석출시킬 수 있는 결정화 유리를 제조한 후 조성에 따른 결정화 영역, 결정화 특성, 생성결정상등의 결정화 거동을 구명하고 이에 따른 유전특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 모유리의 제조

기존의 문헌조사 및 예비실험을 통하여 celsian, anorthite, wollastonite, gahnite 등의 결정을 석출시킬 것으로 예상되는 범위의 조성을 6개 선택하여 기본 조성으로 하였다. 각각의 조성은 표 1과 같다. 실험에 사용된 원료는 특급시약의 SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, BaCO₃, ZnO, CaCO₃ 및 H₃BO₃를 순도보정하여 사용하였고, 표 1의 조성에 따라 각 원료를 조합하였다. 조합물은 균일한 조성을 얻기 위하여 ball mill에서 3시간 이상 충분히 혼합한 후 백금도가니에 담아 1450℃에서 균일한 용융물이 얻어질 수 있도록 1시간이상 충분히 용융하였다. 용융된 유리는 증류수중에 급냉시켜 모유리를 얻

표 1. 모유리 분말의 조성

Table 1. Chemical composition of glass frits.

Comp. (wt%) no.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	BaO	ZnO	CaO	B ₂ O ₃
S-1	30.0	6.5	12.5	13.0	24.0	0.0	0.0
S-2	34.5	4.5	10.0	PxO ₄ 2.5	23.5	17.5	8.0
S-3	32.5	6.5	13.0	13.0	24.0	5.0	6.0
S-4	32.5	9.0	12.0	15.0	MgO 5.0	20.5	6.0
S-5	31.0	8.0	10.0	25.0	12.0	10.0	4.0
S-6	30.0	8.0	10.0	26.0	10.0	10.0	6.0

었다. 모유리는 목적에 따라 분쇄하여 325mesh(44 μm)체를 통과시켜 사용하였다.

2.2. 시편의 제조

제조된 모유리분말의 결정화 특성, 물성 측정 및 분석을 위하여 시료량의 1%가 되도록 PVA 1% 수용액을 frit에 첨가하고 균일혼합한 후 1.0g의 시료를 취하고 300Kg/cm²의 압력으로 일축가압성형하여 직경 13mm의 pellet을 만들어 8-10℃/min의 승온속도로 소정의 열처리계획에 따라 열처리를 행하였다. 열처리시 binder의 휘발을 위해 400℃에서 1시간 유지시킨 후 기존의 후막제조조건인 850-900℃의 온도에서 30분간 열처리를 행하였다. 소성후의 시편은 불순물을 제거하기 위해 grinding과 polishing을 행하고 XRD분석, SEM관찰 및 유전특성 측정의 시편으로 사용하였다.

2.3. 기기분석

모유리분말의 가열변화 및 결정화 거동을 조사하기 위하여 열분석을 행하였다. 열분석에 사용된 기기는 일본 Rigaku사의 TG/DTA 열분석기(모델명 : PTC10A)를 사용하고, 표준시료로서는 α-Al₂O₃를 사용하였으며 시료 70-80mg을 백금도가니에 넣고 승온속도 10℃/min로 대기중에서 1100℃까지 가열하였다. 시편의 열팽창 특성을 측정하기 위하여서는 일본 Rigaku사의 TMA(PTC10A)를 사용하였다. 측정은 φ 5×20mm의 봉상의 시료를 열처리하고 quartz를 표준시료로 하여 측정하였다. 또한, 급냉한 frit의 비정질확인 및 결정화 열처리된 시편의 결정상을 조사하기 위하여 일본 Rigaku사의 X-선회절분석기(Rigaku D/max형)를 이용하여 X-선회절분석을 행하였다. 시편은 각 열처리온도에서 결정화시켜 충분한 결정성장이 일어난 상태에서 측정하였다. 측정조건은 K_α선을 Ni filter로 제거한 Cu K_α단색선을 사용하여 40KV, 30mA의 조건으로 측정하였으며 측정범위는 10-80° (2θ)로 하였다.

2.4. 유전특성 측정

제조된 glass frit의 crossover절연재료로서의 적합성을 조사하기 위하여 유전율 및 유전손실을 측정하였다. 유전특성을 조사하기 위하여 pellet형의 시편을 만들어 소결시킨 후 양면을 polishing하고 silver paste를 screen printing하여 전극을 부착하였다. 측정은 미국의 Hewlett Packard사의 LCZ meter(모델명:HP4277A)를 사용하여 정전용량 C (pF) 및 유전손실(tan δ)를 측정하였다. 측정값으로부터 유전율 및 품질계수의 환산은 $\epsilon_r = (C \cdot d) / (\epsilon_0 \cdot S)$ 및 $Q = 1 / \tan \delta$ 식을 이용하였다. 여기서, d는 전극간의 거리, ϵ_0 는 진공의 유전율, S는 전

극의 면적을 나타낸다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 열분석 결과

실험에 사용된 모유리분말의 시차열분석곡선을 그림 1에 나타내었다. 약간의 피크 위치이동과 intensity의 변화는 나타나지만 일반적인 경향은 유사한 특성을 나타내고 있다^{9,10)}. 그림 1에서 Tg는 유리전이온도로 선팽창에서 급격한 팽창이 나

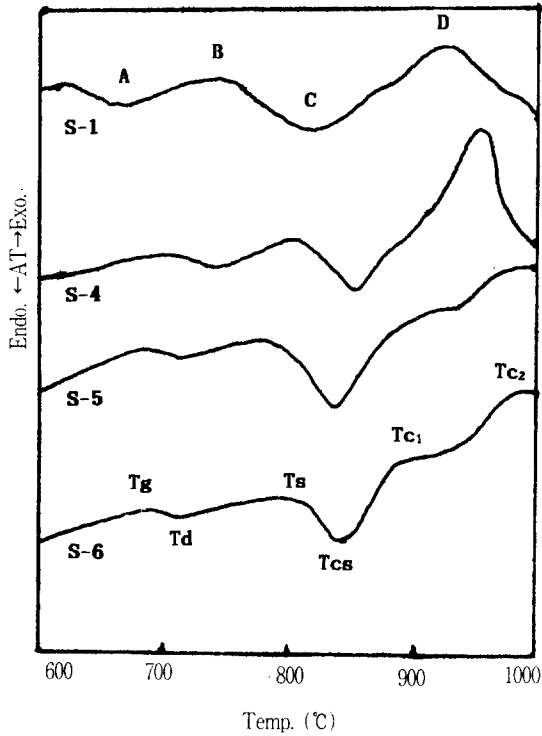


그림 1. 각 모유리분말의 시차분석 곡선
 Fig. 1. DTA curves of S-1, S-4, S-5 and S-6 glass frits(A-B:Deformation Range,C-D: Crystallization Range)

타나는 변곡점으로 고체유리가 viscous liquid로 전이하기 시작하는 온도이고, Td는 변형이 시작되는 deformation point이며, Ts는 $10^{7.6}$ poise에 해당하는 연화온도, Tcs는 결정화 시작온도, Tc1은 첫 번째 결정화피크온도, Tc2는 두번째 결정화피크온도를 표시한다^{9,10)}.

시차열분석 곡선에서 나타내는 유리전이온도 및 연화온도의 타당성을 확인하기 위하여 열팽창 시험을 행하고 일부 결과를 그림 2에 나타내었다. 이

로부터 알 수 있는 바와 같이 시차열분석 결과와 열팽창 시험결과는 잘 일치함을 알 수 있다.

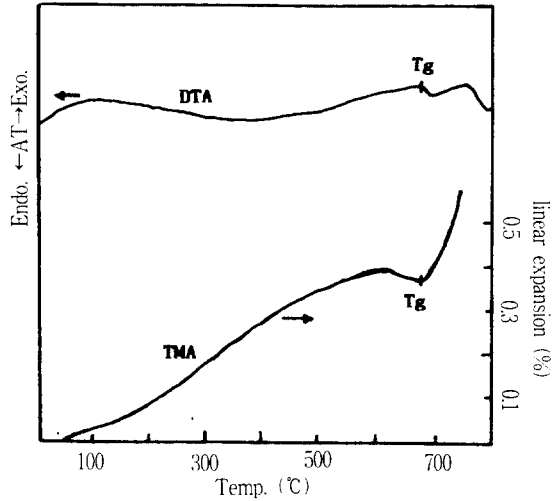


그림 2. S-6시료의 시차열분석 및 열기계분석 곡선
 Fig. 2. DTA and TMA curves of S-6 glass frit.

시차열분석 곡선으로부터 얻은 각 시료의 열적 특성치를 표 2에 정리하였다. 그림 1 및 표 2에서 알 수 있는 바와 같이 각 시료는 600~700°C에서 유리 전이온도가 나타나고 700°C를 전후하여 변형 점이 나타나고 있으며 가열이 계속 되어짐에 따라 800~1000°C의 온도 범위에서 결정화가 일어난다.

Joormann^{7,8)}은 일반적인 후막공정에 사용되는 crossover용 유리분말은 720°C부근에서 소성하였을 때 유동하여 치밀화되고 850~900°C범위의 온

표 2. 승온속도 10°C/min에서의 모유리분말의 열적 특성치

Table 2. Thermal characteristics of various samples at heating rate, 10°C/min.

Sample No.	Deformation Range(°C)	Crystallization Range(°C)
S - 1	640 - 718	790 - 900
S - 2	650 - 725	802 - 920
S - 3	680 - 775	840 - 940
S - 4	706 - 767	830 - 925
S - 5	683 - 740	798 - 885
S - 6	690 - 758	804 - 890

도영역에서 결정화될 수 있어야 한다고 제시하였다. 그림 1 및 표 2의 결과로부터 S-1 및 S-2 시료의 경우는 변형온도가 너무 낮아 binder의 휘발이 완료되기 전에 유동하여 치밀화될 것으로 판단되어 기존의 후막공정에는 적합하지 못하고, S-3 및 S-4시료의 경우 결정화온도가 비교적 높아 기존의 후막공정 조건하에서는 결정화가 충분치 못할 것으로 판단된다. 반면에 S-5 및 S-6시료의 경우 binder의 휘발이 완료된 720°C 부근에서 유동하여 치밀화되고 850~900°C 전후에서 결정화하여 Joormann 등이 제시한 cross over 용 유리의 열적특성에 잘 부합될 것으로 판단된다. 이러한 결과들을 확인하기 위하여 850~900°C의 온도영역에서 각 시료를 열처리하고 X-선회절분석등으로 결정상을 확인하였다.

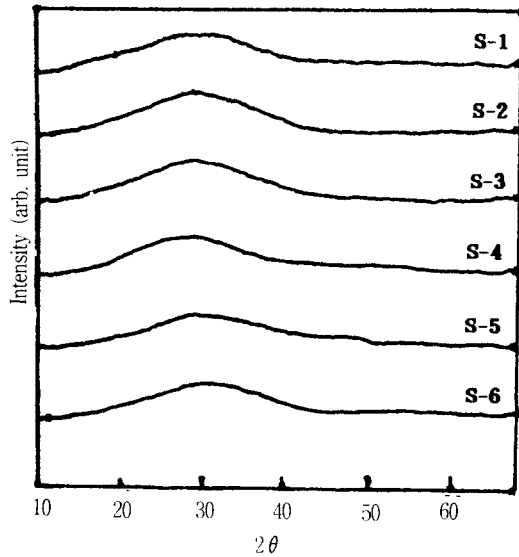
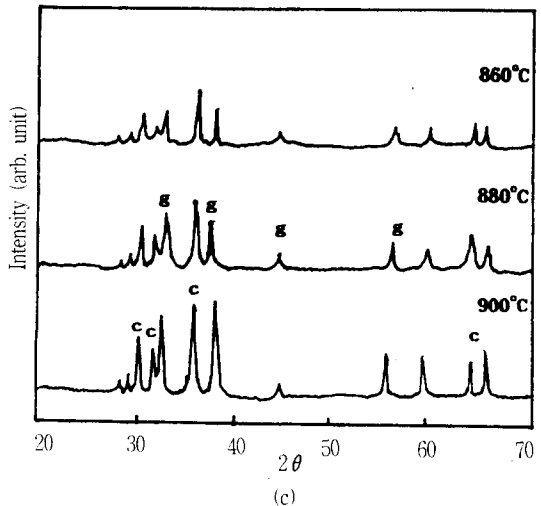
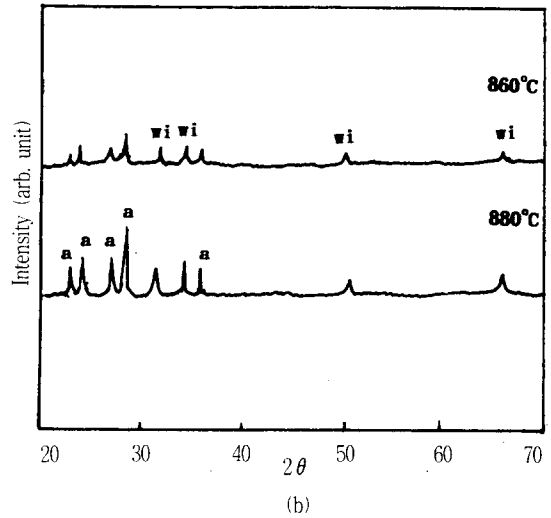
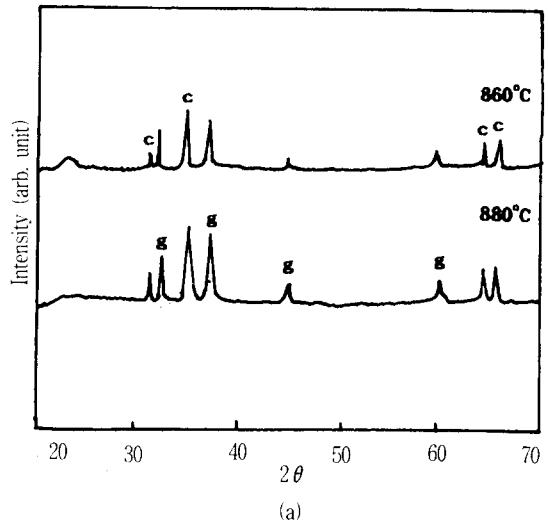


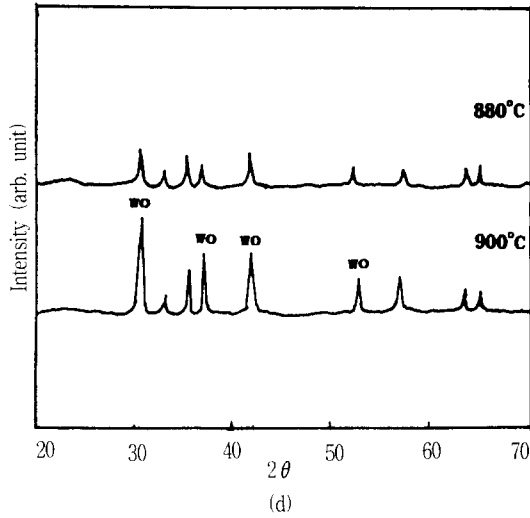
그림 3. 급냉된 모유리의 X-선회절분석 곡선
Fig. 3. XRD patterns for quenched frit glasses.

3.2. X-선 회절 분석

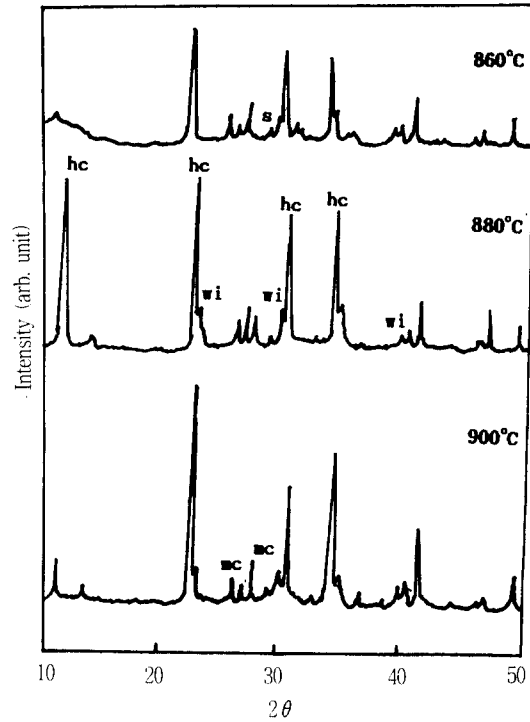
각 시편의 결정화거동 및 결정상을 확인하기 위하여 X-선회절분석을 행하였다. 먼저 급냉된 모유리 분말에 대하여 X-선회절분석을 행한 결과 그림 3과 같이 모두 비정질임을 확인한 후 시차열분석 곡선을 기초로 소정의 열처리계획에 따라 각 열처리한 각 시편의 X-선회절분석 결과를 그림 4에 나타내었다.

그림 4(a)에서 나타난 바와 같이 S-1시편의 경우 860°C로 소결하였을 때 celsian($BaAl_2Si_2O_8$)과 gahnite ($ZnAl_2O_3$) 결정상이 존재하였다. 열처리온



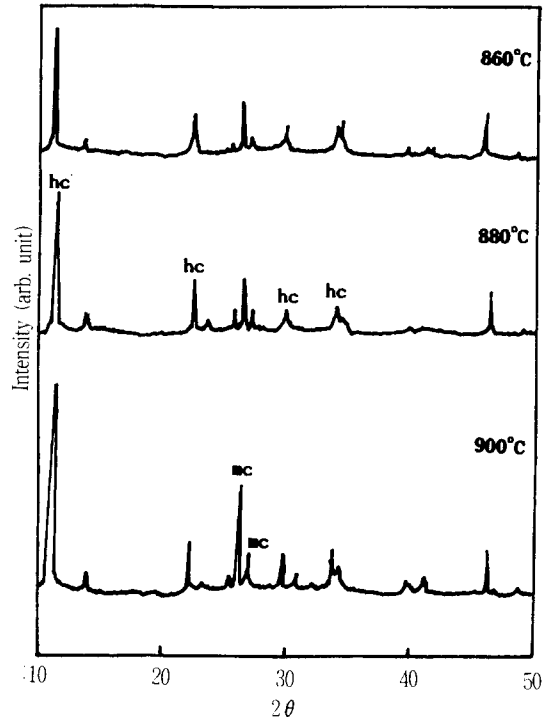


(d)



(e)

도가 880°C로 상승함에 따라 비정질상은 줄어들고 각 결정은 증가함을 나타내고 있다. 그림 4(b)의 S-2시편에 있어서는 860°C로 열처리하였을 때 결정이 생성하기 시작하고 열처리온도가 증가함에 따라 결정상의 피크도 커짐을 알 수 있었다. 나타난 결정상은 anorthite($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)와 willemite (Zn_2SiO_4) 결정이었다. 이러한 결과와 열분석 결과



(f)

그림 4. 각 온도에서 열처리된 시편의 X-선회절분석 곡선

Fig. 4. XRD patterns for samples fired at different temperatures (a:S-1, b:S-2, c:S-3, d:S-4, e:S-5, and f:S-6 c : celsian, g :gahnite, a : anorthite, wi : willemite, wo: wollastonite, s : sphene, hc : hexagonal celsian, mc : monoclinic celsian)

를 유추해보면 S-2시편의 경우가 S-1시편보다 결정확가 느리다는 것을 알 수 있고 이는 S-1시편의 조성이 S-2조성보다 핵형성제로 작용할 수 있는 Al_2O_3 , TiO_2 의 첨가가 많기 때문으로 판단된다. 열처리된 S-3 시편의 경우 860°C에서는 S-1의 경우와 같이 celsian 및 gahnite 결정이 석출되기 시작하여 소결온도가 증가할수록 celsian 결정이 S-1 시편에 비해 많이 생성됨을 알 수 있다. 이러한 이유는 증가된 SiO_2 및 Al_2O_3 의 양과 감소된 B_2O_3 의 양과 감소된 B_2O_3 의 양과 감소된 B_2O_3 의 양으로 설명될 수 있다. S-4시편의 경우에는 880°C에서 wollastonite(CaSiO_3)와 celsian결정이 석출되기 시작하여 열처리 온도가 900°C로 증가함에 따라 결

정의 피크가 크게 증가함을 알 수 있다. 이로부터 S-3 및 S-4시편의 경우 900°C에서는 결정석출이 충분하게 이루어지지 않은 것으로 판단되며 시차열분석의 결과와도 잘 일치하고 있다. 따라서 S-3 및 S-4조성의 glass frit는 기존의 후막공정조건에서 사용되는 crossover로서는 적절치 못한 것으로 판단된다. 시차열분석의 결과 crossover용으로서 적절한 가열특성을 나타낸 S-5 및 S-6시편의 경우에는 860°C에서 소결된 시편에 있어서 celsian결정이 석출되었다. 열처리온도가 증가하여 880°C에서 소결된 시편에서는 celsian의 준안정상인 hexacelsian이 크게 성장하고 계속 가열되어짐에 따라 900°C에서는 준안정상인 hexacelsian과 안정상인 celsian이 공존하고 있음을 알 수 있다⁶⁾. 또한, S-5시편의 경우 제2상으로 소량의 willemite 및 sphene이 나타나고 있으나, S-6시편의 경우 celsian단일상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이러한 이유는 S-6조성이 S-5조성에 비하여 ZnO의 양이 감소하고 B₂O₃의 양이 증가하였기 때문으로 판단된다.

3.3. 열팽창 시험 결과

crossover용 glass의 경우 소성과정에서의 열팽창특성은 중요하다. 즉, 회로를 다층화하는데 있어서는 Al₂O₃ 기판위에 회로를 구성하는 Ag, Ag-Pd 등의 도체 paste와 소자를 구성하는 RuO₂-glass등의 resistor paste 또는 BaTiO₃-glass등의 conden-

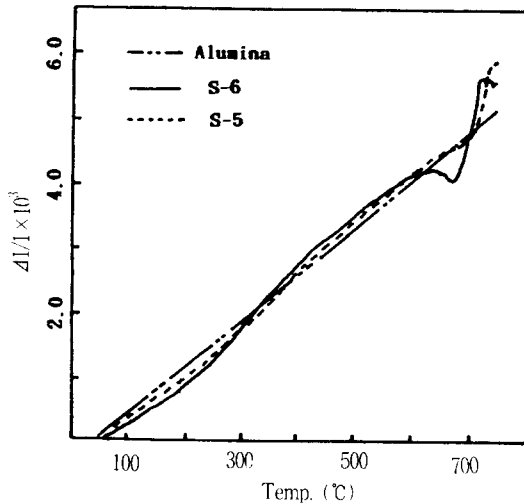


그림 5. 알루미나, S-5 및 S-6시편의 열팽창곡선
Fig. 5. Thermal expansion curves of alumina, S-5 and S-6 samples.

ser paste 및 기밀봉착, 또는 절연층을 형성하기 위한 glass paste를 screening printing등의 방법으로 층을 형성하는 것이 일반적이다^{12,31}. 이와같은 구조에 있어서는 각 paste의 소성과정에 있어서 열팽창거동이 일치하는 것이 중요하다. 따라서 본 연구에 있어서는 시차열분석 및 X-선회절분석 결과 crossover절연층으로 적합한 것으로 사료되는 S-5 및 S-6 시편에 대하여 열팽창계수를 측정하고 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림 5에서 알 수 있는 바와 같이 각 시편 공히 Al₂O₃의 열팽창계수와 거의 일치함을 나타내고 crossover절연재료로서 적합함을 알 수 있었다.

3.4. 유전특성 분석

열분석 결과와 이를 기초로 각각의 조건에서 결정화열처리한 시편의 X-선회절분석을 토대로 기존의 후막공정조건하에서 crossover절연재료로 사용되어질 수 있을 것으로 기대되어지는 S-5 및

표 3. 각 온도에서 열처리된 S-5 및 S-6의 유전 특성

Table 3. Dielectric properties of S-5 and S-6 samples heat-treated at various temperatures.

Sample No.	Heat-treatment Temp. (°C)	Dielectric const. (at1MHz)	Quality factor
S-5	840	9.23	> 1000
	860	9.15	
	880	9.16	
	900	8.96	
S-6	840	9.31	
	860	9.28	
	880	9.27	
	900	9.23	

S-6시편에 대하여 유전특성을 조사하고 그 결과를 표 3에 나타내었다. 측정은 LCZ meter를 이용하여 1MHz의 주파수에서 정전용량 C(pF) 및 유전손실 (tan δ)를 측정하고 이로부터 $\epsilon_r = (C \cdot d) / (\epsilon_0 \cdot S)$ 및 $Q = 1 / \tan \delta$ 식을 이용하여 유전을 및 품질계수(Q)를 계산하였다. 결과에서 알 수 있는 바와 같이 유전율은 약 9정도의 값을 나타내고 품질계수는 1000이상으로 crossover 재료로서 적합한 값을 나타내었다.

4. 결 론

후막다층회로절연용 crossover재료로서 BaO-CaO-ZnO-Al₂O₃-B₂O₃-TiO₂-SiO₂계 다성분 무알카리 유리로부터 glass-ceramics를 제조하고 결정화과정 및 물성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. SiO₂ 30-35wt%, Al₂O₃ 10-13wt%, BaO 13-26wt%, CaO 5-21wt%, ZnO 10-24wt%, B₂O₃ 4-8wt%범위의 조성으로부터 celsian, anorthite, wollastonite, gahnite 등의 결정이 석출하는 표면 결정화 유리를 얻을 수 있었다.
2. Ba-rich glass인 S-6조성으로부터 후막공정에 적합한 850~900℃의 온도범위에서 celsian단일 결정상이 석출되는 결정화 유리를 제조할 수 있었다.
3. celsian 단일결정이 석출되는 시편에서 열팽창계수, 유전율 및 품질계수가 각각 $68 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, ≈ 9 및 1000이상의 값을 나타내어 crossover용 결정화 유리로 적합하였다.

참 고 문 헌

1. Lewis C. Hoffman, "An Overview of Thick Film Hybrid Materials", Am. Ceram. Soc. Bull., 63(4), pp. 572-576 (1989).
2. Greg Geiger, "Glass in Electronic Packaging Application", Am. Ceram. Soc. Bull., 69(7), pp. 1131-1136 (1990).
3. R. B. Amin, U. S. Pat., 3, 785, 837 (1974).
4. Kumaran M. Nair, U. S. Pat., 4, 820, 661 (1989).
5. L. C. Hoffman, "Crystallizable Dielectrics in Multilayer Structure for Hybrid Microcircuits :A Review", Advances in Ceramics, vol. 26, pp. 249-254 (1989).
6. D. Bahat, "Kinetic Study on the Hexacelsian-Celsian Phase Transformation", J. Mater. Sci., 5(9), pp. 805-810 (1970).
7. T. Nakayama and L. C. Hoffman, "Performance data on Thick-film Crossovers", Ceramic Age, No. 3, pp. 34-36 (1968).
8. Hendrik J. M. Joormann and Alois J. M. Van Gorp, U. S. Pat. 4, 609, 582 (1986).
9. 鈴木由郎, "接着, 封着 又は 皮覆用ガラス" 日特昭 48-10925 (1973).
10. Yutaka Misawa, "Properties of ZnO- B₂O₃-SiO₂ Glass for Surface Passivation", J. Electrochem. Soc., 131(8), pp. 1862-1870 (1984).
11. 栗林秀行, 大田陸夫, 福永二郎, 田口智之, "多成分系 無アルカリケイ酸鹽ガラスの結晶析出學動", 日本セラミックス協會學術論文誌, 99(7), pp. 586-593 (1991).
12. Paul W. Bless, Richard L. Wahlers and Sidney J. Stein, "Application of Glasses in Thick Film Technology", Ceramic Transactions, vol. 20, pp. 397-417 (1991).

저자소개



이현수

1960년 12월 28일생. 1983년 부산대학교 재료공학과 졸업. 1985년 부산대학교 대학원 무기재료공학과 석사. 1993년 부산대학교 대학원 박사과정 수료. 1989년-1990년 산업과학기술연구소 연구원. 1994년 현재 대구공업전문대학 요업과

조교수.



손명모

1951년 8월 13일생. 1979년 부산대학교 재료공학과 졸업. 1981년 부산대학교 대학원 요업공학과 석사. 1990년 부산대학교 대학원 무기재료공학과(공박). 1994년 현재 대구공업전문대학 요업과 부교수.

수.

박희관



1940년 12월 29일생. 1964년 한양대학교 졸업. 1975년 미국 Univ. of Alabama 급속공학과 석사. 1979년 부산대학교 대학원 재료공학과(공박). 1981년 8월-1983년 8월 Ohio State Univ. 연구원. 1992년 2월-1993년 2월 호주 Univ. of New

South Wales 연구교수. 1994년 현재 부산대학교 공대 무기재료공학과 교수.