

## 다층 세라믹스 제조시 적층 공정 변수에 따른 수축율 조절

성재석 · 구기덕\* · 윤종광\*

연세대학교 세라믹공학과

\*전자부품종합기술연구소

(1996년 6월 17일 접수)

### Shrinkage Control with Variation of Lamination Condition in Multilayer Ceramics

Jae-Suk Sung, Ki-Duk Koo\* and Chong-Kwang Yoon\*

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

\*Korea Electronics Tech. Institute

(Received June 17, 1996)

#### 요 약

알루미나계 다층 세라믹스 제조시 적층 온도, 압력의 변수와 press die 사용 유무 등의 방법차이에 따른 적층공정 변수로부터 적층체의 소결 수축율 변화값을 비교, 관찰하였다. 수축율은 적층 변수에 크게 의존하였으며, die를 사용한 경우에 비해, 사용하지 않을 경우에는 낮은 적층밀도값과 방향에 따른 수축율의 큰 차이를 나타냈다. 이러한 수축율 값은 적층 전, 후 면적변형비를 고려한 새로운 인자를 도입함으로써 설명할 수 있었다.

#### ABSTRACT

In the fabrication of alumina-based multilayer ceramics, sintering shrinkages with lamination conditions such as lamination pressure, temperature and laminating with and without press die were compared. The sintering shrinkage was affected substantially by lamination pressure and temperature, and in the case of lamination without press die, the lower laminated density and a large difference in shrinkage with direction were observed. These results can be explained by introducing a new factor which is the ratio of the changes of areas before and after lamination.

**Key words:** Multilayer ceramics, Alumina, Shrinkage, Lamination, Press die

#### 1. 서 론

고기능성의 세라믹스 제조를 위한 여러가지의 성형방법중 tape-casting(doctor-blade) 방법은 균일하고 얇은 두께의 sheet 형태를 제조할 수 있는 장점을 가지고 있어서 널리 사용되고 있다<sup>1-3)</sup>. 그리고, 전자부품 분야의 기술 혁신으로 인해 고집적화, 미세화, 고속화가 진행되고 있고, 이러한 요구에 대응하는 방법으로 여러층의 세라믹스를 일체화 시키는 적층공정을 통해 고집적 IC Chip의 환경적 보호 및 전기적 기능을 갖춘 다층 세라믹 패키지(MLP: Multilayer Ceramic Packages)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>4-6)</sup>. 이러한 MLP 제조를 위해 여러단계의 공정이 필요하고 특히 적층 공정은 고집적

화를 이룰 수 있는 핵심 공정이라 할 수 있다. 적층시 적층 온도, 압력등의 변수를 통해 적층체의 특성을 조절할 수 있게 되고, 특히 수축율 변화는 금속 전도체와의 동시 소성시 금속의 수축율과 중요한 관련이 있다<sup>7)</sup>. 적층공정에 대해서는 여러사람에 의해 연구<sup>8-10)</sup>되었으며, 세라믹의 수축율과의 관계에 대해서 일부 보고된 바<sup>11,12)</sup> 있으나 이에 대한 체계적인 연구는 미미한 실정이다. 본 연구에서는 고온 동시소성용 다층세라믹 패키지 제조공정과 동일한 조건하에서의 세라믹스의 물성을 관찰하고자 환원 분위기에서 열처리하였다. 그리고, 적층조건에 따른 세라믹의 소결 수축율을 각 방향에 대하여 측정하고, 적층시 press die 사용 유무에 따른 특성 변화를 비교, 관찰하여 적층공정과 수축율과의 관계를 이

론적으로 고찰하는 것을 그 목적으로 하고 있다.

## 2. 실험방법

### 2.1. Sheet 제조

본 연구에서는 다층세라믹 패키지 제조시 일반적으로 사용되는 알루미늄아계의 분말을 주원료로 하여 green sheet를 제조하였다. 알루미늄계 분말의 성분은 92% 알루미늄을 주성분으로 하여 탈크와 카올린을 일부 혼합하였으며, 환원 분위기에서 소결 후 검은색이 발현되도록  $\text{MoO}_3$ 와  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 를 착색제로 소량 첨가하였다. 결합제와 가스제, 분산제로는 PVB, DBP, fish oil을 사용하였으며 용매로는 공비용액을 이룰 수 있는 toluene과 ethanol의 혼합 용액이었으며 총 슬러리 양중 세라믹의 양은 63 w/o이었다. 알루미늄아 jar와 알루미늄아 볼을 이용하여 세라믹 분말과 분산제, 용매를 1차 밀링하여 분산시킨 후 결합제와 가스제를 넣고 2차 밀링하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 탈포기를 이용하여 탈포시킨 후 tape caster를 이용하여 두께가 약 750  $\mu\text{m}$ 인 균일한 green sheet를 제조하였다.

### 2.2. 적층공정

제조된 sheet는 25×40 mm의 일정한 크기로 절단한 후에 사용하였다. 본 실험에서는 적층시 press die를 사용하는 경우와 사용하지 않는 경우의 2가지 방법으로 적층을 행하였고(Fig. 1), die를 사용하는 경우에 내부 크기가 25×40 mm의 sheet 크기에 정확히 일치하도록 금속 재질의 die를 제작하여 사용하였다. 적층은 3장의 sheet를 laminator를 사용하여 열간압착으로 행하였으며, 적층온도는 65, 75, 85°C, 적층압력은 10 MPa부터 50 MPa까지 10 MPa의 간격으로 변화시켰으며, 각 온도에서 충분히 예열시킨 후 적층시간은 1분으로 고정하였다.

### 2.3. 열처리

적층체 내에 존재하는 과량의 유기물을 제거하기 위하여 공기중에서 340°C까지 올린 후 6시간동안 유지하여 BBO(binder burnout) 공정을 행하였다. 탈지된 시편을 Mo setter 위에 놓고, 수소 및 질소 혼합가스로 된 환원분위기의 batch 소결로 내에서 1540°C~2.5시간의 조건으로 소성하였다.

### 2.4. 측정

본 실험에서는 green sheet 및 적층체의 밀도가 소결 수축율과 관련되어 매우 정밀한 측정이 요구된다. 특히

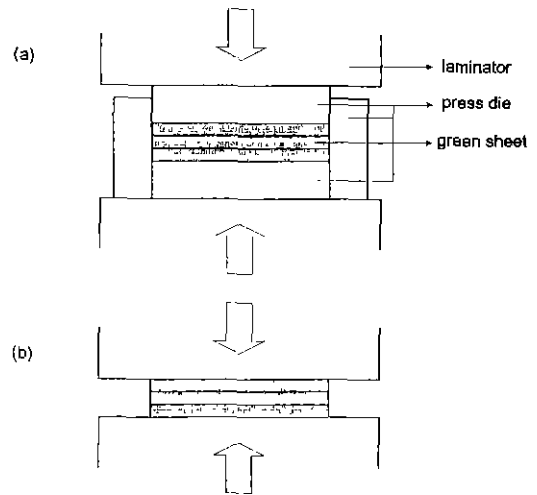


Fig. 1. Simplified schematic lamination processes. (a) thermocompression with press die (b) thermocompression without press die.

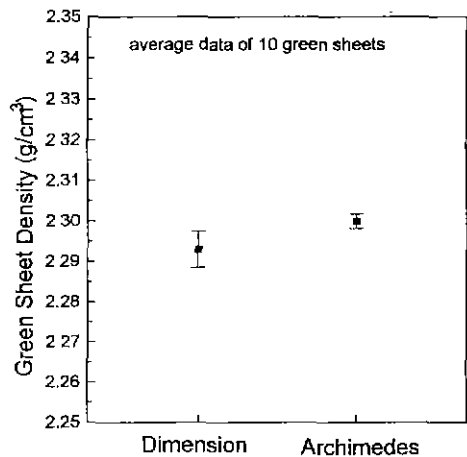


Fig. 2. Comparison of green sheet densities with different measurement.

green sheet 상태는 두께가 얇아서 치수를 측정하여 계산하는 방법으로는 정확한 밀도값을 얻기가 힘들다. 따라서 본 연구에서는 Archimedes 법을 응용해서 제시된 방법<sup>2)</sup>에 의해 밀도를 측정하였다. 이때 시료를 물속에 넣은 후 시료가 물을 흡수하지 않는 순간적인 수중 무게값을 외삽법을 이용해서 구해야 하는데, 예비실험을 행한 결과 이 값은 시료를 물속에 넣고 안정된 후(약 5~6초 후)에 나타나는 수중무게 값과 거의 일치함을 확인하여 이 값으로써 green sheet 및 적층체의 밀도를 계산하였다. Fig. 2에는 두께를 측정하여 부피를 계산하는

방법과의 비교를 나타내었고, 본 방법의 경우 상대적으로 오차범위가 작은 정확한 값을 얻을 수 있음을 확인하였다. 소결체의 밀도는 일반적인 Archimedes법으로 측정하였고, 소결체의 이론밀도는 각 성분의 이론밀도로부터 mixture rule을 사용하여 계산하였다. 두께는 각 시편의 5부분을 ball-point height gauge로 측정한 후 평균을 내어 계산하였으며, X, Y 방향의 길이는 micrometer를 이용하여 얻었으며, 이들 값으로부터 선수축률 값을 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 3에는 적층 온도, 적층 압력에 따른 적층시 두께 방향으로의 수축율을 나타내었다. green sheet 내에는 과량의 유기물이 함유되어 있고, 적층시 열에 의해 쉽게 연화되어 유동성이 증가하게 되어 적층 온도와 압력의 증가에 따라 적층 두께 수축율이 증가하였다. 그리고

모든 온도, 압력 구간에서 die를 사용하지 않았을 경우에 die를 사용한 경우보다 큰 두께 수축율을 나타내었다. 이는 die를 사용한 경우에 존재하는 벽면 지지체가 없기 때문에 전단 방향으로의 변형이 용이하게 일어날 수 있어서 두께 방향으로의 수축이 그만큼 더 일어난 것으로 생각되고, 이러한 둘간의 차이는 전단변형이 비교적 적게 일어나는 낮은 적층 압력하에서 줄어드는 경향을 나타내었다.

적층 변수에 따른 적층체의 적층 밀도와 열처리 후의 소결밀도를 Fig. 4에 나타내었고, 오차범위는  $\pm 0.002 \text{ g/cm}^3$ 이다. 적층 밀도 역시 적층 두께 수축율과 마찬가지로 적층 온도, 적층 압력에 따라 증가하는 경향을 나타내고 이 역시 유기물의 유동성에 의한 일반적인 결과로 생각할 수 있다. 그런데 적층 두께 수축율의 결과와는 반대로 die를 사용하여 적층한 적층체가 높은 적층 밀도값을 나타내었고, 65°C의 적층 온도에서는 둘간의 밀도차이가 적었으나, 75°C, 85°C의 적층 온도에서는 적층 압력에 따라

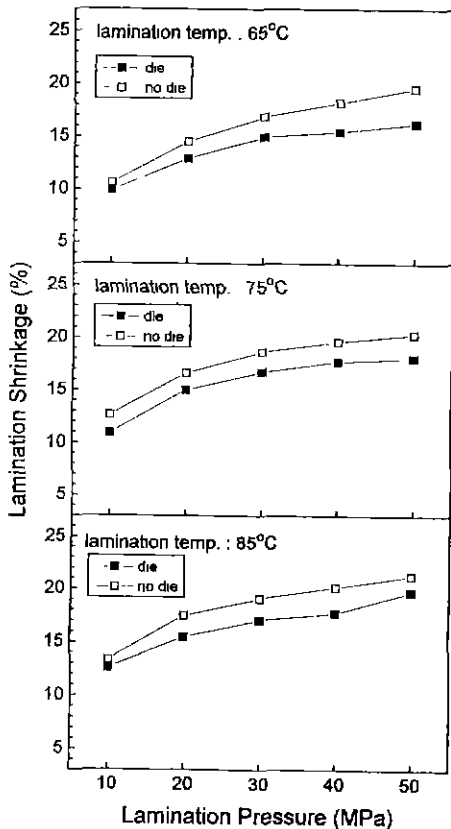


Fig. 3. Variations of lamination shrinkages with lamination conditions.

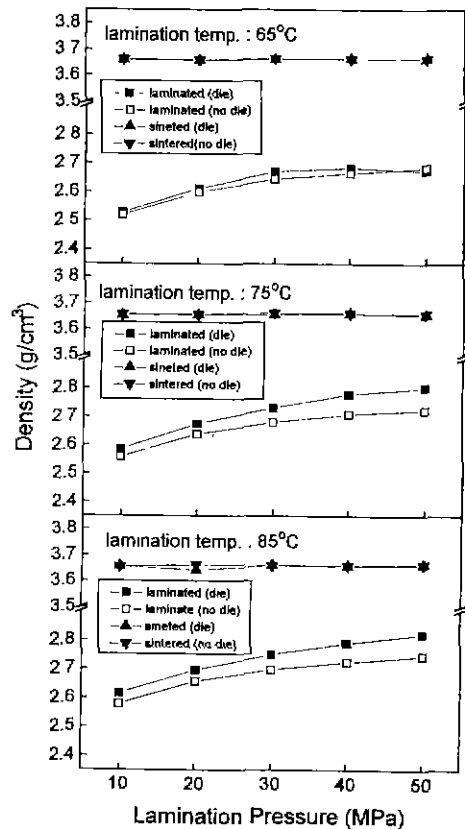


Fig. 4. Changes in laminated and sintered densities with lamination conditions.

큰 차이를 보였다. 이는 die 사용시 벽면에 의해 압력에 따른 효과적인 충전이 가능하게 되나, die가 없을 경우에는 두께 방향 수축과 평면 방향으로의 팽창이 동시에 작용하여 이러한 두가지 요인의 복합으로 적층 밀도 값이 결정되고, 이와같은 평면방향으로의 변형에 의해 충전 감소 효과가 나타난 것으로 생각되며, 또한 적층시 이러한 표면적의 증가로 인하여 압력이 감소되는 효과도 영향을 미쳤으리라고 생각된다. 그러나 소결밀도는 적층밀도에서 나타난 결과와 달리 모든 적층 온도, 압력, die 사용 유무등의 변수에 관계없이 약 3.66 g/cm<sup>3</sup>(95.8%)의 거의 동일한 값을 나타내었다. 소결체의 흡수율을 측정할 결과 0의 값을 나타내어 결국 모든 기공은 폐 기공임을 알 수 있고, 따라서 카올린과 탈크에 의한 액상이 열처리 과정에서 생성되어 소결체 내에 존재한다고 생각할 수 있다<sup>16</sup>. 즉, 본 소결은 파탕의 액상에 의한 입자의 재배열로 치밀화가 일어나는 액상소결기구를 이루고 있으며 이에 따라 일반적으로 나타나는 성형밀도 증가에 따른 소결밀도 증가의 현상이 아닌 적층밀도에 무관하게 일정한 소결밀도 값을 나타낸 것이며, 이는 소결온도가 치밀화를 일으키기에 충분히 높았기 때문에 가능하였다고 생각된다.

이처럼 적층 밀도 차이에도 불구하고 동일한 소결밀도 값이 나온 경우 적층 조건과 소결 수축을 값은 직접적인 연관성을 갖게 되고, 이들간의 관계를 알아보기 위해 각 방향에 따른 선수축을 값을 측정하고 이를 Fig. 5에 나타내었다. 결과를 보면 적층 압력이 높을수록 낮은 소결 수축을 값을 나타내었고, 이는 적층 압력에 따른 입자의 높은 충전밀도에 의한 결과인 것으로 생각되고, 이러한 경향은 적층 온도가 증가할 경우에도 일어남을 알 수 있었다. 소결 수축을 결과에서 특이한 점은 die를 사용하였을 경우에는 X-Y, Z 방향에 따른 수축율이 거의 동일한 값을 나타내었고, 이는 모든 적층 온도에서 동일한 경향을 보였다. 소결 수축율은 적층체 내의 입자의 충전상태와 직접적인 관련이 있고, 각 방향에 따른 동일한 수축을 값으로써 적층 공정을 통해 균일한 충전 상태가 형성되었음을 알 수 있었다. 그러나 die를 사용하지 않았을 경우에는 Z 방향의 수축율이 X-Y 방향에 비해 낮은 값을 나타내었고, 이는 앞선 높은 적층 수축율, 낮은 적층밀도 결과로부터 두께 방향으로의 효과적인 충전으로 입자간 밀접한 접촉이 이루어 졌기 때문으로 생각된다. 이러한 수축을 값은 실제로 다층 세라믹 펙키지 등의 제품 제조시 원하는 치수를 얻기 위한 필수 결과치로 활용되며, 특히 X-Y 수축율은 W, Mo 등의 전도체와의 동시 소성시 금속 수축율과 관련하여 휨

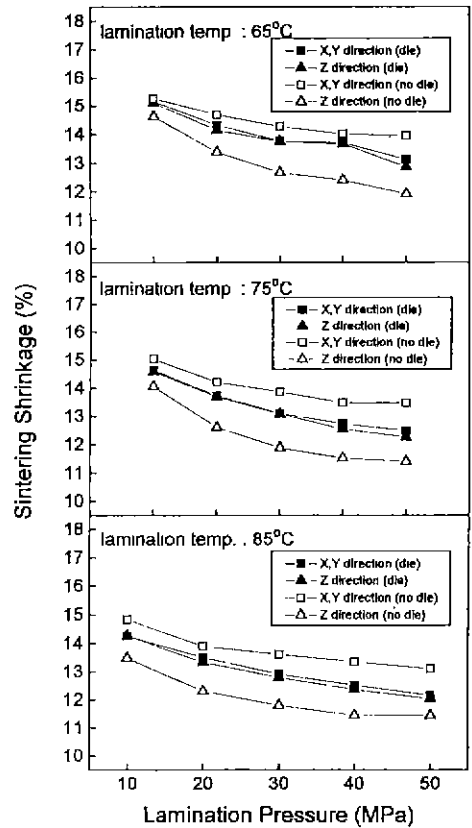


Fig. 5. Changes in sintering shrinkages of X-Y and Z directions with lamination conditions.

(warpage), 박리(peeling) 등의 결함을 좌우하는 중요 변수값이 된다<sup>7</sup>. 결국 원하는 수축율을 얻기 위해서는 적층 온도, 압력등의 변수 뿐만 아니라 적층 방법에도 크게 의존함을 확인할 수 있었다.

Green tape를 제조하고, 적층시킨 후 소결하는 다층 세라믹 공정에서 소결수축율은 거의 모든 공정변수에 의해 좌우된다. 따라서 본 연구에서는 모든 공정을 동일하게 하고 press die 사용 유무만의 변수에 의한 방향에 따른 수축율 값을 구하였으며, 이를 이론적으로 고찰하고자 Fig. 6에 모식도로 나타내어 설명하였다.

적층공정에 무관하게 소결전 시료의 무게는 일정하므로 다음 식으로 표시할 수 있다.

$$m' = m'_{die} = m'_{no\ die} \tag{1}$$

여기서, m': weight before organic removal  
그리고, 이 m' 값은 면적과 두께, 밀도의 값으로 다음과 같이 표시될 수 있다.

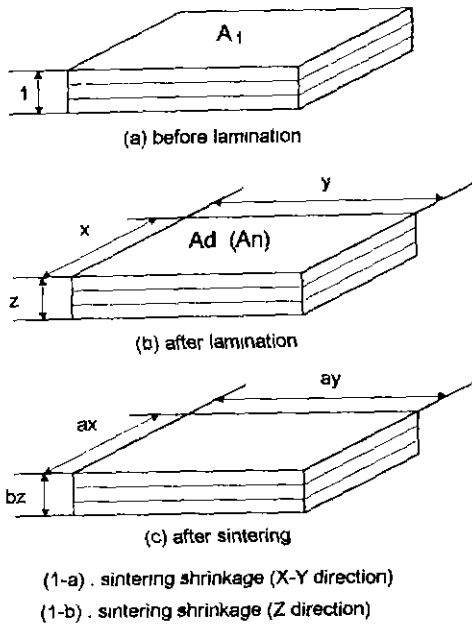


Fig. 6. Schematic diagrams of specimens.

$$A_1 d_1 = A_d \times (1 - t_d) \times d_d = A_n \times (1 - t_n) \times d_n \quad (2)$$

여기서,

$A_1$ : initial surface area (X×Y)

$d_1$ : initial density (=m/(A<sub>1</sub>×T<sub>1</sub>))

$T_1$ : initial thickness before lamination

$A_d$ : surface area (X×Y) after lamination (die)

$t_d$ : lamination shrinkage in Z direction (die)

$d_d$ : laminated density (die)

$A_n$ : surface area (X×Y) after lamination (no die)

$t_n$ : lamination shrinkage in Z direction (no die)

$d_n$ : laminated density (no die)

윗 식에서 적층후 면적의 변화로부터 die 사용 유무를 비교할 수 있다고 생각할 수 있고, 이를 수치화하는 방법으로 새로운 인자인 shear deformation factor(SDF)를 다음과 같이 정의한다.

$$\frac{A_1}{A_d} = (1 - t_d) \times \frac{d_d}{d_1} \quad (3)$$

shear deformation factor (die)

$$\frac{A_1}{A_n} = (1 - t_n) \times \frac{d_n}{d_1} \quad (4)$$

shear deformation factor (no die)

즉, SDF 값이 작아질수록 적층공정에 의한 평면방향

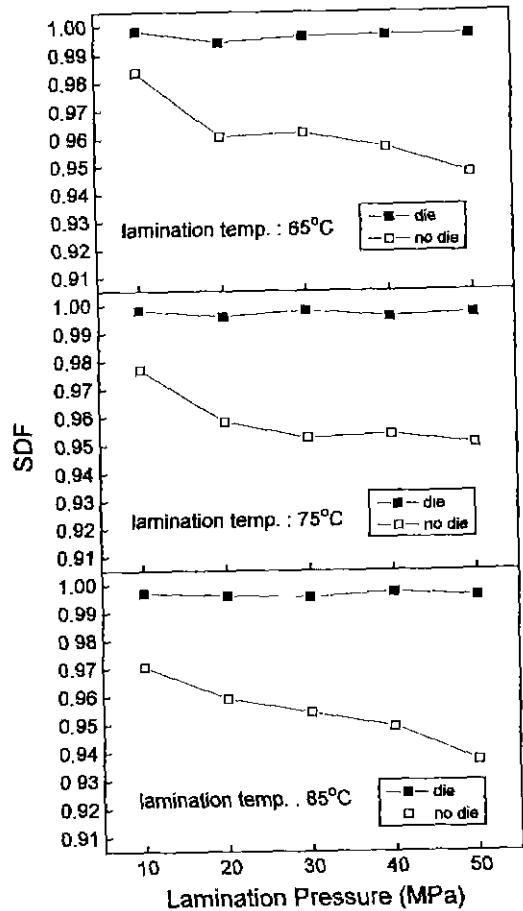


Fig. 7. The shear deformation factor (SDF) data calculated from eq. (3), (4).

으로의 변형 (팽창)이 크게 일어나는 것을 의미하게 되고, 윗 식에 따라 계산된 SDF 값을 Fig. 7에 나타내었다. die를 사용하였을 경우에는 벽면 지지체의 역할로 인하여 적층 압력 및 온도에 따른 큰 변화없이 거의 1에 가까운 값을 알 수 있고, die를 사용하지 않았을 경우에는 낮은 SDF 값을 나타내고 이 값은 적층 압력에 따라 감소하여 적층시 평면 방향으로의 변형이 일어났음을 알 수 있다.

Fig. 6(b), (c)에는 적층체의 소결 전 후 치수변화를 모식도로 나타내었고, 적층체 및 소결체의 밀도로 부터 다음과 같은 관계식을 유도할 수 있다.

$$Ld = \frac{m}{xyz} \quad (5)$$

$$Sd = \frac{m}{xyza^2b} \quad (6)$$

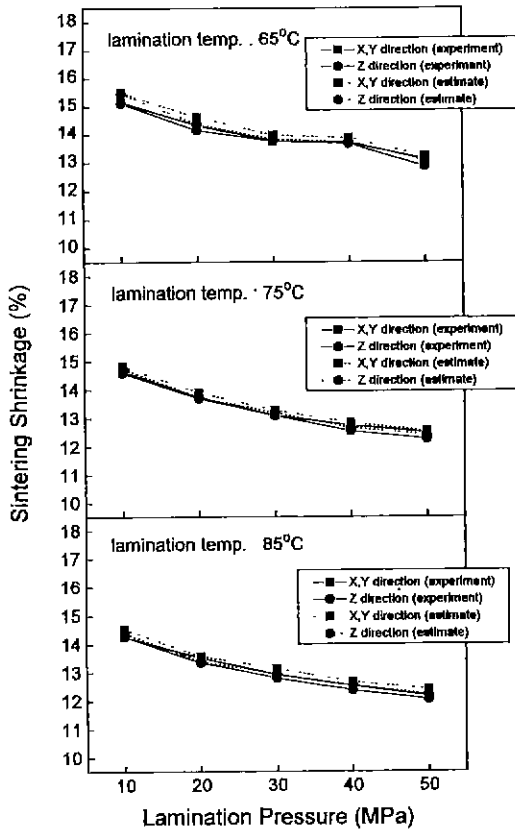


Fig. 8. The estimated sintering shrinkage from eq. (9), (10) and its comparison with experimental data in case of thermocompression with press die.

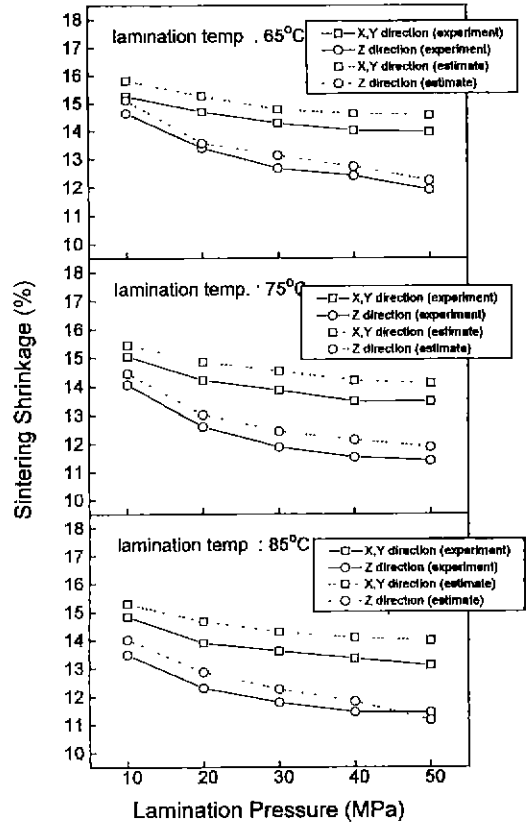


Fig. 9. The estimated sintering shrinkage from eq. (9), (10) and its comparison with experimental data in case of thermocompression without press die.

$$a^2 b = \frac{Ld}{Sd} \quad (7)$$

여기서,

Ld: laminated density after organic removal

Sd: sintered density

m: weight after organic removal

1-a: sintering shrinkage (X-Y direction)

1-b: sintering shrinkage (Z direction)

여기서, SDF 값이 작아질수록 X-Y 방향으로의 면적이 증가함을 의미하여 X-Y 방향의 선수축율은 Z 방향에 비해 상대적으로 증가하게 되고, 이에 따라 a/b 값은 SDF 값에 의존한다고 생각할 수 있다. 이때 a, b 값은 선수축율에 관련된 1차원적인 값이고, SDF는 면적비를 의미하는 2차원 값이므로 a/b 값은 SDF의 제곱근에 비례한다고 가정한다.

$$a/b = k\sqrt{SDF} \quad (k: \text{constant}) \quad (8)$$

윗 (8) 식의 가정으로부터 수축율 값을 계산할 수 있고, k=1인 경우에 대해 일반적으로 나타내면 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\text{sintering shrinkage (X, Y direction)} = \quad (9)$$

$$\left[ 1 - \left( \sqrt{SDF} \times \frac{Ld}{Sd} \right)^{1/3} \right] \times 100 (\%)$$

$$\text{sintering shrinkage (Z direction)} = \quad (10)$$

$$\left[ 1 - \left( \frac{1}{SDF} \times \frac{Ld}{Sd} \right)^{1/3} \right] \times 100 (\%)$$

결국, 윗 식으로부터 die 사용 유무에 의한 수축율 값의 차이는 SDF라는 인자로써 보정할 수 있고, 적층밀도 및 소결밀도 결과로부터 방향에 따른 수축율 값을 예측할 수 있으리라 생각되고, 윗 식에 의해 계산된 값을 Fig. 8, 9에 나타내었고, 실제 측정치와 비교하였다. 그 결과 본

식에 의해 계산된 값과 비교적 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다. 이로써 die 사용 유무에 따른 수축률 변화값은 SDF라는 새로운 인자를 도입함으로써 일반화 할 수 있고, 평면방향과 두께방향으로의 수축률 값 차이는 모든 공정이 동일할 경우 적층시 면적 변화와 관련이 있음을 확인할 수 있었고, 이러한 수축률 결과는 금속과의 동시소성시 후막 인체제와의 수축률 조절에 활용할 수 있으리라고 생각된다.

#### 4. 결 론

다층 세라믹스 제조시 소결 수축률은 동일한 green sheet를 사용할 경우에도 적층온도, 적층압력등의 변수에 의존할뿐만 아니라 die 사용 유무등의 적층방법에 따라서도 다른 수축률 값을 나타냄을 알 수 있었다. die를 사용할 경우 벽면에 의한 효과적인 충전으로 방향에 따른 수축률 값이 거의 동일하게 나타났으나, die를 사용하지 않았을 경우 상대적으로 높은 X-Y 방향 수축률과 낮은 Z 방향 수축률 값을 나타내었다. 이러한 차이는 적층 방법에 따른 면적의 변화율과 관련이 있음을 알 수 있었고, 소결밀도가 적층공정에 상관없이 거의 일정하게 나타나는 본 시스템에서 적층특성을 관찰함으로써 수축률 예측이 가능하였다.

#### REFERENCES

1. J.C. Williams, "Doctor-Blade Process," pp.173-198 in *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 9, Ceramic Fabrication Process, edited by F.F.Y. Wang, Academic Press, New York, 1976.
2. R.E. Mistler, D.J. Shanefield and R.B. Runk, "Tape Casting of Ceramics," pp.411-448, in *Ceramic Processing before Firing*, edited by G.Y. Onoda and L.L.

- Hench, Wiley, New York, 1978.
3. K.P. Plucknett, C.H. Caceres and D.S. Wilkison, "Tape Casing of Fine Alumina/Zirconia Powders for Composite Fabrication," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(8), 2137-2144 (1994).
4. R.R. Tummala and E.J. Rymazewski, "Microelectronics Packaging Handbook," pp. 455-522, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
5. R.R. Tummala, "Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(11), 895-908 (1991).
6. D.L. Wilcox, "Ceramic for Packaging Part 1, 2," *Solid State Technology*, Jan., pp. 55-60 (1971).
7. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., ch.10, Wiley, New York, 1976.
8. D.B. Marshall, "Design of High-Toughness Laminar Zirconia Composites," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **71**(6), 969-973 (1992).
9. C.A. Folsom, F.W. Zok and F.F. Lange, "Flexural Properties of Brittle Matrix Laminar Composites," *Ceram Eng. Sci. Proc.*, **13**(7-8), 469-474 (1992).
10. B. Schwartz and D.L. Wilcox, "Laminated Ceramics," *Ceram. Age*, **83**(6), 40-44 (1967).
11. J.I. Steinberg, S.J. Horowitz and R.J. Bacher, "Low-Temperature Cofired Tape Dielectric Material System for Multilayer Interconnections," *Solid State Technology*, Jan., pp. 31-39 (1986).
12. H.T. Sawhill, "Materials Compatibility and Cofiring Aspects of Shrinkage Control in Low-Temperature Cofired Ceramic Packages," pp. 307-319, in *Ceramic Substrates and Packages for Electronic Applications*, Advances in Ceramics. Vol. 26, the American Ceramic Soc. Inc., 1989.
13. A. Powell-Dogan and A.H. Heuer, "Microstructure of 96% Alumina Cermics I, Characterization of the As-Sintered Materials," *J. Am Ceram. Soc.*, **73**(12), 3670-3676 (1990).