

## 다층 세라믹스의 소결 수축율에 대한 Binder Burnout 온도의 영향

성재석 · 구기덕\* · 윤종광\*

연세대학교 세라믹공학과

\*전자부품종합기술연구소

(1996년 6월 17일 접수)

### Effect of Binder Burnout Temperature on Sintering Shrinkage of 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 세라믹스의 소결수축율의 변화값을 여러 적층조건 및 binder burnout(BBO) 온도를 변화시켜서 관찰하였다. X-Y 방향(면방향)의 선수축율은 BBO 온도에 따라 비슷한 값을 나타내었으나, Z 방향(두께방향)에 대해서는 비교적 큰 차이를 나타내었으며, BBO 온도의 증가에 따라 방향간의 수축율 차이는 감소하는 경향을 나타내었다. 수축율은 적층밀도값과 직선적인 관계를 나타내었고, 기울기는 BBO 온도에 상관없이 비슷한 값을 보이나, 방향에 따라서는 다른 기울기 값을 가짐을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

Change of sintering shrinkage in alumina-based multilayer ceramics was observed in various lamination conditions and binder burnout (BBO) temperatures. It was found that the linear shrinkages in X and Y directions were nearly the same with the BBO temperatures, but a large shrinkage difference in Z direction was observed. However, this phenomenon was diminished when BBO temperature was increased. A linear relationship between the laminated density and the sintering shrinkage was found, and the slope was independent on the BBO temperature, but dependant on the shrinkage direction.

**Key words:** Multilayer ceramics, Alumina, Shrinkage, Binder burnout

#### 1. 서 론

다층 세라믹스는 고집적화 등의 장점으로 인하여 팩 키지 등의 용도로서 전자산업에서 널리 사용되고 있으며 이에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있다<sup>1-3)</sup>. 다층세라믹 제조를 위해서는 세라믹 입자, 유기바인더, 용매가 혼합된 슬립 제조, tape-casting, 적층, 열처리 등의 여러 공정을 거쳐야 하고, 최종 세라믹스의 물성은 이러한 모든 공정에 밀접한 연관을 가지며 크게 의존한다<sup>4)</sup>. 특히 금속과의 고온 동시소성용 다층 알루미나 세라믹 제조시 금속의 산화방지를 위하여 환원 분위기에서 소결시키며 이때 열처리 공정은 소결체 물성에 직접적인 영향을 미치게 된다<sup>5)</sup>. 일반적으로 green sheet를 적층시킨 적

층체 내에는 과량의 유기물이 존재하고 소결과정중 시편에 영향을 미치지 않으며 제거되어야 하고, 이를 위해 저온에서 일부 열처리하는 binder burnout(BBO) 공정을 거치게 되고, 이러한 유기물 제거를 위한 열처리 공정에 대해서는 몇가지 연구 결과가 발표되었다<sup>6-8)</sup>. 본 실험에서는 적층공정 변수와, BBO 온도 변화가 소결체에 미치는 영향을 관찰하고, 이를 적층밀도와 선수축율과의 관계로부터 해석하고자 하였다.

#### 2. 실험방법

##### 2.1. Green sheet 제조 및 적층 공정

본 실험에서는 고온 동시소성용 다층 세라믹 팩키지에

널리 사용되는 92% 알루미늄 조성의 green tape를 tape casting 공정을 통하여 제조<sup>9)</sup>하였으며, 이때의 sheet 두께는 약 750 μm이었다. 제조된 green sheet를 punching기를 이용하여 43×43 mm의 동일한 크기로 자른 후 press die 내에서 적층을 행하였다. 이러한 적층시 적층 조건의 영향을 관찰하고자 적층 압력, 적층 온도, 적층 시간을 변화시키면서 laminator를 사용하여 3장의 sheet를 열간압착 하였다.

### 2.2. 열처리

일반적으로 green sheet 내에는 다량의 유기물이 존재하고, 이를 일부 제거하기 위한 binder burnout(BBO)은 공기분위기에서 250°C, 280°C, 310°C, 340°C의 4가지 온도에서 6시간 유지시키는 공정으로 oven(Despatch, LAD 2-11, U.S.A.) 내에서 행하였으며 이후 수소 및 질소 혼합가스의 환원분위기에서 1540°C의 온도로 열처리하여 소결체 시편을 제조하였다.

### 2.3. 측정

적층체 시편의 BBO 공정 전후의 무게를 측정하여 BBO 온도에 따른 무게감량비를 계산하여 잔존 유기물 양을 측정하였으며, 적층체의 밀도는 이전의 실험에서 Archimedes법을 응용하여 제시된 방법<sup>9)</sup>에 의해 측정하였고, 본 실험에서 나타낸 green sheet의 밀도 및 적층체의 밀도는 유기물을 제외한 세라믹만의 밀도를 상대 밀도 값으로 표기하였고, 세라믹의 이론밀도는 각 성분의 이론밀도와 함량으로부터 mixture rule에 의해 계산하였다. 소결체의 밀도는 Archimedes법으로 측정하였고, 적층체의 소결 전후 X-Y 및 Z 방향에 따른 길이를 측정하여 선수축율 값을 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

적층 온도, 압력, 시간의 적층 변수에 따른 적층체의 밀도를 Fig. 1에 나타내었다. 본 실험에 사용한 green sheet의 밀도는 2.33 g/cm<sup>3</sup>(53.3%)이었고, 열간압착의 적층공정을 통하여 증가된 밀도값을 나타내었다. 특히 적층체의 밀도는 압력의 증가에 따라 크게 증가하는 경향을 보였으며, 적층시간의 증가에 대해서는 밀도증가 폭이 작음을 알 수 있었다.

Fig. 2에는 BBO 온도에 따른 적층체 내의 제거된 유기물 결합제 양을 나타내었고, BBO 온도에 따라 제거된 유기물 양이 거의 직선적으로 증가하고 있음을 알 수 있었다. 일반적으로 BBO 공정을 통해 sheet 내의 용매의

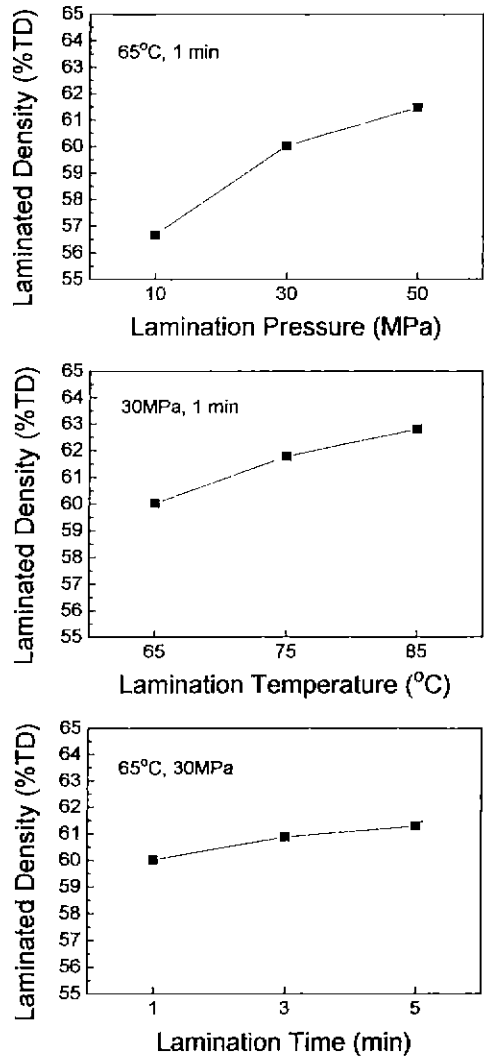


Fig. 1. Changes of laminated density with lamination pressure, temperature and time.

증발, 유기물의 분해 및 연소과정이 일어나게 되어, 유기물이 소실되며 이는 소결과정중에도 일어나게 된다<sup>6,7)</sup>. 그러나, 다층 세라믹 패키지 제조시 세라믹 위에 금속 패턴이 후막 형태로 입혀지게 되고, 소성시 금속의 산화 방지를 위해 환원 분위기에서 소결시키게 된다. 이러한 분위기 하에서는 공기중에서와 달리 유기물의 제거가 용이하지 못하게 되고, 결국 소결체의 특성에 영향을 미치게 된다. 따라서 이를 해결하기 위해 열처리중 로점(dew point)을 조절함으로써 유기물 탈지를 원활히 하도록 하거나 BBO 조건을 변화시키는 방법을 사용하고, 본 실험에서는 일정한 로점하에서 BBO 온도만의 영향을

관찰하고자 하였다.

각 적층 공정 및 BBO 온도변화에 따른 여러 적층체들을 소결한 후 소결밀도 결과를 BBO 온도에 대해 종합하여 Fig. 3에 나타내었다. 결과를 보면 일정한 BBO 온도에서 탈지된 시편들은 적층조건에 상관없이 거의 일정한 소결밀도값을 보이고 있다. 이는 각 적층조건에 따라 적층밀도 값은 다르지만 본 실험에서 사용한 조성이 92% 알루미늄산화물 첨가된 탈크와 카올린으로부터의 SiO<sub>2</sub>, MgO 성분으로 액상이 형성되어 치밀화되는 액상 소결기구에 의해 소결되기 때문에 비슷한 소결밀도값을 갖는 것으로 생각된다. 그러나, BBO 온도에 따라서는

비교적 큰 차이를 나타내고 있다. 즉, BBO 온도가 높은 시편일수록 소결밀도 값은 증가하였고, 이는 BBO 된 시편 내부에 존재하는 잔존 유기물의 양과 관련이 있다고 생각된다. 본 실험에서 사용된 세라믹계에서 액상을 형성할 수 있는 성분은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO계이고 상평형도로부터 액상이 형성될 수 있는 최저온도는 1355°C이다. 그리고, 유기물을 N<sub>2</sub> 분위기에서 열처리하여 TGA를 측정할 결과 약 1200°C 부근에서도 미량의 무게감량이 일어남을 확인하였고, 세라믹 용제로서 탈크와 카올린을 사용하여 저온 액상 형성이 가능하고, 환원분위기에서 소결시켰으므로 액상소결이 일어나는 온도에서도 완전한 탄소분해가 일어나지 않을 가능성이 있는 것으로 예상

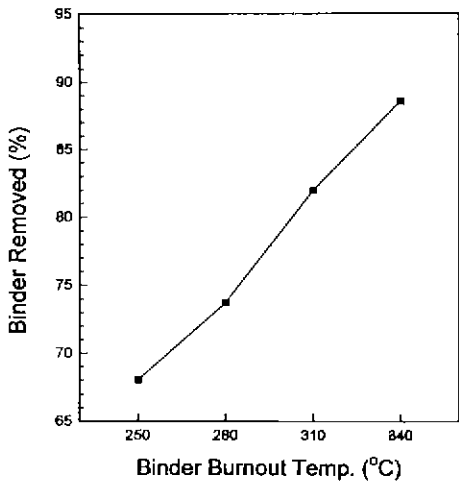


Fig. 2. Changes of organic binder removed within green laminate with binder burnout temperature.

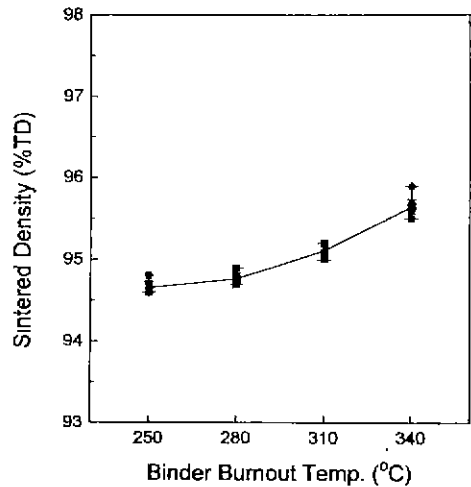


Fig. 3. Changes of sintered density with and binder burnout temperatures.

Table 1. Sintering Shrinkages in X-Y Direction with Lamination Condition and Binder Burnout (BBO) Temperatures.

Lamination condition		Sintering shrinkage in X-Y direction (%)			
		BBO temp. 250°C	BBO temp. 280°C	BBO temp. 310°C	BBO temp. 340°C
T=65°C t=1 min	P=10 MPa	15.54	15.62	15.75	15.67
	P=30 MPa	13.83	13.99	14.16	14.09
	P=50 MPa	13.17	13.28	13.46	13.42
P=30 MPa t=1 min	T=65°C	13.83	13.99	14.16	14.09
	T=75°C	13.08	13.27	13.37	13.39
	T=85°C	12.61	12.82	12.99	12.97
P=30 MPa T=65°C	t=1 min	13.83	13.99	14.16	14.09
	t=3 min	13.57	13.64	13.80	13.86
	t=5 min	13.38	13.53	13.62	13.56

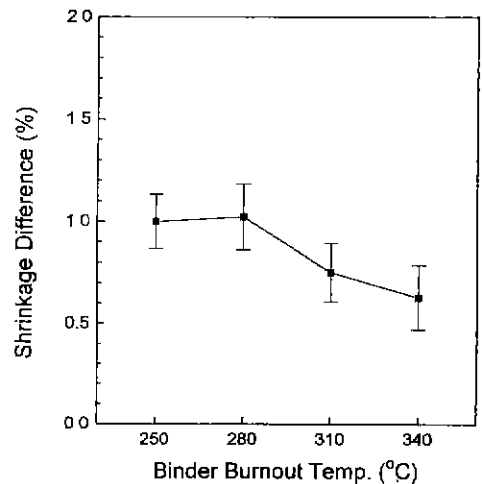
**Table 2.** Sintering Shrinkages in Z Direction with Lamination Condition and Binder Burnout (BBO) Temperatures.

Lamination condition		Sintering shrinkage in Z direction (%)			
		BBO temp. 250°C	BBO temp. 280°C	BBO temp. 310°C	BBO temp. 340°C
T=65°C t=1 min	P=10 MPa	14.64	14.82	15.14	15.30
	P=30 MPa	12.94	13.03	13.52	13.51
	P=50 MPa	12.25	12.42	12.81	12.95
P=30 MPa t=1 min	T=65°C	12.94	13.03	13.52	13.51
	T=75°C	12.04	12.26	12.53	12.70
	T=85°C	11.39	11.54	12.08	12.10
P=30 MPa T=65°C	t=1 min	12.94	13.03	13.52	13.51
	t=3 min	12.38	12.46	12.95	13.08
	t=5 min	12.34	12.35	12.63	12.83

된다. 따라서 잔존 유기물은 고온에서 분해되어 탄소성분으로 존재하게 되고, 이러한 탄소성분이 젖은 수소내에 존재하는 미량의 산소와 반응하여 기체화되고, 이러한 가스가 외부로 확산되기 이전에 세라믹스의 액상 소결이 일어나서 시편 내부에 폐기공으로 남게되어 BBO 온도가 낮을 경우에 소결밀도가 낮아진 것으로 생각된다. 결국 92% 알루미늄 성분의 다층 세라믹스 팩키지 제조시 소결밀도는 세라믹 입자의 충전밀도(적층밀도)보다는 열처리 공정에 크게 의존함을 알 수 있었다.

Table 1에는 적층공정 및 BBO 온도에 따른 각 시편의 X-Y 방향(면방향)으로의 선 수축율을 측정하여 나타냈다. 적층조건에 따라 소결 수축율의 차이값을 나타내고 있으며, 이러한 결과는 앞선 적층밀도 값과 비교해볼 때 직접적인 관련이 있는 것으로 판단된다. 적층밀도가 높은 시편일수록 높은 충전밀도로 인하여 입자간의 간격이 작아지고 소결시 입자 이동거리가 작아지므로 선 수축율이 작아지게 된다. 그리고, 이러한 경향은 적층밀도 결과치와 비슷한 양상이 되고, 이는 최종 소결밀도가 적층조건에 상관없이 거의 동일하기 때문이라고 생각된다. 그리고, BBO 온도가 높을수록 소결 수축율이 약간 증가하는 경향이 있고, 이는 BBO 온도에 따라 소결밀도가 증가하기 때문에 나온 결과라고 생각된다.

그러나, Z 방향(두께방향)으로의 선 수축율 결과를 보면(Table 2) X-Y 방향과는 다른 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. Z 방향으로의 수축율은 전체적으로 X-Y 방향의 수축율 값에 비해 낮은 값을 나타내고, BBO 온도에 따라서는도 X-Y 방향에 비해 비교적 큰 차이를 나타내고 있다. 이러한 현상은 적층시 압력으로 인하여 Z 방향으로 효과적인 충전이 일어나게 되어 Z 방향의



**Fig. 4.** Shrinkage difference between the X-Y direction and the Z direction with binder burnout temperatures. (shrinkage difference (%)=shrinkage in X-Y direction (%)—shrinkage in Z direction (%)).

수축율이 낮은 것으로 생각된다. 그리고, BBO 온도가 높은 시편일수록 잔류 탄소량이 적고 이에 따라 소결 치밀화의 방해 효과가 적어서 Z 방향의 수축율이 높아진 것으로 생각된다.

BBO 온도의 영향을 관찰하기 위해 앞선 실험의 결과를 종합하여 BBO 온도에 따른 X-Y 방향과 Z 방향의 수축율 차이값을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 여러 적층 조건하에서도 BBO 온도가 증가할수록 방향에 따른 수축율 차이값이 대체로 감소하였고, 이에 따라 BBO 온도가 높았던 시편은 탄소에 의한 영향이

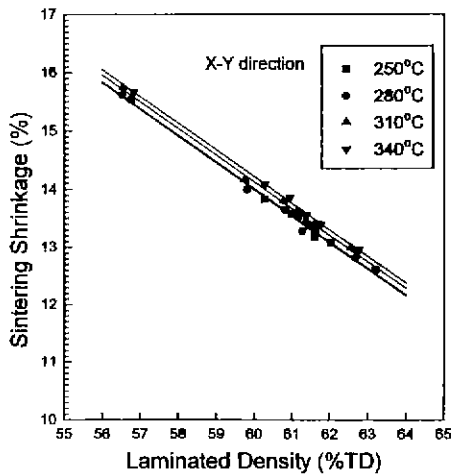


Fig. 5. Changes in sintering shrinkages in X-Y direction with laminated densities and binder burnout temperatures.

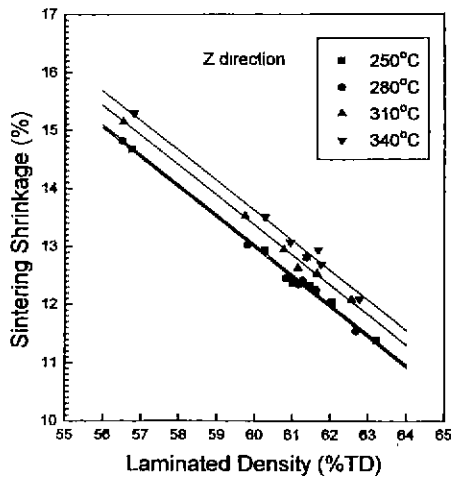


Fig. 6. Changes in sintering shrinkages in Z direction with laminated densities and binder burnout temperatures.

작아져서 두께방향으로의 치밀화가 잘 일어났음을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 소결밀도가 거의 동일한 본 시스템에서 소결 수축율은 적층공정에 의한 적층밀도 값과 관련이 있음을 알 수 있었고, BBO 온도 및 X-Y, Z 방향에 따라서도 다른 수축율 값을 나타낼 수 있었다. 이러한 결과들을 종합해서 해석해 보고자 모든 적층조건에서 나타난 적층밀도값에 따른 수축율 값으로 재구성하여 Fig. 5, 6에 나타내었다. X-Y 방향의 선수축율 값을

보면(Fig. 5) BBO 온도에 따라 약간의 차이는 나타나지만 직선적으로 거의 동일한 선상에 위치하고 있고, 이것은 슬러리 조성 및 소결온도 등의 다른 공정변수가 동일할 경우 적층 온도, 압력, 시간의 적층공정 변수에 무관하게 수축율값은 적층밀도값에만 의존함을 나타내는 결과임을 알 수 있었다. 각 BBO 온도에 따른 적층밀도와 수축율 값을 근접하는 1차 함수로 나타내면 다음과 같다.

$$250^{\circ}\text{C} : y = 41.6190 - 0.4602 x \quad (1)$$

$$280^{\circ}\text{C} : y = 41.4273 - 0.4574 x \quad (2)$$

$$310^{\circ}\text{C} : y = 41.7786 - 0.4609 x \quad (3)$$

$$340^{\circ}\text{C} : y = 41.7498 - 0.4589 x \quad (4)$$

여기서, y: linear shrinkage (%)

x: laminated density (%TD)

이 값은 기울기가 거의 일치하고 있으므로 기울기의 평균값으로 다시 나타내면 다음과 같다.

$$250^{\circ}\text{C} : y = 41.57 - 0.46 x \quad (5)$$

$$280^{\circ}\text{C} : y = 41.55 - 0.46 x \quad (6)$$

$$310^{\circ}\text{C} : y = 41.69 - 0.46 x \quad (7)$$

$$340^{\circ}\text{C} : y = 41.78 - 0.46 x \quad (8)$$

Fig. 6에 나타난 Z 방향의 선 수축율 값을 보면 X-Y 방향의 수축율 값에 비해 낮은 값을 보여주고 있다. 이 값을 역시 적층밀도 값과 소결 수축율간에 직선적인 관계가 성립함을 알 수 있고, 기울기 역시 거의 동일하였고 이를 아래의 식으로 나타내었으며, 이상의 식에서 오차범위는  $\pm 0.1\%$ 로 결과치에 매우 근접한 식임을 알 수 있다.

$$250^{\circ}\text{C} : y = 44.04 - 0.52 x \quad (9)$$

$$280^{\circ}\text{C} : y = 43.99 - 0.52 x \quad (10)$$

$$310^{\circ}\text{C} : y = 44.38 - 0.52 x \quad (11)$$

$$340^{\circ}\text{C} : y = 44.63 - 0.52 x \quad (12)$$

X-Y, Z 방향에 따른 소결 수축율의 함수값을 보면 동일 적층밀도 하에서 X-Y 방향의 소결 수축율은 Z 방향에 비해 큰 값을 나타낼 수 있다. 그런데, 위의 식에서 중요한 점은 적층밀도 증가에 대한 수축율 감소의 기울기가 X-Y 방향과 Z 방향에서 다르게 나타난다는 점이고, 이러한 현상은 green sheet 자체의 특성과 적층

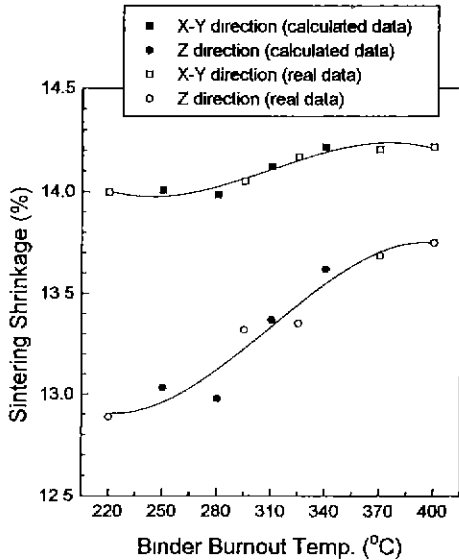


Fig. 7. Changes in sintering shrinkages of X-Y and Z directions with binder burnout temperatures at 60% laminated density.

공정에 관련이 있다고 생각할 수 있다. 압력을 가하지 않은 green sheet 자체의 수축율을 측정하면 X-Y 방향으로로는 17.09%, Z 방향으로로는 18.16%의 값을 나타내고 있고, 이 값으로부터 sheet 내의 입자의 충전이 두께 방향보다는 평면방향으로 조밀하다고 판단되어 진다. 이러한 상태에서 열간 가압의 적층공정을 통해 green sheet 내의 입자가 느슨한 구조를 갖는 Z 방향으로의 충전이 X-Y 방향의 충전보다 효과적으로 일어나게 되어 적층밀도에 대한 소결 수축율의 기울기가 Z 방향에서 더 급한 값을 나타내었다고 생각된다.

Fig. 7에는 윗 식을 이용하여 적층밀도가 60%일 때 BBO 온도에 따른 소결 수축율 값을 계산하여 나타내었고, 적층밀도를 60%로 조절된 적층체를 다른 BBO 온도에서 열처리한 후 소결시킨 시편의 수축율 결과를 함께 나타내었다. BBO 온도가 증가함에 따라 소결수축율은 증가하였고, Z 방향의 소결수축율은 X-Y 방향에 비해 큰 증가를 나타내었다. 220°C~400°C까지의 전 구간에서 수축율 값을 비교해보면 약 280°C에서 340°C 사이 구간에서 소결수축율의 직선적인 증가현상을 관찰할 수 있었고, 이 온도구간 전, 후에는 비슷한 수축율 값을 가짐을 알 수 있었다. 이는 수소, 질소 혼합상태의 환원분위기 소결이라도 젖은 수소내에 존재하는 미량의 산소에 의해 제거될 수 있는 임계 탄소양이 존재한다고 생각되며 이러한 임계값의 존재로 280°C 이전의 BBO

온도에서는 비슷한 수축율 값을 나타내고, 280°C 이후의 BBO 온도에서는 BBO 된 시편내부에 존재하는 탄소양에 따라 수축율 값이 결정된다고 생각되며, 340°C 이상의 온도 구간에서는 시편내에 제거된 유기물양이 90% 이상이 되어 그 영향이 작아져서 비슷한 수축율 값을 나타낸 것으로 생각된다. 따라서 이러한 수축율의 경향은 열처리 공정 변수와 관련되는 것으로 보이고, 실제로 환원분위기에서 소결되는 다층 세라믹 제조시 최적의 BBO 온도는 유기물이 최대한으로 제거되면서 금속의 산화는 일어나지 않는 온도이고, 텅스텐/알루미늄 계에서는 이러한 온도구간은 280°C~340°C 사이에 존재하게 되어 BBO 온도의 선택은 소결 수축율에 중요한 영향을 끼치게 됨을 알 수 있다.

일반적으로 sheet의 특성은 세라믹과 유기물, 용매간의 혼합비, 슬러리의 레올로지 특성, casting 조건 등의 여러 변수에 따라 좌우되어 green tape의 물성 및 적층특성에 영향을 미치게 된다. 그리고, 적층밀도와 소결수축율과의 관계로부터 얻어진 기울기는 sheet 특성, 적층 및 소결 특성의 모든 공정이 관련된 종합적인 값으로 생각할 수 있고, 따라서 이러한 기울기값은 다층 세라믹 제조공정을 전체적으로 비교, 평가할 수 있는 특성치로 활용할 수 있으리라고 생각한다.

#### 4. 결 론

환원분위기 소결조건에서 92% 알루미늄 성분의 다층 세라믹 제조시 나타나는 적층공정과 BBO 공정변수에 따른 소결체 특성을 비교, 관찰하였고 그 결과는 다음과 같다.

1. 적층 공정 변수에 따라 적층밀도는 각각 다른 값을 나타내었으나, 동일한 BBO 온도하에서는 적층변수에 무관하게 거의 일정한 소결밀도 값을 나타내었으며, BBO 온도가 증가함에 따라 소결밀도 값은 증가하였다.
2. 소결체의 선수축율 값은 적층공정에 따라 다른 값을 나타내었고, X-Y 방향의 선수축율은 BBO 온도에 따라 큰 차이를 보이지 않았으나, Z 방향의 선수축율은 BBO 온도에 따라 수축율 차이가 나타났으며, 전체적으로 X-Y 방향에 비해 낮은 수축율 값을 가짐을 알 수 있었다.
3. X-Y 방향과 Z 방향간의 수축율 차이는 BBO 온도가 증가함에 따라 대체적으로 감소하는 경향을 나타냈다.
4. 소결시 선수축율 값은 적층밀도 값에만 의존하였으며, 이들 값 사이에는 직선적인 관계가 있음을 알 수 있었고, BBO 온도가 다른 경우에도 기울기는 동일하였으나, X-Y 방향과 Z 방향간에는 다른 기울기 값을 나

타내었다.

## REFERENCES

1. D.L. Wilcox, "Ceramic for Packaging Part 1, 2," *Solid State Technology*, Jan., 55-60, 1971.
2. R.R. Tummala, "Ceramics in Microelectronic Packaging," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(4), 752-758 (1988).
3. G. Behrens and A.H. Heuer, "Microstructural Characterization of Cofired Tungsten-Metallized High-Alumina Electronic Substrates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(10), 2815-2824 (1992).
4. R.R. Tummala and E.J. Rymaszewski, *Microelectronics Packaging Handbook*, pp. 455-522, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
5. J. Guille, A. Bettinell, J. Boissier and J.C. Berniers, "Cosintering of Alumina with Cobalt or Chromium doped Tungsten at 1400°C," *J. Mat. Sci.*, **24**, 97-100 (1989).
6. 大塚寛治, *セラミック 多層配線基板*, pp. 59-91, 内田老鶴園, 1987.
7. H. Yan, W.R. Canon and D.J. Shanefield, "Evolution of Carbon during Burnout and Sintering of Tape-Cast Aluminum Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(1), 166-172 (1993).
8. J. Wang, "Effect of Pressing Method on Organic Burnout," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(9), 2627-2629 (1992).
9. J.S. Sung, K.D. Koo and C.K. Yoon, "Shrinkage Control with Variation of Lamination Condition in Multilayer Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33**(11), 1253-1259 (1996).