

저 유전성 Mullite/Glass 복합체에 관한 연구

백용혁, 김주영, 강선명

전남대학교 세라믹공학과 · 신소재 기술연구소, 광주, 500-757
(1999년 9월 16일 접수)

Low dielectric mullite/glass composites

Yong-Hyuck Baik, Joo-young Kim and Seon-Myung Kang

Department of Ceramic Engineering, Advanced Materials Research Center, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received September 16, 1999)

요 약 Kaolin으로부터 합성한 mullite에 borosilicate계 유리를 혼합하여 기판재료로 적합한 저유전성 Mullite/Glass 복합체를 제조하였다. 유리를 첨가함으로써 액상소결에 의한 Cu, Au, Ag-Pd 등의 배선 사용이 가능한 저온에서 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. 기판의 물성저하의 원인이 되는 유리의 결정화는 나타나지 않았다. 소결온도 950~1100°C의 범위에서 유리 50 wt%의 조성의 복합체에서 유전상수 약 5.2~5.4 (at 1 MHz), 열팽창률 $5.3\sim 5.6 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, 꺾임강도 130 MPa로 high-performed substrate로서 적합한 특성을 나타내었다.

Abstract Low dielectric Mullite/Glass composites for substrates were fabricated by mullite synthesized from kaolin and alumina, and borosilicate glass. By the liquid-sintering, the composites were densified at low sintering temperature in air, allowing cofiring with Cu, Ag, Au and Ag-Pd. Crystallization of the borosilicate glass was not occurred. The mullite/50 wt% glass composites fired between 950 and 1100°C showed good properties for high-performed substrate, such as low dielectric constant (5.2~5.4, at 1 MHz), low coefficient of thermal expansion ($5.3\sim 5.7 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$), and bending strength of 130 MPa.

1. 서 론

최근 반도체분야 기술의 발전에 따라 고집적화, 미세화, 고속화의 장치(device)가 더욱 요구되고 있으며, 이러한 장치들은 효과적으로 열을 발산하는 성질과 신호를 고속으로 전송시키는 능력을 요구하고 있다. 따라서 반도체소자를 실장하는 회로기판(circuit board)에도 종래의 플라스틱 기판으로는 만족할 수 없는 고밀도, 다기능성을 필요로 하는 세라믹스를 이용한 새로운 장치들이 개발되었다. 세라믹스가 기판용으로 사용되는 이유는 세라믹스의 높은 기계적 강도와 넓은 온도범위에서의 높은 전기적 저항성과 기판 위에 있는 회로용 재료들의 상태변화 과정에 대한 화학적 안정성 등이 우수하기 때문이다[1].

현재까지 기판재료로 널리 사용되어 온 알루미늄 세라믹스 재료는 내식성, 기계적 강도, 치수안정성등이 우수한 반면, 1500°C 이상의 고온소성이 필요하고, 열팽창계수($7.0 \times$

$10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)가 $\text{Si}(4 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$ 가 큰 결점과 alumina 자체의 유전율(9.8, at 1 Mhz)이 높아 연산속도가 고속화된 반도체 소자(high performed device)에 부적합하였다. 또한 고온에서의 소성으로 도체재료도 W, Mo 등 저항이 높은 내열성 금속을 사용해야 하기 때문에 미세 배선형성이 어렵고 금속의 산화를 방지하기 위하여 소성시 환원분위가 필요하다 등의 제약조건이 있다[2].

이러한 점을 개선하고자 현재 알루미늄에 유리를 첨가하여 저온에서 전극재료로서 Cu와 동시소성이 가능한 기판재료에 관한 연구들이 보고되어지고 있다. 기판재료로서 mullite는 상대적으로 alumina에 비해 저열팽창성($4.0 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$), 저유전율(6.8, at 1 MHz), 내열충격성 및 높은 화학적 안정성등의 우수한 특성을 가지고 있다[3-5]. 그러나 mullite는 용점이 1800°C 이상으로 높고, 치밀한 소결체를 얻는데 고온소성(1500°C 이상)이 필요하다. 이 문제점을 해결하기 위하여 유리질을 소결조제로 첨가하고 있다. 유리를

소결조제로 사용하면 종전의 기관재료에 비하여 낮은 온도에서 소결이 가능하며, 유리의 조성이나 혼합비율을 조정하면 유전율과 열팽창계수도 조정할 수 있다[6]. 붕규산 유리(borosilicate glass)는 기계적 성질은 좋지 않지만 낮은 유전상수(≈ 4 , at 1 Mhz)와 낮은 열팽창계수($5 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)를 가지고 있으므로 기관재료로서 뿐만 아니라 소결조제로서도 우수한 특성을 가지고 있다.

본 연구에서는 mullite 미분말과 붕규산 유리를 사용하여 Ag, Au, Cu, Ag-Pd 등의 배선과의 동시소성이 가능한 온도에서 다층배선 기관재료(multilayer ceramic substrate)로서 mullite/borosilicate glass 복합체의 제조조건과 특성을 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1. 사용원료 및 시편제조

본 실험에 사용된 원료는 mullite를 합성하기 위한 뉴질랜드 kaolin과 순도 99% alumina(SAL사, Japan) 및 borosilicate glass를 사용하였다.

Mullite질 원료는 우선 뉴질랜드 kaolin을 attrition mill에서 분쇄하여 평균입径 약 2.3 μm 의 미분말을 얻고, 여기에 mullite 조성이 되도록 0.4 μm 의 alumina를 첨가, 혼합한 후 500 kg/cm²의 압력으로 성형하여 1500°C에서 3시간 소성 후 다시 attrition mill로 미분쇄하였다. 이때 평균입径은 약 0.6 μm 이었으며 XRD로 mullite 결정상인 것을 확인하였다.

붕규산 유리는 자동차 전조등용 borosilicate계 페유리를 attrition mill에서 분쇄한 평균입径 0.4 μm 의 미분말을 사용하였으며 I.C.P 분석결과를 Table 1에 나타내었다.

Mullite와 붕규산 유리의 혼합비는 합성한 mullite에 붕규산 유리를 40~60 wt% 범위에서 5 wt% 간격으로 조합한 후 무수 에틸알콜중에서 각 원료의 비중 차이로 인한 분리가 일어나지 않은 상태로 될 때까지 에틸알콜을 서서히 증발시키면서 혼합하였다. 혼합된 조합물은 50°C로 조절된 건조기에서 약 10시간 건조하였다.

Table 1
Chemical composition of borosilicate glass

Component	wt%
SiO ₂	71
B ₂ O ₃	16
Na ₂ O	8
Al ₂ O ₃	3
K ₂ O	1.5
Fe ₂ O ₃	0.04

건조된 조합물은 30 MPa의 압력으로 금형에서 예비 성형한 후 가압 방향에 따른 물성의 이방성을 방지하기 위하여 100 MPa의 성형압으로 냉간정수압(Cold Isostatic Pressing) 성형하였다. 기공율, 꺾임강도 및 열팽창 측정용 시편은 5×8×30 mm의 각주형으로, 유전율 측정용 시편은 직경 1 cm, 두께 약 1 mm인 disk형으로 각각 성형하였다.

각 성형체들은 소성온도에 따른 물성의 변화를 검토하고자 900°C부터 50°C 간격으로 1100°C까지 각각 소성하였으며, 각 소성온도에서 2시간 유지시킨 후 냉각하였다.

2.2. 물성 측정

합성한 mullite에 붕규산 유리를 40~60 wt% 범위에서 5 wt% 간격으로 첨가한 후 유리의 첨가량 변화와 900~1100°C 범위에서의 소성온도 변화에 따른 기공율, 겉보기 비중, 소성수축율, 꺾임강도, 열팽창율, 유전율 등을 측정하고 구성광물 및 미세구조는 X-선회절 분석 및 SEM으로 관찰하였다.

각 소결체의 기공율은 아르키메데스(Archimedes) 원리를 이용한 KS L 3114에 준하였고, 꺾임강도는 소결된 시편의 표면을 연마한 후 3 point bending 방법으로 상온에서 측정하였으며 이때 cross head speed는 0.5 mm/min이고 span의 길이는 20 mm로 하였다.

열팽창율 측정은 상온부터 300°C까지 Dilatronic(Theta Industries사, U.S.)를 이용하여 5°C/min의 승온속도로 측정하였다.

유전율 측정은 시편을 경면연마한 후 silver paste로 전극을 만든 후 상온에서 Impedance/Gain-phase Analyzer (4194A, Hewlett Packard사, U.S.)를 사용, Capacitance를 측정(1 MHz, 실온)하여, 유전율을 계산하였다.

소결체의 결정상을 확인하기 위하여, X-선 회절분석(Rikaku사, Ni filter, 35 Kv~15 mA, Cu-K α)을 행하였으며, 미세구조는 시편을 1000grit로 연마한 후 화학적으로 etching하여 SEM(Jeol-5200)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기공율 및 소성수축율

소성온도 변화에 따른 mullite/glass 복합체의 기공율과 겉보기 비중의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 붕규산 유리 40 wt% 첨가의 경우, 온도가 높아지면 기공율이 감소하고 있으나 기관재료로서 적합한 1% 미만의 기공율을 가진 치밀한 소결체는 얻을 수 없었고, 45 wt%를 첨가한 경우, 1100°C에서 0.2%의 기공율을 나타내었다. 붕규산 유리의

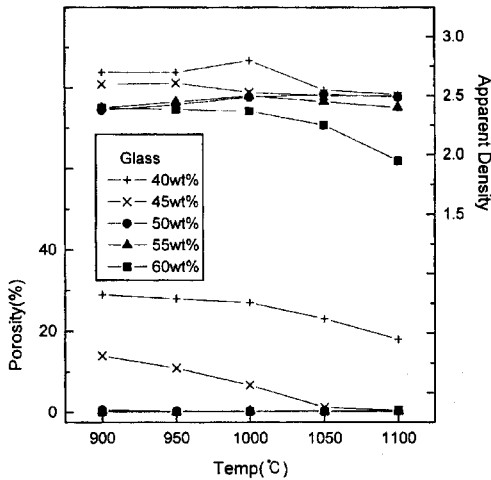


Fig. 1. Porosity and apparent density versus sintering temperature as function of borosilicate glass content (wt%).

첨가량이 50~55 wt%일 경우 900~1100°C의 소성온도 범위에서 1% 미만의 기공율을 가진 치밀질 소결체를 얻을 수 있었으며, 이때의 겔보기 비중은 약 2.38~2.5이었다. 그러나 60 wt%를 첨가한 조성에서는 1% 미만의 기공율을 나타내었지만 소성중 변형(shape distortion)이 일어났다. 겔보기 비중의 변화를 보면, 소성온도가 높아지면서 붕규산 유리 55 wt%의 경우 1050°C부터 소량 감소하기 시작하였고, 60 wt%의 경우 1050°C 이상에서 급격히 감소하기 시작하였다. 이는 소결과정에서 폐기공의 생성때문이라고 생각된다. 소성온도 900~1100°C 범위에서 큰 변화

없이 가장 안정한 시편은 붕규산 유리 50 wt%를 첨가한 조성이었다.

소성온도에 따른 소성수축율의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 붕규산 유리의 첨가량이 50 wt%일 때 소성수축율은 900~1100°C의 소성온도 범위에서 급격한 변화를 보여주는 곳이 없이 서서히 증가하였다. 55 wt% glass 조성의 경우, 소결온도 900~1000°C의 범위에서는 소성온도에 따른 수축율의 변화가 거의 없었으나 1050°C 이상에서는 감소하는 경향을 나타내었고, 60 wt%의 경우에는 1050°C 이상에서 수축율이 급격히 감소하면서 유리의 연화에 의한 변형이 발생하였다.

일반적으로 green sheet 위에 후막 금속도체를 인쇄하여 동시에 소성하는 경우 green sheet의 허용 수축율은 11~19% 정도[7]이므로 본 실험결과 모든 시편의 소성수축율은 만족하였으나, 소성온도 900~1100°C 범위에서 급격한 변화가 없는 가장 안정된 시편은 붕규산 유리 50 wt%의 조성이었다.

3.2. 꺾임강도

소성온도에 따른 꺾임강도의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 꺾임강도는 붕규산 유리의 함량증가와 소결온도의 상승에 비례하는 경향을 나타내었다. 그러나 붕규산 유리 60 wt%를 함유한 경우 소성온도 1050°C부터 강도는 급격히 감소하였다. 이는 붕규산 유리의 첨가량이 많을 경우 소성온도가 어느 온도 이상으로 되면 점성이 낮아지면서 변형이 발생하고 또한, 겔보기 비중이 감소(Fig. 1)하는 것으로 보아 폐기공(closed pore)이 생성되었기 때문이라 생각된다.

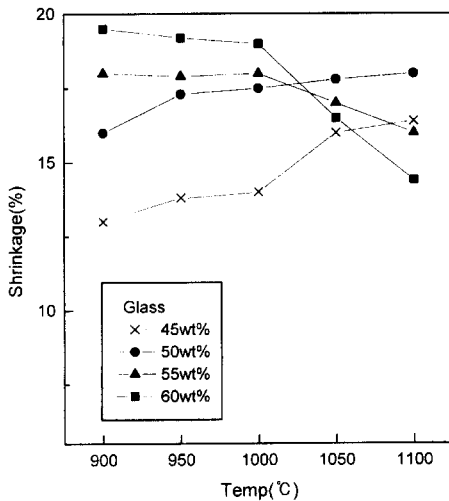


Fig. 2. Shrinkage versus sintering temperature as a function of borosilicate glass content (wt%).

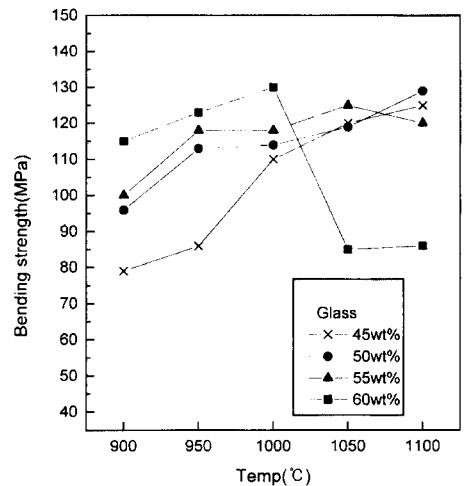


Fig. 3. Bending strength versus sintering temperature as a function of borosilicate glass content (wt%).

다. 붕규산 유리 첨가량이 50 wt%와 55 wt%의 경우에는 소성온도에 따른 쥘임강도의 값은 비슷한 경향을 나타내었 으며, 950°C 이상의 소결온도에서 기판재료로서 만족할만한 110 MPa 이상의 쥘임강도 값을 나타내었다. 첨가량이 45 wt%인 경우에는 1000°C 이상의 소성온도가 되어야 110 MPa 이상의 쥘임강도 값을 나타내고 있다.

3.3. 열팽창율

겉보기 비중, 소성수축율 및 쥘임강도 측정 결과로부터 기판재료로 가장 적합하다고 생각되는 붕규산 유리 50 wt%의 조성에 대하여 소성온도에 따른 열팽창계수 측정 결과를 Fig. 4에, 붕규산 유리 50 wt%의 조성을 1000°C에서 소성한 시편의 열팽창율을 실리콘 및 다른 기판재료들과 비교하여 Fig. 5에 각각 나타내었다.

실리콘 반도체를 소장하는 기판에서, 실리콘 chip과 기판 사이에 열팽창율의 차이가 크게 되면 열응력이 발생되므로, 결국 실리콘 반도체 chip이 단락되는 원인이 되기도 한다.

Fig. 4에서 열팽창계수의 경향을 보면, 소성온도가 높아 지면서 열팽창계수는 계속 감소하여 1000°C에서 소성한 시편이 가장 낮은 값($5.3 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)을 나타낸 후, 1050°C 이상에서 소성된 시편의 팽창계수는 다시 증가하고 있다. 이 값은 실리콘의 열팽창계수($4.0 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)에 가장 근접 하였다.

Fig. 5에서 실리콘 및 다른 기판재료들과 열팽창율을 비교해 보면, 소결온도 1000°C에서 소결된 붕규산 유리 50 wt%인 시편의 열팽창율은 200°C에서 실리콘과 거의 일치

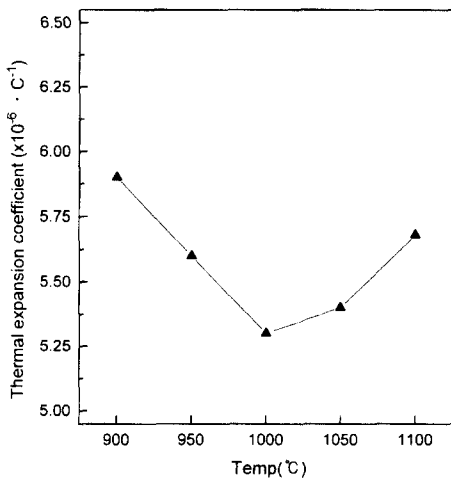


Fig. 4. Thermal expansion coefficient at 300°C of mullite/50 wt% borosilicate glass composites as a function of sintering temperature.

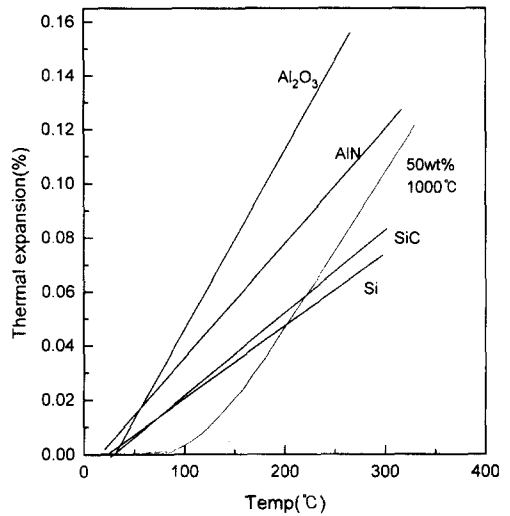


Fig. 5. Thermal expansion of mullite/50 wt% borosilicate glass composites sintered at 1000°C compared with Si and various substrate materials.

하였다. 또한 이들 시편들은 현재 많이 사용되고 있는 Al₂O₃ 기판재료 보다 열팽창율이 크게 낮았으며 특히, 최근 많은 연구가 진행되고 있는 AlN 및 SiC질 기판재료의 열 팽창율에 근접한 값을 나타내고 있었다.

3.4. 유전율

각 소성온도에 따른 붕규산 유리 50 wt%인 복합체의

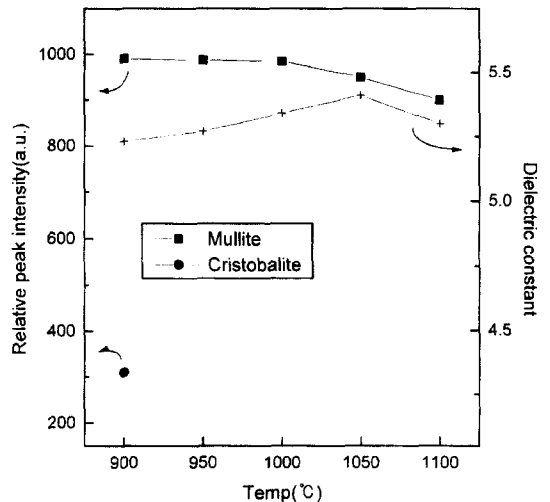


Fig. 6. Relative XRD peak intensity and dielectric constant of mullite/50 wt% borosilicate glass composites as a function of sintering temperature.

유전율과 결정상의 상대적인 양을 Fig. 6에 나타내었다. 이 조성에서 소결온도가 높아짐(900~1050°C)에 따라 유전율이 다소 증가하는 경향을 나타내고 있으나 그 값이 5.2~5.4로 거의 비슷하였다. 이는 기존의 Al_2O_3 질 기판의 유전상수 값의 약 1/2배이며, 또한 신호지연시간을 약 3 ns/m 정도 단축시킬 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 6에서 mullite 양의 변화와 유전율을 비교할 경우, 소결온도 1050°C 이하에서는 소결온도의 증가와 함께 mullite 양이 감소하면서 유전율 값이 증가하는 경향을 볼 수 있다. 이는 액상소결 과정에서 mullite 입자와 붕규산 유리 질 사이의 이온교환 반응에 의하여 mullite 성분중 Al 성분이 붕규산 유리속으로 유입되어 붕규산 유리의 Al_2O_3 함량이 증가되었기 때문에 유전율이 다소 증가되었다고 생각된다. 일반적으로 붕규산 유리의 조성중에 Al_2O_3 의 함량이 높으면 더 높은 유전율 값을 나타내며 실리카의 함량이 많을수록 유전율이 낮아지는 것[8]과 같은 경향을 보이고 있다. 소결온도 1100°C에서 붕규산 유리 55 wt% 이상의 소결시편 물성을 보면 붕규산 유리의 함량이 증가할수록 겔보기 비중이 크게 감소하고, 소성수축율이 적어지며 격임강도 또한 크게 낮아지고 있다. 이는 붕규산 유리 함량이 증가할수록 폐기공의 생성량이 많아지기 때문이라 생각되며, 붕규산 유리 50 wt%의 시편에서도 격임강도는 다소 증가하고 있으나 겔보기 비중 및 소성 수축율은 1050°C와 1100°C에서 차이가 없는 것으로 보아 폐기공의 생성이 극히 적게나마 일어날 수 있고 이것이 유전율을 감소시키는 것으로 생각된다.

3.5. 결정상과 미세구조

유리의 결정화가 일어날 경우 상전이에 의한 급격한 열팽창이 일어나 유리와 열팽창계수의 차이가 크게되면, 이는 열을 많이 발생하는 고속연산용 고집적 회로기판으로서 치명적인 결점을 갖게 된다. 또한 이러한 열팽창계수의 차이는 기계적 물성의 저하를 유발[9]하기도 한다.

Fig. 7에 붕규산 유리 50 wt% 조성 복합체의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 소성온도 900°C에서는 cristobalite peak가 나타났으나, 950°C 이상에서는 cristobalite 상이 나타나지 않았다. 이는 소결온도가 증가함에 따라 mullite로부터의 Al^{3+} 이온이 붕규산 유리속으로 확산(Fig. 6)되었으므로 붕규산 유리의 분상이 일어나지 않았다고 생각되며 이는 Y. Imanaka[10] 등이, 붕규산염 유리내에 여러 종류의 충전재를 넣어 본 결과 Al을 함유한 Al_2O_3 , AlN, mullite와 같은 충전재를 첨가하면 결정화를 억제할 수 있다고 한 연구보고와 일치하였다.

Fig. 8은 1000°C에서 소성한 붕규산 유리 50 wt% 조성 시편의 미세조직을 SEM으로 관찰한 것으로 기공이 거의 존재하지 않은 치밀한 조직을 나타내고 있으며, 주상의

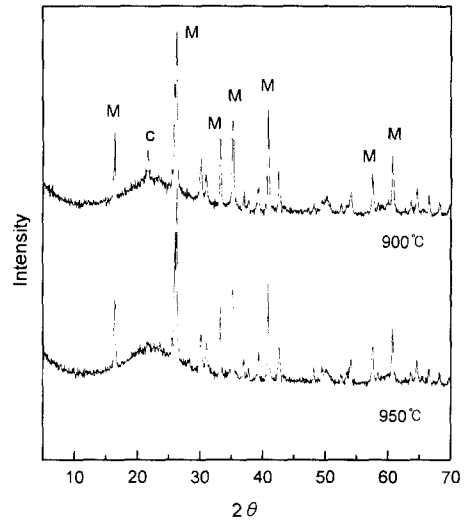


Fig. 7. XRD patterns of mullite/50 wt% borosilicate glass composites according to sintering temperature (C: cristobalite, M: mullite).

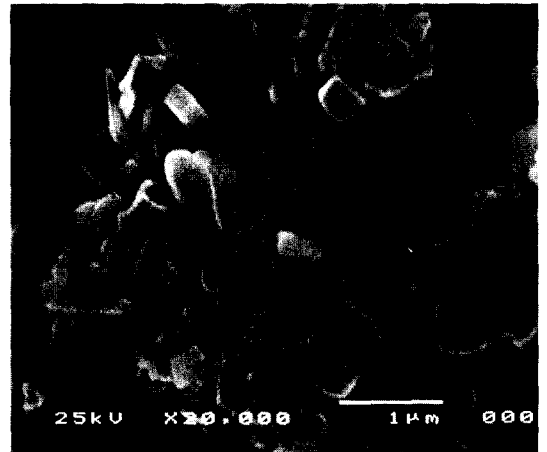


Fig. 8. SEM photograph of etched surface in section of mullite/50 wt% borosilicate glass composites sintered at 1000°C.

mullite 결정들이 유리질 matrix속에 균일하게 분포되어 있는 것을 보이고 있다.

4. 결론

뉴질랜드 kaolin에 alumina를 첨가하여 합성한 mullite에 붕규산 유리를 혼합하여 Ag, Au, Cu, Ag-Pd 등의 배선과의 동시소성이 가능한 1000°C 이하의 저온에서 기판재료로서 적합한 Mullite/Borosilicate Glass 복합체를

제조하였다.

1) 50 wt% 붕규산 유리 복합체는 기판재료로서 적합한 치밀질의 소결체를 950°C~1100°C의 소결온도 범위에서 제조할 수 있었다. 이때 소결체의 밀도는 약 2.38~2.51 g/cm³, 꺾임강도는 약 110~130 MPa이었다.

2) 유전상수는 약 5.2~5.4(at 1 MHz)이었고, 소성온도가 높아짐에 따라 유전율은 증가하였으나 기존의 alumina 기판에 비하여 매우 낮은 유전을 값을 나타내었다.

3) 열팽창계수는 $5.3\sim 5.6 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ (25~300°C)로서, 실리콘의 $4.0 \times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 에 매우 근접한 값을 나타내었으며 붕규산 유리의 양이 적을수록 실리콘의 열팽창계수에 근접하였다.

4) Mullite에 붕규산 유리를 혼합하여 소결하였을 때 붕규산 유리의 분상은 일어나지 않았다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 전남대학교 연구년 교수연구비 지

원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] Sprague, John L., IEEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Tech. 13(2) (1990) 390.
- [2] J.A. Olenick and K.M. Mason, Ceramic Engineering & Science Proceedings 9 (1988) 1567.
- [3] Rao R. Tummala, J. Am. Ceram. Soc. 74(5) (1991) 895.
- [4] Jau-Ho Jean and Tapan K. Gupta, IEEE Trans-PartB: Advanced Packaging. 17(2) (1993) 228.
- [5] Y. Shimada, *et al.*, IEEE trans. CHMT-6. 4 (1983) 382.
- [6] Rao R. Tummala, Am. Ceram. Soc. Bull. 67(4) (1988) 752.
- [7] 박태석, 월간세라믹스, 1월호 (1990) 63.
- [8] J.H. Park and S.J. Lee, J. Am. Ceram. Soc. 78(4) (1995) 1128.
- [9] Y. Imanaka, K. Yamazaki, S. Aoki, N. Kamehara and K. Niwa, J. Jan. Ceram. Soc. 97(3) (1989) 309.