

Anorthite계 LTCC소재에서 Glass 입도와 함량 변화에 따른 강도 특성

구신일^{1,2}, 신호순^{1,a}, 여동훈¹, 홍연우¹, 김종희¹, 남산^{1,2}

¹ 한국세라믹기술원 미래융합본부

² 고려대학교 신소재공학과

The Strength of Material with the Amount and the Particle Size of Glass on Anorthite System for LTCC

Sin-Il Gu^{1,2}, Hyo-Soon Shin^{1,a}, Youn-Woo Hong¹, Dong-Hun Yeo¹,
Jong-Hee Kim¹, and Sahn Nahm²

¹ IT Convergence Ceramic Div., Korea Institute of Ceramic Engineering Technology, Seoul 153-801, Korea

² Dept. of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received August 9, 2010; Revised October 18, 2010; Accepted October 23, 2010)

Abstract: Among LTCC material for substrate, the crystallized anorthite system was mainly studied as high strength material. However, specific factors that have affected on strength of material were studied insufficiently on anorthite system. In this study, the composition of anorthite glass was Ca-Al-Si-Zn-O. The changes of phase and microstructure were observed with the amount and the particle size of glass and the sintering temperature. It was studied that the factors affected on the strength of material. Phases of anorthite and $ZnAl_2O_4$ were formed with the increase of sintering temperature. The Al_2O_3 phase was increased with Al_2O_3 amount, acted as filler, and the strength of material is increased with Al_2O_3 phase. But phases of anorthite and $ZnAl_2O_4$ didn't affect on the strength of material. In the case of 60 vol% glass amounts and below 3.2 μm of glass particle size, the strength of material was decreased. It is thought that the decrease of strength was due to non-homogeneous mixing between glass powder and filler.

Keywords: LTCC, Strength, Anorthite, Particle size

1. 서론

Low temperature co-fired ceramics (LTCC)는 고적층이 가능하고, 낮은 저항을 가진 Ag나 Cu 전극과 동시소성 할 수 있기 때문에 기판 재료로써 많이 연구되고 있다 [1,2]. 이동통신기와 휴대 가능한 전자 기기의 발달로 인해 전자 부품들이 점차 소형화, 고

직접화 되고 있다 [3]. 이러한 전자 제품들이 휴대성이 강화되면서 충격에 강한 부품들이 요구되어지고 있다. 특히, 세라믹 부품 중에 LTCC 기판의 경우, 부품들이 고집적화 함에 따라 많은 전극 패턴과 via들이 내장되면서 기판에 응력이 증가하여 쉽게 파괴되는 단점을 가지고 있다 [4]. 그러나 기존에 연구되어 온 LTCC는 유전율이나 품질 계수와 같은 유전 특성에 대한 많은 연구 결과들을 보고하였지만, 물리적 특성인 소재의 강도에 관한 연구가 부족한 상황이다

a. Corresponding author; hshin@kicet.re.kr

[5,6].

LTCC 소재 중에서 소결 과정에서 결정화 되는 소재들이 고강도 특성을 나타내는 것으로 잘 알려져 있다 [7,8]. 그 중에서 anorthite상을 결정화하는 LTCC 소재가 고강도 특성을 나타내며 상이 안정적인 것으로 알려져 있다 [9,10]. 세라믹 소재의 강도는 소재 자체의 강도 뿐만 아니라 미세구조에 의해서도 많은 영향을 받는다. 이러한 미세구조는 원료의 입도, 소결 온도 및 제작 공정 등에 따라 변화할 수 있다. [11,12]. 그러나 아직까지 LTCC 원료의 특성과 강도의 상관관계에 대한 연구는 미비한 실정이다.

본 연구에서는 attrition mill을 이용하여 glass의 입도를 제어하였다. 제조된 Glass와 Al_2O_3 filler를 혼합하고 tape casting 공정으로 sheet를 제작하였다. Glass의 양과 입도 변화에 따라 제조된 시편의 미세구조와 상의 변화를 관찰하고 이를 통해 LTCC 소재의 강도에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

원료는 Ca-Al-Si-O계의 glass powder와 Al_2O_3 powder (AES-23, Sumitomo Co. Ltd., Japan)를 사용하였다. Glass powder는 20 ϕ 의 zirconia ball을 이용하여 건식으로 조분쇄 하였으며, 10 ϕ 의 zirconia ball을 이용하여 24시간 동안 ethanol을 용매로 습식 분쇄하여 제조하였다. 제조된 glass powder는 attrition mill (ATM-6407, Daewha tech Co. Ltd., Korea)을 이용하였으며, 5 ϕ 의 zirconia ball을 이용하여 450 rpm과 600 rpm의 속도로 ethanol을 용매로 하여 습식 분쇄함으로써 입자 크기를 제어하였다.

분쇄된 glass powder와 알루미늄 powder는 분산제 (Sn-9228, San Nopco Co. Ltd., Japan)와 toluene (99.5%, Daejung chemical and metal Co. Ltd., Korea)과 ethanol (99.5%, Daejung chemical and metals Co. Ltd., Korea)을 6 : 4로 섞은 용매를 이용하여 24시간 동안 분산하였다. 이렇게 분산한 슬러리에 바인더 (Polyvinyl butyral, BM-SZ, Sekisui, Japan)와 가소제 (Dibutyl phthalate, Daejung chemical and metals Co. Ltd., Korea)를 첨가하여 24시간 동안 혼합하였다. 얻어진 슬러리는 24시간 동안 저속으로 에이징 한 후 2.0 m/min의 속도로 50 μ m의 시트로 tape 성형하였다. 그린시트를 적층하고 잘라 ISO 14704의 테스트 기준으로 샘플을 제작하였다. 성

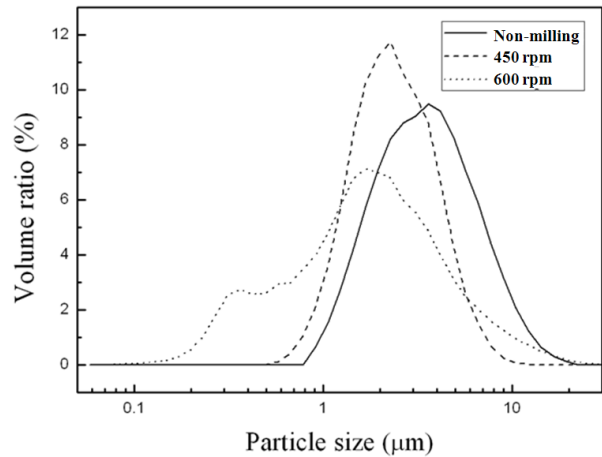


Fig. 1 The particle size of glass powder with rpm by attrition mill.

형 샘플은 500 $^{\circ}$ C도에서 1시간 동안 burn-out하였다. 소결은 850 $^{\circ}$ C와 900 $^{\circ}$ C까지 5 $^{\circ}$ C/min으로 승온한 후 15분간 유지하고 로냉하였다.

Powder의 particle size는 입도분석기 (Masterizer S, Malvern, USA)를 이용하여 측정하였다. 3-점 곡 강도는 만능시험기 (4202, Instron, USA)을 이용하여 측정하였다. 상의 분석은 X-선 회절장치 (M03XHF²², MAC Science Co. Ltd., Japan)를 이용하였으며, 미세구조는 주사전자현미경 (JSM 6700F, JEOL, Japan)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 attrition mill의 속도에 따른 glass 입도의 변화를 나타낸 것이다. 분쇄를 하지 않은 glass powder는 D_{50} 이 3.2 μ m의 입도를 나타내었으며, monomodal 형태의 입도분포를 나타내었다. 13시간 동안 450 rpm으로 분쇄한 경우, glass powder는 D_{50} 이 2.2 μ m로 낮아졌으며 monomodal 형태의 입도분포를 나타내었다. 600 rpm에서 13시간 동안 분쇄한 경우, D_{50} 은 1.6 μ m로 줄어들었지만 입도분포가 bimodal의 형태를 나타내었다. 높은 속도로 분쇄를 할 경우, 분쇄 효율은 올라가지만 분쇄 초기에 수백 nano 크기의 입자들이 생성되게 된다. 분쇄된 nano 크기의 입자들은 분쇄가 진행됨에 따라 분쇄 효율을 떨어뜨리게 되어 입도 분포가 bimodal 형태를 나타내게 된다

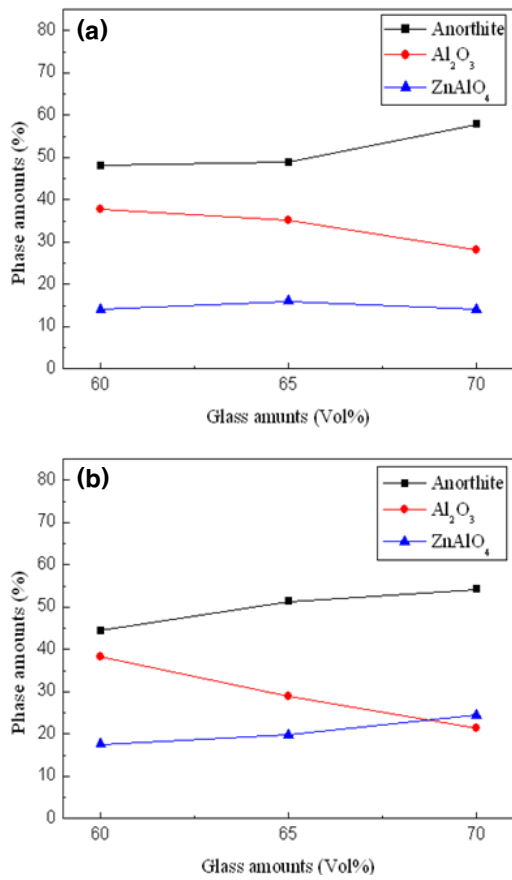


Fig. 2. Phases with glass amounts and sintering temperature. sintered at (a) 850°C and (b) 900°C.

[13]. 일반적으로 tape casting에 사용되는 powder의 크기는 1-5 μm 크기의 powder들이 많이 사용된다. 전체적으로 크기가 일정하고 10 μm 이상의 powder가 적은 450 rpm으로 밀링한 powder가 tape casting 공정에 사용하기에 적절하다고 보여진다.

그림 2는 glass의 입도와 함량에 따른 결정구조의 변화를 나타낸 그림이다. 상의 양은 X-ray diffraction pattern 중에 주 peak의 상대적인 intensity를 가지고 비교하였다. 소결온도가 850°C인 그림 2(a)의 경우를 보면 anorthite, Al₂O₃ 및 ZnAl₂O₄ 상들이 생성되었다. Filler인 Al₂O₃는 유리의 조성인 SiO₂, CaO 및 Al₂O₃와 반응하면서 anorthite 상을 형성하였다 [14]. Glass의 함량이 증가함에 따라 anorthite 상은 증가하고 Al₂O₃의 양은 감소한 반면, ZnAl₂O₄의 상은 일정하였으며 glass는 X선 회절분석으로는 거의 확인되지 않았다. 소결 온도가 900°C인

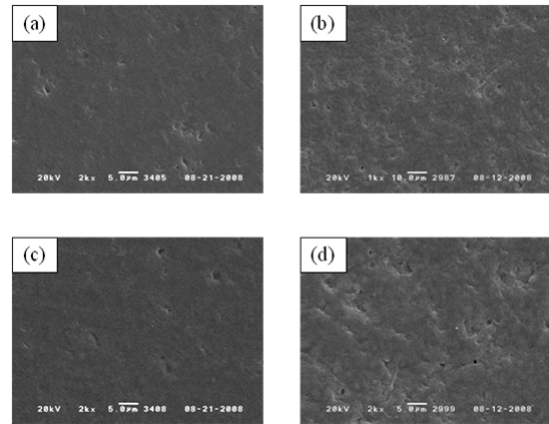


Fig. 3. Microstructure with glass amounts and sintering temperature. sintered at 850°C; (a) 60 vol%, (b) 70 vol%, sintered at 900°C (c) 60 vol% and (d) 70 vol%.

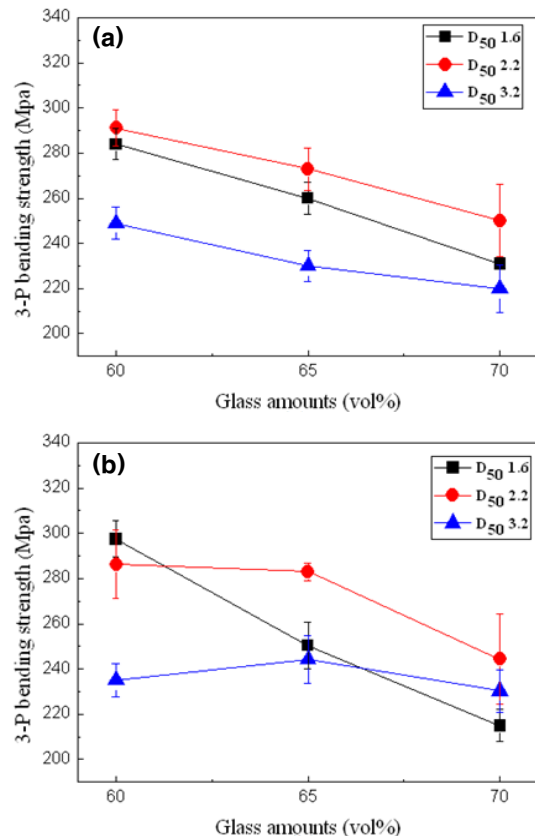


Fig. 4. 3-P strength variation with with glass amounts and sintering temperature; sintered at; (a) 850°C and (b) 900°C.

그림 2(b)의 경우, 850°C와 마찬가지로 anorthite, Al₂O₃ 및 ZnAl₂O₄ 상들이 생성되었으며, glass의 함량

이 증가함에 따라 Al_2O_3 의 함량이 감소하고 anorthite 상은 증가하였다. 소결온도가 900°C인 경우, 850°C에 비해 $ZnAl_2O_4$ 상은 증가하고 Al_2O_3 상이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 소결 온도가 증가함에 따라 filler인 Al_2O_3 가 glass의 ZnO와 반응하여 $ZnAl_2O_4$ 상을 생성하였으며, 따라서 Al_2O_3 의 상은 감소하는 것으로 보여진다. 하지만 anorthite 상은 소결 온도가 증가하더라도 양의 변화는 거의 없었다.

그림 3은 glass의 입도와 함량에 따른 미세구조 변화를 나타낸 것이다. 소결온도가 850°C 이상인 경우, 모든 조건에서 충분한 소결이 이루어져 치밀한 미세 구조를 나타내었다. 또한, 강도에 영향을 미칠 수 있는 큰 기공은 존재하지 않았으며 이를 통해 공정이 충분히 안정적으로 이루어진 것으로 판단된다.

그림 4는 glass의 입도와 함량에 따른 3점 곡강도의 변화를 나타낸 그림이다. 소결온도가 850°C 이상의 경우, glass의 함량이 증가함에 따라 강도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 glass 내에 존재하는 filler로 사용된 Al_2O_3 상이 crack의 전파를 막아줌으로써 강도를 증가시키는 것으로 보여진다 [15]. 이에 비해 소결온도가 900°C인 그림 4(b)에서는 전체적으로 강도가 모두 낮은 것을 볼 수 있다. 이것을 통해 glass와 Al_2O_3 가 반응하여 $ZnAl_2O_4$ 의 상이 생성되면서 Al_2O_3 상이 감소함에 따라 강도의 저하를 가져온 것으로 생각된다. 이 결과로부터 $ZnAl_2O_4$ 상은 강도에 거의 영향을 미치지 않고, Al_2O_3 상이 강도에 많은 영향을 미치는 것으로 볼 수 있었다. Glass의 함량이 60 vol%, 입도가 3.2 μm 의 경우에는 다른 조건에 비해 강도가 크게 떨어졌는데 이것은 filler ($D_{50}=1.5\mu m$)에 비해 glass 입자들이 커서 혼합의 균일성이 확보되지 못해 강도가 저하되는 것으로 보여진다 [16, 17]. 한편, glass 량이 상대적으로 많은 65, 70 vol%의 경우, glass의 양이 증가함에 따라 glass가 filler와 혼합이 잘 이루어져 입도와 상관없이 비슷한 강도를 보인 것으로 판단된다.

4. 결론

본 실험에서는 Anorthite계 glass를 이용한 glass/ Al_2O_3 composite LTCC 소재에서 glass의 함량, 입도 및 소결 온도 변화에 따른 상과 미세구조의 변화를 관찰하고 이들이 강도에 미치는 영향을 알아보았다. 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 온도가 증가함에 따라 anorthite 상과 $ZnAl_2O_4$ 상이 동시에 형성되는 것을 확인하였다.
2. Glass의 양이 증가함에 따라 Al_2O_3 상이 감소하였으며 그 결과 강도는 감소하였다. 한편, anorthite와 $ZnAl_2O_4$ 상은 강도 특성에 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.
3. Glass의 양이 60 vol% 이하 일 경우, 입도가 증가함에 따라 강도가 감소하였으며, 이것은 filler에 비해 glass의 입도가 크므로써 혼합이 충분히 균일하게 일어나지 않은 것이 원인으로 보인다. 따라서 glass의 함량이 증가함에 따라 충분히 혼합되어 입도에 따른 강도의 편차는 줄어든 것으로 판단된다.
4. Glass의 함량이 60%이고 입도가 2.2 μm 일 때, 280 MPa 이상의 높은 강도 값을 나타내었다.

REFERENCES

- [1] Y. Imanaka, *Multilayered low temperature cofired ceramics (LTCC) technology*, (Springer, New York, 2005) p. 5.
- [2] B. Schwartz, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**, 577, (1984).
- [3] Z. H. Park, H. S. Shin, D. H. Yeo, J. H. Kim, S. Nahm, and S. I. Gu, *J. Kor. Phys. Soc.*, **53**, 2654, (2008).
- [4] S. J. Hwang, J. H. Kim, H. S. Shin, J. H. Kim, and H. S. Kim, *Thermochimica Acta*, **469**, 104, (2008).
- [5] O. Dernovsek, A. Naeni, G. Preu, W. Wersing, M. Eberstein, and W. A. Schiller, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 1693, (2001).
- [6] C. C. Chiang, S. F. Wang, Y. R. Wang, and W. C. J. Wei, *Ceram. Int.*, **34**, 599, (2008).
- [7] A. Goel, D. U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, M. J. Ribeiro, and J. M. F. Ferreira, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 3231, (2007).
- [8] S. M. Wang and K. M. Liang, *J. Non-Cryst. Solids*, **354**, 1522, (2008).
- [9] C. L. Lo, J. G. Duh, B. S. Chiou, and W. H. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 2230, (2002).
- [10] V. M. F. Marques, D. U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, V. Kh. Gataullin, G. P. Kothiyal and J. M. F. Ferreira, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 2503, (2006).
- [11] K. Strecker, S. Ribeiro, R. Oberacker, and M. J. Hoffmann, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **22**, 169, (2004).
- [12] D. M. Liu, *Ceram. Int.*, **23**, 135, (1997).

- [13] R. Rajkhowa, L. J. Wang, J. Kanwar, and X. G. Wang, *Powder Technol.*, **191**, 155, (2009).
- [14] S. X. Dai, R. F. Huang, and D. L. Wilcox Sr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 828, (2002).
- [15] B. S. Kim, Y. N. Kim, E. S. Lim, J. H. Lee, and J. J. Kim, *Kor. Ceram. Soc.*, **42**, 110, (2005).
- [16] S. R. Braganca, C. P. Bergmann, and H. Hubner, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 3761, (2006).
- [17] D. Y. Lee, D. J. Kim, and B. Y. Kim, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 2173, (2002).