

LTCC 소재의 조성과 성형 공정에 따른 소결체의 강도 특성

구신일^{1,2}, 신호순^{1,a}, 여동훈¹, 남 산²

¹ 한국세라믹기술원 기초소재융합본부

² 고려대학교 신소재공학과

The Strength of Sintered Body with the Composition and the Forming Process of LTCC Materials

Sin Il Gu^{1,2}, Hyo Soon Shin^{1,a}, Dong Hun Yeo¹, and Sahn Nahm²

¹ Advanced Materials Convergence Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

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

(Received November 7, 2012; Revised November 27, 2012; Accepted November 29, 2012)

Abstract: According to the composition of LTCC material, though it was thought that bulk defect which was made in forming process effects on the densification during the sintering, it was not reported systemically. In this study, we evaluated crystal structure, 3 point bending strength, hardness and microstructure of the samples by uniaxial pressing and tape casting using the commercial powders of the crystallizing glass and the glass/ceramic composite. In the case of glass/ceramic composite, Viox-001 powder with residual glass in the sintering, 3 point bending strength was similar regardless of forming process due to fill the bulk defect by residual glass. In the case of crystallizing glass, MLS-22, because glass phase was small in the sintering, glass did not fill the pore in the sample by uniaxial pressing process, therefore, the 3 point bending strength of it was 167 MPa. However, the 3 point bending strength of the sample by tape casting was 352 MPa and much higher. Meanwhile, crystal structure and hardness were similar regardless of forming process.

Keywords: LTCC, Strength, Sintering, Forming

1. 서 론

LTCC (low temperature co-fired ceramic)는 저항이 낮은 Cu와 Ag 전극을 세라믹 기판 소재와 동시에

소결하는 소재 및 공정기술로써 PCB 기판에 비해 적층이 용이하고 RF 특성이 뛰어나 전자기기의 부품 및 기판 소재로 많이 이용된다 [1,2]. 또한, 휴대용 전자기기용 부품은 이전에 전자부품들에서 요구되지 않은 높은 강도와 같은 물리적 특성이 요구되고 있다 [3,4]. 하지만, 세라믹은 고분자 소재로 이루어진 PCB와 달리 취성이 크기 때문에 물리적 충격에 약하다 [3,4]. 특히, 휴대용 전자기기는 부품이 소형화, 고집적화되면서 다른 세라믹 부품의 같은 부피에 비해 매우

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

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

높은 밀도의 via와 도선들이 내장된다 [5,6]. 이러한 via와 도선들은 세라믹 부품에서 결합으로 작용하여 같은 크기의 다른 세라믹 전자 부품보다 물리적 충격에 취약하다. 세라믹의 강도는 세라믹 소결체 내의 결합에 의하여 많은 영향을 받는다 [7]. 특히, 금속이나 고분자에 비해 성형 방법에 따라 공정에서 생성되는 bulk 결합에 의하여 강도의 편차가 심하게 나타난다. LTCC 소재는 Cu나 Ag와 같은 전극과 동시 소결을 하기 위해, 알루미늄을 필러로 사용하고 유리를 matrix로 사용하여 점성유동을 통해 소결되는 것이 일반적인 소결 기구이다 [8,9].

한편, 최근 고강도 LTCC 소재로 많이 사용되는 anorthite 조성의 경우는 Ca-Al-Si-O계를 주원료로 하는 결정화 유리 조성으로 소결 과정에서 유리와 알루미늄이 입자가 반응하여 anorthite상이 생성되어 유리상에 의한 소결과 결정화에 의한 영향이 동시에 작용함으로 인하여 정확한 소결 메커니즘을 확인하기 어렵다 [10,11]. 따라서, LTCC 소재의 조성이 강도와 같은 물리적 물성에 미치는 영향 또한 정확히 설명되지 않고 있으며, LTCC 소재의 조성에 따라 그 소결 거동이 다르므로 구체적으로 설명하기 어렵다.

따라서 본 연구에서는 소결 기구가 서로 다를 것으로 예상되는 상용 소재 중에서 소결 중 결정화가 일어나 anorthite상을 형성하는 유리를 사용한 MLS-22와 소결 과정에서 결정화가 일어나지 않고 상호 반응이 거의 없는 glass/ceramic composite를 기본으로 하는 Viox-001의 두 LTCC 소재를 선정하였다. 두 소재는 성형 공정을 일축가압 성형과 테이프 캐스팅으로 변화함에 따라 소결 후 결정 구조와 미세 구조 변화를 관찰하고, 성형 공정과 소재의 변화가 강도 및 경도에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. 이 과정을 통하여 LTCC 소재의 특성에 따른 소결 기구 차이를 설명하고자 하였다.

2. 실험 방법

LTCC 조성은 상용 LTCC 소재 중 결정화를 기반으로 하는 조성인 MLS-22와 glass/ceramic composite을 기본 개념으로 하는 Viox-001을 사용하였다. 두 소재의 물성은 표 1에 나타내었다.

테이프 캐스팅 공정을 이용한 샘플 제작은 다음과 같다. Toluene/Ethanol 혼합 용매에 원료 파우더와 분산제 (BYK-111, BYK-chemie, Germany)를 넣고 볼밀을 이용하여 24시간 동안 분산하였다.

Table 1. Properties of selected LTCC materials.

Name	A	B
Manufacturer	NEG Co., Ltd. (Japan)	Viox Corp. (U.S. A.)
Product name	MLS-22	001
ϵ_r (@ 100 kHz)	7.6	7.1
Density (g/cm ³)	3.17	2.75
D ₅₀ (μm)	2.6	2.2
T _g (°C)	-	625
CTE (ppm/°C)	-	5.5

이렇게 분산된 slurry에 바인더 (Polyvinyl, 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 에이징한 후 2.0 m/min의 속도로 테이프 캐스팅하여 시트로 제작하였다. 제작한 시트는 적층 및 절단을 통해 시편을 제작하였다.

일축가압 성형 공정을 이용한 샘플 제작은 다음과 같다. 원료 파우더에 10 wt%의 PVA 용액을 소량 넣고, 30분 동안 혼합하였다. 과립화된 파우더는 몰드에 넣고 약 100 MPa의 압력으로 일축 가압 성형하였다. 제작된 샘플은 500°C까지 시트의 유기물 제거를 위해 2°C/min로 승온한 후 500°C에서 1시간 유지하였으며, 소결은 900°C까지 5°C/min로 승온한 후 900°C에서 30분 간 유지하고 로냉하였다. 3점 곡강도를 측정하기 위한 샘플의 크기 및 표면 처리 가공은 ISO-14704 표준에 따라서 진행되었다. 3점 곡강도는 강도측정기 (4202, Instron, U.S.A.)을 이용하여 측정하였으며, 경도는 경도계 (VMT-7, Matsuzawa Co. Ltd., Japan)을 이용하여 측정하였다. 결정구조는 X선 회절분석기 (M03XHF²², MAC Science Co. Ltd., Japan)를 이용하여 측정하였으며, 파우더의 형상은 전자현미경 (SEM hereafter) (JSM-7600F, Jeol, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 소결된 시편의 기공 형상은 광학현미경 (Camscope, Sometech Inc., KOREA)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 실험에 사용된 LTCC 소재의 파우더 형

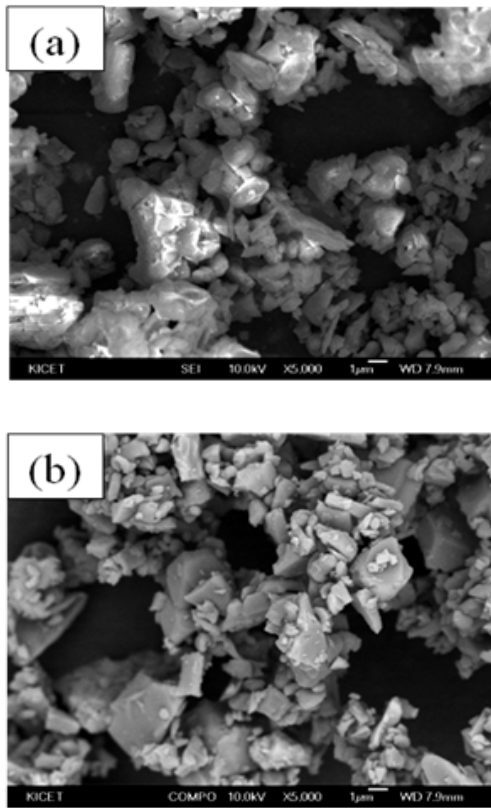


Fig. 1. Powder morphologies of materials, (a) A (MLS-22) and (b) B (Viox-001).

상을 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 두 소재 모두 Al_2O_3 /glass 혼합 상태로써 다양한 크기의 입자들이 섞여있는 것을 볼 수 있었다. 특히, 두 파우더 이미지 각각에서 유리 파우더로 보이는 수 마이크론 크기이며 각진 파우더들이 많이 관찰되었다. 유리 파우더는 입자 제거가 힘들고 분쇄가 어렵기 때문에 큰 입자들이 존재하였다. 파우더의 밀도는 A의 경우 3.17 g/cm^3 이며, B는 2.75 g/cm^3 로써 큰 차이를 보이지 않았다. 입도 또한 밀도와 마찬가지로 A의 D_{50} 은 $2.6 \mu\text{m}$ 이며, B의 D_{50} 은 $2.2 \mu\text{m}$ 로 큰 차이를 보이지 않았다. LTCC 용 소재인 A와 B 파우더의 소결 온도는 일반적인 LTCC 소결 온도인 900°C 로 정하였다.

그림 2는 A와 B 소재의 소결과 성형 방법에 따른 X선 회절분석 결과이다. 두 소재 모두 성형 방법에 따른 X선 회절 피크 상의 차이는 거의 관찰되지 않았다. A의 경우는 소결 전에는 유리와 Al_2O_3 상이 관찰되었지만, 소결 후에는 Al_2O_3 상과 새로운 anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$)상이 관찰되었다. B 소재는 소결 전에는

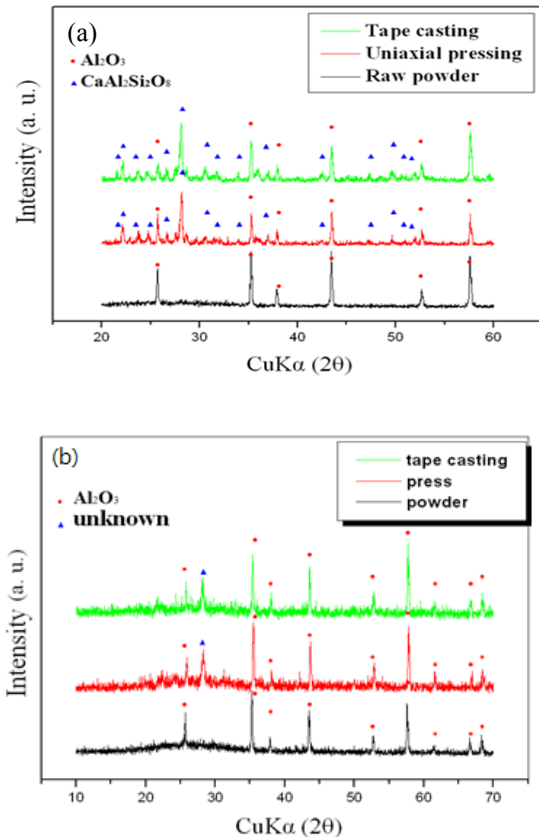


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of sintered specimen with sintering, composition and forming process, (a) A and (b) B material.

A와 마찬가지로 유리와 Al_2O_3 상이 관찰되었다. 그리고 소결 후에 원료에서 이미 관찰된 Al_2O_3 와 유리 상이 관찰되었으며 결정 구조가 확인되지 않는 새로운 상이 일부 나타났다. A는 소결 후에 모두 결정상인 Al_2O_3 와 anorthite상이 나타났지만, B는 유리상이 존재할 경우 나타나는 결정분석 결과를 나타내어 많은 양의 유리들이 존재하는 것을 X선 분석 결과로 확인할 수 있었다. 특히, A의 경우, X선 회절분석 결과로 볼 때 유리가 완전히 사라진 것을 볼 수 있었다. 하지만, B는 새로운 상은 나타났지만, 유리 상이 남아있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 잔여 유리 상은 소재의 물리적 특성과 미세구조에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

그림 3은 A와 B의 LTCC 소재를 이용하여 성형 방법에 따른 소결 시편의 경도를 측정된 결과이다. A 소재를 이용하여 일축가압성형 공정에 의해 제작된

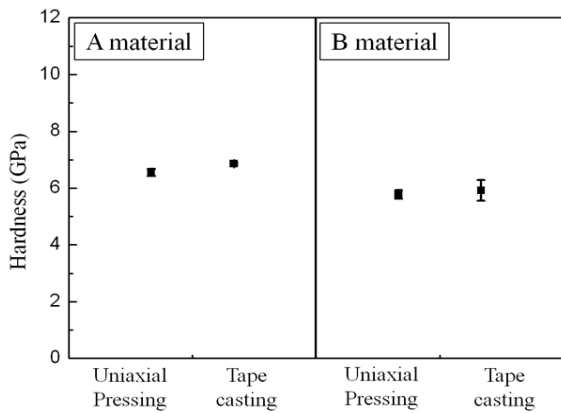


Fig. 3. Hardness of sintered specimen with composition and forming process.

시편은 6.55 GPa의 값을 나타냈으며, 테이프 캐스팅 공정에 의해 제작된 시편은 6.86 GPa를 나타내어 두 공정에 따른 경도의 차이는 거의 나타나지 않았다. 또한, B 소재의 경우 일축가압성형 공정에 의해 제작된 시편은 5.77 GPa를 나타냈으며, 테이프 캐스팅 공정에 의해 제작된 시편은 5.92 GPa의 경도 값을 나타내었다. A 소재로 제작된 시편이 B 소재로 제작된 시편에 비해 약간 더 높은 경도를 나타내었다. 그러나 두 소재의 경도는 테이프 캐스팅 공정에 의해 제작된 시편이 일축가압성형 공정에 의해 제작된 시편보다 각각 약간 높은 값을 나타내었지만, 두 공정에 따른 경도의 차이는 미미하였다. 세라믹의 경도는 제조 공정보다는 소재에 많은 영향을 받는 물질이기 때문에 두 소재 모두 공정에 대한 경도의 편차가 적은 것으로 사료된다 [12].

그림 4는 A와 B 소재의 성형 방법에 따른 소결 시편의 3점 곡강도를 나타낸 그림이다. A 소재의 경우, 일축가압성형 공정에 의해 제작된 시편은 167 MPa의 낮은 강도를 나타냈으며, 테이프 캐스팅 공정에 의해 제작된 시편은 352 MPa의 높은 강도를 나타내었다. 이에 비해 B 소재의 경우, 일축가압성형 공정으로 제작된 시편은 207 MPa를 나타냈으며, 테이프 캐스팅 공정으로 제작된 시편도 214 MPa의 3점 곡강도 값을 나타내었다. 이처럼 A 소재의 경우는 일반적인 세라믹 소재에서 나타나는 것처럼 공정에 따른 강도의 편차가 크다. 하지만, B 소재는 공정에 따른 편차가 거의 없었다. 특히, 건식 성형 중 하나인 일축가압성형 공정은 과립의 형성 및 충전이 간이 몰드를 이용한

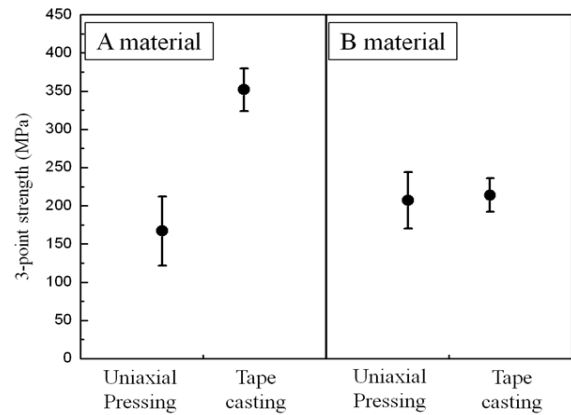


Fig. 4. 3-point strength of sintered specimen with composition and forming process.

실험에서 정밀하게 조절하기 힘들기 때문에 성형 과정에서 결함이 많이 생길 수 있다 [13]. 따라서 일반적인 세라믹 소재는 A 소재와 같이 건식공정으로 제조한 시편이 습식 공정에 의해 제작된 시편에 비해 낮은 3점 곡강도 값을 나타내게 된다. 하지만, B 소재는 공정에 상관없이 일정한 강도를 나타내었다. 이러한 차이는 그림 2에서 보듯이 유리 상이 많이 존재하는 소결 기구에서 소결 후에 남아있는 유리에 의하여 많은 영향을 받을 것으로 생각된다. 유리는 고온에서 용융되어 성형 시 발생한 bulk 결함에 흘러 들어감으로써 결함을 채워줄 수 있다. 그림 2(b)에서 보듯이 B 소재의 경우, 소결 후에도 많은 양의 유리들이 존재하기 때문에 건식 성형에서 만들어진 결함들을 유리가 채워줌으로써 테이프 캐스팅으로 제작된 시편과 비슷한 강도를 나타낸 것이다. 하지만, A 소재는 소결 과정에서 유리가 거의 모두 새로운 결정상으로 변화되면서 기공과 같은 결함을 충분히 채워주지 못했기 때문에 이들 결함이 파괴원으로 작용하여 3점 곡강도를 급격히 낮추는 원인으로 작용한 것으로 판단된다.

그림 5는 A와 B 소재의 성형 방법에 따른 소결 시편의 광학 사진이다. A 소재는 그림 (a)에서 보듯이 일축가압성형을 통해 제작된 시편의 단면에서 기공과 같은 bulk 결함이 다수 존재하는 것을 볼 수 있다. 이에 비해 테이프 캐스팅에 의해 제작된 시편은 결함 없이 깨끗한 단면이 관찰되었다. 또한, B 소재에서는 그림 (c)와 (d)에서 보듯이 공정에 상관없이 깨끗한 단면을 나타내었다. 이들 결과는 그림 4에서 3점 곡

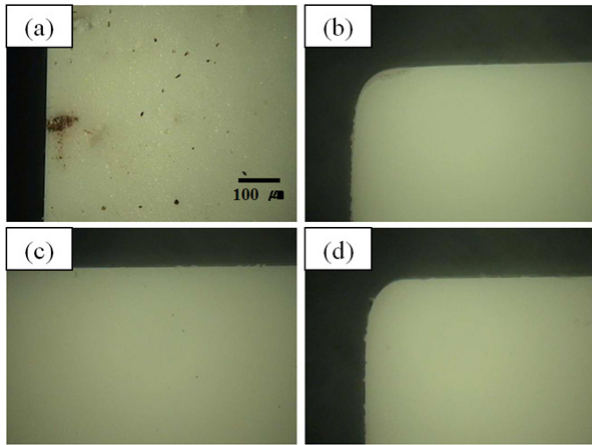


Fig. 5. Pore image of sintered body of (a) A material by uniaxial pressing, (b) A material by tape casting, (c) B material by uniaxial pressing, (d) B material by tape casting.

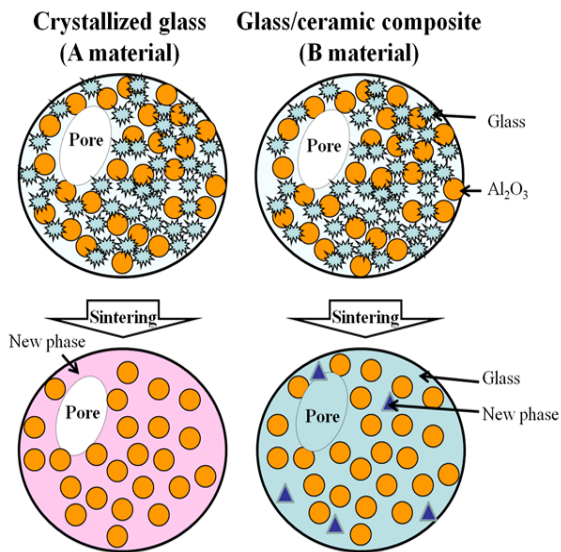


Fig. 6. Schematic diagram of sintering mechanism with the glass composition.

강도 결과로부터 예측한 일축가압성형 공정을 통해 제작된 소결 시편 미세구조와 잘 일치하는 것으로 확인되었다.

그림 6은 결정화 glass 조성인 A 소재와 glass/ceramic composite 조성인 B 소재의 소결 기구를 나타낸 모식도이다. MLS-22와 같이 소결 후에 유

리가 거의 남지 않고 전체적으로 결정화가 되는 경우에는 유리들이 공정 진행 중에 생성된 기공을 충분히 채워주지 못하기 때문에 일축가압성형과 같이 결함이 많이 형성되는 공정을 사용하게 되면 낮은 강도를 나타내게 된다. 하지만, B 소재와 같은 glass/ceramic composite 조성은 소결 온도에서도 충분한 양의 유리가 존재하기 때문에 공정 중 발생하는 bulk 결함들을 채워줄 수 있어서 공정에 따른 강도 편차를 줄이게 된다. 이처럼 LTCC 소재는 소결 과정에서 결정화되지 않고 남는 유리의 양이 증가함에 따라 bulk 결함이 감소하게 되며, 이에 따라 공정에 따른 강도의 차가 현격히 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

상용 LTCC 소재 중 소결 과정에서 결정화가 발생하는 A 소재 (MLS-22)와 glass/ceramic composite 조성인 B 소재 (viox-001)를 이용하여 성형 방법에 따른 기계적 특성 변화 및 소결을 관찰한 결과는 다음과 같다.

1. 소결 공정에서 유리 상이 많이 남아있는 B 소재는 남은 유리 상들이 공정 중 발생하는 기공과 같은 bulk 결함을 채워줌으로써 성형 방법과 상관없이 비슷한 수준의 3점 곡강도를 나타내었다.

2. 소결 공정에서 결정화되는 A 소재는 결함이 많이 존재하는 일축가압성형 공정에 비하여 테이프 캐스팅 공정이 352 MPa의 매우 높은 3점 곡강도를 나타내었다.

3. 소결 시, 두 소재 모두 공정에 상관없이 비슷한 결정구조와 정도 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] S. J. Hwang and J. H. Kim, *Thermochi. Acta*, **469**, 104 (2006).
- [4] X. Zhou, E. Li, S. Yang, B. Li, B. Tang, Y. Yuan, and S. Zhang, *Ceram. Int.*, **38**, 5551 (2012).
- [5] Y. J. Choi, J. H. Park, W. J. Ko, I. S. Hwang, J. H. Park, and J. G. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 562 (2006).

- [6] W. Smetana, B. Balluch, G. Stangl, E. Gaubitzer, M. Edetsberger, and G. Kohler, *Microelectron. Eng.*, **84**, 1240 (2007).
- [7] E. Blond, N. Schmitt, F. Hild, Ph. Blumenfeld, and J. Poirier, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 1819 (2005).
- [8] S. X. Dai, R. F. Huang, and D. L. Wilcox Sr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 828 (2002).
- [9] S. I. Gu, H. S. Shin, Y. W. Hong, D. H. Yeo, J. H. Kim, and S. Nahm, *J. KIEEME*, **23**, 864 (2010).
- [10] C. L. Lo, J. G. Duh, B. S. Chiou, and W. H. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 2230 (2002).
- [11] Z. H. Park, B. O. Park, S. I. Gu, H. S. Shin, D. H. Yeo, and J. H. Kim, *J. Kor. Phys. Soc.*, **53**, 2467 (2008).
- [12] D. Chicot, D. Mercier, F. Roudet, K. Silva, M. H. Staia, and J. Lesage, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 1905 (2007).
- [13] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, (Marcel Dekker Inc., New York, 1995) p. 97.