

## 초음파 분무를 이용한 세라믹 테이프의 성형

윤정한 · 박양수 · 심수만 · 이해원\*

홍익대학교 재료공학부

\*한국과학기술연구원 세라믹공정센터  
(1999년 3월 4일 접수)

### Fabrication of Ceramic Tape By Ultrasonic Spray

Jung Han Yoon, Yang Soo Park, Soo Man Sim and Hae Won Lee\*

School of Materials Science and Engineering,

Hong-Ik University, Chochiwon 34-31, Chungnam 352-820, Korea

\*Ceramic Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received March 4, 1999)

#### 초 록

단분산 구형 입자로 된 실리카 슬러리와 알루미늄 슬러리를 초음파 분무하여 테이프를 제조하고, 슬러리의 배합 조성에 따른 테이프의 성형성을 조사하였다. 증발속도가 비교적 빠른 용매는 기공과 균열을 발생시키며, 용매-결합제의 화학적 친화력이 큰 용매는 표면에서 결합제가 분리되어 결합제의 분포를 불균일하게 하였다. 증발속도가 느리고 용매-결합제의 화학적 친화력이 작은 용매에 결합제와 가스제의 양을 조절한 결과, 입자 충전과 결합제의 분포가 균일하고 결합이 없는 실리카 테이프를 성형할 수 있었다. 슬러리의 고상 부피와 공급속도를 조절함으로써 테이프의 두께를 제어할 수 있었으며, 고상 부피가 7 vol%인 알루미늄 슬러리로부터 두께가 15  $\mu\text{m}$ 인 테이프의 성형이 가능하였다.

#### ABSTRACT

Ceramic tapes were fabricated by ultrasonically spraying slurries of monodispersed spherical silica and alumina powders. Effects of slurry compositions on tape forming were investigated. A relatively fast rate of solvent evaporation caused pores and cracks to be formed. A good chemical affinity between solvent and binder gave rise to binder separation, resulting in inhomogeneous distribution of binder. Defect-free silica tapes with uniform distribution of particle packing and the binder were obtained from the solvent having a low chemical affinity and a slow evaporation rate and containing appropriate amounts of the binder and the plasticizer. Tape thickness could be controlled by adjusting solids loadings and slurry feed rates. It was possible to fabricate a tape in 15  $\mu\text{m}$  thickness from 7 vol% alumina slurry.

**Key words :** Ultrasonic spray, Tape, Slurry, Silica, Alumina

#### 1. 서 론

초음파 분무는 세라믹 진동자에서 발생하는 초음파가 용액의 표면에 집중되면 용액의 분출이 일어나면서 용액의 표면에 생기는 모세관 파(capillary wave)로 인하여 미세한 액적으로 분리되는 원리이다.<sup>1,2)</sup> 이를 이용한 초음파 분무 노즐은 연속적으로 공급되는 용액이 노즐 주위의 진동자에 의해 초음파를 흡수하여 진동하고 적절한 진폭에서 모세관 파가 형성되면서 노즐 끝에서 액적이 분무되는 장치이다. 진폭이 너무 크면 cavitation에 의해 용액은 액적으로 되지 않고 그대로 분출된다. 특히, KHz 대의 진동 주파수를 사용하고 진폭을 조절하면 고체 입자들이 분산되어 있는 슬러리의 분무가 가능하다.<sup>3)</sup> 이 장치는 일정한 양의 용액을 연속적으로 공급하면서 분무

속도를 저속으로 유지할 수 있는 장점이 있어 사진식각(photo lithographic) 용액을 실리콘 웨이퍼 위에 spin coating 하는데 사용하여 용액의 소모를 최대한 줄이고, 알루미늄 슬러리를 초음파 분무건조하여 과립을 만들었다는 보고도 있다.<sup>4)</sup>

슬러리 내의 입자가 분산 용매와 함께 분무되려면 입자의 크기, 고상 부피(solids loading), 입자와 용매간의 상호작용 등이 고려되어야 한다. 입자는 분무되는 액적의 크기보다 훨씬 작아야 하며, 입자 직경이 액적의 1/10 보다 크면 슬러리는 잘 분무되지 않는다.<sup>5)</sup> 뿐만 아니라, 입자 크기가 적당하더라도 분무는 슬러리의 점도, 입자의 분산상태 등에 영향을 받는다. 분자량이 큰 고분자가 용해되어 있는 용액에서는 고분자의 농도가 낮더라도 초음파로 인한 고분자들의 응집성 때문에 분무가 일어나

지 않을 수가 있다. 슬러리의 경우에는 입자와 용매간의 상호작용이 없으므로 용매의 점도가 높더라도 입자는 단순히 액적 내로 이동되어 용매와 함께 분무되는 것으로 알려져 있다. 그러나 고상 부피가 증가하면 슬러리의 점도도 높아지므로 초음파의 전달이 어렵기 때문에 분무가 잘 되지 않는다.<sup>4)</sup>

본 연구에서는 입자가 잘 분산되어 있는 미세한 슬러리 액적을 초음파 분무하여 입자의 충진이 치밀하고 결합이 없는 세라믹 테이프의 성형을 시도하였다. 미립의 단분산 구형입자로 된 실리카 슬러리의 배합 조성이 테이프의 성형성에 미치는 영향을 조사하였으며, 고상 부피를 달리한 알루미늄 슬러리로 테이프를 제조하여 입자 충진 상태와 테이프 두께 등의 미세구조를 관찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 슬러리의 제조

단분산 실리카 구형입자 분말을 다음과 같이 합성하였다. 순도 99.9%의 에탄올에 0.25 mol/L(에탄올)의 TEOS(98%, Across)를 용해하여 만든 용액을 교반하면서 진한 NH<sub>4</sub>OH 3 mol/L(에탄올)를 첨가하여 얻은 실리카 입자를 15분 동안 초음파 분산시킨 후 filter press (Millipore)로 여과하고 이온교환수로 세척하는 과정을 4번 반복한 후 80°C에서 24시간 동안 건조하였다.

실리카 슬러리는 분말에 유기용매와 분산제를 첨가하여 불필한 다음 결합제와 가소제를 혼합하여 다시 불필하여 제조하였다. 용매는 이소프로필 알코올(IPA)에 톨루엔, 아세톤, methyl ethyl ketone(MEK) 등을 혼합하여 사용하였으며, 분산제, 결합제 및 가소제로서 각각 KD-1(ICI Chemical), polyvinyl butyral(PVB, Monsanto)와 dibutyl phthalate(DBP, Yakuri)를 사용하였다. Table 1에서와 같이 용매의 혼합비가 다른 슬러리 외에 톨루엔/IPA(85/15) 혼합용매에 결합제와 가소제의 양을 2:1의 중량 비로 유지하면서 10/5에서 25/12.5까지 증가시킨 슬러리를 만들고, 모든 슬러리의 고상 부피를 7 vol%로 유지하였다. 알루미늄 슬러리는 알루미늄 분말(AKP-50,

Sumitomo)로 위와 같은 방법으로 제조하였다. 톨루엔/IPA(85/15) 혼합용매를 사용하였으며, 결합제, 가소제와 분산제의 양을 분말에 대해 10:10:1의 중량 비로 고정하고 고상 부피를 7~18 vol%로 변화시켜 슬러리를 만들었다.

### 2.2. 테이프 성형

테이프 성형에는 작동 주파수가 48 KHz인 초음파 분무 노즐(Sono-Tek Co.)을 사용하였다. 분말의 입도를 레이저 회절 입도분석기(SALD-2001, Shimadzu)로 측정할 결과, 실리카 입자는 평균 직경이 0.34 μm인 단분산의 분포를 나타내고 있으며, 알루미늄 입자는 평균 직경이 0.36 μm으로 분말의 95%가 ~0.1 μm에서 ~1.0 μm 범위에 분포되어 있었다. 두 분말의 입자는 노즐에서 분무되는 슬러리 액적(40 μm)에 비해 훨씬 작기 때문에 슬러리의 분무가 가능하였다.<sup>4)</sup> 고상부피가 10 vol%인 알루미늄 슬러리의 점도를 점도계(DV-III, Brookfield)로 측정할 결과, 55 s<sup>-1</sup>의 전단속도에서 63 mPa·s로 약간의 의사소성(pseudoplastic)을 나타내었으며, 슬러리의 점도는 순수한 용액의 경우 분무 가능한 최대 점도인 50 mPa·s보다 높지만 분무에는 영향을 미치지 않았다.<sup>4)</sup>

테이프 성형은 Fig. 1에서와 같이 peristaltic pump를 통하여 슬러리를 분무노즐로 공급하고 슬러리 액적들이 노즐 끝에서 10 cm 아래에 위치한 Mylar 필름(60×60 mm)

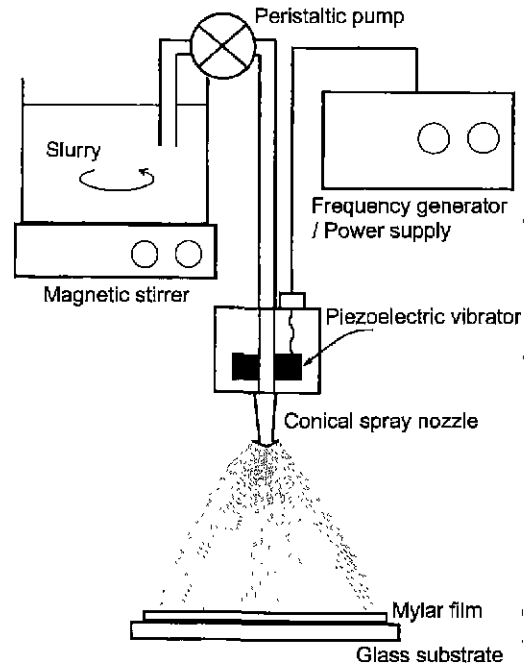


Fig. 1. Schematic diagram of the tape forming system.

Table 1. Batch Formulation for Silica Slurries

Solvent composition		Binder (PVB) (wt%)	Plasticizer (DBP) (wt%)	Dispersant (KD-1) (wt%)
Solvent type	Vol. Ratio			
Toluene/IPA	85/15	20.0	10.0	1.0
Toluene/IPA	31/69			
Acetone/IPA	50/50			
MEK/IPA	30/70			
MEK/IPA	70/30			

위에 직접 분무되도록 하였다. 슬러리 공급 속도는 실리카 테이프의 경우에는 5 ml/min, 알루미늄 테이프의 경우에는 0.5~80 ml/min으로 조절하였다. 분무는 필름에 분무된 액적들이 합체되면서 형성된 슬러리 막의 표면이 표면장력에 의해 균일하게 될 때까지 하였으며, 테이프는 상온에서 1시간 이상 충분히 건조하였다. 알루미늄 테이프 중 고상 부피가 7, 10 vol%인 슬러리로 만든 테이프는 3°C/min의 승온속도로 600°C까지 가열하여 결합체를 제거한 후 1500°C에서 6시간 동안 소결하였다. 테이프의 입자 충전 상태, 성형 결합 및 테이프 두께 등의 미세구조를 주사전자현미경(SEM, JSM-5410, JEOL)으로 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 용매 조성에 따른 실리카 테이프의 성형성

Fig. 2는 Table 1에서와 같이 결합제, 가소제 및 분산제의 양을 각각 20, 10, 1 wt%로 고정하고 용매의 혼합비를 달리한 슬러리로 만든 실리카 테이프의 윗면과 밑면의 SEM 사진이다. 이소프로필 알코올(IPA)에 아세

톤 또는 MEK를 혼합한 용매의 경우에는 Fig. 2(a)와 (b)의 MEK/IPA(30/70) 용매를 사용한 테이프에서와 같이 결합체가 균일하게 분포되지 않고 테이프 윗면에 과잉으로 존재하였으며, 밑면에는 입자들이 충전되어 있지 않은 큰 기공과 입자들의 배열이 불규칙한 부분들로 된 결합이 있었다. 톨루엔/IPA(31/69) 용매에서도 테이프 윗면에 결합체가 여전히 있었으나, 밑면에는 큰 기공이 없고 작은 균열들로 된 결합판이 나타났다. 톨루엔/IPA(85/15)를 사용한 경우에는 다른 용매와는 달리 Fig. 2(c)와 (d)에서와 같이 테이프 윗면에서는 결합체가 보다 균일하게 분포되어 있고, 밑면에는 크기는 작지만 많은 균열과 기공이 관찰되었다.

테이프는 다음과 같은 과정으로 형성되는 것으로 생각된다. 필름 위에 적하된 액적들이 서로 합체하여 슬러리 막을 형성되고, 분무가 계속됨에 따라 막이 점차 두터워지면서 표면장력에 의해 막의 표면이 균일하게 된다. 한편, 입자들은 잘 분산되어 있어 자유롭게 이동하면서 입자의 재배열과 충전이 일어나고, 용매는 입자간의 공간인 모세관을 따라 슬러리 막 표면으로 이동하여 증발하면서 테이프가 점차 형성된다. 테이프의 형성 시에 테이

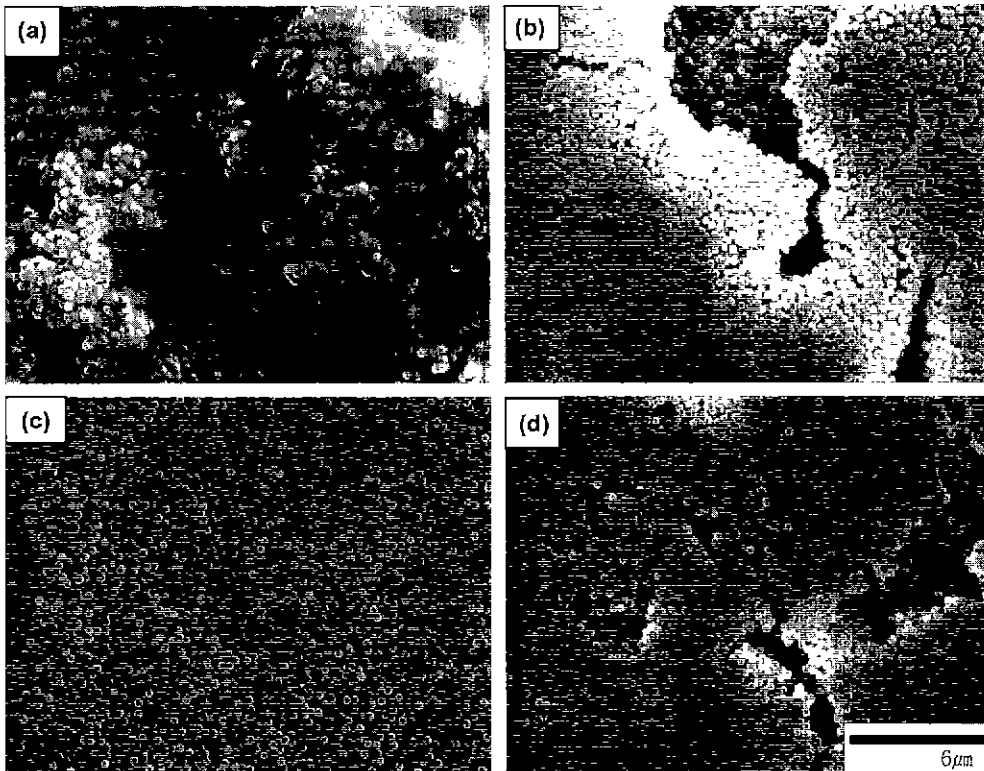


Fig. 2. SEM micrographs of silica green tapes prepared from MEK/IPA(30/70)((a) and (b)) and from toluene/IPA(85/15)((c) and (d)) : (a) and (c) top and (b) and (d) bottom surfaces.

프 윗면에 결합제가 불균일하게 분포하거나 밑면에 기공 및 균열과 같은 성형 결함이 생기는 것은 용매-결합제의 화학적 친화력과 용매의 증발속도에 기인하는 것으로 나타났다.<sup>5,6)</sup>

아세톤/IPA 용매는 결합제의 친화력이 우수하여 결합제 분자가 용매와 함께 표면으로 이동하여 용매가 증발

한 후 과잉의 결합제가 표면에 잔류된다. 또한 이 용매는 증발속도가 빠르므로 분무된 액적의 표면에서 용매가 먼저 증발하면서 액적 표면에 건조 막이 형성되는데, 이 막은 액적간의 합체를 방해하여 액적 사이의 공간인 기공이나 균열을 형성시키고 슬러리 막의 균일성을 저해하여 테이프 표면이 고르지 못하게 한다. 아세톤/IPA에 비

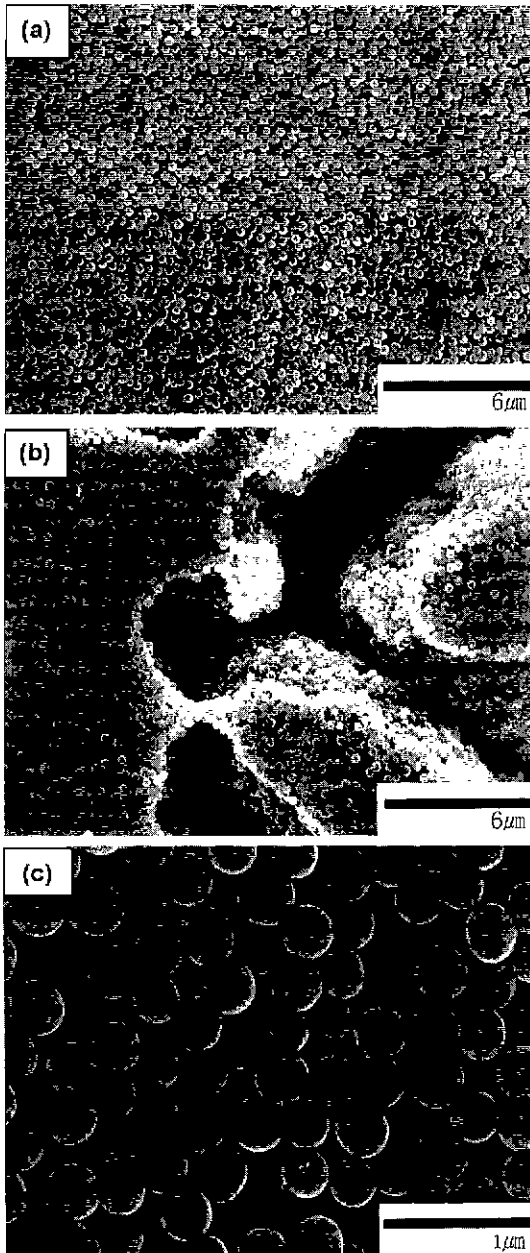


Fig. 3. SEM micrographs of silica green tape prepared from toluene/IPA(85/15) and PVB/DBP(10/5). (a) top and (b) bottom surfaces, and (c) high magnification of (a).

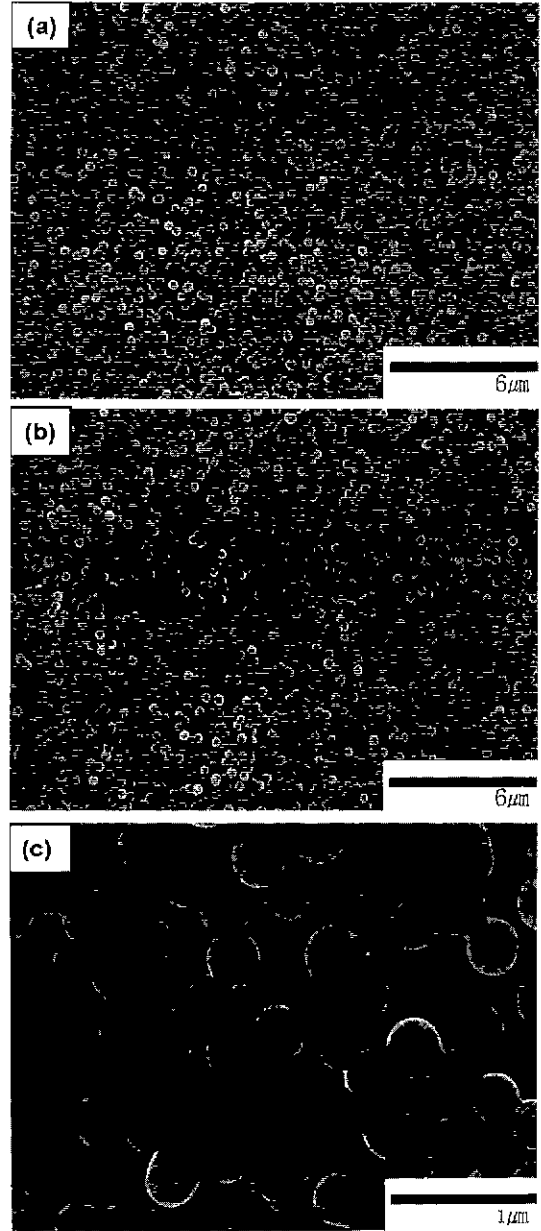


Fig. 4. SEM micrographs of silica green tape prepared from toluene/IPA(85/15) and PVB/DBP(25/12.5): (a) top and (b) bottom surfaces, and (c) high magnification of (a).

하여 용매-결합제 친화력이 약간 낮고 용매 증발속도도 느린 MEK/IPA의 경우에도 과잉의 결합제와 기공이 존재하게 된다. MEK/IPA와 친화력이 비슷하지만 용매 증발속도가 가장 느린 톨루엔/IPA(31/69)에서는 기공과 균열의 형성이 억제되지만 결합제가 여전히 표면에 나타나는 것은 결합제 분리에 미치는 용매-결합제 친화력의 영향이 용매 증발 속도에 비하여 크기 때문으로 보인다.

**3.2. 결합제/가소제의 조성에 따른 실리카 테이프의 성형성**

톨루엔/IPA(85/15) 용매에 결합제와 가소제의 양을 2:1의 중량 비로 유지하면서 증가시킨 슬러리로 제조한 실리카 테이프의 미세구조는 Fig. 3과 4에 나타나 있다. 결합제/가소제의 양에 관계없이 모든 테이프의 윗면에서는 용매의 이동에 의한 결합제의 불균일한 분포가 관찰되지 않았고 액적의 합체가 잘 일어나 비교적 매끄러운 표면을 나타내었다(Fig 3(a), Fig. 2(c)와 Fig. 4(a)). 그러나 결합제/가소제의 조성이 10/5인 경우에는 Fig. 3(b)와 같이 테이프 밑면에 균열이 심하게 발생하였으며, 결

합제/가소제의 양을 증가시키면 Fig. 2(d)에서와 같이 균열의 크기가 감소하다가 25/12.5의 조성에서는 Fig. 4(b)에서와 같이 결합이 없고, 윗면과 밑면의 입자 배열과 충전이 거의 동일한 상태에 이르는 것을 확인하였다. Fig. 3(c)와 Fig. 4(c)는 결합제/가소제의 조성이 각각 10/5, 25/12.5인 테이프 윗면의 고배율 사진으로서, 결합제는 입자 주위에 매우 균일하게 분포되어 있으나, 결합제의 양이 증가하면 입자간의 접촉이 줄어들면서 충전 상태가 저하되었다.

결합제/가소제의 양이 증가함에 따라 테이프의 미세구조가 개선되는 것은 톨루엔/IPA(85/15)-결합제의 친화력이 낮을 뿐만 아니라, 결합제와 가소제로 인하여 용매의 증발속도가 더욱 낮아지기 때문이다. 액적의 표면에서 용매의 증발이 느려 건조막의 형성이 억제되므로 테이프 내부와 표면에서 액적이 잘 합체되고 슬러리 막도 균일하게 된다. 또한 결합제의 양이 많아지면 점도가 증가하고 입자가 치밀하게 충전되지 않으므로 입자간의 모세관이 확대되어 용매가 결합제의 표면으로의 이동이 제한된다. 이와 동시에 용매-결합제의 친화력이 낮기 때문에 표

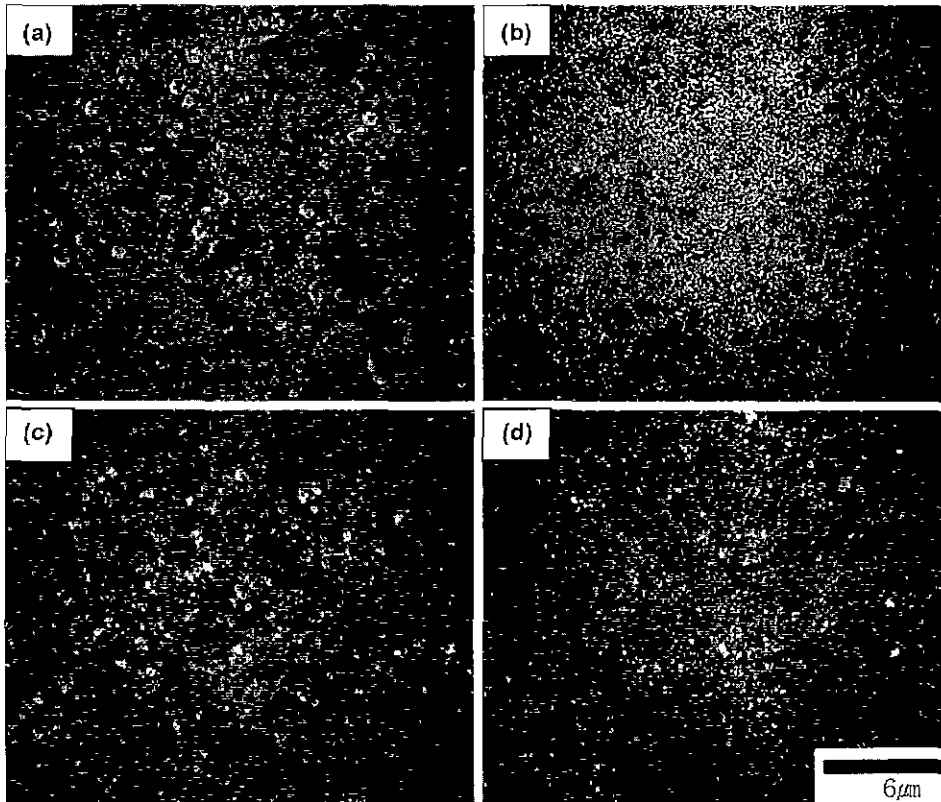


Fig. 5. SEM micrographs of alumina tapes prepared from 10 vol% slurry((a) green and (b) binder removed) and 7 vol% slurry((c) green and (d) binder removed).

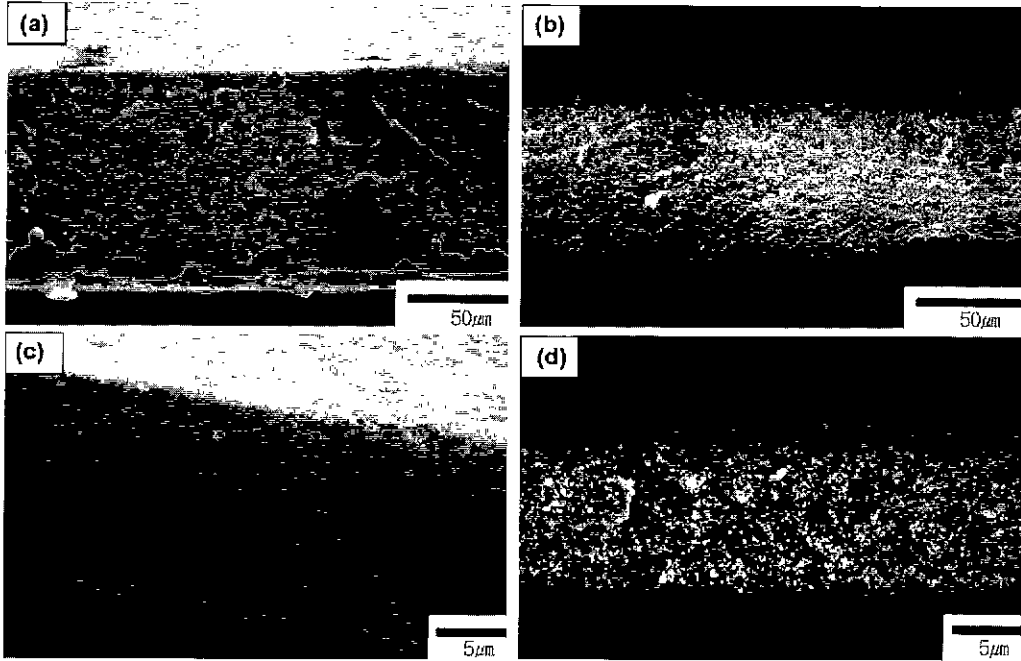


Fig. 6. SEM micrographs of cross-sections of alumina tapes prepared from 10 vol% slurry((a) green and (b) binder removed) and 7 vol% slurry((c) green and (d) binder removed).

면에서의 결합체의 분리가 거의 일어나지 않는 것으로 간주된다.

### 3.3. 고상 부피에 따른 알루미늄 테이프의 미세구조

알루미늄 슬러리의 고상 부피가 7 vol%에서 18 vol% 까지 증가함에 따라 테이프의 두께가 증가하고 기공과 균열이 발생하여 표면이 고르지 못한 테이프가 성형되었다. 슬러리 공급속도가 빠르면 큰 액적이 분출되었고, 공급속도가 너무 느리면 미세한 액적이 분무되지만 액적의 표면이 빨리 건조되어 테이프 면이 균일하지 않았다. 고상 부피가 10 vol% 이하인 슬러리로 슬러리 공급속도를 3~5 ml/min로 하여 분무한 결과, 테이프의 입자 충전이 향상되었으며 성형 결합이 없고 테이프의 표면 상태가 고르게 나타났다.

Fig. 5는 10 vol%과 7 vol%의 슬러리를 사용하여 만든 알루미늄 테이프의 윗면과 밑면의 SEM 사진이다. Fig. 5(a)에서와 같이 고상 부피가 10 vol%인 테이프의 윗면에서는 입자가 치밀하게 충전된 주위에 입자와 결합체가 응집되어 있는 것이 관찰되었고, 이 테이프의 밑면과 7 vol% 테이프의 윗면(Fig. 5(c))과 밑면에서는 입자와 결합체가 비교적 고르게 분포하였다. 두 테이프를 열처리하여 결합체를 제거한 테이프의 사진인 Fig. 5(b)와 (d)에서 보면, Fig. 5(a)에서 나타난 결합은 완전히 사라

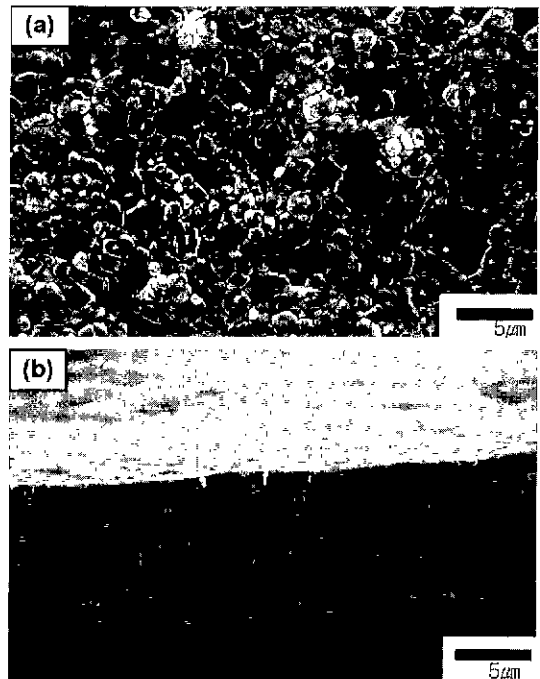


Fig. 7. SEM micrographs of sintered alumina tape prepared from 7 vol% slurry: (a) surface and (b) cross-section.

지고 입자의 충전이 비교적 균일하며 결합제를 제거하기 전과 동일한 표면 상태를 나타내었다. Fig. 6은 10 vol%와 7 vol%의 슬러리로 만든 테이프의 단면과 결합제를 제거한 테이프의 단면 사진이다. Fig. 6(a)와 (b)는 10 vol%로 만든 테이프로서, 테이프의 두께는 100  $\mu\text{m}$ 로 결합제를 제거한 후에는 80  $\mu\text{m}$ 로 감소하였다. 고상 부피가 7 vol%인 테이프는 Fig. 6의 (c)와 (d)에서의 같이 두께가 15  $\mu\text{m}$ 으로 나타났으며 결합제를 제거한 후에는 13  $\mu\text{m}$ 로 약간 감소하였다.

Fig. 7은 7 vol%의 테이프를 1500°C에서 6시간 소결한 테이프의 윗면과 단면의 사진으로, 테이프 표면에는 잘 발달된 결정립이 나타났으며 결정립의 형태로 보아 일치입자로 구성된 응집입자들로부터 결정립이 형성되고 있음을 보여 주고 있다. 테이프 내부는 비교적 소결이 잘 되어 결정립 내에서 파괴가 일어났으며 표면은 내부보다 더 치밀하게 소결되었고, 테이프의 두께는 10  $\mu\text{m}$ 으로 소결 전에 비해 약간 수축하였다.

#### 4. 결 론

평균 입경 0.34  $\mu\text{m}$ 인 단분산의 구형입자로 된 실리카와 평균 입경 0.36  $\mu\text{m}$ 인 알루미늄 슬러리를 초음파 분무하여 테이프를 제조하였다. 슬러리의 배합 조성이 테이프의 성형성에 미치는 영향을 조사한 결과, 증발속도가 느리고 용매-결합제의 화학적 친화력이 작은 톨루엔/IPA 혼합 용매와 적절한 양의 결합제와 가스제를 사용하여 입자 충전과 결합제의 분포가 균일한 실리카 테이프를 성형할 수 있었다. 슬러리의 고상 부피와 공급속도를

조절하여 입자의 충전이 치밀하고 성형 결함이 없는 알루미늄 테이프를 제조하였으며, 알루미늄 고상 부피가 각각 10, 7 vol%인 슬러리를 사용하여 두께가 100  $\mu\text{m}$ 에서부터 15  $\mu\text{m}$ 인 테이프의 성형이 가능하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원 KIST-2000 프로그램의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. M. Langlet and J. C. Joubert, "The Pyrosol Process or the Pyrolysis of an Ultrasonically Generated Aerosol;" pp. 55-79, in *Chemistry of Advanced Materials*, Ed. by C. N. R. Rao, Blackwell Scientific Publications, Oxford., 1993.
2. O. V. Abramov, "Ultrasound in Liquid and Solid Materials," pp. 77-91, CRC Press, Florida, 1994.
3. H. L. Berger, "Ultrasonic Nozzles Atomize Without Air." *Machine Design*, July 21, 1988.
4. Ultrasonic Spray Nozzle Systems, Technical Catalog, Son-Tek Corporation, New York, 1997.
5. A. Roosen, "Basic Requirements for Tape Casting of Ceramic Powders," pp. 675-92, *Ceramic Transactions Vol. 1. Ceramic Powder Science II*, Ed. by G. L. Messing, E. R. Fullet and H. Hausner, The American Ceramic Society, Westville, OH, 1998.
6. H. Hellebrand, "Tape Casting," pp. 189-265, *Materials Science and Technology Vol. 17A, Processing of Ceramics*, Ed. by R. J. Brook, VCH, 1996.