

## 유기물 조성에 따른 알루미나 테이프의 열간 가압 거동

이명현 · 박일석 · 김대준 · 이득용\*  
한국과학기술연구원 재료연구부, \*대림대학 금속재료공학과  
(2000년 6월 22일 접수)

### Effect of Organic Additive Composition on Isostatic Thermocompression Behavior of Alumina Tapes

Myung-Hyun Lee, Il-Seok Park, Dae-Joon Kim and Deuk-Yong Lee\*

Multifunctional Ceramic Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791, Korea

\*Dept. of Metallurgical and Materials Engineering, Daelim College of Technology, Anyang, 431-715, Korea

(Received June 22, 2000)

#### 초 록

알루미나에 대한 알루미나+유기물의 비 ( $a/(a+o)$ )와 결합제에 대한 결합제+가소제의 비( $b/(b+p)$ )를 변화시킨 알루미나 테이프를 테이프 캐스팅 법으로 제조하였다. 제조된 테이프들에 열간 가압 공정을 수행하였으며, 이때 공정인자로서 온도, 압력 및 시간을 변화시켰다. 공정인자 중 압력이 그린 테이프의 충전밀도에 가장 큰 영향을 미쳤다. 충전밀도는  $a/(a+o)$  비에 따라서 두 가지 다른 방식으로 변화하였다. 낮은  $a/(a+o)$  비의 그린 테이프는 압력이 1 MPa 정도로 조금 가해졌을 때 이미 일정한 밀도에 수렴하였고, 반면에 높은  $a/(a+o)$  비의 그린 테이프들은 상대적으로 높은 압력에서 충전밀도가 수렴되었다. 이러한 압력에 대해 다른 반응은 압력에 의한 알루미나 입자 재배열이 테이프내의 유기물 함량비가 높을수록, 즉,  $a/(a+o)$  비가 낮을수록 용이해지기 때문이다.

#### ABSTRACT

Alumina tapes, having various ratios of alumina to alumina+binder+plasticizer ( $a/(a+o)$ ) and binder to binder+plasticizer ( $b/(b+p)$ ), were prepared by the tape casting method. The tapes were thermocompressed varying the thermocompression parameters such as temperature, pressure, and duration time. Among the parameters, the pressure was the most influential to the tape packing density. The packing density varied in two different ways depending on the  $a/(a+o)$  ratio. For the tapes having low  $a/(a+o)$  ratio, a saturation density was reached by applying very a low pressure of 1 MPa. For tapes with high  $a/(a+o)$ , on the contrary, the saturation density was obtained at a relatively high pressure. These different responses to the pressure are attributed to the fact that the rearrangement of alumina particles by the pressure becomes easy as an organic content in the tapes is high.

**Key words :** Alumina tape, Thermocompression, Binder, Plasticizer

#### 1. 서 론

테이프 캐스팅은 다층부품을 제조하는 효율적 방법으로 광범위하게 사용되어왔다. 테이프 캐스팅의 응용은 MLCC와 직접회로의 세라믹 패키징 등을 포함하는 수많은 영역에서 이루어져왔다. 이러한 응용들에서 요구되는 다층구조물은 그린 테이프를 적층하여 제조되며, 일반적으로 테이프 적층을 위해 사용되는 방법은 압력과 열이 동시에 가하여 적층물을 일체화하는 열간 가압공정(thermocompression process)이다. 이 공정은 압력, 온도, 시간 등의 외부 공정변수들 뿐만 아니라 조성물 등 테이프 내부의 system 변수들에 의존하는 복잡한 공정으로 이들 변수에 대한 연구가 진행되어왔다.<sup>1-4)</sup>

한편 열간 가압이 테이프의 단순한 적층뿐만 아니라 입체 구조물 성형에 응용되어, Sammes 등<sup>5)</sup>은 Strontium-doped lanthanum chromite (LSC) 그린 테이프를 요철 형상의 고체 산화물 연료 전지용 interconnect plate를 제조하였으며, Plucknett 등<sup>6)</sup>은 알루미나, 알루미나/지르코니아 그린 테이프를 경사기능 입체 형상을 제조하는 공정을 보고한 바 있다. 또한 알루미나 테이프에 열간정수압을 가하여 3-D 형상 구조물을 성형하고, 이어서 열처리 및 유리용융침투를 수행하여 near net shape으로 전성형체 및 복합체를 제조하는 공정을 보고한 바 있다.<sup>7)</sup> 이 연구에서 제조한 알루미나/유리 복합체의 기계적 물성은 복합체 내의 알루미나 분율에 크게 의존함을 확인하였고, 또한 알루미나 분율은 그린 테이프의 상대밀도 값에 근사하며, 그린 테이프의 상대밀도에

가장 큰 영향을 미치는 인자는 그린 테이프의 유기물 조성, 즉 결합제 및 가소제의 총합량 및 상대비 임을 확인하였다.

한편, Plucknett 등에 의하면 조성 등 내부적 요인에 의해 결정된 그린 테이프의 그린밀도가 공정단계 중의 열간 가압 등 외부적 요인에 따라 변화된다.<sup>6)</sup> 열간 가압 공정에 의한 구조물 제조에 있어서 그린 테이프는 압력과 온도의 영향을 받아 충전되고 그 충전특성은 또한 유기물 함량 및 조성에 따라 변화하는 것이다. 따라서 조성 등 내부적 요인과 공정 변수 등 외부적 요인간의 관계에 대한 이해가 요구되며, 이를 위해 본 연구에서는 알루미늄 함량 및 유기물 조성을 변화시켜가며 제조한 그린테이프들에 온도 및 압력 등을 제어하며 열간 가압 공정을 수행한 뒤, 이들 변수가 그린 테이프의 충전밀도에 미치는 영향을 관찰하였다. 또한 공정변수가 이후 공정단계에 미치는 영향을 확인하고자 전성형체 제조조건에서의 수축률 등의 물리적 특성변화를 관찰하여, 알루미늄 그린 테이프의 유기물 조성 및 열간 정수압 공정변수의 상호관계를 이해함으로써 테이프 제조 조건을 최적화하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 테이프 제조

그린 테이프의 무기구성물로 사용된 알루미늄 분말(AL-M43, Sumitomo, Japan)의 평균 입경은 3  $\mu\text{m}$ 이고 순도는 99.9%이었으며 용매로는 MEK(methyl ethyl ketone) 66 vol%와 Etoh(ethyl alcohol) 34 vol%를 혼합한 복합용매를 사용하였다. 분산제는 Solsperse 24000 SC(ICI Co, England)를 사용하였다. 안정한 분산을 나타내는 최적의 분산제 첨가량 조건을 결정하기 위하여 알루미늄 분말을 60 vol% 분산제량을 알루미늄 분말에 대한 중량비로 0.25 wt%에서 2.0 wt%의 범위에서 조절하여 첨가한 슬러리를 제조하여 점도를 관찰하였다. 점도관찰은 viscometer(Rheoset, Brookfield Co., USA)를 이용하였다. 점도측정은 전단속도(shear rate) 13.2  $\text{sec}^{-1}$ 에서 330  $\text{sec}^{-1}$ 의 범위에서 이루어졌으며, 이때 small sample adaptor와 cone-plate spindle를 사용하였고, 용매의 휘발 방지를 위해 측정용기에 뚜껑을 설치하였으며, 측정시 온도는 약 20°C이었다.

슬러리 제조시 분산제, 가소제 및 결합제를 동시에 혼합하면 유기물들이 무기구성물 입자 표면에 경쟁적으로 흡착되어 완전한 분산을 어렵게 하기 때문에<sup>8)</sup> 분산제, 용매, 알루미늄 분말을 알루미늄 불을 사용하여 1차 혼합한 후 결합제, 가소제를 첨가하고 2차 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 결합제, 가소제, 알루미늄 분말의 각 첨가량은  $a/(a+o)$ 와  $b/(b+p)$ 를 변화시켜 조절하였다. 알루미늄과 유기물 총합량의 비인  $a/(a+o)$  (alumina/(alumina+binder+plasticizer))는 0.750에서 0.850까지 변화시켰다. 이때 결합제에 대한 결합제와 가소제의 중량비( $b/(b+p)$ ; binder/(binder+plasticizer))를

0.444로 고정하였다. 또한 결합제와 가소제의 첨가량은  $a/(a+o)$  조성을 0.816에 고정시키고  $b/(b+p)$  조성을 0.3에서 0.7까지 변화시켜 조절하였다. 혼합 후 슬러리의 점도를 일정범위에 이르도록 하기 위하여, 일정한 양의 용매에 각 조성물을 첨가한 후 슬러리의 점도를 측정하여 각 조성비에서의 첨가 용매량을 결정하였다. 혼합된 슬러리는 진공 탈포 후 닥터 블레이드 장치를 이용하여 mylar 필름 위에 테이프 로 성형하였다. 테이프 운반 속도는 30 cm/min이었고 blade의 높이는 1.35 mm이었다.

### 2.2. 열간 가압

그린 테이프는 라텍스 튜브를 이용하여 밀봉한 후, 실리콘 오일 용기 내에 투입하였다. 오일용기 내의 온도가 열적 평형상태에 이르도록 10분간 예열한 후 정수압을 가하였다. 공정변수를 최적화하기 위하여 예열 온도는 30°C에서 90°C의 온도로, 압력은 2.5 MPa에서 15 MPa사이로, 유지시간은 1분에서 7분으로 조절하여, 열간 정수압 조건을 변화시킨 후 그린 테이프의 충전밀도를 관찰하였다.

### 2.3. 측정 및 분석

테이프 내의 세라믹 분말 충전 밀도(P)는 다음 식을 따라 결정하였다.

$$P = \frac{D_g \cdot R_g}{D_{th}} \quad (1)$$

여기서  $D_g$ ,  $R_g$ ,  $D_{th}$ 는 각각 테이프의 생밀도, 테이프 내 알루미늄 분말의 무게 분율, 알루미늄의 이론밀도이며, 테이프의 생밀도( $D_g$ )는 수정된 아르키메데스법<sup>9)</sup>으로 측정하였다.

테이프의 소결 수축률 시편은 40 mm×10 mm로 재단하여 준비하였고, 1120°C에서 2시간 유지하여 소결하기 전과 후의 길이를 0.01 mm까지 측정이 가능한 버니어 캘리퍼스로 측정하여 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

테이프 캐스팅을 위해 제조한 슬러리는 콜로이드 겔과 유사한 점성거동을 나타내며, 흡착된 결합제로 연결된 입자들과 용매, 비흡착 결합제, 가소제를 포함하는 분산매로 이루어졌다고 볼 수 있다.<sup>10)</sup> 슬러리의 분산 상태는 이후 그린 테이프와 소결체의 미세조직에 직접적으로 영향을 미치므로, 우선 균일하고 고충전된 슬러리를 제조하는 것이 가장 중요하다.<sup>11)</sup> 슬러리의 조성물 중 분산제는 첨가용매의 양을 최소화하며 응집을 방지하여 균일한 슬러리를 제조하기 위한 목적으로 첨가되는 것으로,<sup>12)</sup> Fig. 1은 분산제의 첨가량 최적화 실험 결과이다. 분산제 첨가에 따라 겔보기 점도는 급격히 감소하다가 0.5 wt%에서 최소 값을 나타낸 후 다시 증가하였다. 따라서 알루미늄 분말량의 0.5 wt%에 해당하

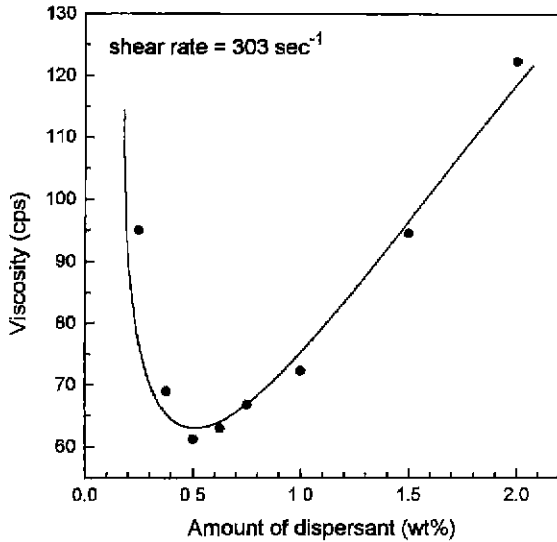


Fig. 1. Effect of dispersant amount on viscosity of slurry containing 60 vol% of alumina.

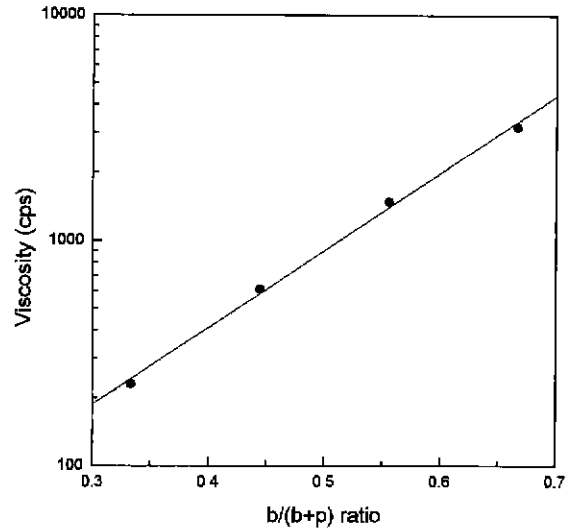


Fig. 2. Effect of binder/(binder+plasticizer) ratio on viscosity of slurry containing 30 vol% of alumina, where alumina/(alumina+binder+plasticizer) ratio was fixed as 0.816.

는 분산제 양을 최적량으로 결정하였으며, 이후 테이프 제조 공정에 적용하였다.

균일한 슬러리를 제조하기 위해서는 용매에 대한 입자의 분산 안정성 이외에도 결합제 및 유기 조성물의 유동성이 확보되어야 한다. 입자 사이의 결합제는 액체 유동 속도를 크게 감소시키며, 특히 결합제의 분자량이 클수록 모세관 효과 또는 외부에서 가해지는 힘에 의해 일어나는 유동 특성은 더욱 낮아진다.<sup>13)</sup> 또한 결합제의 유동은 첨가되는 고형물과 결합제의 양이 증가할수록 감소한다. Karas 등에 의하면 그런 테이프의 기계적 물성 등 제특성이 점도조절과 밀접한 관계가 있다.<sup>14)</sup> 따라서 고정된 용매 양에서 결합제와 가소제의 총 함량과 상대비 변화에 따른 점도변화를 관찰하고, 이러한 관찰을 통해 각 결합제와 가소제의 첨가조성에서 슬러리가 균일한 혼합이 가능한 유동성을 나타내는 일정 범위 내의 값을 가질 수 있도록 최적 용매량을 결정하였다.

Fig. 2는 일정한 용매에 30 vol%의 알루미나를 분산시켜 제조한 현탁액에 결합제 및 가소제의 총함량(a/(a+o))은 일정하게 하면서, 상대 함량비(b/(b+p))를 변화시켜 제조한 슬러리의 겔보기 점도를 관찰한 결과이다. 겔보기 점도는 결합제의 상대함량이 늘어남에 따라 200 cps에서 3000 cps까지 지수 함수적으로 증가하였다. 결합제 양에 따른 겔보기 점도의 지수함수적인 증가는 가소제가 윤활작용에 의해 점도를 낮아지게 하고, 결합제는 입자간 가교역할에 의해 점도를 증가시키기 때문이다.<sup>15)</sup> 결합제와 가소제의 상대비에 따른 점도변화 관찰은 Mistler 등<sup>16)</sup>에 의해서도 보고된 바 있다.

Fig. 3은 일정한 용매에 30 vol%의 알루미나를 분산시켜 제조한 현탁액에 결합제와 가소제의 상대 함량비(b/(b+p))는 일정하게 유지하면서, 총함량(a/(a+o))을 변화시켜 혼합한 슬

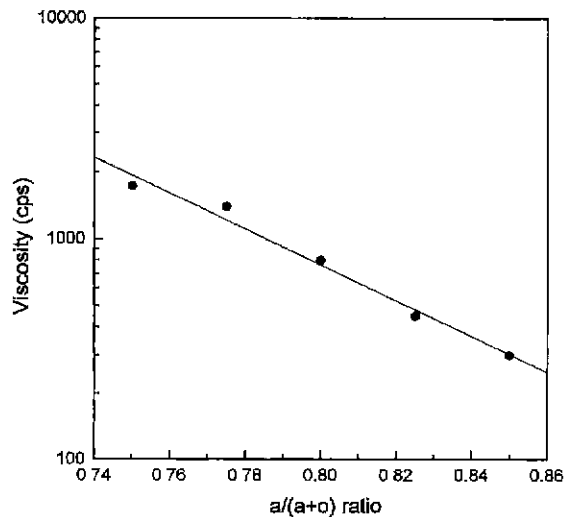


Fig. 3. Effect of (binder+plasticizer) concentration on viscosity of slurry containing 30 vol% of alumina, where the binder/(binder+plasticizer) ratio was fixed as 0.444.

러리의 겔보기 점도를 관찰한 결과이다. a/(a+o)가 커짐에 따라 겔보기 점도가 1900 cps에서 300 cps까지 지수적으로 감소하였다. a/(a+o)가 커질수록 점도가 감소하는 것은 알루미나의 함량비가 증가함에 따라 유기물의 총함량이 상대적으로 감소하고, 따라서 입자간 가교역할로 점도 증가에 주요한 역할을 하는 결합제의 상대량이 일정한 비로 감소하기 때문이다.

혼합공정에서 용매량이 너무 적으면 결합제 등으로 인한 높은 점도로 혼합 효율이 떨어지며, 용매량이 너무 많으면 탈포공정을 장시간 수행해야하므로, 용매량을 혼합후 점도 기준으로 1000에서 2000 cps가 되도록 한다.<sup>17)</sup> 따라서 각

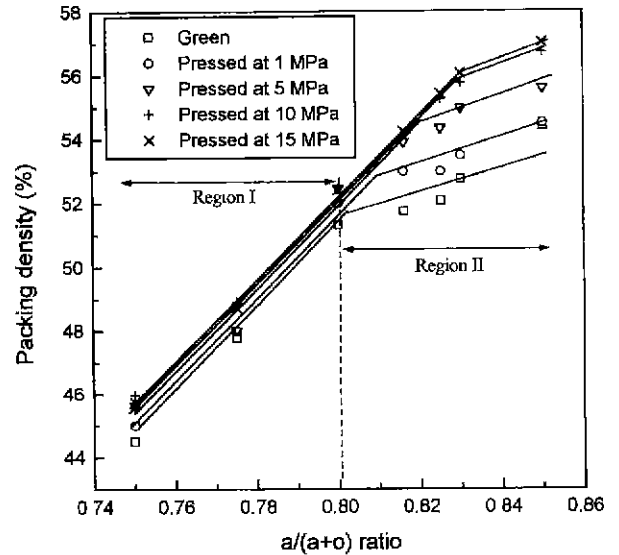
**Table 1.** Composition of Prepared Slurries for Tape Casting. Viscosity of Slurries were Measured at Room Temperature and  $1.3 \text{ sec}^{-1}$  of Shear Rate

	a/(a+o)	b/(b+p)	solvent (g)	viscosity (cps)
A1	0.750	0.444	112	1602
A2	0.775	0.444	104	1920
A3	0.800	0.444	95	1408
A5	0.825	0.444	85	1664
A6	0.850	0.444	76	1400
B1	0.300	0.816	70	1792
B2	0.400	0.816	88	1280
B3	0.444	0.816	90	1536
B4	0.500	0.816	98	1536
B5	0.600	0.816	110	1664
B6	0.700	0.816	120	1668

결합제 및 가소제 함량에 따른 점도 관찰 결과를 이용하여 결정된 용매량으로 슬러리를 제조하였다.

이러한 실험을 통해 결정된 각 결합제 및 가소제 함량에 따른 용매 등 슬러리의 조성과 혼합 후 점도는 Table 1과 같다. 제조한 슬러리들은 걸보기 점도 관찰에서 모두 전단 속도가 증가함에 따라 점도가 감소하는 의사소성(pseudoplastic) 거동을 하였다. 의사소성 거동을 나타내는 슬러리는 성형도중에는 큰 전단변형에 의해 낮은 점도를 나타내고, 성형 후에는 전단변형이 없어 점도가 상승하여 성형체 형상유지에 유리하다. 혼합한 슬러리는 너무 점도가 낮고 많은 기포를 함유하고 있으므로 이를 제거하여 성형에 적합한 점도로 유지하기 위해 탈포공정을 수행하였다. 탈포공정을 통해 기포와 일정량의 용매를 제거한 슬러리들에서도 의사소성이 유지되었다.

탈포공정을 수행한 슬러리를 성형하고 자연 건조하여 테이프를 준비하였다. Fig. 4는 건조한 그린 테이프들의 충전 밀도와 이 테이프들에 가압조건을 달리하여 열간 가압공정을 수행한 후의 충전밀도 변화를 관찰한 결과이다. 가압 전 그린 테이프의 충전밀도는 유기물 조성에 따라 두 가지 다른 방식으로 변화하였다.  $a/(a+o) = 0.750$ 에서  $0.800$ 의 영역(I영역)에서는 알루미나의 첨가비가 증가함에 따라, 유기물 총 함량이 상대적으로 감소하였고 이에 따라 입자간 거리가 감소하여 충전밀도가 급격히 증가하였다.  $a/(a+o) = 0.800$  이상의 조성(II 영역)에서는 알루미나 첨가비에 따른 변화율이 감소하여 보다 낮은 기울기의 직선적인 관계를 나타내었다. Gardner 등<sup>18)</sup>의 모델에 따르면 일정 이상의 유기물 첨가시에는 유기물 분율에 상관없이 충전밀도가 일정한 조성 영역이 관찰된다. 실험적으로는 Ueyama 등<sup>19)</sup>에 의해서 유기물 첨가에 따라 충전밀도가 일정하게 증가하다가 최대 값을 보인 후 다시 일정한 값을 나타내는 것이 보고되었다.



**Fig. 4.** Alumina packing density in the tapes as a function of alumina/(alumina+ binder+plasticizer) weight ratio,  $a/(a+o)$ , after thermocompression at various pressure, where temperature and duration time were fixed as  $80^\circ\text{C}$  and 5 min.

열간 가압 공정을 수행할 때 두 영역에 속하는 조성의 그린 테이프에서는 각기 다른 가압충진효과가 관찰되었다. 열간 가압 전 I 조성영역에 속하는 그린 테이프들은 정수압을 가할 때 압력을 15 MPa 정도까지 증가시켜도, 밀도가 최대 1% 정도 증가하였다. 이렇게 작은 밀도 증진은 I 조성영역에 속하는 그린테이프에서는 유기물이 입자들 사이의 공극을 모두 메울 뿐만 아니라 입자들을 분리시켜 일정한 거리를 유지할 정도로 충분히 존재하기 때문이다. 한편, 열간 가압 전 II 조성영역에 속하는 테이프는 압력증가에 따라 충전 밀도가 상당량 증가하였다. 이 영역은 입자간 공극 등에 기공이 존재하는 영역으로, 이 조성영역에서 그린테이프에 적절한 열간 정수압이 가해지면 유기물이 기공 등의 여유공간으로 유동하며, 따라서 테이프 내의 분말입자가 충전되는 동시에 테이프의 두께가 감소되고 밀도가 증가한다.<sup>3)</sup> 압력이 증가하여 충전이 진행됨에 따라 충전효과는 점차 감소하게 되며 일정한 열간가압 온도에서 열간가압 압력을 증가시켜 밀도를 증가시킬 수 있는 한계가 존재하는 것으로 보여졌다. 충전압력과 조성에 따라 I, II 영역으로 나누어지는 거동은 Bigger 등<sup>2)</sup>의 보고와도 일치한다. 이들에 따르면 lead zirconia titanate 그린 테이프의 충전밀도는 각 조성의 테이프에 대하여 압력에 따라 증가하였고, 유기물 함량에 따라 다른 충전기구를 나타내었는데, 유기물 함량이 많은 시편들은 압력증가에 따라, 매우 빠르게 최대 밀도에 이르렀으며, 더 이상 압력이 가해질 때는 탄성변형 만이 일어났고, 반면에 유기물 함량이 적은 시편들은 입자들의 재배열이 가능하며 압력이 가해짐에 따라 충전밀도가 상당량 증가하였다.  $a/$

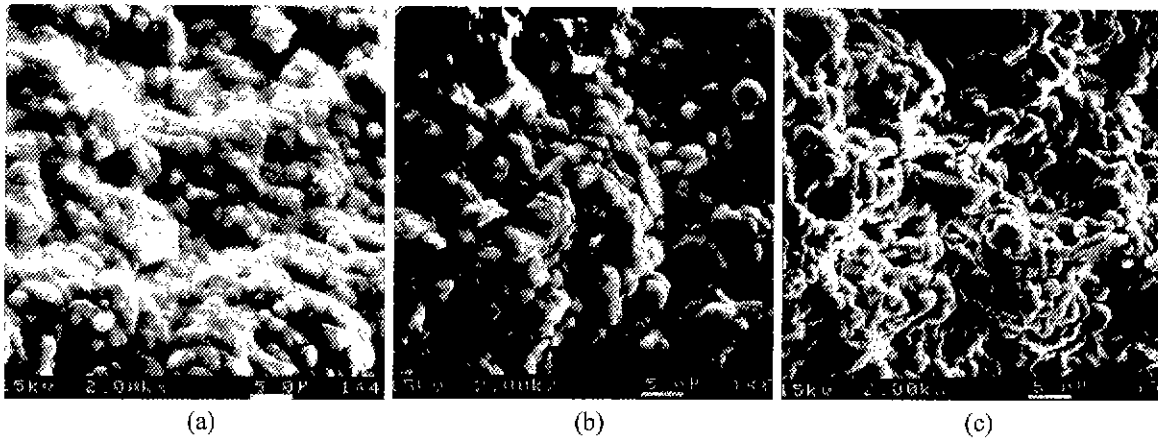


Fig. 5. SEM micrographs of green tapes having constituents with  $a/(a+o)$  weight ratio of (a) 0.750, (b) 0.825 and (c) 0.850 at  $b/(b+p)$  weight ratio of 0.444.

$(a+o) = 0.750, 0.825, 0.850$  조성 그린 테이프의 가압전 미세구조사진(Fig. 5)과 압력 증가에 따른 충전밀도의 변화(Fig. 4)를 비교하여 관찰하면 압력증가에 따른 충전거동을 더욱 확실히 이해할 수 있다.  $a/(a+o) = 0.750$  조성의 그린 테이프(Fig. 5 (a))에서는 유기물이 공극을 모두 채우고 입자간 거리를 이격시킬 정도로 충분히 존재하므로 기공 제거 등에 의한 충전은 관찰되지 않는다. 한편  $a/(a+o) = 0.825$  조성을 갖는 그린테이프(Fig. 5 (b))에서는 유기물에 의해 채워지지 않은 공극이 존재하며, 이 공극이 온도 및 압력에 의한 유기물 유동으로 모두 채워질 때까지 충전밀도가 크게 변화하였다. 그러나 이 조성의 테이프들은 열간가압에 의해 기공이 제거된 후에는 압력이 증가하여도 큰 증가율을 나타내지 못하였다.  $a/(a+o) = 0.850$  조성(Fig. 5 (c))에서도 열간가압에 의해 충전밀도가 크게 변화하였으며, 알루미늄의 함량이 증가함에 따라 즉 유기물 함량이 감소함에 따라 수렴되는 충전밀도를 나타낼 때까지 더 높은 압력이 필요하였다.

Fig. 6은 알루미늄 함량비를 조절한 그린테이프가 일정한 정수압 아래서 온도변화에 따라 나타낸 충전밀도의 변화를 나타낸 것이다. 압력을 15 MPa로 고정하고 온도를 30°C에서 90°C까지 변화시켰을 때, 60°C까지는 온도가 증가함에 따라 충전밀도가 증가하였으나, 그 이상의 온도부터는 모든 조성의 테이프가 온도 변화에 의존하지 않고 일정한 충전밀도를 나타내었다. 60°C까지의 충전밀도 증가는 온도증가에 따른 고분자의 부분 이동 또는 유동성 증가에 기인하는 것으로 생각되며, 60°C에서 충분한 유동성이 확보되고 그 이상의 온도에서는 온도에 의존하지 않는 것으로 생각된다. Doreau 등<sup>20)</sup>의 보고에서도 일정온도이상에서 이루어진 열간정수압 공정은 온도에 대한 의존도가 매우 적게 나타났다.

Fig. 7은 결합제 함량비를 변화시킨 그린 테이프에 압력을 가하기 전과 가한 후 관찰한 충전 결과이다. 압력을 가하기 전 상태에서는 결합제 함량비 조절에 따라 테이프의 충전밀도는 51%에서 54%까지 변화하였다. 결합제 함량비

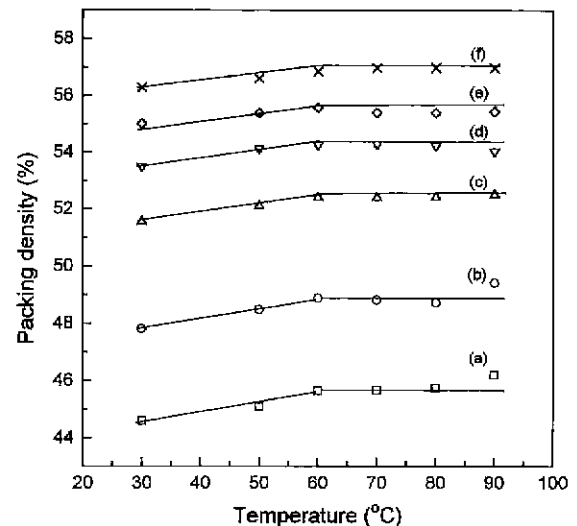


Fig. 6. Effect of thermocompression temperature on packing density of alumina tapes having constituents with  $a/(a+o)$  weight ratio of (a) 0.750, (b) 0.775, (c) 0.800, (d) 0.816 (e) 0.825 and (f) 0.850 at  $b/(b+p)$  weight ratio of 0.444, where pressure and duration time were fixed as 15 MPa and 5 min.

조절에 따른 충전밀도의 변화는 Fig. 4에서 보여진 알루미늄 함량비 조절에 따른 충전밀도의 변화가 44%에서 54%까지 이었던 것에 비해 작은 범위에서 이루어졌다. 이렇게 결합제 함량비 조절에 따른 충전밀도 변화가 적은 것은 결합제와 가소제 함량비 조절이 결합제와 가소제의 총량을 일정하게 유지하면서 이루어졌으며, 충전밀도의 차이는 오직 가소제의 윤활 효과에 의해서 이루어지기 때문이다. 그러나, 압력을 가한 후 조성에 따른 충전밀도의 변화 폭이 상당량 감소하였는데, 이것은 기해지는 온도와 압력에 의해 강제 충전이 일어나기 때문으로 생각된다. 가압환경의 온도를 80°C로 고정하고 압력을 2.5 MPa에서 15 MPa까지 변화시키며

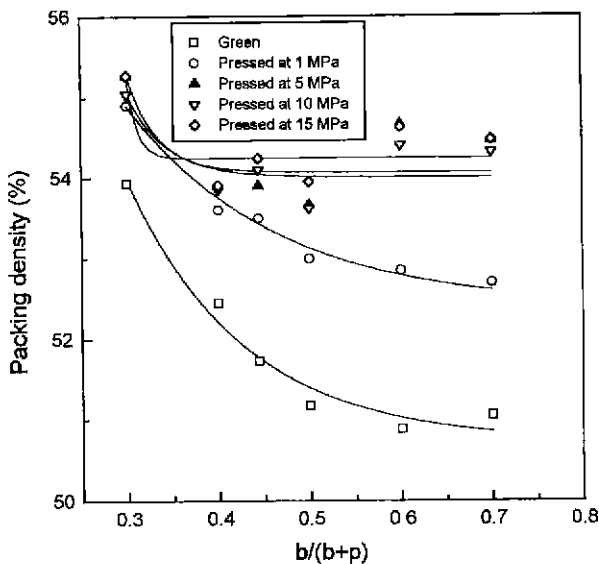


Fig. 7. Alumina packing density in the tapes as a function of binder/(binder+plasticizer) weight ratio,  $b/(b+p)$ , after thermocompression at various pressure, where temperature and duration time were fixed as 80°C and 5 min.

정수압을 가했을 때 각 조성의 그린 테이프에서 충전밀도가 최대 4%정도 증가했으나, 5 MPa 이상의 압력에서는 압력에 영향을 받지 않고 비교적 일정한 값을 나타내었다. 이러한 변화의 원인은 Fig. 4의  $a/(a+o)=0.816$  조성의 압력증가에 따른 충전밀도 변화에서 고찰되었던 사실로 미루어볼 때 5 MPa 압력에서 유기물 유동으로 이루어지는 공극의

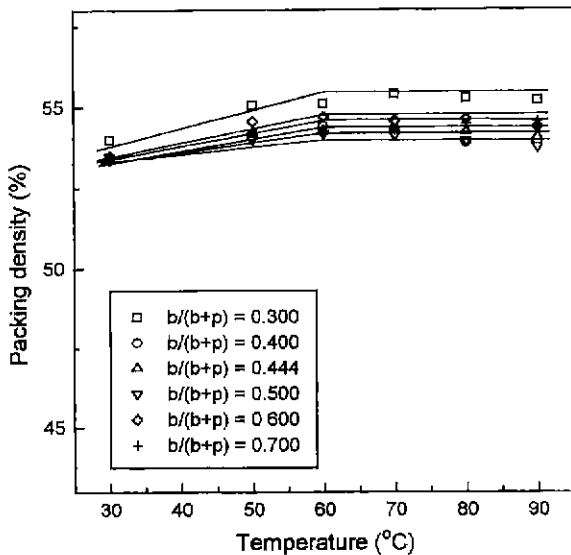


Fig. 8. Effect of thermocompression temperature on packing density of alumina tapes having constituents with  $b/(b+p)$  weight ratio of (a) 0.300, (b) 0.400, (c) 0.444, (d) 0.500, (e) 0.600 and (f) 0.700 and at  $a/(a+o)$  weight ratio of 0.816, where pressure and duration time were fixed as 15 MPa for 5 min.

제거가 거의 완료되기 때문으로 생각된다. Fig. 8에서 결합제 함량비를 조절한 그린 테이프는 온도 변화에 의해서도 충전밀도가 변화하였음이 관찰되었다. 압력을 15 MPa로 고정하고 온도를 30°C에서 90°C까지 변화시켰을 때, 충전밀도는 알루미나 함량을 조절한 그린 테이프에 열간가압공정의 온도를 변화시켰을 때와 유사한 변화를 나타내어 60°C까지는 1.5% 정도 증가하였으나, 그 이상에서는 일정한 값을 유지하였다.

열간 정수압환경 하에서 유지시간이 압력과 온도 이외에도 중요한 공정변수로서 제고되어왔다.<sup>18)</sup> Fig. 9는 열간 정수압에 있어서 일정한 온도와 압력이 가해지는 조건하에서 시간의 영향을 관찰한 결과이다.  $a/(a+o)=0.830$ ,  $b/(b+p)=0.444$ 인 조성의 그린 테이프를 80°C의 온도에서 10분간 예열한 후 15 MPa의 압력을 1에서 7분간 가하였을 때, 유지시간이 길어짐에 따라 충전밀도는 조금씩 증가하여 0.5% 정도의 증가를 보인 후, 5분 이상의 유지시간에서는 거의 일정하게 나타났다. 따라서, 시편에 열적 팽형이 이루어지도록 10분 동안 예열한 후에 가해진 압력은 5분 동안에 유기물을 충분히 유동시키고 재배열하였음을 알 수 있었다. 앞선 연구에서 열간 정수압 공정이 기공크기분포 이동에도 영향을 미치는 것이 관찰되었으며, 이러한 사실로부터 열간 가압 공정 시 유기물의 유동으로 입자의 재배열이 일어나, 균일한 입자 충전이 이루어짐을 알 수 있었다. Hamsu 등<sup>1)</sup>은 열간 가압 공정은 주위의 물질들을 유동하여 채움으로 상당수 결함을 감소시키거나 제거한다고 보고하였으며, Claassen 등<sup>4)</sup>도 열간 가압 공정이 변수 제어에 의해 내부 결함들을 감소시킨다고 보고하였다.

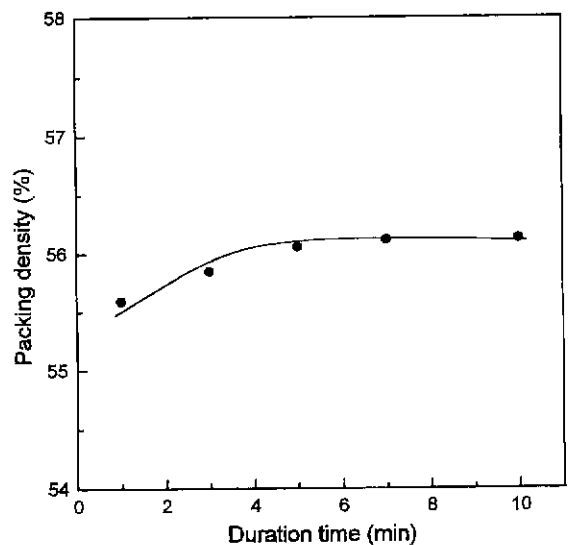


Fig. 9. Effect of thermocompression duration time on packing density of alumina tapes having constituents with an  $a/(a+o)$  weight ratio of 0.830 and a  $b/(b+p)$  weight ratio of 0.444, where pressure and temperature were fixed as 15 MPa and 80°C.

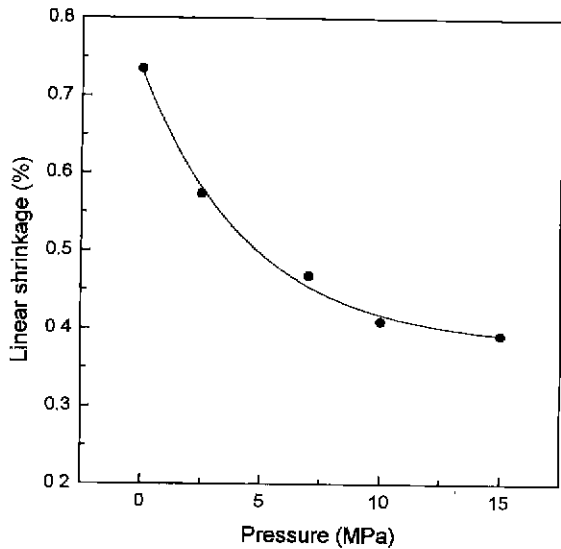


Fig. 10. Effect of thermocompression pressure on linear shrinkage of alumina tapes having constituents with an a/(a+o) weight ratio of 0.830 and a b/(b+p) weight ratio of 0.444, where temperature and duration time were fixed as 80°C and 5 min. Tapes were sintered at 1120°C for 2 h.

그린테이프를 열처리하여 유기물을 제거한 다공성 전성형체에 유리를 용융침투시켜 제조한 복합체가 near net shape을 유지하기 위해서는 그린 테이프로 제조한 전성형체의 형태가 열처리공정과 이후 유리침투공정에서 일정하게 유지되어야 하며, 특히 유기물이 제거되고 구성 입자간의 결합이 이루어지도록 수행되는 1차 열처리 공정중의 수축이 최소화되어야 한다. 열처리 중 형태 안정성과 수축률은 알루미늄 그린 테이프의 유기 조성물과 열간 정수압 공정 변수, 그리고 열처리 온도에 영향을 받는 것으로 생각된다. Fig. 10은 a/(a+o) = 0.83, b/(b+p) = 0.444 조성의 그린 테이프를 80°C에서 예열한 후, 여러 압력에서 정수압을 가하여 준비한 시편을 소성하여 수축률을 측정된 결과이다. 테이프는 압력을 가하지 않은 경우 0.74% 정도의 수축률을 보이거나 열간 정수압 공정의 가압 압력이 증가함에 따라 감소하여 0.4% 정도까지 줄어들었다. 이러한 거동은 Bigger 등<sup>2)</sup>이나, Plucknett 등<sup>6)</sup>의 보고와도 일치한다. 소결 수축의 감소는 열간 가압이 테이프 내부의 공동을 제거하여 알루미늄 분말 분포 균일성을 증가시키기 때문으로 생각되며, 이러한 사실은 압력 증가에 따른 밀도 증진에 의해 뒷받침된다.

#### 4. 결 론

가압 전 유기물 조성에 따라 두 가지 다른 형태의 충전밀도변화를 보인 그린 테이프는 열간 가압 공정을 수행할 때 도 각기 다른 가압충전효과를 나타내었다. 열간 가압 전 알루미늄의 첨가비가 증가함에 따라 충전밀도가 급격히 증가

하는 I 조성영역에 속하는 그린 테이프들은 정수압을 가할 때 압력을 증가시켜도, 밀도가 최대 1% 정도 증가하였다. 한편, 열간 가압전 알루미늄 첨가비에 따른 변화율이 I 조성영역 보다 낮은 II 조성영역에 속하는 테이프는 압력증가에 따라 충전밀도가 최대 4% 정도 증가하였다. 유기물 함량에 따라 충전기구가 다르게 나타나는 것은, 기공률등에 의한 것으로 유기물 함량이 많은 시편들은 압력증가에 따라, 매우 빠르게 최대 밀도에 이르러, 더 이상 압력이 가해질 때는 탄성변형 만이 일어났고, 반면에 유기물 함량이 적은 시편들은 입자들의 재배열이 가능하여 압력이 가해짐에 따라 충전밀도가 상당량 증가하기 때문이다. 열간 정수압 공정 변수 중 그린 테이프의 물리적 특성에 가장 큰 영향을 미치는 것은 압력변수였다. 압력 변화에 따라 그린 테이프는 4% 정도의 밀도증가가 가능하였다. 한편 온도 및 시간에 의한 영향은 매우 작아 온도를 30°C에서 90°C, 시간을 1분에서 7분의 범위에서 변화시켰을 때, 각각 1.5%, 0.5% 정도였다. 이러한 열간정수압 공정에 의해서 압력을 가하지 않은 경우 1차 소결시 0.74% 정도의 길이방향 수축을 보이는 그린테이프의 수축률을 0.4% 정도까지 감소시킬 수 있었다. 이러한 거동은 열간 가압이 테이프 내부의 공동을 제거하여 알루미늄 분말 분포 균일성을 증가시키기 때문으로 생각되며, 이러한 사실은 압력 증가에 따른 상대 밀도 증진에 의해 뒷받침된다.

#### 감사의 글

본 연구는 보건복지부 선도기술개발사업의 지원(HMP-98-G-2-035)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. R. Ham-Su and D. S. Wilkinson, "Strength-Flaw Elimination Assessment in Tape-cast Ceramic Laminates," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **13**(9-10), 1000-7 (1992).
2. J. V. Biggers, T. R. Shrout and W. A. Schulze, "Densification of PZT Cast Tape by Pressing," *J. Ceram. Soc. Bull.*, **58**(5), 516-521 (1979).
3. 이창호, 김병호, 김왕섭, 김경용. "분말의 함량 및 적층공정이 Tape Casting 범으로 제조된 Ni-Zn Ferrite의 물성에 미치는 영향." *요업학회지*, **31**(6), 595-600 (1994).
4. T. Claussen and N. Claussen, "Processing of Ceramic-matrix/platelet Composites by Tape Casting and Lamination." *J. Eur. Ceram. Soc.*, **10**(3), 263-71 (1992).
5. N. M. Sammes and R. Ratnaraj. "New Process for Fabricating Interconnect Plate for a Planar Solid Oxide Fuel Cell." *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 678-679 (1994).
6. K. P. Plucknett, C. H. Careres, C. Hughes and D. S. Wilkinson, "Processing of Tape-Cast Laminates Prepared from Fine Alumina/Zirconia Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(8), 2145-53 (1994).

7. D.-J. Kim, M.-H. Lee and C.-E. Kim, "Mechanical Properties of Tape Cast Alumina-Glass Dental Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(11), 3167-72 (1999).
8. J. C. Williams, "Doctor-Blade Process," pp. 173-198 in *Treatise on Materials Science and Technology, Vol 9, Ceramic Fabrication Process*, Ed. by F. Y. Wang, Academic Press, New York, 1976.
9. D. J. Shanefield and R. E. Mistler, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **53**(5), 416-420 (1974).
10. J. A. Lewis, K. A. Blackman and A. L. Ogden, "Rheological Property and Stress Development during Drying of Tape-Cast Ceramic Layers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(12), 3225-34 (1996).
11. Y. W. Kim and J. G. Lee, "Tape Casing of Silicon Nitride," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **287**, 265-270 (1993).
12. R. Moreno, "The Role of Slip Additives in Tape-Casting Technology: Part I-Solvents and Dispersants," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**(10), 1521-1531 (1992).
13. J. S. Reed, "Flocculants, Binders, and Bonds," pp. 172-200 in *Principals of Ceramics Processing*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, NY., (1995).
14. A. Karas, T. Kumagai and W. R. Cannon, "Casting Behavior and Tensile Strength of Cast BaTiO<sub>3</sub> Tape," *Adv. Ceram. Mater.*, **3**(4), 374-77 (1988).
15. L. Braun, J. R. Morris, Jr. and W. R. Cannon, "Viscosity of Tape-Casting Slips," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(5), 727-29 (1985).
16. R. E. Mistler, D. J. Shanefield and R. B. Runk, "Tape Casting of Ceramics," pp. 411-88 in *Ceramic Processing Before Firing*, Ed. by G. Y. Onoda and L. L. Hench, Wiley, New York, 1978.
17. 김영민, 홍양기, "Alumina 기판 양산용 Tape Casting 기술," *요업재료의 과학과 기술*, **8**(3), 225-235 (1993).
18. R. A. Gardner, R. W. Nufer, "Properties of Multilayer Ceramic Green Sheets," *Solid state Technology*, **5**, 38-43 (1974).
19. T. Ueyama and N. Kanebo, pp. 1451-58 in *High Tech Ceramics*, Ed. by P. Vincenzini, Elsevier Science Publishers, 1987.
20. F. Doreau, G. Tari, M. Guedes, T. Chartier, C. Pagnoux and J. M. F. Ferreira, "Mechanical and Lamination Properties of Alumina Green Tape Obtained by Aqueous Tape Casting," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**(16), 2867-2873 (1999).