

## Tape Casting법을 이용한 W-Cu, Mo-Cu 박판소재 제조

### Manufacturing of W-Cu and Mo-Cu Sheet by Tape Casting Method

박치완<sup>†</sup> · 장건익 · 김태형\* · 우용원\*

충북대학교 재료공학과

\*(주)나노테크

Chi-Wan Park<sup>†</sup>, Gun-Eik Jang, Tae-Hyoung Kim\*, Yong-Won Woo\*

Department of Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju, 361-763 Korea

\*Nanotech. Inc, Ochang 38-4, Cheongwon, Chungbuk

**Abstract** For the application of heat sink device, the green sheets of powder of W-XCu and Mo-XCu composites were fabricated by tape casting technique. The mixing ratio of powder and binder was 6 : 4. The green sheet was shrunk up to 10~20% after sintering and the maximum relative density was above 95%. Thermal conductivity and Thermal expansion systematically increased with increasing Cu contents. The maximum thermal conductivity of W-20wt.%Cu was about 206[W/mK].

(Received 16 June 2004; accepted 13 September 2004)

**Key words:** Tape casting, Relative density, Thermal conductivity, Thermal expansion

## 1. 서 론

정보화 사회의 발전에 따라 정보통신용 소자는 점차적으로 고집적/고속/고성능/극소형화 특성을 요구하게 되었다. 이에 발생하는 큰 문제 중 하나는 소자의 단위면적 당 발열량도 더불어 증가하게 된다는 것이다. 발생하는 열을 빠른 시간 내에 효과적으로 방출시키는 많은 연구가 진행되고 있으며 특히 열전도도가 높은 재료를 기판에 접착시켜 열을 외부로 방출시키려는 연구가 대표적인 예중 하나이다[1-5].

방열 재료는 기판으로부터 발행하는 열을 효과적으로 발산하기 위하여 높은 열전도도를 가져야 하며 기판에 열응력을 주거나 박리 되지 않도록 기판과 유사한 열팽창특성을 가져야 한다. 이상의 요구특성을 동시에 만족하는 단일 상 물질은 매우 드문 편이며 현재 두 가지 이상의 소재를 복합화 하여 새로운 방열 소재를 개발하는 것이 일반적이다. 이러한 합금계로서 제시되는 대표적인 재료가 W-Cu 복합재료와 Mo-Cu 복합재료이다.

W-Cu 복합재료는 우수한 기계적 특성과 뛰어난 전기적, 열적 특성으로 전기접점재 등에 널리 이용되

어지고 있는 재료이며[1,2], 반도체기판의 열소산용 재료로도 연구가 활발하다. W와 Cu는 상태도 상으로 전 조성에 걸쳐 고용도가 거의 없기 때문에 복합체를 형성하거나 합금상을 만드는데 많은 어려움이 있다. 따라서 W-Cu 분말 성형체가 충분한 밀도를 갖도록 용침방법(infiltration)[6]이나 열간 압축 방법(hot pressing method)[7], 금속 사출 성형법(metal injection molding)[8]등에 의해 제조되고 있는 실정이다.

Mo-Cu 복합재료 또한 상태도 상으로 전 조성에 걸쳐 고용도가 거의 없는 재료이다.

본 연구에서는 나노크기의 분말을 갖는 W-XCu, Mo-XCu 복합분말을 이용하여 Tape Casting법에 의한 박판형태의 그린시트를 제조하고 그린시트의 물리적, 기계적 특성을 비교, 분석하였으며 방열 재료로서의 적용 가능성을 평가해 보고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 Tape Casting법에 의한 그린 시트 제조 공정

분말은 저온에서 치밀화를 피하고 물리적 특성을 크게 향상시키기 위해 1~10 μm 단위의 크기를 갖

<sup>†</sup>E-mail : mrp95@naver.com

Powder, Binder, Plasticizer, Solvent 24h ball-milling
De-airing, Aging
Tape casting Blade height : 1~2 mm Casting rate : 2.5m/min
Drying at air Sheet: Length: 133 mm, width: 90 mm thickness : 0.8-0.7 mm
Binder burn-out At reduction atmosphere total time: ≤12hr Sheet: 89 mm×58 mm ×0.59 mm (L×W×T)
Application of mass product SEM observation AFM measurement

Fig. 1. Process abridged general view.

는 상용분말과 달리 Cu가 원료단계에서 균일하게 혼합된 1 $\mu$ m 이내의 입자크기를 갖는 (주)나노테크의 W-Cu 분말을 이용하였다. 본 실험의 전반적인 공정 개략도는 Fig. 1과 같다.

### 2.1.1 Slurry 제조공정

결합제로는 PVB(poly vinyl butyral)가 함유되고 용매로서 에탄올과 toluene, 가소제로서 DOP (Diocetylphthalate)가 함유된 Ferro사의 B73305 바인더를 사용하였다.

분말과 바인더는 6:4, 7:3, 8:2의 비율로 혼합하였으며, 여기에 용매성분인 2-Propanol과 Toluene을 적절히 첨가하였다. 원료 혼합시 사용하는 불은 높은 점도에서도 원료물질들이 잘 혼합 될 수 있는 W, WC 불을 사용하였으며, 10 $\Phi$ 불이 80%, 5 $\Phi$ 불이 20%의 비율로 슬러리 전체부피의 약 3배가 되도록 혼합하여 원료분말과 용매, 결합제의 혼합과 원료분말의 입도를 감소시키기 위하여 24간 이상 밀링하였다.

### 2.1.2 탈포(Deforming) 및 숙성(Aging)공정

Ball milling 공정을 거친 슬러리는 내부에 많은 미세한 기포를 포함하고 있다. 슬러리 내부의 기포를 제거하기 위하여 낮은 온도로 가열하면서 교반공정을

수행하였으며, 탈포공정을 통하여 슬러리의 점도조절과 미세기포를 제거하였다.

탈포공정중 받은 응력을 제거하고, 기화열로 인한 온도 안정화 및 casting에 적당한 온도로 유지하기 위해서, slurry를 15분간 탈포공정 후 40°C 오븐에서 약 30분간 숙성하였다. 이 탈포 및 숙성공정은 3~4회 번갈아 실시하였다.

### 2.1.3 Tape Casting 및 건조공정

제조되는 그린쉬트의 두께는 일차적으로 doctor blade의 slurry 출구 간격에 의해 결정되지만 doctor blade의 이동속도, slurry의 점도, 건조시의 수축정도 등의 영향을 받는다. 본 실험에서는 doctor blade의 이동속도를 2.5 m/min로 하였다.

블레이드의 높이는 건조 및 소결 시 green sheet의 수축율을 고려하여 설정하고 casting을 실시하였다. 블레이드 높이는 1~2 mm범위에서 실험하였고 제조된 쉬트는 상온상태에서 48시간 건조하였다.

### 2.1.4 탈지공정 및 그린쉬트의 평가

W와 Mo는 공기중에서 산소와 쉽게 반응하여 산화되기 쉬운 물질로 탈지공정은 모두 환원분위기에서 실시하였으며, W-X%Cu와 Mo-X%Cu의 열처리 조건을 달리하였다.

수분 증발과 바인더의 burn-out을 위해서 온도를 단계별로 상승시켰으며, 350°C에서 W-XCu는 1시간을 Mo-XCu는 30분을 유지하였다. 750°C에서 W-XCu는 1시간을 Mo-XCu는 30분을 유지하고 강도부여를 위해 1000°C에서 W-XCu는 1시간을 Mo-XCu는 30분을 유지하였다. 탈지에 소요된 시간은 대략 12시간 정도였다. 탈지공정을 거친 그린쉬트는 SEM과 AFM을 통하여 표면을 분석하였으며, 열전도도와 열팽창계수를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 그린 쉬트의 제조

Fig. 2의 그래프는 슬러리의 TGA-DTA 분석 결과이다.

Fig. 2에서 Ferro사의 B73305 바인더의 burn-out 온도는 300~400°C임을 알 수 있었다. Table.1에는 바인더로 사용한 ferro binder(B73305)의 성분과 물성을 나타내었다.

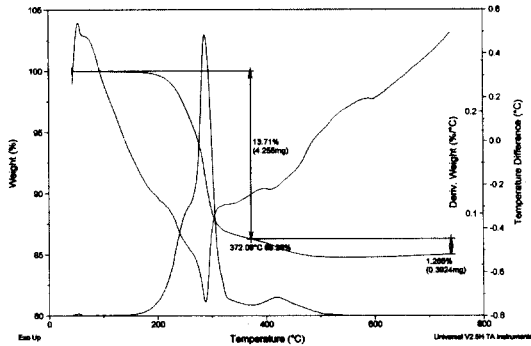


Fig. 2. TGA-DTA graph of slurry.

분말과 바인더의 비율은 6:4로 혼합하였을 시 가장 우수한 성형성을 보였으며, 24시간 이상 밀링후 제조된

Table 1. Component and property of ferro binder (B73305)

Components	Composition (%)	Boiling point (°C)	Density (g/cc)
Ethanol	15~20	78.5	0.79
Toluene	60~65	111	0.87
Diocetyl phthalate	5~10	230	0.99

그런 슈트에서 파우더의 응집현상은 관찰되지 않았다. 슬러리의 점도는 용매의 양과 온도에 의존하며, 용매의 양이 많아질수록 온도가 높아질수록 점도는 떨어졌다<sup>9)</sup>. 주위의 온도에 따른 용매의 비등점을 고려하지 않으면 슬러리의 표면이 건조, 고화되어 그런슈트의 결합의 원인이 되었다. 따라서 슬러리의 점도가

Table 2. Composition of slurry

Section	Composition of slurry			
a	powder	W-20Cu	input	100g
	binder	B73305	input	65g
	ball size	10φ, 5φ	input	600g
	solvent	toluene(7) : IOP(3)	input	15g
	ball-mill		time	72h
b	powder	W-20Cu	input	100g
	binder	B73305	input	65g
	ball size	10φ, 5φ	input	600g
	solvent	toluene(7) : IOP(3)	input	15g
	ball-mill		time	24h
c	powder	W-20Cu	input	100g
	binder	B73305	input	65g
	ball size	10φ, 5φ	input	600g
	solvent	toluene(7):IOP(3)	input	10g
	ball-mill		time	24h
d	powder	W-20Cu	input	100g
	binder	B73305	input	65g
	ball size	10φ, 5φ	input	600g
	solvent	toluene(7) : IOP(3)	input	20g
	ball-mill		time	24h
e	powder	W-10Cu	input	100g
	binder	B73305	input	65g
	ball size	10φ, 5φ	input	600g
	solvent	toluene(7) : IOP(3)	input	20g
	ball-mill		time	24h

너무 낮으면 blade로부터 슬러리가 유출되어 쉬트의 두께와 폭의 제어가 어려워지며, 점도가 너무 높으면 성형체의 두께방향의 밀도가 불균일해졌다[9]. Table 2는 각 쉬트에 대한 슬러리 배합 조건을 나타낸 표이다.

슬러리 배합에 사용된 분말은 W-20Cu%분말이며 분말 100 g에 대해 바인더 함량은 65 g 이었다. 각각의 쉬트는 상온에서 48시간 이상 건조 되었다.

Table 2의 (a), (b), (c), (d), (e) 모든 쉬트에서 표면에 물결무늬와 같은 결함을 나타내었다. 이는 Casting시의 슬러리의 점도와 관계가 있는 것으로 사료된다. 슬러리의 점도는 용매의 양, 주위의 온도와 습도에 따른 증기압의 변화에 따라 크게 변하므로 실험시 슬러리의 점도가 매우 낮았기 때문인 것으로 보여진다. 용매의 첨가량을 늘려준 (d)와 (e)의 쉬트의 표면에서는 물결무늬의 결함이 더욱 심하게 나타나는 것이 관찰되었고, 용매의 첨가량을 줄인 (c)의 쉬트에서는 결함이 현저히 감소하였다. (a)와 (b)의 쉬트의 모습에서 불밀시간이 쉬트에 미치는 영향은 24시간 이상 불밀한 슬러리에 대해서는 차이점을 보이지 않는 것으로 보여지며, 분말의 조성이 쉬트에 영향을 미치지 않는다고 사료된다.

### 3.2 탈지 및 소결공정

W와 Mo는 공기중에서 산소와 쉽게 반응하여 산화되기 쉬운 물질로 탈지공정은 모두 환원분위기에서 실시하였으며, W-X%Cu와 Mo-X%Cu의 열처리 조건을 달리하였다. 열처리 조건은 Fig. 3에 나타내었다.

W-X%Cu의 탈지 시 분말 100 g에 바인더가 64 g 첨가된 시편에서는 쉬트가 휘고, 약 30% 정도의 수축률을 보였다. 반면 분말 50 g에 바인더의 함량이 17 g인 시편에서는 탈지 시 휘정도가 적었으며 이때 수축률은 20%정도였다. 이는 바인더의 함량이 많을수록 탈지 시 시편의 수축률은 크고, 수축 시 시편이 휘었다고 판단된다. Table 3은 W-X%Cu와 Mo-X%Cu의 그린쉬트의 탈지후의 수축률을 나타내는 표이다.

Mo-X%Cu분말과 바인더의 함량비는 W-X%Cu의 분말(50 g) : 바인더(17 g)의 비율을 적용하였으며, 이때의 함량비는 분말(38 g) : 바인더(17 g) 이었다. 이는 W-Cu분말과 바인더의 함량비를 부피비로 환산해

서 Mo-Cu분말과 바인더 함량비에 적용하였다. 이때 탈지후 시편의 수축률은 약 20%정도였다.

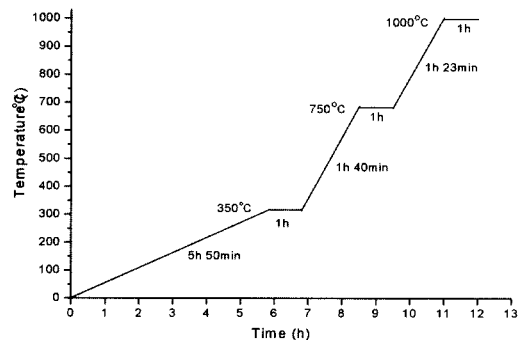
다음은 두께 0.2 mm, 폭 23 mm, 길이 4 m로 cutting된 W-20%Cu 그린쉬트를 4장, 8장, 16장, 32장으로 적층하여 탈지를 하여 보았다. 이때 그린쉬트는 탈지후 약 10%이내의 수축률을 보였다. Table 4에는 적층한 W-20%Cu의 탈지전과 탈지후의 시편의 size를 나타내었다.

### 3.3 그린 쉬트의 평가

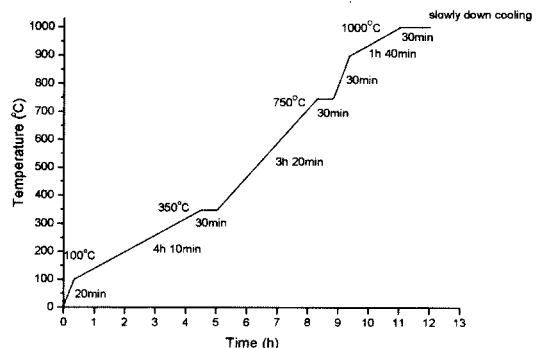
Fig. 4는 W-20%Cu와 Mo-20%Cu의 탈지후 시편의 SEM과 AFM사진이다.

Table 5는 W-X%Cu와 Mo-X%Cu의 상대밀도 값을 나타낸 표이다.

Fig. 4와 Table 5에서 알수 있듯이 제조된 그린쉬트는 표면이 매끄럽고 기공률이 적으며 95 % 이상의 매우 높은 상대밀도값을 갖는다는 것을 알 수 있다.



(a) W-X%Cu



(b) Mo-X%Cu

Fig. 3. Heat treatment history of W-X%Cu and Mo-X%Cu.

Table 3. Comparison of Mo-X%Cu sheet size according to heat treatment

## (1)W-X%Cu

Composition	Before		After	
	w×h×t (mm)	weight (gr)	w×h×t (mm)	weight (gr)
W-10Cu	30×30×0.28	1.79	26×26×0.25	1.41
W-15Cu	30×30×0.41	1.85	25×25×0.38	1.73
W-20Cu	30×30×0.35	1.35	22×22×0.31	1.13
W-25Cu	30×30×0.36	1.45	23×23×0.33	1.22
Remark	Powder 100 g : Binder 64 g			

## (2)Mo-X%Cu

Composition	Before		After	
	w×h×t (mm)	weight (gr)	w×h×t (mm)	weight (gr)
Mo-15Cu	31.5×31.5×0.85	2.67	28.5×28.7×0.75	2.13
Mo-20Cu	30.7×30.1×0.55	1.67	25.9×27.5×0.50	1.30
Mo-25Cu	31×31.5×0.88	2.61	26.1×27×0.70	1.99
Remark	Powder 38 g : Binder 17 g			

Table 4. Comparison of W-20%Cu sheet size according to heat treatment

Heap	Before		After	
	w×h×t (mm)	weight (gr)	w×h×t (mm)	weight (gr)
4	33×32×0.50	3.09	32×31×0.50	2.75
8	33×32×0.90	6.02	32.7×32.5×0.90	5.68
16	33×33×2.10	13.39	31×32×2.00	12.4

Table 6은 W-X%Cu와 Mo-X%Cu의 열팽창계수와 열전도도를 나타낸 표이다.

W-X%Cu와 Mo-X%Cu에서 Cu의 함량이 증가함에 따라 열팽창계수와 열전도도는 증가하였다. 높은 열전도도와 열팽창계수를 가지는 Cu의 부피분율이 증가함에 따라 열전도도와 열팽창률이 증가하였고 이는 Turner[10]의 열팽창계수 식과 Kerrisk[11]와 Maxwell[12]의 열전도도식에 따라 Cu의 함량이 증가할수록 열팽창률과 열전도도가 증가한다는 것을 알 수 있다.

식 (1)은 Turner[10]에 의해 제안된 열팽창계수 식이다.

$$\alpha_M = \frac{a_X V_X B_X + a_{Cu} V_{Cu} B_{Cu}}{V_X B_X + V_{Cu} B_{Cu}} \quad (1)$$

여기서  $\alpha_M$ 은 복합재료의 열팽창계수를,  $\alpha_X$ 와  $\alpha_{Cu}$ 는 각각 X와 Cu의 열전도도,  $V_X$ 와  $V_{Cu}$ 는 각각 X와 Cu의 부피분율, 그리고  $B_X$ 와  $B_{Cu}$ 는 각각 X와

Table 5. Relative density of W-X%Cu and Mo-X%Cu

composition	density	relative density
W-10%Cu	16.459	95.2%
W-15%Cu	15.932	96.9%
W-20%Cu	15.350	98.0%
Mo-15%Cu	9.872	98.8%
Mo-20%Cu	9.751	98.3%
Mo-25%Cu	9.685	98.3%

Table 6. Thermal expansion and thermal conductivity of W-X%Cu and Mo-X%Cu

composition	thermal expansion(ppm/K)	thermal conductivity(W/mk)
W-10Cu	6.8	171
W-15Cu	7.18	197
W-20Cu	8.5	206
Mo-15Cu	5.8	154
Mo-20Cu	6.4	167
Mo-25Cu	6.9	172

Cu의 bulk modulus를 나타낸다. 이 모델로부터 Cu의 첨가량이 증가하면 복합재료의 열팽창률이 상대적으로 증가함을 알 수 있다.

Kerrisk[11]와 Maxwell[12]은 분산상의 크기가 일정하고 분산상이 일정한 간격을 가지고 분포하고 있다는 가정 하에 조성에 따라 복합재료의 열전도도에 대해 다음과 같은 식을 유도하였다(식 2).

$$Q_M = Q_{Cu} \left( \frac{Q_x(1 + 2V_x) + 2Q_{Cu}V_{Cu}}{Q_{Cu}(2 + V_x) + Q_xV_{Cu}} \right) \quad (2)$$

여기서  $Q_M$ 은 복합재료의 열전도도,  $Q_x$ 와  $Q_{Cu}$ 는 각각 X와 Cu의 열전도도, 그리고  $V_x$ 와  $V_{Cu}$ 는 각각 X와 Cu의 부피분율을 나타낸다. 이 식에서와 같이 열전도도가 X에 비해 높은 Cu의 부피분율이 증가함에 따라 즉, Cu의 첨가량이 증가할수록 복합재료의 상대적 열전도도가 증가한다는 것을 알 수 있다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 나노크기의 분말을 갖는 W-Cu, Mo-Cu 복합분말을 이용, Tape Casting법에 의한

그린시트를 제조하고자 하였으며, 나아가 그린시트의 물리적, 기계적 특성을 비교, 분석하고 방열재료로서의 적용 가능성을 평가해 보고자 하였다.

1) 분말 : 바인더의 비율은 약 6 : 4의 부피비로 혼합되었을때 가장 우수한 그린시트를 얻을 수 있었으며 탈포공정 및 숙성공정을 3~4회 반복하고 blade의 높이를 1~2mm로 변화하여 Tape Casting한 결과 표면이 매끄러운 0.2~0.8mm의 Green sheet를 얻을 수 있었다. 탈지 후 시편의 수축률은 10~20%의 값을 나타내었다.

2) SEM과 AFM분석 결과 시편은 표면이 매끄러우며 기공율이 작고 입자 형태가 비교적 균일한 미세구조를 보였으며 95%이상의 매우 높은 상대밀도 값을 나타내었다.

3) Cu의 첨가량이 증가할수록 열팽창률과 열전도도가 증가함을 알 수 있었다. W-20%Cu의 경우 열전도도 값은 206[W/mK]이었으며, 열팽창계수는 8.5(ppm/k)이었다.

### 참고문헌

1. R. M. German, K. F. Hens and J. L. Johnson, Int. J. Powder Metall., **30** (1994) 205.
2. N. L. OH, D. G. Kim, M. J. Suk, Y. H. Kim, Y. D. Kim, I. H. Moon, J. Powder Metall., **7** (2000).
3. A. L. Eustice, S. J. Horowitz, J. J. Stewart, A. R. Travis, and H.T.Sawhill, Proc. Electronic Components Conf. (1986) 37-47.
4. W. S. Young, Ceramic Materials for Electronics, edited by R.C.Buchman, Marcel-Dekker, New York, (1988) 403-424, Electron. Pack. Product, Jan. (1982) 226-237.
5. F. J. Dance and J. L. Wallace, Clad Metal Circuit Board Substrates for Direct Mounting of Ceramic Chip Carriers, Electron. Pack. Product., Jan. (1982) 226-237.
6. K. V. Sebastian, Int. J. Powder Metall. & Powder Tech., **17** (1981) 297.
7. I-H. Moon and J. S. Lee, Powder Metall., **1** (1979) 5.
8. B. Yang and R. M. German, Int. J. Powder Metall., **33** (1997) 55.
9. 오영재, 정형진, 요업기술, Vol 12, No 1, (1997) 3-11.
10. P. S. Turner, J. Res. NBS. **37** (1946) 239.
11. J. F. Kerrisk, J. Appl. Phys., **43** (1972) 112.
12. J. C. Maxwell, A Treatise on Electricity and Magnetism, (3rd Ed.), Oxford U. P, Oxford (1982) 63.