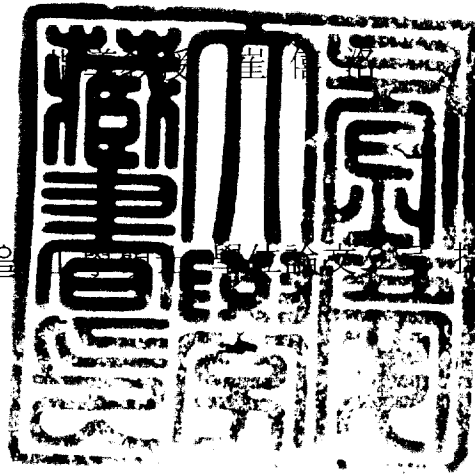


工學碩士 學位論文

Tape Casting으로 제조한 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 복합체의

기계적 및 전기적 특성

이 論文을 提出함.



2005年 2月




釜慶大學校 大學院

材料工學科

安詠峻

安詠峻의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2005年 1月 10 日

主審	理學博士	朴 和 淳	
委員	理學博士	金 富 安	
委員	理學博士	崔 僖 洛	

목 차

제 1장. 서 론	1
제 2장. 이론적 배경	4
2-1. 테이프 캐스팅(Tape Casting)	4
2-2. 발열체 소재 선정	19
2-3. 액상 소결에서의 모세관 현상	22
제 3장. 실험방법	25
3-1. Si ₃ N ₄ 기판제조	25
3-1-1. 분말의 혼합 및 슬러리 제조	25
3-1-2. 테이프 캐스팅(Tape Casting)	27
3-2. 페이스트 제조	30
3-2-1. 분말의 혼합 및 슬러리 제조	30
3-2-2. 스크린 프린팅(Screen Printing)	32
3-3. Si ₃ N ₄ -TiN 복합재료의 제조	33
3-3-1. Si ₃ N ₄ -TiN 적층 및 2차 green sheet 제조	33
3-3-2. Sheet 적층 후 강도실험	34
3-3-3. 탈지 및 소결	35
3-3-4. 분석	37

제 4장. 결과 및 고찰	38
4-1. Tape Casting 조건의 최적화	38
4-1-1. 용매의 영향	38
4-1-2. 유기 첨가제의 영향	42
4-2. Green Sheet의 물성 비교	50
4-2-1. 적층시트의 강도 시험	50
4-2-2. 적층 후 두께 편차 측정	53
4-3. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 탈지 조건에 따른 물성	55
4-4. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 소결 및 분석	59
4-4-1. 기계적 물성	60
4-4-2. 복합체의 변형률 측정 및 비교	65
4-4-3. 전기적 물성	67
제 5장. 결론	72
제 6장. 참고문헌	74

Mechanical and Electrical Properties of Si_3N_4 -TiN Composites

Prepared by Tape Casting Process

Young Jun An

Division of Advanced Materials and Engineering, The Graduate School,
PuKyong National University

Abstract

Silicon nitride(Si_3N_4) ceramics are regarded as one of the most important high temperature structural materials. Recently, high-strength high-toughness Si_3N_4 matrix composites, such as whisker-reinforced or particulate-reinforced ceramics, have been developed to improve the mechanical reliability of Si_3N_4 ceramics. If sintered Si_3N_4 bodies can be made electroconductive, electrical discharge machining(EDM) technique can be applied to manufacture complex components. It has been reported that the introduction of electroconductive second phase can improve the mechanical properties and electroconductivity of silicon nitride ceramics. Titanium nitride (TiN) exhibits a number of desirable properties, including high hardness good chemical durability, and high electrical conductivity, and is a popular second phase additive due to its good compatibility with Si_3N_4 when sintered in non-oxidation atmosphere.

we investigated the effect of debinding conditions and sintering on electrical/mechanical properties and microstructure in Si_3N_4 /TiN laminated composites fabricated by tape casting

Keywords : Si_3N_4 , TiN, Si_3N_4 -TiN matrix composite, tape casting

제 1장. 서 론

질화규소는 강도, 파괴인성, 내열성 그리고 열 충격 저항성 등이 뛰어나기 때문에 고온용 세라믹 부품소재로 널리 이용되고 있다. 또한 최근에는 휘스커(whisker)나 2차상을 첨가해 일반적인 질화규소 세라믹보다 더 높은 강도와 인성을 지닌 질화규소 복합재료의 제조가 가능해졌다. 또한 TiN, TiC, SiC, SiB₂ 등과 같은 높은 전기 전도성 및 화학적 안정성을 지닌 2차상을 첨가전보다 Si₃N₄ 복합재료는 파괴 인성 더욱 향상되고 전기전도성을 갖추함으로써 electrical discharge machining(EDM)도 가능하게 되었다.

테이프 캐스팅(tape casting)공정은 세라믹 분말 슬러리를 두께 5~1000 μ m의 연속적인 그린시트 테이프(green sheet tape)형태로 제조하는 방법으로서, 이 그린 테이프를 탈지 및 소결 과정을 거쳐 얇은 박판형태의 소재로 제조하는데 사용되는 공정이다. 이 방법은 두께가 얇은 세라믹 박판재를 경제적으로 제조할 수 있으며, 소결 전 그린 시트 상에서 다양한 형태로 형상 가공이 용이한 점과, 양산이 가능하고, 적층구조의 구현이 가능하다는 큰 장점이 있어 세라믹 박판재 및 MLCC(Multi-Layer Chip Capacitor)등의 세라믹 적층 구조재의 제조에 응용되고 있다.¹⁾ 하지만 소결 공정 전에 슬러리 제조 시 첨가 된 유기물을 완전히 제거해야만 한다는 단점을 지니고 있다. 탈바인더(binder burn out, debinding)가 충분이 이루어지지 않으면 남은 유기물이 소결 공정에 불순물로 작용해서 소결 후 물성의 저하를 나타내기 때문에 완전한 탈바인더가 필수적이다.

이런 테이프 캐스팅공정을 이용하여 제조된 그린시트에 높은 전기 전도도, 열충격 저항성과 비슷한 열팽창계수를 지닌 발열재료를 인쇄하면 판상 세라믹 발열체의 제조가 가능하다. 판상 세라믹 발열체는 일반적으로 절연성 산화알루미늄 기판 위에 몰리브덴(Mo) 또는 텅스텐(W)과 같은 금속 저항체를 내장한 상태에서 표면을 산화알루미늄으로 피복한 형태가 주로 사용되어 왔다.²⁾ 그러나 이러한 형태의 판상 세라믹 발열체는 내화학적 및 내마모성이 우수하다는 장점을 지니고 있으나 기판을 이루고 있는 산화알루미늄의 굽힘 강도가 800℃에서 300 MPa이고 열충격 저항성이 200℃ 이어서, 산화알루미늄 발열체의 경우 200℃에서 급냉 되면 깨어지는 등의 고온강도와 열충격 저항성에서 문제점을 지니고 있다.

따라서 최근에는 산화알루미늄보다 고온강도가 높고 열충격 저항성이 우수한 질화규소(Silicon Nitride)를 절연성 기판으로 사용하는 발열체가 개발되어 사용되고 있다. 질화규소는 800℃에서 500-800 MPa의 높은 강도를 지니며, 열충격 저항성이 약 600℃로서 산화알루미늄에 비해 매우 우수한 특성을 지니고 있다. 80년대 초에 개발된 질화규소 발열체는 발열하는 저항체로 알루미늄 발열체와 같이 텅스텐이나 몰리브덴 금속을 사용하였기 때문에 사용 중 고온에서 질화규소 기판과 저항선이 반응하여 금속저항체와 질화규소 기판의 계면에 WSi_2 또는 $MoSi_2$ 과 같은 반응물이 생성될 뿐만 아니라 질화규소의 소결조제(Sintering Additives)로 첨가된 산화물과 반응하여 산화텅스텐(WO_3) 또는 산화몰리브덴(MoO_3)과 같은 반응물을 형성하여 발열체의 저항이 급속히 변화하는 단점이 있었다.

이러한 단점을 해결하기 위해서 질화규소 또는 질화알루미늄(AlN) 절연성 기판 위에 질화티타늄(Titanium Nitride)이나 탄화텅스텐(WC) 저항체를 사용하고 있다. 그러나 이와 같은 발열체는 저항체로 사용되는 질화티타늄의 열팽창계수가 $8.9 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 이고 텅스텐 카바이드의 열팽창계수가 $5.1 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 인데 비하여

기판 재료인 질화규소의 열팽창계수가 $3.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 저항체와 절연성 기판 사이의 열팽창계수 차이가 커서 발열체를 장시간 반복해서 사용하게 되면 열적 피로 현상에 의해 기판에 균열이 발생하는 단점이 있었다.

본 실험에서는 TiN 발열선을 갖는 Si_3N_4 발열체를 제조하는데 있어서, 기판 재료인 질화규소 시트와 발열 저항체와의 접합특성과 탈지가 소결 후 물성에 끼치는 영향을 알아보고 Si_3N_4 -TiN 복합재료의 기계적 및 전기적 특성을 알아보았다.

제 2장. 이론적 배경

2-1. 테이프 캐스팅(Tape Casting)

테이프 캐스팅은 매우 미세한 세라믹 분말을 용매(solvent)와 결합제(binder), 가소제(plasticizer), 분산제(dispersant), 소포제(defoamer), 계면 활성제 등을 적정비로 혼합하여 세라믹 슬러리(slurry)를 제조하여 움직이는 칼날(blade) 또는 움직이는 필름(films) 위에 일정한 두께로 목 적하는 바에 따라 종이처럼 얇고 잘 휘는 그린 시트(green sheet)를 연 속적으로 성형하는 세라믹스 성형 방법 중의 하나이다.³⁾ 그림 1은 테이프 캐스팅 공정을 도식적으로 나타낸 것이다.

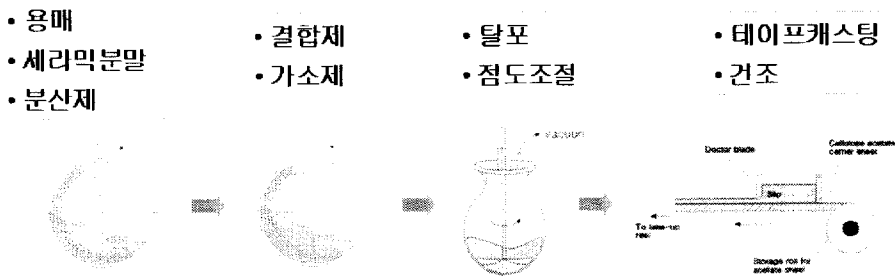


그림 1. 테이프 캐스팅 공정의 모식도

2-1-1. 용매의 선택

세라믹스 성형공정에 사용되는 용매는 일반적으로 수계용매와 비 수계 용매로 구분되며, 비수계 용매의 경우 낮은 온도에서 건조가 가능하 고 건조시간이 짧으며, 원료분말의 수분 흡수를 방지할 수 있다는 장점이

있으나 독성이나 화재의 위험성이 존재한다는 단점을 가지고 있다. 그러나 수계 용매의 경우 비수계 용매와 반대의 성질을 가지고 있으며, 최근 큰 사회적 문제로 대두되고 있는 환경 오염문제가 없는 장점을 지니고 있다.³¹ 테입 캐스팅의 첫 단계는 분말이 잘 분산된 슬러리를 만드는 것으로, 분말의 분산과 건조에 유리한 비수계 슬러리가 일반적으로 이용되고 있다. 이러한 캐스팅용 용매는 슬러리에 첨가되어지는 유기 첨가제 즉, 분산제, 결합제, 가소제, 소포제 등을 잘 용해시킬 수 있는 능력을 가지고 있어야 하며, 낮은 용점, 낮은 점도, 낮은 증발잠열과 함께 사용되는 세라믹스 원료 분말과 반응을 하거나 분말을 녹여서는 안 되며, 화학적으로 안정한 상태를 유지할 수 있는 성질을 가져야 한다. 특히 용매의 선택은 세라믹스 그린 시트(green sheet)의 건조 공정 중 발생되어지는 균열이나 휨 등의 결함을 제거하기 위하여 최적의 조건이 되어야 한다.

건조 공정시의 결함, 특히 균열은 서로 다른 건조 수축에 의하여 발생되어지며, 세라믹스 그린 시트(green sheet) 제조 시 시트(sheet)의 포화와 불포화 영역사이의 커다란 응력차를 제어함으로써 시트에 발생되어지는 균열을 방지할 수 있다. 이러한 균열은 또한 시트의 두께차이, 유기물 집합체의 영향, 빠른 건조 조건 등에 의해서도 발생되며, 일반적으로 casting 성형에서는 유기 첨가제들의 기능적 역할을 최대한 발휘하고 부분적인 휘발을 제어하기 위하여 2가지 또는 3가지 이상의 용매를 혼합하여 사용하는 azeotropic 용매계(multi-solvent system)를 사용하고 있다. 이 용매는 낮은 점도의 세라믹스 슬러리를 제조함에 있어 유리하며, 선택적인 용매의 불균일한 증발을 방지할 수 있어 유리하다. 또한 비수계 용매인 경우 낮은 비등점과 수화(hydration)를 방지하는 역할을 한다. 일반적으로 상용화되어 있는 몇 가지 용매들의 물리적 성질에 대하여 표1에 나타내었고, 표2에는 azeotropic multi-solvent system의 물리적 성질을

나타내었다.

테이프 캐스팅으로 성형할 수 있는 최대 분말입자는 최대 10 μm 정도이며 비표면적이 2-5 m^2/g 부근이다. 분말의 입도가 적어질수록 형성된 sheet의 표면은 매끄러워지며, 응집이나 2차 입자가 잘 분산되지 않으면 sheet의 표면이 거칠어 광택이 없으며 적층성도 떨어진다. 따라서 균일하고 표면 상태가 양호하며 적층성이 좋은 sheet를 얻기 위해서 입자의 균일한 분산이 매우 중요하다. 또한 분말의 균일한 분산은 소결체의 일정한 소성수축 및 조대 입자가 없는 균일한 미세구조를 얻는데도 필수적이다.³⁾

비극성 용매에서는 steric repulsion을 이용하여 분말의 응집을 제거하고 분산을 촉진시킬 수 있는 분산제를 주로 사용한다. 입자간의 반발력은 분말의 표면 상태, 흡착층의 두께와 형태에 의존한다. 입자의 분산 상태를 분석하기 위해서 슬러리의 점도와 침강시험을 병행하는 것이 일반적이다.

표 1. 용매의 물리적 성질

용 매	표면장력 (erg/cm)	유전상수 (ε)	점도 (mPa·s)	Melting point (°C)	Boiling point(°C)	밀도 (g/cm)
Water	72.75	78.5	1.0	0	100	1
Methyl alcohol	22.5	32.6	0.6	-97.8	64.6	0.789
Ethyl alcohol		24	1.2	-114.4	78.4	0.789
n-Propyl alcohol	21.4	20.0	2.3	-127	97.2	0.804
Isopropyl alcohol		18.8	2.4	89	82.3	0.785
n-Butyl alcohol		18.0	2.9	-89.8	117.7	0.810
n-Octyl alcohol	27.5	10.3	10.6	-15	194.5	0.827
Benzyl alcohol	35.5	13.1	5.8	-15.3	194.5	0.827
Glycerol		43.0	2.0		290	
Ethylene glycol	48.4	38.7	20.0	-15.6	197.2	1.115
Acetone	25.1	20.7	2.3	93.8	56	0.781
Methylethylene ketone		18.0	0.4	-87	80	0.805
Benzaldehyde	38.5	17.8	1.3	-26	179.5	1.050
Propionic acid	26.7	3.3	1.1	-22	141.1	0.993
n-Octanoic acid	28.0		1.0	91.5	166.4	0.872
Ethylacetate	23.5	6.2	0.4	83.6	77.1	0.900
Putylbutyrate	25.7	1.89	1.0	-91.5	166.4	0.872
n-Hexane	18.4	2.4	0.3	95.4	68.7	0.659
Toluene	28.5		0.6	95.2	110.6	0.867
o-Xylene				25.2	144.2	0.880

표 2. Azeotropic multi-solvent system의 물리적 성질

용매의 조성비			
Ethyl alcohol	95.57	Water	4.43
	68	Toluene	32
	21	n-Hexane	79
	30.6	Ethylacetate	69.4
	27	Trichloroethylene	73
	40	Methyl ethyl ketone	60
Isopropyl alcohol	87.8	Water	12.3
	22	n-Hexane	78
	69	Toluene	31
	30	Methyl ethyl ketone	70
	23	Ethylacetate	77
n-Propyl alcohol	71.7	Water	28.3
	4	n-Hexane	96
	49	Toluene	51
Methyl ethyl ketone	88.6	Water	11.4
	40	Ethyl alcohol	60
	30	Isopropyl alcohol	70
Toluene	32	Ethyl alcohol	68
	51	Propyl alcohol	49
	31	Isopropyl alcohol	69
	68	n-Butyl alcohol	32
Trichloroethylene	64	Methyl alcohol	36
	73	Ethyl alcohol	27

2-1-2. 결합제의 선택

테이프 캐스팅 성형 공정에 사용되는 결합제(Binder)는 그린 시트(green sheet)의 손쉬운 취급과 편리성을 얻기 위해 첨가하며, 용매가 증발된 후 그린 시트(green sheet)의 성형성을 부여하기 첨가된다. 또한 슬러리와 공유성을 가져야 하며, 안정화 첨가제로서의 능력, 원료 분말 입자 사이의 윤활(lubricant) 효과, 탈지 공정에서의 완전한 분해능으로 유연성이 좋은 vinyl과 acryl 형태의 바인더가 일반적으로 사용되며 용매에 잘 용해되고 성형체의 인성과 강도를 증진시킬 수 있는 긴 체인(chain)의 분자구조를 갖는 것을 복합하여 선택해야 한다. 또한 캐리어 벨트나 필름에서의 이형성, 완전한 탈바인더(debinding, binder burn out)가 가능하고 갑작스런 휘발에 의한 시트(sheet) 내의 균열 발생을 억제할 수 있도록 3-4 종류의 바인더와 가소제를 혼합하는 것이 일반적이다. 바인더의 적정 첨가량은 분말의 형태와 비표면적에 의존한다. 테이프 캐스팅(tape casting) 하기에 적절한 점도와 시트(sheet) 강도를 갖는 한도에서 바인더 양을 최소화 하는 것이 유리하며, 바인더가 지나치게 첨가되면 입자간 거리가 멀어져 성형밀도가 감소하고 이에 따른 소성수축의 증가는 sheet의 변형, 뒤틀림 등의 원인이 된다. 비수계(non-aqueous) tape casting에서 가장 많이 사용하고 있는 Binder는 PVB(polyvinyl butyral)이다. 다음 표 3에 PVB의 대표적인 물리적 특성을 나타내었다.

표 3. 대표적인 PVB의 물리적 특성

Manufacturer	Monsanto			Sekisui	
	Grade	B98	B76	B74	BMSZ
Molecular weight in thousands	40-70	90-120	120-150	252	55
Hydroxyl content as % PVA	18-20	11-13	17.5-20	15±5	26±5
Acetate content as PVAc	0-2.5	0-1.5	0-2.5	4-8	max. 4
Butyral content as PVB	80	88	80	78±3	72±3

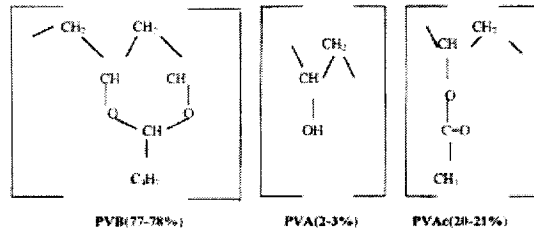


그림 2. PVB 바인더의 일반적인 화학구조

2-1-3. 가소제의 선택

테이프 캐스팅(tape casting) 성형 공정 중에 첨가되는 가소제(plasticizer)는 그린 시트(green sheet)의 여러 중요한 성질과 관계를 가지고 있다. 세라믹스 슬러리(slurry)내의 polymer-polymer, polymer-solid 간의 상호작용에 관계하여 시트의 유연성을 개선시킴과 동시에 건조된 시트의 가공성을 높이는 특성을 가진 중요한 유기물이다.

가소제(plasticizer)는 세라믹스 슬러리내의 결합제-결합제 상호작용(binder-binder interaction)을 억제시킴으로서 슬러리내의 점도(viscosity)를 낮게 하는 역할을 수행하며, 결합제-polymer의 상호작용을 제어함으로서 그린 시트(green sheet)의 유리 전이 온도를 낮게 하는 역할을 한다. 세라믹스 슬러리 내에 가소제를 사용하지 않을 경우에는 그린 시트(green sheet)의 유연성이 없어지고 딱딱하게 굳어져 쉽게 부서지게 하며, 시트의 취급에 많은 어려움을 발생시킨다. 또한 너무 많은 양의 가소제를 첨가할 경우에는 탈포(deformer) 시간과 그린 시트(green sheet) 건조공정에서 많은 시간을 필요로 하게 된다. 또한 가소제의 다른 역할은 테이프 성형공정에서 그린 시트(green sheet)와 운반 필름과의 흡착을 최소화하는 기능을 가진다.

2-1-4. 분산제의 선택

그린 시트(green sheet)를 제조함에 있어 치수의 정확한 조절을 위해서는 고체입자 즉 세라믹스 원료 분말의 함유량이 높은 것이 바람직하다. 이는 세라믹스 슬러리(slurry)에 첨가되는 유기 첨가제 양이 최소화를 의미하고, 이를 위해서는 적절한 분산제(dispersant)의 선택이 중요하다.

분산제는 세라믹스 슬러리 제조 시 원료분말의 균일한 분산을 위하여 첨가되어지며, 일정량의 분산제를 슬러리에 첨가하면 세라믹스 원료 분말의 농도에 따라서 분말 표면에 첨가된 분산제의 약 5%정도가 흡착하여 원료분말들의 응집을 제어하는 분산 효과를 나타낸다. 분산제의 분산 효과는 charge repulsion 이론과 steric hindrance 이론 두 가지로 설명할 수 있으며, 일반적으로 steric 모델은 비수계 분산의 안정화에 대한 설명에 적합하며, 소량의 수분이 입자의 zeta potential 및 응집(agglomerate) 크기에 영향을 주기도 한다.^{4,5)} Lewis는 분산제 내에 존재하는 탄소이중결합이 분산 효과를 높일 수 있다고 보고한바 있다.

세라믹스 슬러리들의 안정화를 위해서는 원료분말 입자들의 응집이 없어야 하며, 슬러리 내에서 원료분말 입자들은 브라운(brownian)운동을 통하여 입자 상호간 충돌하며 이때 Van der waals 힘에 의하여 응집이 발생하게 된다. 분산제에 의한 슬러리의 안정화는 다음의 2가지 요인에 의하여 발생한다.

- ① Electrostatic repulsion
- ② Steric hindrance

이러한 두 경우에 있어서 potential energy 는 그림 3과 같다.

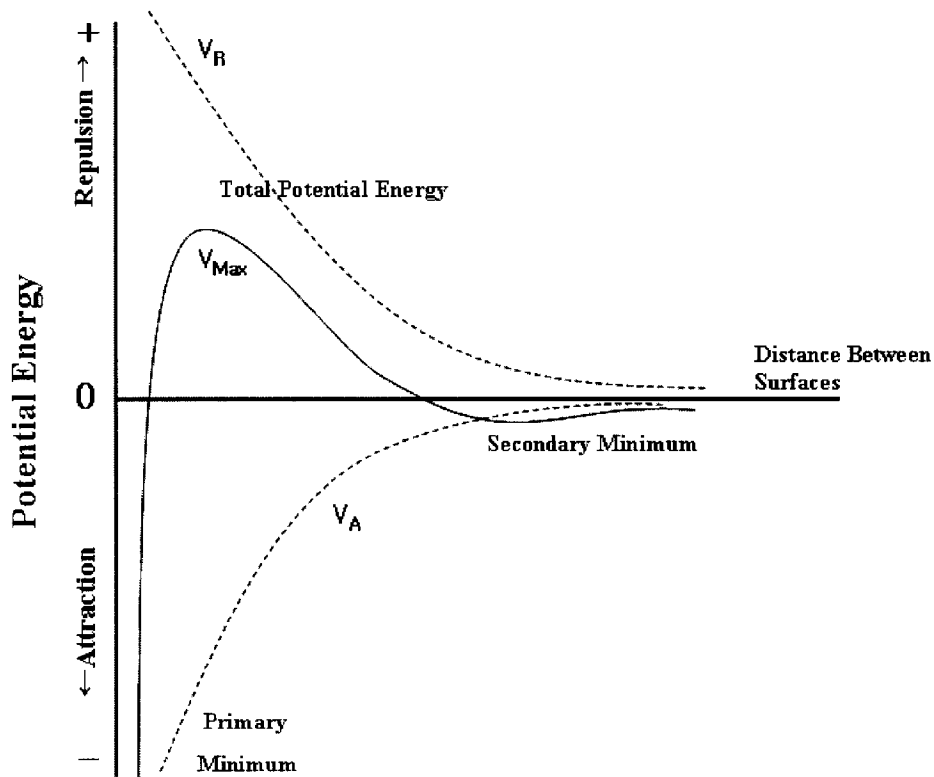


그림 3. DLVO이론에 기초한 입자 사이의 상호작용 potential energy 곡선

1) DLVO 이론(Double layer repulsion)

대전된 입자들이 용액 중에 있으면 입자들의 주위는 bulk solution과 다른 이온 농도를 갖게 된다. 용액 중에 있는 대전된 입자는 포텐셜(potential)차에 의해 움직이게 되며 이때의 이동속도를 [electrophoretic 속도] 라 한다. 이와 유사하게 전기적 이중층을 갖는

capillary의 벽에 인접한 ionic solution도 포텐셜 차에 의하여 움직이게 되는데 이를 [electro osmotic flow]라고 한다. 유동 중 미끄러짐이 일어나는 hydrodynamic plane이 이중층의 확산층에 있게 된다. 이 미끄러짐 면에서의 포텐셜를 [zeta potential]이라 한다.

간단한 counter ion을 갖는 계에서 zeta potential은 surface potential이 일정하게 유지될 때 전기적 포텐셜의 기울기로 표시된다. zeta potential이 0일 때의 pH를 등전점, [isoelectric point]라 한다.

Liquid-suspended 분말은 분산을 시키지 않으면 자발적으로 응집을 일으키므로 분말 주위에 이중층을 만들어주는 전기적 charging을 통해서 슬러리를 안정화 시켜야 한다. DLVO이론은 동등한 대전 이중층을 갖는 두 입자간의 상호작용을 설명해주며 attraction은 매개물의 유전상수, 입자무게, 입자간의 거리의 함수인 Van der waals 힘에 의하여 주어진다. 또한 repulsion은 두 전기적 이중층 때문에 초래되는 것으로서 입자의 크기 및 모양, 층간거리, 이중층의 두께, 유전상수 등에 의존하다. 각 계에서는 repulsion potential energy 가 attractive potential energy를 초래하여 분산에 대한 장벽을 형성하게 되는 임계 zeta potential 과 이중층 두께의 범위가 존재한다. Brownian 운동 때문에 발생하는 콜로이드 입자의 운동 에너지는 20℃에서는 10 KT 이므로 전기적 charging에 의한 coagulation을 막기 위해서는 약 25mV의 zeta potential 에 해당하는 repulsion 장벽이 있어야한다. 또한 운동에너지가 더 커지는 혼합 중에 응집을 막기 위해서는 더 큰 repulsion 장벽이 있어야 한다. 한편 입자들이 steric hindrance을 일으키는 층에 의해 둘러싸여 있다면 25mV보다 작은 zeta potential에서 용액을 안정화 시킬 수 있다.

2) Steric hindrance (Steric stabilization)

Steric hindrance에 의한 repulsion은 아주 크므로 포텐셜 에너지 곡선에서 primary minimum을 갖지 않는다. 이 repulsion은 입자 표면에 흡착된 분자들 간의 상호작용에 의하여 발생된다. 두 입자의 polymer chain이 서로 투과하게 되면 configurational entropy의 큰 감소가 발생하며, 이는 또 전체 계에서의 자유에너지증가를 초래하게 되므로 입자들은 서로 반발하게 된다. 입자표면에 흡착된 polymer chain은 입자사이의 van der waals attraction 힘을 감소시키는 경향이 있으므로 polymer chain은 additional repulsion을 초래하는 것이 된다.

Rehbinderr 등에 의하면 입자의 크기가 작고 ($<1\mu\text{m}$), 테입 성형처럼 고상입자의 양이 많은 경우 입자들이 primary minimum에서 응집하는 것을 막기 위하여 어느 정도의 steric repulsion은 반드시 필요하다고 보고하였고, Shaw 등은 double layer repulsion과 steric repulsion이 혼합되었을 때 가장 좋은 안정화를 얻을 수 있음을 지적하였다. 그림은 전기적 double layer repulsion과 steric repulsion이 혼합된 경우 포텐셜 에너지 곡선을 나타내고 있다. 이중층은 비교적 먼 거리에서 큰 위치 에너지 barrier를 형성하는 반면 steric hindrance는 짧은 거리에서 입자-입자의 접촉을 제어하게 된다.

테입 캐스팅기(tape caster)를 그림 4에 나타내었다. 슬러리(slurry)가 dam에 투입되어 micro-adjustable gate에서 성형하려는 두께의 sheet로 성형되어 carrier film을 타고 건조부로 이동되어 건조되고 박리부에서 성형된 시트(sheet)와 운반 필름(carrier film)을 분리한다. 온도는 슬러리 점도에 크게 영향을 미치기 때문에 슬러리의 점도는 항상 조절되

어야 한다. 또한 운반 필름(carrier film) 또는 벨트(belt)에서 시트(sheet)가 매끄럽게 분리되는 것을 돕기 위해서 계면활성제를 슬러리에 첨가하거나 운반 필름이나 벨트에 바른다. 시트의 두께는 micro-adjustable gate의 blade나 lip coater, die coater 등과 carrier film의 거리만이 아니라 carrier film의 속도와 건조속도도 영향을 미친다. 다음 식은 시트(sheet)의 두께와 blade(H)와 film(L) 거리 및 carrier film 속도(v)와의 관계를 나타낸 식이다.^(6,7,8)

건조 중에 sheet의 두께 방향으로 크게 수축이 일어나며, 평면방향으로는 거의 수축이 일어나지 않는다. sheet의 두께는 슬러리점도와 캐스팅 속도에도 영향을 받지만 위의 식에서 h_0/n_s 가 상대적으로 작으면 속도(v)에 영향을 받지 않게 된다. 따라서 균일한 시트(sheet) 두께를 얻기 위해서는 슬러리 점도가 높은 것이 유리하며 캐스팅 속도를 0.5 cm/s 이상으로 하는 것이 바람직하다.

테이프 캐스팅기의 건조된 캐리어 위를 슬러리가 지나서 용매가 휘발되면 점탄성 테이프가 된다. 이 경우 테이프의 캐리어에의 접촉력은 건조시 주름이 발생하지 않으며 분리가 용이할 정도가 되게 한다. 건조 초기 단계에서는 서서히 건조가 일어나게 하여 기포 발생의 원인인 sheet 표면의 스킨이 발생하지 않도록 해야 한다. 또한 건조 온도는 세밀하게 제어되어야 하며 항상 용매의 비등점(boiling point) 이하이어야 한다. 모세관 힘에 의해서 sheet의 용매가 건조면으로 이동하며, 건조됨에 따라 입자간 거리가 가까워져 수축이 발생한다. sheet 두께 방향으로의 수축은 블레이드에서 성형한 두께의 약 1/2정도이나 고분자량을 갖는 바인더(binder)나 겔(gel)화된 바인더는 거의 이 단계에서 휘발하지 않는다. 건조가 되면서 테이프의 점탄성은 증가하며 이때 분말이 55-60%, 바인더 15% 그리고 기공은 15%정도인 것이 적당하다.

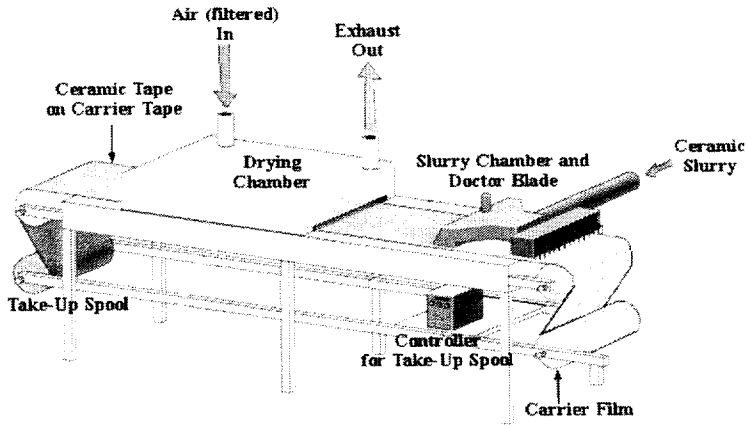


그림 4. 테이프 캐스팅 장치 모식도

$$H = AD_r h_0 \left[1 + \frac{h_0^2 \Delta P}{6 \eta_s v L} \right]$$

A ; 사이드 흐름(side flow)에 의존하는 상수

D_r ; $D_{\text{slurry}} / D_{\text{as dried tape}}$

h_0 ; cast thickness at the blade

ΔP ; pressure-motivating flow

η_s ; slurry viscosity

v ; carrier velocity

L ; cast length

성형된 테이프를 평가 할 수 있는 중요한 특성으로는 인장 응력 변형(tensile stress-strain) 거동, compressibility, laminate bond strength, gas permeability 가 있다. 탄성율과 강도 및 인성은 간단히 만능시험기로 측정이 가능하다. 테이프의 강도는 함유된 바인더의 상대적인 양에 따라서 변하며, 일반적으로 결합제가 적고 가소제가 많은 경우와 온도가 높아짐에 따라서 sheet의 탄성율과 강도는 저하되고 인성은 증가된다.

소결된 테이프에 발생하는 결함은 균열(crack), 휨(camber), 저밀도 부위, 거친 표면부, 기공(pore)이 있다. 균열은 수축율에 차이가 있기 때문에 발생하며, 저밀도 부위는 테이프에 있는 응집입자가 덜 수축하기 때문에 발생한다. 표면 조도는 미세한 입자를 원료로 사용하고 소결 시 입성장을 억제하면 줄일 수 있다. 표면에 발생하는 기공은 슬러리에 함유된 기포에 의한 것과 슬러리가 캐리어 필름에 잘 젖지 못할 때 발생한다. 또한 기공은 바인더가 편석 된 경우와 캐리어에서 때어낼 때 발생한다.

2-2. 발열체 소재 선정

2-2-1. 발열체 소재 선정

발열체 소재 선정에서 고려되어야 할 사항은 열팽창계수, 전기적 저항, 탈지 및 소성과정에서 질화규소(Silicon Nitride)와의 반응성, 소성 수축률 등이다. 발열체의 열팽창계수는 질화규소의 열팽창계수에 근접한 값을 갖고 있는 것이 바람직하다. 질화규소 히터는 1200℃까지 가열 되었다가 냉각되는 과정을 반복하기 때문에 발열체와 질화규소의 열팽창계수 차이에 의해서 큰 열응력을 받게 된다. 이러한 열응력은 균열의 원인이 되어 저항 값에 변화를 주거나 질화규소의 기계적강도, 열 충격 저항, 내화화성을 저하시키는 원인이 된다. 전기적 저항은 특정 발열 조건을 충족시키기 위한 것이다. 발열부에만 발열이 집중하도록 저항선의 저항을 선택해야 한다. 질화규소 히터에 사용될 수 있는 발열체 소재로는 W과 TiN과 WC와 TiC 등이 있다. 안정되고 신뢰성 있는 발열을 위해서는 발열체 소재가 탈지 중에 산화 되는 것을 억제해야 한다. 탈지 중에 산화가 일어나면 소성에서 환원되기 어렵고 따라서 발열체로서 사용이 불가능하기 때문이다. 소성과정에서는 질화규소와 발열선이 반응하지 않고 서로 강하게 접촉되어야 한다. 반응 생성물이 생기면 저항선으로 사용 할 수 없고 접합이 약하거나 균열이 있으면 발열 중 파괴되거나 강도가 감소한다.

표 4는 질화규소 발열체 성분으로 사용 가능한 물질의 열팽창계수와 전기저항을 정리한 것이다. 질화규소 ($3.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)의 열팽창계수와 가장 유사한 것은 W(텅스텐)이고 그 다음이 WC(텅스텐 카바이드)이다.

표 4. 발열체 성분으로 사용 가능한 물질의 물성

	W	WC	TiN
열팽창계수	$4.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$5.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$8.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
비저항	$5.44 \times 10^{-2} \Omega \cdot \mu\text{m}$	$5.3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \mu\text{m}$	$1.3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \mu\text{m}$

질화티타늄(titanium nitride)은 질화규소보다 약 3배 큰 열팽창계수를 갖기 때문에 이것을 단독으로 발열선에 사용한 경우 열응력이 많이 발생할 것으로 사료된다. 비저항 값만을 고려했을 때는 W, WC, TiN에서 별다른 차이가 없다. 그러나 W보다 화학적으로 안정한 WC나 TiN을 사용하는 것이 좋을 것으로 생각된다. 또한 질화규소의 소성 조제로 첨가되는 Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 등의 산화물이 첨가되기 때문에 이들 산화물과의 화학적 안정성도 고려되어야 한다.

2-2-2. 발열체 패턴 디자인

질화규소 발열체는 일반적인 발열체와는 달리 발열체 전체에서 균일하게 발열하는 것이 아니라 발열부위가 국부적으로 제한되게 설계되어 있다. 따라서 발열체 패턴도 국부적으로 발열하도록 설계해야 한다. 즉, 발열부에서의 저항은 높고 그 외의 부분에서는 저항이 낮아 발열이 최소화되어야 한다. screen printing시 미리 선정된 패턴대로 인쇄가 되기 때문에 국부적인 발열에 미치는 인자는 인쇄된 패턴의 두께 및 모양 밖에는 없다. 그것은 다음의 식 1을 보면 알 수 있다. 즉,

$$R = \rho l / s (\Omega) \quad \text{-----}(1)$$

(ρ 비례상수, l ; 두 점 사이의 길이 , s ; 단면적)

두 점 사이의 저항은 위 식에 따라 저항이 나오게 된다. 그렇게 되면 두 점 사이의 거리와 모양은 인쇄되는 패턴이 일정하기 때문에 그 값 또한 일정하게 된다. 그러므로 , 실제 저항값은 인쇄된 페이스트의 두께가 가장 큰 영향을 끼치게 되므로 두께를 어떻게 일정하게 유지하게 인쇄 되느냐에 따라 달라진다.

2-3. 액상소결에서의 모세관 현상

액상소결에는 고상소결에서와 달리 유동성이 큰 액상이 개재되므로 액상의 역할이 중요하다. 소결 중 액상의 역할은 액상의 모세관현상으로부터 이해 될 수 있다.

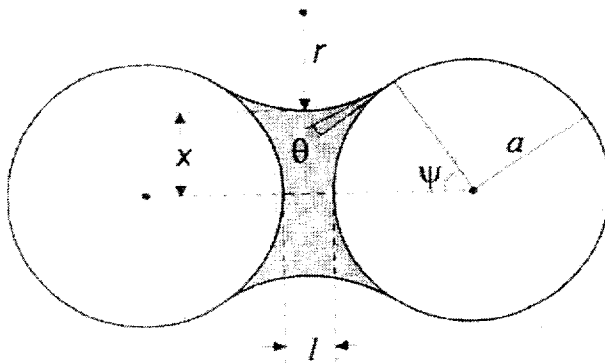


그림 5. 두 입자 사이에 존재하는 액상의 형상

그림 5는 구형의 두 입자와 그사이에 존재하는 액상을 모식적으로 그린 것이다.⁹⁾ 이 때 액상 내부 압력은 두 입자 사이의 액상량과 입자 반경(a), 입자사이의 거리(l), 젖음각(θ)등에 의하여 결정된다. 액상에 대한 두 입자 사이의 압축력 F 는 액상면의 곡률 반경에 따라 발생하는 외부기압과 액상 내부압력과의 차이에 의한 힘 F_1 과 액상표면장력에 의한 힘 F_2 로 표시된다. 즉, 식 2는

$$\begin{aligned}
 F &= F_1 + F_2 \\
 &= r_1 \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{x} \right) \cdot \pi a^2 \sin^2 \Psi + r \cdot 2\pi a \sin \Psi \cdot \sin(\Psi + \Theta) \quad \text{---(2)} \\
 &= r_1 \left[\left(\pi a^2 \sin^2 \Psi \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{x} \right) + 2\pi a \sin \Psi \cdot \sin(\Psi + \Theta) \right) \right]
 \end{aligned}$$

이다. 여기서 액상면이 원호의 일부라면

$$x = a \sin \Psi - \left[a(1 - \cos \Psi) + \frac{1}{2} \right] \frac{1 - \sin(\Psi + \Theta)}{\cos(\Psi + \Theta)} \quad \text{---(3)}$$

$$r = \frac{a(1 - \cos \Psi) + \frac{1}{2}}{\cos(\Psi + \Theta)}$$

이다.

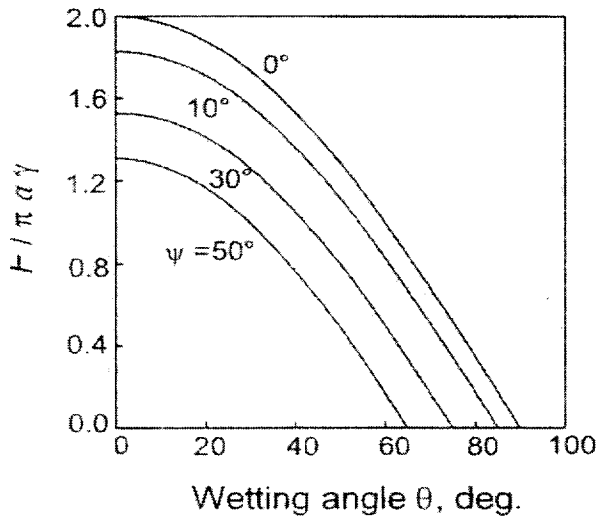


그림 6. 다양한 젖음각과 접촉각에 따른 압축력

그림 6은 $l=0$ 일 때 접촉각(angle of contact) Ψ 와 젖음각(wetting angle) θ 에 따른 두 입자 사이의 압축력을 그린 것으로 Ψ 와 θ 가 작을수록 압축력이 큰 것을 알 수 있다. $\Psi \rightarrow 0$ 인 경우, $F=2\pi a r_1 \cos\theta$ 이다. $l=0$ 인 경우, 두 입자 사이의 압축력이 영(0)이 될 때의 θ 값, θ_{cr} 은

$$\theta_{cr} = 90 - \frac{\Psi}{2} \quad \text{---(4)}$$

이다. θ 값이 θ_{cr} 보다 크면 두 입자 사이에 반발력이 작용하여 $l > 0$ 이 된다. 보다 일반적인 경우로서 $l \neq 0$ 일 때에도 두 입자사이에 작용하는 힘은 식 2-1을 이용하여 Ψ 과 θ 의 함수로 계산될 수 있다. 그림 6은 $\Psi=30^\circ$ 일 때 θ 와 l 에 따른 두 입자 사이의 힘을 계산한 것이다. 예를 들어 젖음각 θ 가 70° 인 경우 두입자의 평행위치는 $l/a \approx 0.25$ 이다. W. J. Huppmann는 젖음각이 크면 실제로 이러한 현상이 일어난다고 하였다.¹⁰⁾ 또 액상이 국부적으로 물리케 되므로 기공이 오히려 커지게 된다. 따라서 실제 액상소결에서 젖음각이 크면 소결이 잘 되지 않는다.

제 3장. 실험 방법

3-1. Si₃N₄ 기판 제조

3-1-1. 분말의 혼합 및 슬러리 제조

원료분말인 질화규소 분말에 소결조제로서 10 wt% Y₂O₃와 5 wt% Al₂O₃을 사용하였다. 실험에 이용한 분말의 기본 특성은 표 5에 나타내었다. 혼합 분말을 제조하기 위해 질화규소 분말과 소결조제 분말에 톨루엔에 용해시킨 분산제와 용매인 부틸 알콜(Butyl Alcohol)과 에틸 알콜(Ethyl Alcohol)을 7:3의 비율로 혼합한 후 Nalgene Bottles 500ml (Wide-Mouse Bottle, Nalge Nunc International, U.S.A.)에 질화규소 (Si₃N₄) 볼을 분말과 1:2 비율로 첨가하여 24시간동안 1차 Wet Ball Milling을 하였으며, 1차 볼밀 이후에 유기물인 결합제(Binder), 가소제(Plasticizer)를 첨가하여 2차 Ball Milling을 24시간동안 다시 실시하여 Slurry를 제조하였다. 그림 7은 본 실험의 전체 공정도를 나타내고 있다.

이렇게 제조된 슬러리는 질화규소(Si₃N₄) 볼을 걸러 낸 후 슬러니 내부에 내재되어 있는 기포를 제거하기 위해 탈포기(deformer Machine, AYJ-1FM, Korea) 를 이용하여 Aspirator을 이용해 진공상태에서 천천히 stirring을 하며 약 1시간 탈포(deformer)를 하였다.

표 5. 실험에 이용한 분말 물성

Powder	wt%	Manufacturer	Grade	Average Particle Size (μm)
Si_3N_4	85	Omura Refractories Co. , Japan	99.9%	$0.75\mu\text{m}$
Y_2O_3	10	Grand Chemical Co. , Korea	Fine	$3-5\mu\text{m}$
Al_2O_3	5	Sumitomo Chemical Co. , Japan	99.99%	$<5\mu\text{m}$



그림 7. Si_3N_4 기판 제조의 전체 공정

3-1-2. 테이프 캐스팅(Tape Casting)

기포를 제거한 Slurry를 SEMI-AUTOMATIC TAPE CASTING MACHINE (모델명: STC-14A, Han Sung System, INC. , Korea) (그림 9)를 이용하여 테이프 캐스팅을 하였다. 테이프 캐스팅은 이송 벨트형 캐스팅기를 사용하였으며, 성형기의 전체길이는 2 m이고, 성형방식은 닥터 블레이드 방식이다. 이 테이프 캐스팅기를 이용하여 질화규소 시트를 성형하였으며, 성형조건으로는 blade 높이는 바닥에서 첫 번째 blade는 1.3 mm, 두 번째 blade는 0.8 mm로 하였고 casting 속도는 10 mm/s, 이송벨트 온도는 30℃, tape의 폭은 120 mm 이다. 제작된 그린 시트(green sheet)를 45℃의 Bod Incubator(C-IB4, Jeil Scientific IND. Co. , Korea)에서 건조하였다. 건조 후 그린 시트(green sheet)의 두께는 약 400-500 μm 이다. 건조된 그린 시트(green sheet)를 100 mm×100 mm 크기로 절단하여 1차 green sheet를 준비하였다. 표 6은 테이프 캐스팅 및 적층 조건을 나타내었다.

표 6. 테이프 캐스팅 및 적층조건

Powder	Si_3N_4 (10 wt% Y_2O_3 + 5 wt% Al_2O_3)
Solvent (분말의 70%)	N-butyl Alcohol + Ethyl Alcohol
Dispersant	KD-1
Binder & Plasticizer	Binder - PVB Plasticizer -DOP
Forming	Sheet 두께 400-450 μm , 이송속도 약 70 cm/min
Lamination	10×10 cm (4장) , 약4 Mpa . 60 °C , 300 s

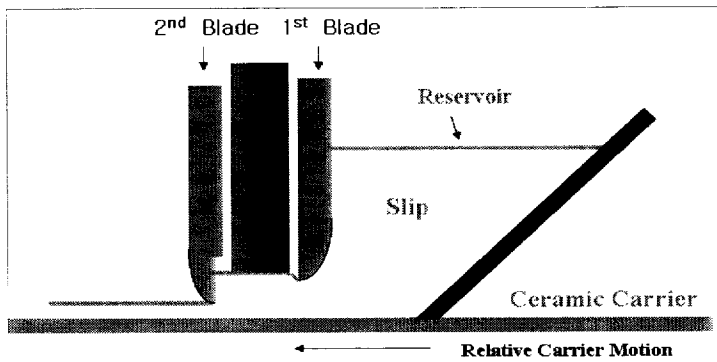


그림 8. 닥터 블레이드 방식의 blade

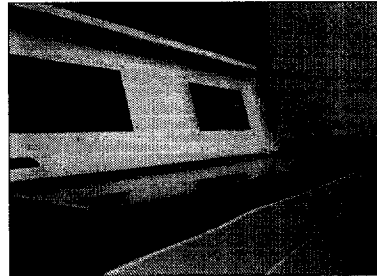
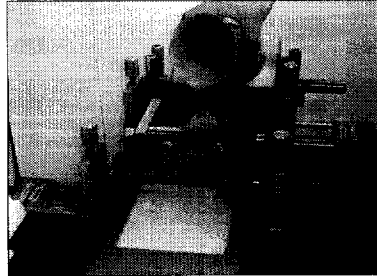
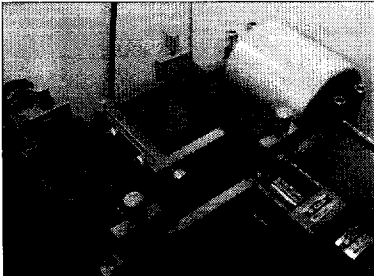
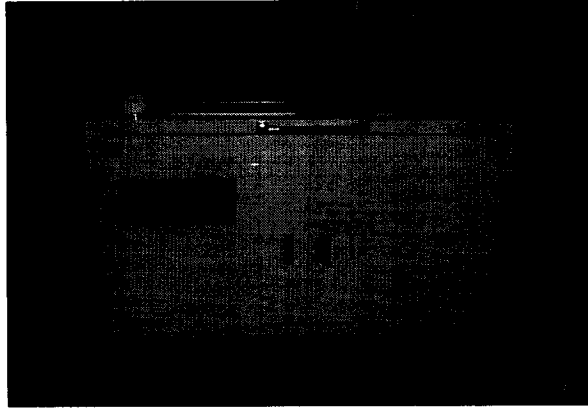


그림 9. Tape Casting 장치 및 공정 순서

3-2. Paste 제조

3-2-1. 분말 혼합 및 슬러리 제조

페이스트의 평균입자 크기가 $5\mu\text{m}$ 이하인 TiN 분말을 사용하였다. 50 wt% TiN 분말에 39 wt% Si_3N_4 분말을 혼합한 후 소결조제로 Y_2O_3 와 Al_2O_3 를 각각 첨가한 혼합분말에 용매인 Ethyl Alcohol에 톨루엔에 완전히 녹인 분산제 KD-1(ICI Chemical Co.)를 첨가하여 Nalgene Bottles 250ml(Wide-Mouse Bottle, Nalge Nunc International, U.S.A.)에 질화규소 (Si_3N_4) 볼과 함께 넣고 24h 볼밀을 한 후 stirring & Heating을 하며 Ethyl Alcohol을 모두 휘발시켰다. 페이스트의 전체 제조 공정은 다음 그림 10과 같다. 건조된 분말은 마노유발을 이용하여 grinding을 하여 분말을 준비하였다. 이렇게 준비된 혼합분말에 Thinner 와 Vehicle을 1:1 비율로 첨가하고 3 roll-milling machine(EXAKT, Germany)에서 약 1시간 정도 Ball Milling하여 paste를 제조하였다.

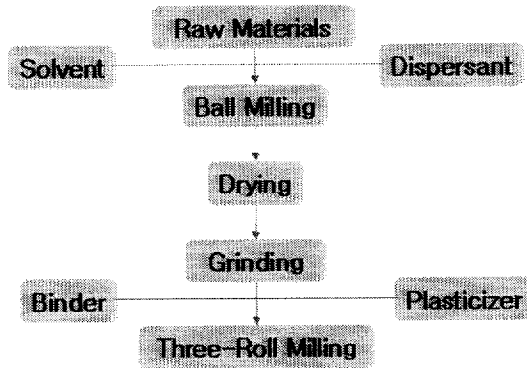


그림 10. 전체 Paste 제조 공정

표 7. 페이스트 제조에 쓰인 분말의 기본물성

Powder	wt%	Manufacturer	Grade	Average Particle Size (μm)
TiN	50	H.C. Starck Co. .Germany	Fine	< $5\mu\text{m}$
Si_3N_4	39	Omura Refractories Co. . Japan	99.9%	$0.75\mu\text{m}$
Y_2O_3	8	Grand Chemical Co. . Korea	Fine	$3-5\mu\text{m}$
Al_2O_3	3	Sumitomo Chemical Co. . Japan	99.99%	< $5\mu\text{m}$

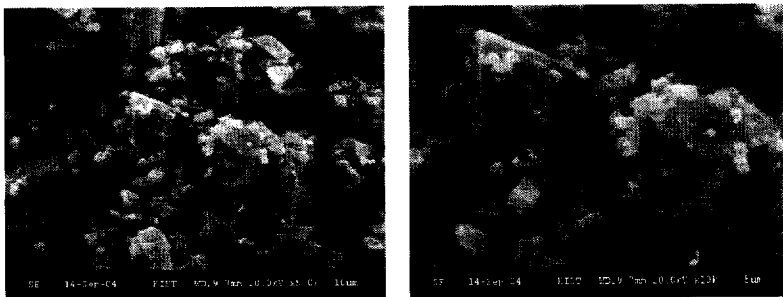


그림 11. 페이스트 제조에 쓰인 TiN 분말 입자

3-2-2. 스크린 프린팅

앞서 제조된 Si_3N_4 1차 green sheet에 제조된 TiN 페이스트를 이용하여 스크린 프린팅 하였다. 스크린 프린팅의 기본 공정은 그림 12에 나타내었다. 본 실험에 이용한 스크린은 사이즈 320 mm x 320 mm의 알루미늄 금형으로 제작 된 것이다. mesh 타입은 스테인리스 스틸(stainless steel)이며 mesh count(per inch)는 325 mesh이다. 페이스트의 두께는 30 ~ 40 μm 이다. 인쇄된 1차 green sheet를 45 $^{\circ}\text{C}$ 의 incubator에서 건조하였다.

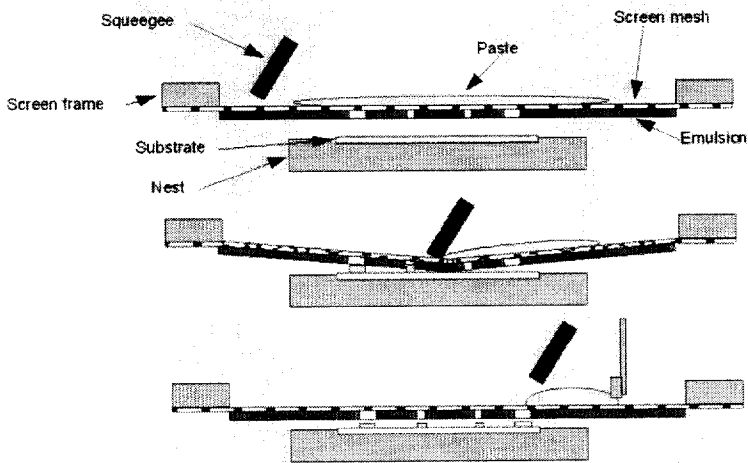


그림 12. 기본적인 스크린 프린팅 공정

3-3. Si₃N₄-TiN 복합재료의 제조

3-3-1. Si₃N₄-TiN 적층 및 2차 green sheet 제조

인쇄 후 건조된 1차 green sheet 한 장과 인쇄를 하지 않은 3장의 sheet를 서로 덮어서 함께 적층하였다. 이렇게 덮은 sheet와 sheet 사이의 기공을 최대한 줄여 sheet간의 적층을 균일하게 하기 위하여 진공 포장시스템(HyerVac, HongWoo Packing M/C, korea)을 이용하여 진공 포장 후 적층하였다. 진공 포장된 sheet를 일축 Lamination Machine(SVP-100C, Han Sung System, INC. , Korea)에서 60℃에서 약 4MPa의 하중으로 5분 동안 가압하여 두께가 1.6-2.0 mm의 2차 시트를 제작하였다.

3-3-2. Sheet 성형 후의 강도 실험(두께 편차 측정)

소결 후 생기는 여러 가지 외부 결함 중의 하나는 제품의 두께 편차일 것이다. 이러한 결함은 실제 소결 중에 발생할 수도 있지만 그 보다 앞서 casting으로 제작된 green sheet의 영향이 더 클 것이다. 이에 casting으로 제작된 sheet의 두께 편차가 얼마나 발생하는지 알아보고자 다음과 같은 실험을 하였다.

적층한 sheet의 두께 편차의 가장 큰 원인은 tape casting으로 성형한 green sheet의 두께 편차일 것이고, 이런 green sheet의 두께 편차는 기계적인 원인 외에 슬러리 점도, casting시 blade의 높이, casting의 이송 속도 변화 등의 영향을 받는다. 적층한 sheet의 두께 편차가 얼마나 생기는지 알아보고자 다음과 같은 실험을 하였다. tape casting으로 만든 10×10 cm 크기의 sheet 4장을 적층해서 sheet의 두께 편차를 최소로 만들기 위해 그 압력과 온도를 달리하였다. 4장의 sheet는 먼저 진공 포장기를 이용하여 sheet와 sheet 사이의 공기는 모두 제거하여 진공 포장을 하였을 경우와 진공 포장 후 sheet를 가압한 후의 두께를 측정하여 적층 전후의 두께 편차가 얼마나 발생하는지 어느 적층 조건에서 적층이 잘 되는지 알아보았다. 다음 표에서 적층 전후의 sheet의 두께를 나타내었고, 다음의 적층 조건을 이용하였다. 적층 압력은 60 kgf/cm², 80 kgf/cm²이고 적층 온도는 60, 70℃, 적층 시간은 120초로 고정하였다.

3-3-3. 탈지 및 소결

테입캐스팅 슬러리를 제조하기 위해서 첨가한 유기물을 소결 전에 모두 제거하기 위하여 탈지 공정을 실시하였다. 탈지는 튜브로 (Lindbug/Blue M, U.S.A)를 사용하여 행하였으며, TiN의 산화를 방지하기 위하여 비산화성 분위기에서 행하였다. 500℃까지 0.3-0.5℃/min로 승온, 500℃에서 2시간 유지 후 상온까지 로냉 하였다. 탈지된 시편의 탈지량은 첨가된 유기물의 탈지 전후의 무게 감량으로 확인하였다.

소결은 탈지된 시편을 graphite 판재 위에 놓고, 흑연 발열체 타입의 가스로에서 각각 1750℃, 1800℃, 1850℃로 온도를 변화시켜 질소 분위기에서 가스압 소결(Gas pressure sintering)하였다. 소결온도에서의 유지 시간 및 소결시의 가스압은 각각 2시간, 10기압이었다. 탈지된 시편은 시편 위에 Si₃N₄ 몰드를 덮어서 그 자중에 의해 눌러준 상태에서 소결하였다. 시편의 변형 효과를 억제하였다. graphite 판과 시편의 반응과 이형의 용이성을 위해 BN(boron nitride) 분말을 도포하여 소결하였다.

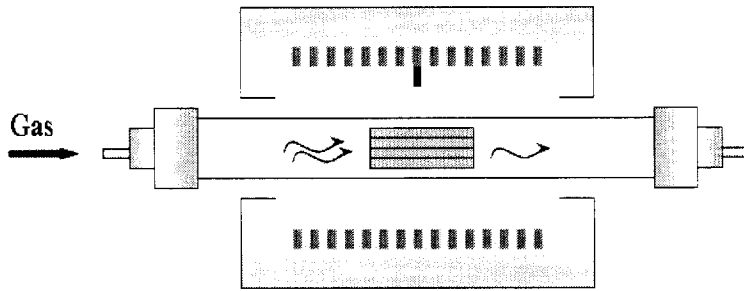


그림 13. 탈지 공정 모식도

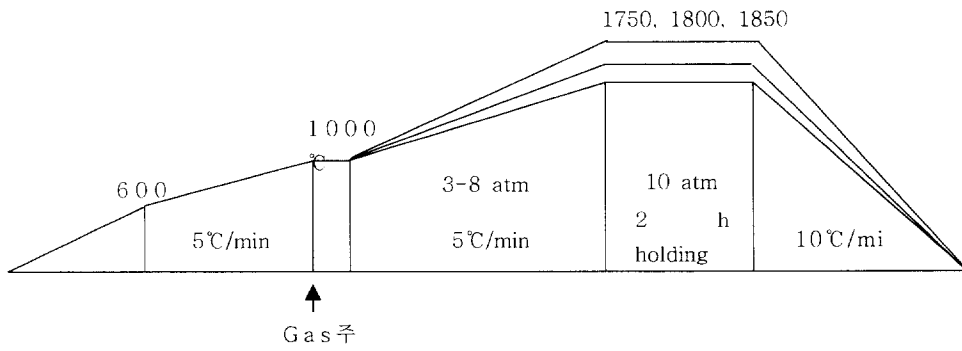


그림 14. 소결 스케줄 개략도

3-3-4. 분석

탈지 및 소결 후에 시편의 미세구조와 시편의 밀도를 관찰하였으며, 주사 전자 현미경과 광학 현미경으로 미세구조를 관찰하였으며, 아르키메데스 원리를 이용하여 밀도를 측정하였고, 혼합원리(rule of mixture)를 이용하여 상대밀도를 계산하였다.

Tape casting으로 제조된 green sheet에 paste를 인쇄하고 소결한 경우 두 물질의 열팽창계수의 차이(Si_3N_4 : $3.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, TiN : $8.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)가 심해 sheet와 paste의 접합 계면의 분리가 발생하여 특성이 떨어지는 문제점이 있다. 이와 같은 소결 후 발생하는 접합특성을 알아보고자 Si_3N_4 분말은 소결 온도에 따른 Si_3N_4 의 열팽창계수 차이를 알아보기 위해 10 wt% Y_2O_3 와 5 wt% Al_2O_3 , 8 wt% Y_2O_3 와 3 wt% Al_2O_3 을 각각 첨가한 혼합분말을 소결 온도에 달리하여 소결한 후 그 특성을 알아보았다. TiN 분말의 열팽창계수는 TiN 분말을 50, 60, 70 wt%로 다르게 하여 특성을 분석해 보았다.

제 4장. 실험 결과 및 고찰

4-1. Tape Casting 조건 최적화

4-1-1. 용매의 영향

tape casting으로 sheet 성형 시 sheet 두께에 따른 건조속도, slurry 점도, 기타 다른 유기물의 용해도 및 용해 속도 등에 많은 영향을 끼치는 것이 용매이다. 알콜류 만으로 용매를 하는 경우 PVB에 함유된 hydroxyl group으로 인해 알콜 속의 수분이 점도를 낮게 해줌으로 무수 알콜보다는 95% 정도급을 이용하는 것이 좋다. 얇은 sheet을 성형 할 때는 증기압이 큰 acetone 계나 MEK 계를 많이 사용하며 두꺼운 sheet을 성형할 때 주로 Toluene 계를 주로 많이 사용한다. 혼합 용매의 조성은 일정한 PVB 농도에서 용매 조성을 바꾸어 가며 용액의 점도가 가장 낮은 조성을 선택하게 된다. 2원계 용매를 사용하는 경우 tape casting 후 건조과정에서 sheet 표면에 skin 현상이 발생하기 쉽고 건조 속도를 조절하기 위해 비등점이 다른 용매를 하나 더 첨가한 3원계를 대부분 사용하고 있다. 질화규소분말의 solvent에 따른 분산정도를 알기 위해 침강 실험을 하였고, 그 결과는 다음 그림15 와 같다.

여러 가지 용매 중에 n-부틸 알콜(n-Butyl Alcohol)이 가장 좋은 분산성을 나타내었으며, CHN, MIBK, Ethanol, MEK 순으로 관찰 할 수 있었다. 그러나 Tape Casting 용매로 많이 사용되고 있는 Toluene은 질화규소 분말에서는 분산성이 좋지 않는 것을 알 수 있었다.

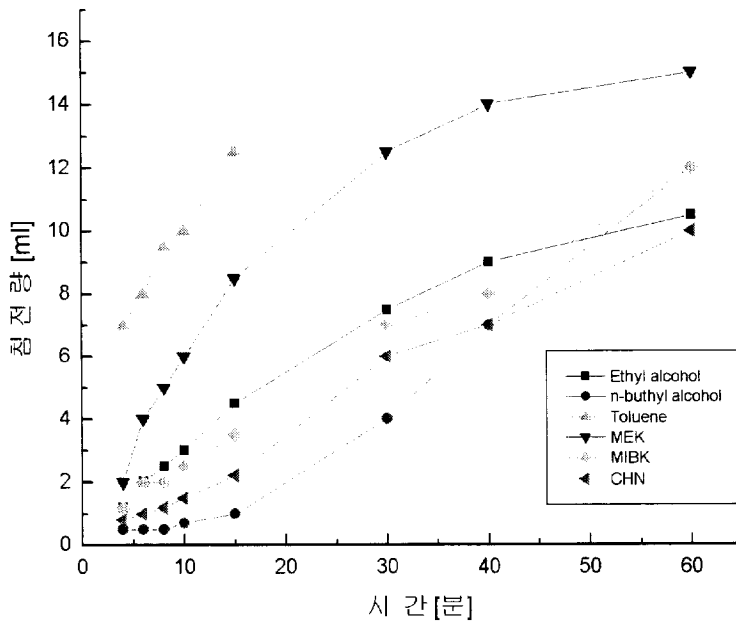


그림 15 . 질화 규소 분말의 용매에 따른 침전량

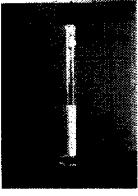

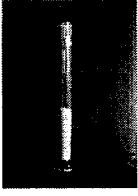





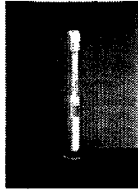

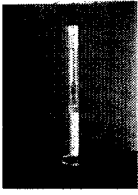
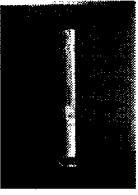

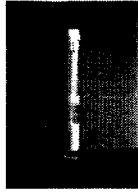

용매 시간	부틸알콜	에탄올	CHN	MEK	MIBK
4분					
15분					
30분					

그림 16. 질화규소의 용매에 따른 침강실험결과 사진

따라서, 본 연구에서는 성형제 건조 시에 균열이 발생하는 것을 방지하기 위하여 끓는점이 다르고 분산성이 좋은 부틸 알콜, 에탄올, CHN 조합과 부틸 알콜, 에탄올 조합을 다시 선정하여 실험하였으며, 각각의 혼합비는 1:1:1 및 7:3 이었다.

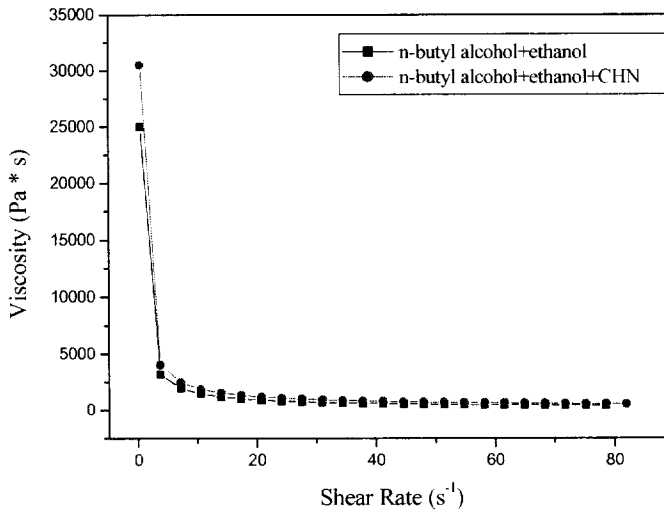


그림 17. 혼합비에 따른 점성의 변화

그림17 는 혼합비에 따른 점성 변화를 나타낸 것이다. 그래프에서와 같이 부틸 알콜과 에탄올의 조합이 좀 더 점도가 낮고 분산이 잘 되는 것으로 나타나 이 조합을 Tape casting 용매 시스템으로 이용하였다.

4-1-2. 유기 첨가제의 영향

유기물의 양은 질화규소의 입자 크기에 직접적인 영향을 받는다. 입자크기가 작을수록 비표면적이 높아 첨가되는 유기물의 양이 많아진다. 너무 양이 적을 경우 sheet의 성형성이 떨어지고, 반대로 양이 너무 많을 경우에는 sheet 변형의 원인으로 작용하는 문제점이 있다. 따라서, 적절한 바인더의 양은 성형성에 문제가 없고, 변형이 최소화되는 양이어야 한다. Slurry 제조 시 질화규소 분말에 대한 각 성분의 혼합성분비를 표7에 나타내었다. 혼합성분비는 질화규소 분말 85 wt% +10 wt% Y_2O_3 + 5 wt% Al_2O_3 로 고정하고 binder와 plasticizer를 달리하여 실험한 결과로써 그 양에 따라 sheet의 상태도 달라진다. 표8는 표 7의 혼합비로 성형된 sheet의 상태를 나타낸 것으로 본 실험에서는 샘플 조건 (c)를 본 연구에 이용하였다.

표8과 9의 결과를 살펴보면 슬러리 제조에 사용된 용매 system의 영향이 가장 크게 나타난다. 용매 시스템에 따라 시트의 상태가 달라지는 것은 용매의 양에 비해 유기물이 많이 첨가되거나 양이 적을 경우 발생한다고 생각된다. 톨루엔(toluene)이 첨가된 경우 sheet의 건조 상태 대체적으로 좋지 않게 나온 것은 톨루엔(toluene)의 휘발 속도가 빠르고 slurry 탈포(deformer) 중이나 sheet의 건조 중에 톨루엔이 너무 빠른 시간에 휘발을 해서 시트의 점도가 높아졌기 때문으로 생각된다. 이러한 결과로 sheet의 건조 상태에 따른 몇 가지 결함의 발생은 다음 그림 18과 같다.

기포 발생 주위 crack의 sheet 불량 사진은 slurry 내부의 기포를 탈포 과정에서 완전히 제거 하지 못했을 경우 흔히 나타난다. Sheet crack은 casting의 용매 system과 유기물의 조성비가 맞지 않을 때 발생

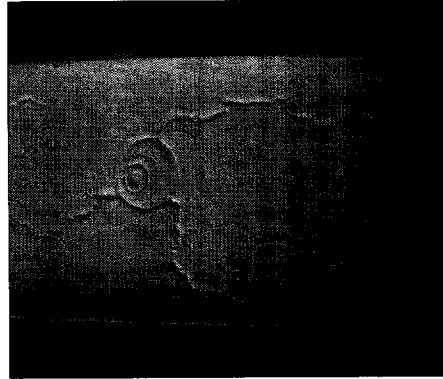
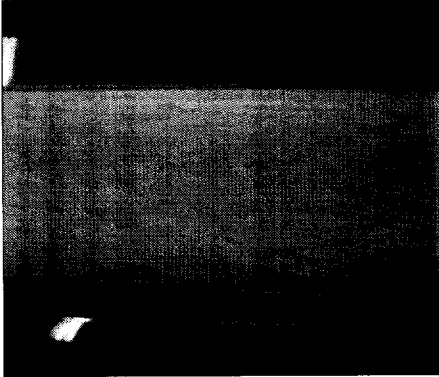
하며, 건조 속도가 너무 빠르면 발생하거나 casting 하는 sheet의 두께가 너무 두꺼울 때 자주 발생한다.

표 8. Si₃N₄ 슬러리 제조에 쓰인 유기물 혼합성분비

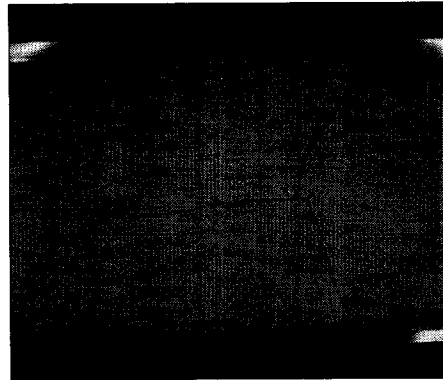
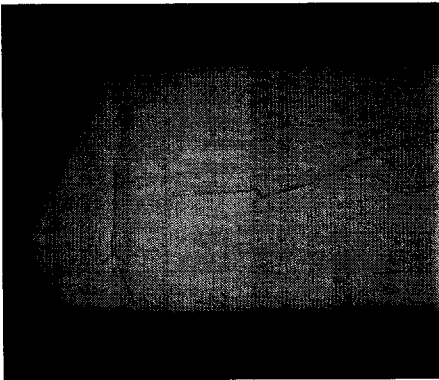
성분 sample	바인더(wt%)	가소제(wt%)	분산제(wt%)	용매량(wt%)	용매 System
A	10.4	5.6	1	32.9	BA(70) EA(30)
B	10.4	5.6	1	33.7	BA(70) EA(30)
C	10.3	6.1	1	36.6	BA(70) EA(30)
D	10.3	6.1	1	36.6	TO(60) BA(20) EA(20)
E	10.3	6.1	1	34.2	BA(60) EA(30) TO(10)
F	10.3	6.1	1	38.2	TO(40) BA(20) EA(20) MEK(20)
G	11.4	6.8	1	40.6	TO(40) BA(20) EA(20) MEK(20)
H	11.4	6.8	1	40.6	TO(20) EA(30) BA(50)

표 9. 유기물 혼합성분비에 따른 시트의 상태

성분 sample	두께	표면상태	건조상태
A	1.3 mm	크랙, 기포 다량발생	시트 갈라짐
B	0.5 - 0.6 mm	크랙, 기포 다량발생	시트 갈라짐
C	0.4 - 0.5 mm	상태양호	상태양호
D	"	기포 일부 발생	시트균열 (기포를 중심으로)
D	"	상태양호	시트 갈라짐
F	"	상태양호	시트 갈라짐
G	100 120	상태양호	시트 갈라짐
H	100 120	상태양호	시트 갈라짐



기포 발생 주위 crack

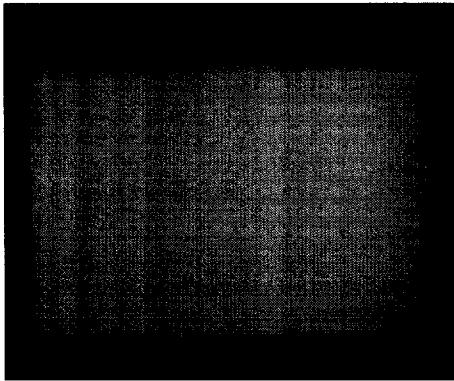


Sheet crack

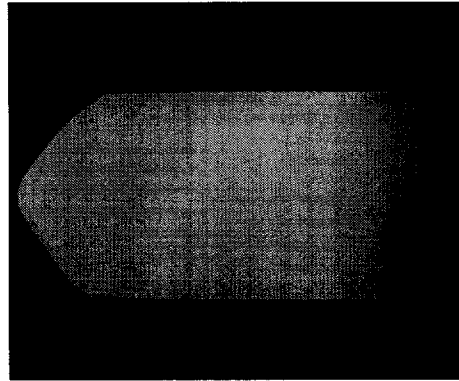
그림 18. Si_3N_4 Sheet의 건조 상태에 따른 결함유형 I

1차 sheet를 Incubator 내부에서 공기 순환 없이 그냥 45℃에서 건조 시킬 때 carrier film 부분과 sheet 표면의 온도차기 발생하여 건조 동안에 발생한 내부 응력을 견디지 못해서 sheet 양 끝단에 crack이 발생하였다. 이 문제점을 해결하기 위해 incubator에 공기 순환 통로를 만들어 내부의 온도를 대류를 시키면서 sheet를 건조하였다. 하지만 이 문제점은 해결되지 않았다. 그래서 선택한 방법은 casting시 sheet가 지나가는 ceramic carrier를 미리 65℃로 예열을 하여 강제 건조 방식으로 5분정도 건조시키고 50℃의 incubator 내부에서 공기 순환을 시켜 어느 정도는 해결할 수 있었으나 완전한 해결 방법이 되지 못했다. 그림 19,20은 시트 건조 과정에 발생하는 결함을 나타내었다. casting 과정을 유심히 관찰한 결과 casting을 할 때 slurry를 옮기는 PET (polyester) film이 영향을 끼친다는 사실을 알았다. sheet의 두께가 500 μ m 이상으로 두껍게 casting 될 경우 film의 두께가 너무 얇아 sheet 건조 할 때 함께 휘어진다는 것을 알 수 있었고 그래서 carrier films의 두께를 기존의 0.1mm에서 0.2mm의 두께의 films를 사용하자 sheet가 건조 될 때의 내·외부의 응력을 버텨 sheet의 불량은 해결되었다.

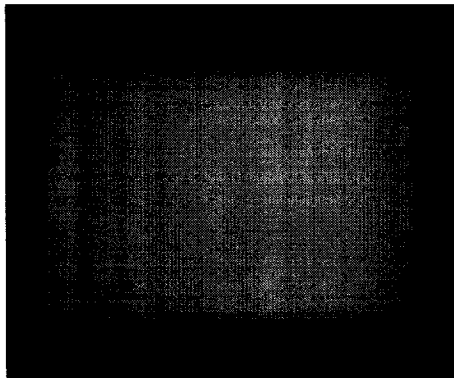
이러한 결과를 토대로 casting 후의 sheet 건조는 incubator 내부에서 공기순환 방식으로 45℃에서 4-5 h 정도 충분히 건조하였다. 다음 그림 21은 건조시간에 따른 용매의 휘발 양으로 30 - 60℃ 온도에 상관없이 거의 대부분이 4-5 h 정도면 충분히 건조 되어 스크린 프린팅이 가능하였다.



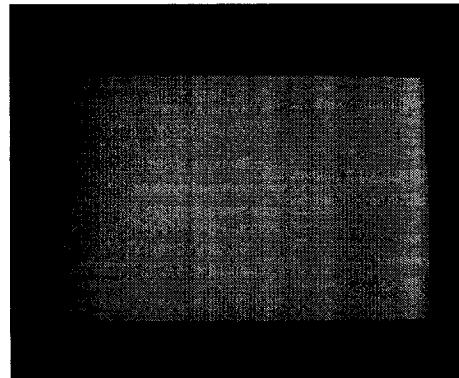
[테이프캐스터 60°C 건조]



[인큐베이터 45°C 건조]

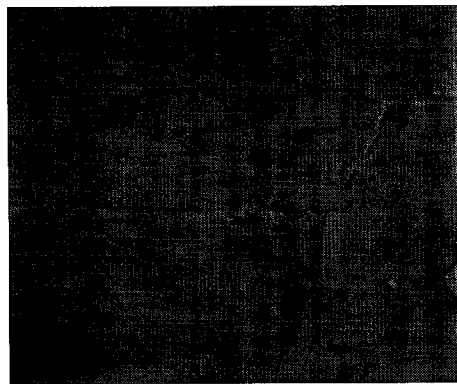
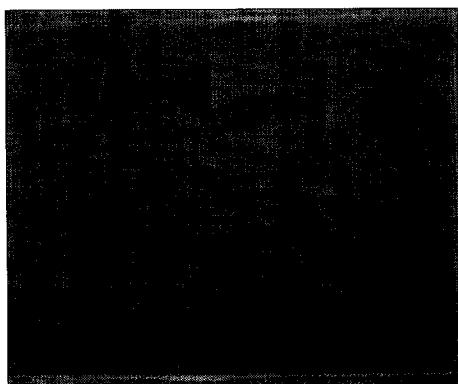


[Hood 건조]

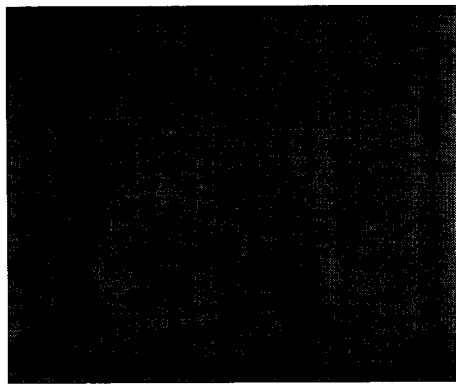
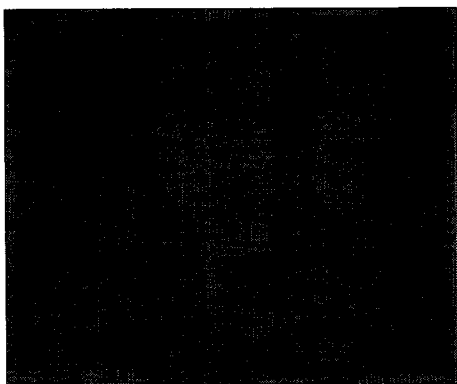


[Hood 건조 시트 뒷면]

그림 19. Si₃N₄ Sheet의 건조 상태에 따른 결함유형 II



[바인더 균열]



[수축균열]

그림 20. Si₃N₄ Sheet의 건조 상태에 따른 결함유형 III

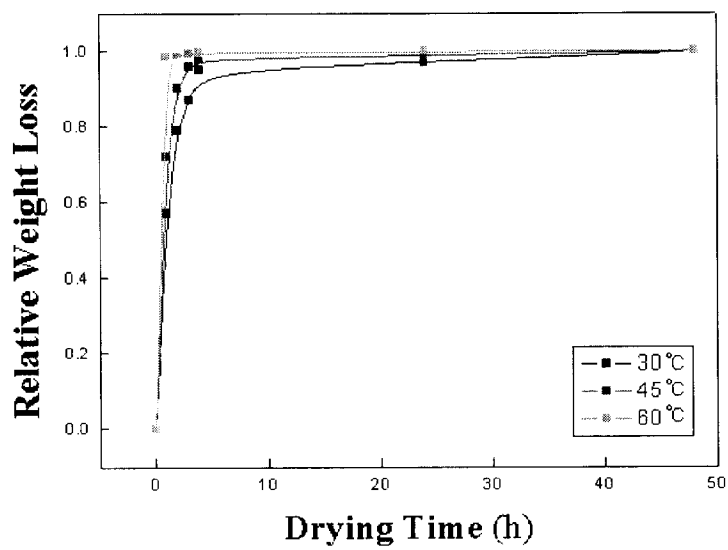


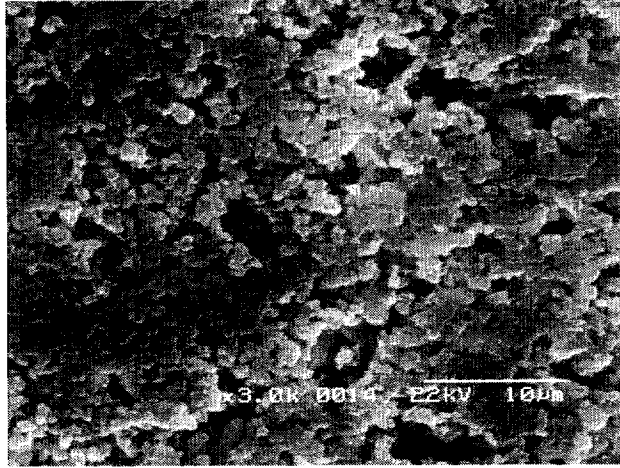
그림 21. 건조 시간에 따른 용매 휘발량

4-2. Green Sheet의 물성

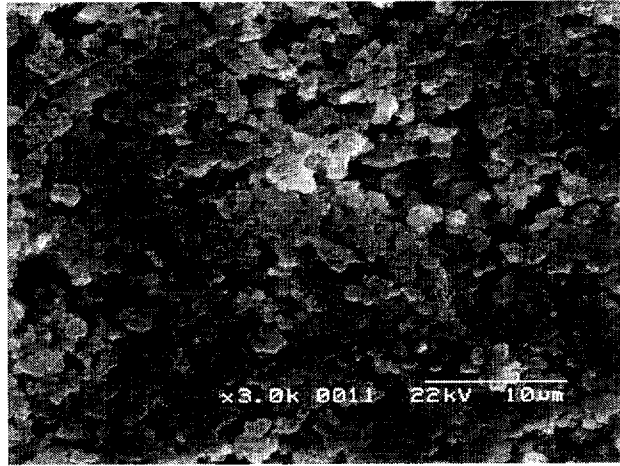
4-2-1. 적층 시트의 강도시험

그린 시트 표면을 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였으며, 그 결과를 그림 22에 나타내었다. 1차 시트의 표면 상태와 적층 후의 표면상태가 많은 차이를 보였으며, 이러한 원인으로 인하여 1차 시트의 항복강도 보다 2차 시트, 즉 적층한 시트의 경우가 급격히 증가하는 현상을 관찰 할 수 있었다.

시트 성형후의 강도시험을 실시한 대표적 결과를 그림 23에 나타내었다. 시험결과 1차 시트의 항복강도가 145 Pa 이었으며, 2차 시트의 경우 3.756 MPa 으로 1차 green sheet에 비해서 적층 후 가압한 2차 sheet는 강도가 매우 뛰어난 것으로 나타났다.

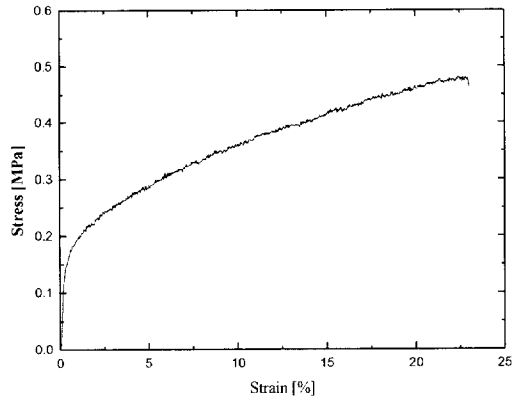


(a) 1차 green sheet

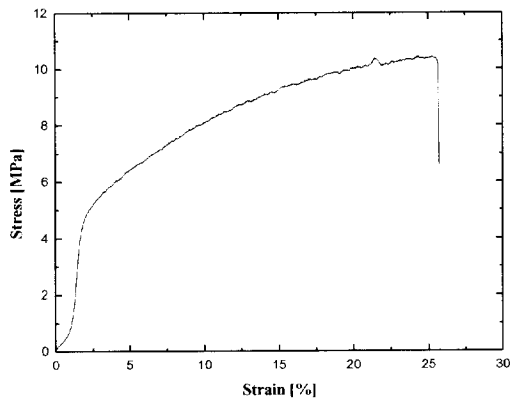


(b) 적층 후 2차 green sheet 표면

그림 22. 적층 전후의 green sheet 표면



(a) 1차 green sheet 인장강도



(b) 2차 green sheet 인장강도

그림 23. 적층 전후의 인장강도

4-2-2. 적층 후 두께편차 측정

적층 전후의 두께 변화의 측정은 6군데의 부위별로 측정을 하였으며, 그 측정 부위 및 측정 된 부위별 두께는 그림 21과 표 10번에 나타내었다.

표 10을 보면 적층 전에는 두께 편차차가 25-72 μm 의 범위에 있었고, 적층 압력을 가해줌으로서 그 차이는 1-36 μm 로 줄어드는 것을 알 수 있는데, 적층 압력 또는 온도가 너무 높으면 적층 후 sheet가 변형이 발생해서 탈지나 소결을 할 때 결함의 주원인이 되었다. 가압적층으로 인한 두께 변화는 6-7.8% 이고, 적층시의 온도보다 적층 압력이 두께 변화를 크게 하고 있는 것을 알 수 있었다.

진공 포장만은 하였을 때 생기는 각 부위별 sheet의 두께 편차는 tape casting을 할 때 발생한 편차인데 tape casting 설치 장소의 진동, 온도 및 습도 등의 영향을 받는다. 가압을 하여 적층을 하면 그 두께 편차를 어느 정도 줄일 수가 있다. 하지만 무리한 압력을 가하면 sheet에 잔류 응력이 남게 되어 탈지나 소결을 할 때 변형하거나 결함이 발생하게 된다. 그리고 sheet의 건조 상태가 적층에 영향을 미치고 있어, 용매가 완전히 건조된 상태보다는 극소량만 있는 상태에서 적층한 경우가 적층면의 상태가 양호하였다.

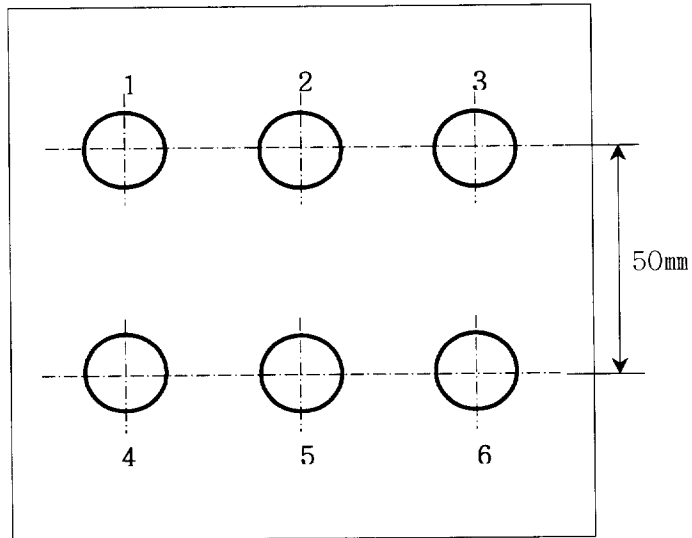


그림 24. 적층 전후의 Sheet 두께 변화 측정 부위

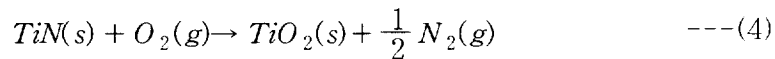
표 10. 적층 전후의 Sheet 부위별 두께 측정

	측정 순서	1	2	3	4	5	6	평균두께	두께 편차	두께 변화
T70-E10 (60kgf/cm ² , 60°C, 120s)	전	2.170	2.148	2.184	2.196	2.204	2.169	2.18	0.13	6.0%
	후	2.039	2.037	2.039	2.048	2.050	2.043	2.04		
T70-5MF (60kgf/cm ² , 60°C, 120s)	전	2.110	2.042	2.105	2.052	2.069	2.094	2.08	0.14	6.8%
	후	1.931	1.930	1.930	1.932	1.931	1.931	1.93		
T70-E10 (80kgf/cm ² , 60°C, 120s)	전	1.916	1.939	1.934	1.931	1.929	1.889	1.92	0.15	7.8%
	후	1.775	1.789	1.802	1.779	1.790	1.780	1.79		
T70-5MF (80kgf/cm ² , 60°C, 120s)	전	2.190	2.194	2.185	2.158	2.153	2.124	2.17	0.16	7.4%
	후	1.994	1.977	1.996	1.979	1.977	1.994	1.99		
T70-E10 (60kgf/cm ² , 70°C, 120s)	전	2.078	2.059	2.080	2.055	2.073	2.068	2.07	0.13	6.3%
	후	1.945	1.950	1.942	1.914	1.920	1.932	1.93		
T70-5MF (60kgf/cm ² , 70°C, 120s)	전	1.992	1.959	1.971	2.016	2.003	1.944	1.98	0.14	7.1%
	후	1.834	1.84	1.854	1.846	1.827	1.850	1.84		

4-3. Si₃N₄-TiN 복합체 탈지 조건에 따른 물성

테이프 캐스팅 공정이 이전의 분말야금공정, 즉 분말을 압축 성형한 다음 소결하는 공정과 다른 점은 테이프 캐스팅을 위하여 고분자계의 유기물, 즉 결합제, 가스제, 분산제와 혼합한 분말을 사용하는 점과 성형 후에 이 유기물을 제거해야하는 추가적인 공정이 필요한 점이다. 결합제를 제거한 탈지 성형체의 밀도는 해당 이론 밀도치의 2/3에도 못 미치어 많은 기공이 존재한다. 이런 유기물은 소결 전 반드시 100% 제거해야만 한다. 유기물이 미량이라도 분해가 되지 않고 sheet 내부에 존재하면 소결 시 불순물로 작용해서 기공과 같은 결함을 발생시킨다.

본 실험에서 사용한 바인더인 PVB는 기존 세라믹 테이프 캐스팅 공정에서 일반적으로 대기 중에서 탈지하며, 탈지 및 소결 중에 대기 중의 산소에 의해 완전히 제거된다. 반면, 본 실험에서 탈지는 질화규소 sheet에 인쇄한 발열 저항선인 TiN 페이스트는 500-600°C에서 식 3과 같이 산화 반응이 급격히 일어나 발열체로서 쓸 수가 없기 때문에 산화성 분위기가 아닌 비산화성 분위기에서 탈지를 해야만 한다.



Tape casting으로 만든 질화규소 sheet에 TiN paste를 스크린 프린팅하여 70 × 8 × 2 mm 크기로 cutting을 한 후 Quartz Tube Furnace를 이용하여 gas 분위기에서 탈지를 실시하였다. 다음 표 11은 여러 탈지 분위기에 대한 탈지율을 나타내었다.

표 11을 살펴보면 탈지는 분위기에 매우 민감하다. 그래서 탈지에 영향을 주는 인자가 탈지 분위기에만 국한되는지 알아보고자, 다음의 여

러 가지 방법으로 탈지율을 알아보았다. 그림 25, 26을 살펴보면 탈지에 미치는 인자는 승온 속도가 있었고, 0.3°C/min으로 가열하는 조건이 최적이었다.

표 11. 탈지 분위기에 따른 탈지율 및 물성

Slurry		Atmosphere		Oxidation Atmosphere (Air, O ₂)	Inert Atmosphere (CO ₂ , N ₂)	Reduction Atmosphere (H ₂)
		Vacuum Atmosphere				
Si ₃ N ₄		Complete Debinding				
Si ₃ N ₄ -TiN		Static Vacuum	Oxidation of TiN (1)	Incomplete Debinding	Reduction of TiN	
Debinding	Si ₃ N ₄	97±1%	100%	98±1%	100%	
	Si ₃ N ₄ -TiN	96±1%	99±1%	97±1%	99±1%	
Density	Si ₃ N ₄	97±1%	100%	97±1%	99±1%	
	Si ₃ N ₄ -TiN	96±1%	99±1%	97±1%	98±1%	
(1) Oxidation of TiN : $\text{TiN (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{TiO}_2 \text{ (s)} + 1/2\text{N}_2 \text{ (g)} \text{ at } 500\sim 600^\circ\text{C},$ (Losing the electric conductivity completely.)						

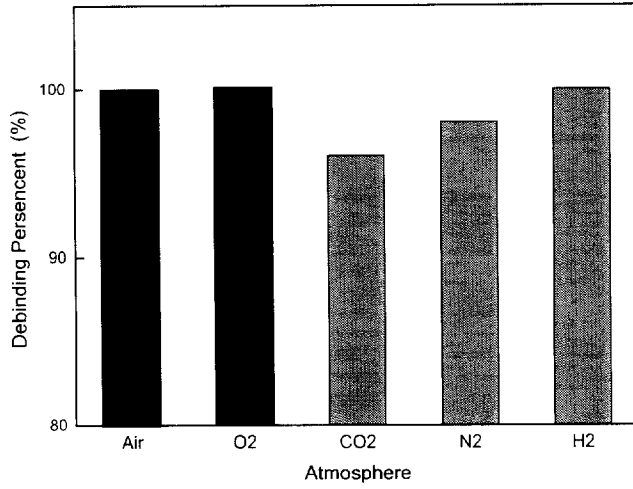


그림 25. 탈지 분위기에 따른 탈지율

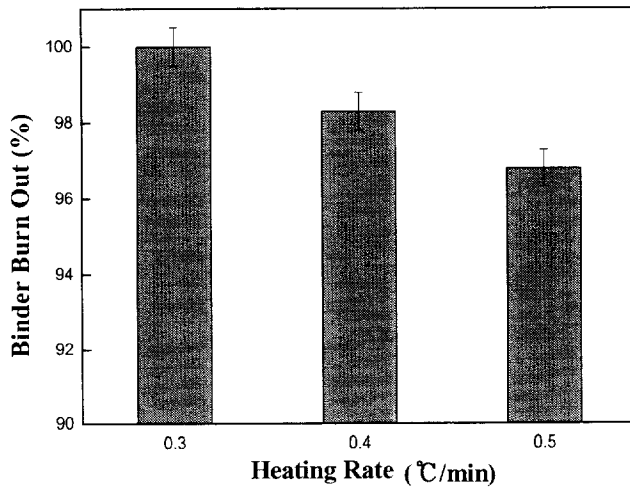


그림 26. 승온 속도에 따른 탈지 변화량

4-4. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 복합체의 소결 및 분석

다음 그림 27는 적층 된 2차 sheet 파단면 사진이고, 그림 28는 적층 된 2차 sheet를 소결하고 난 뒤 파단면의 미세구조 사진이다.

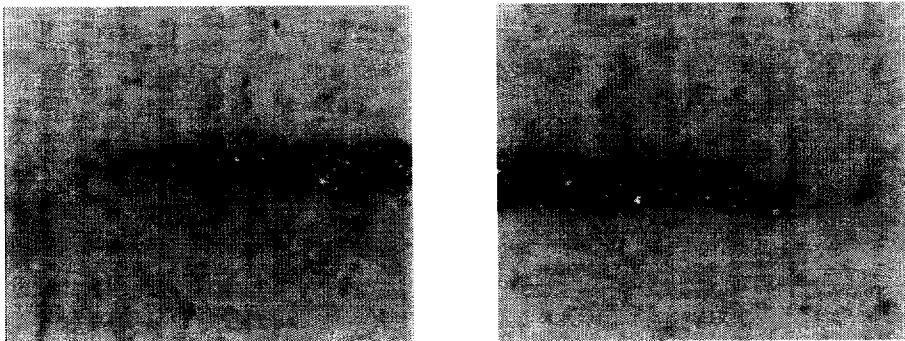


그림 27. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 복합체의 광학현미경사진

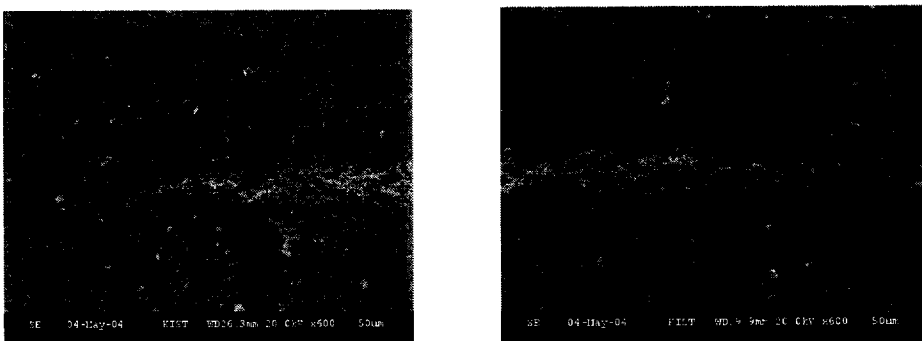


그림 28. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 복합체의 주사현미경 사진

4-4-1. 기계적 물성 측정

탈지가 끝난 후 sample을 각 온도에 따라 10 atm 의 질소압에서 2시간 동안 소결을 하고 밀도를 측정하였다. 그림 29는 분산체의 종류에 따른 밀도값의 변화를 나타낸 그래프와 그림 30은 미세구조 사진이다.

그림 29을 살펴보면 분위기 중에서 탈지 한 sample의 밀도가 대기 중에서 탈지한 것 보다는 낮게 나오고 있다. 이것은 분위기 노(furnace)에서는 탈지가 100% 분해되지 못해 sample 내부에 유기물이 존재해 소결 시에 불순물이나 기공으로 남기 때문이다. 본 연구에서는 탈지 여부가 가장 중요한 실험 인자라고 할 수 있겠다. 하지만 대기 중에서는 탈지가 100% 이루어지지만 발열 저항체로 쓰이는 질화티타늄이 산화가 되어 발열체로서의 역할을 할 수 없기 때문에 실제 실험에서는 대기 중이 아닌 분위기를 이용함으로써 탈지가 100% 되지 못하는 실정이다. 그래서 탈지가 100%되지 않는 상태에서 낮은 밀도 값을 좀 더 향상시키기 위해서 소결조제인 이트리아(Y_2O_3)의 종류를 달리하여 다음 실험을 하였다.

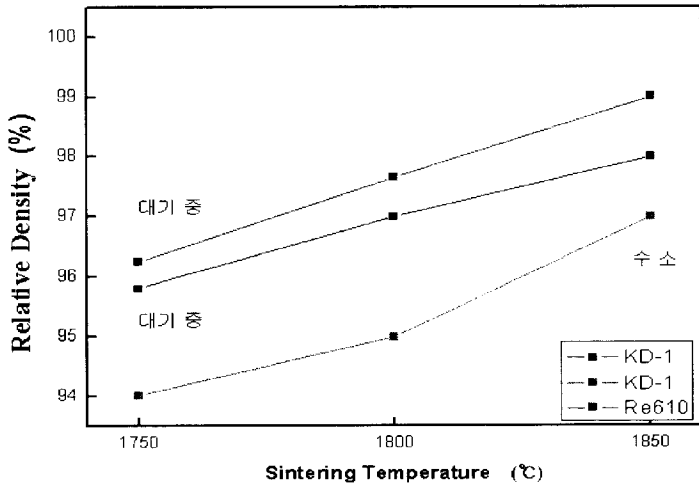
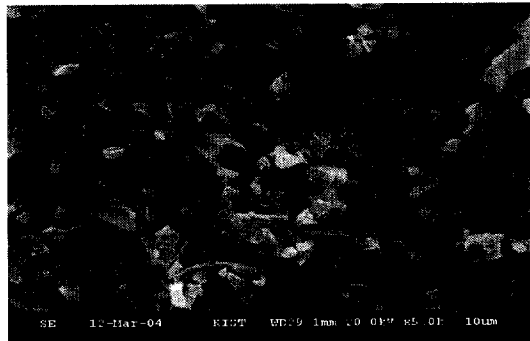
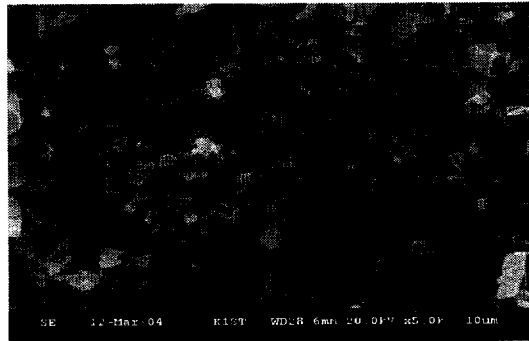


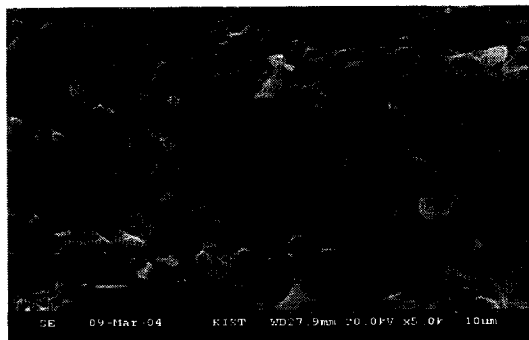
그림 29. 소결 온도에 따른 상대 밀도



(a) 1750 °C



(b) 1800 °C



(c) 1850 °C

그림 30. 소결 온도에 따른 미세구조

Si_3N_4 (HM-5MF, Japan)에 소결조제로 첨가되는 분말과 그 양은 10 wt% Y_2O_3 과 5 wt% Al_2O_3 이다. 이번 실험에서는 Al_2O_3 분말은 AKP-30을 동일하게 첨가하고 Y_2O_3 분말(Alfa Aesar Reaction, Grand Chemical & Materials, H.C. Starck grade C)만 달리하여 소결 후 밀도를 측정해 보았다. Si_3N_4 와 소결 조제를 혼합하고 분산제(KD-1)을 첨가하고 난 뒤 에탄올에 넣어 24h 습식 볼밀을 한 후, 에탄올을 모두 휘발 시킨 다음 건조하여 3ton의 힘으로 90s 간 가압하여 성형체를 만들었다.

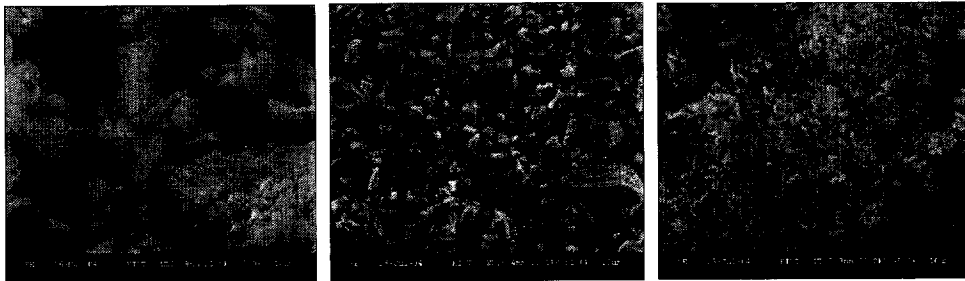
세 종류의 Y_2O_3 분말의 물성은 표 12과 같고 그 분말의 형상은 그림 27과 같다. 분말 사이즈를 보면 H.C. Starck사의 grade C(2-3 μm 정도)의 경우 다른 분말에 비교하여 가장 입자가 미세하였고 가장 넓은 입자 분포를 가진 분말은 Alfa Reaction사의 분말(2-10 μm)이다.

이렇게 만든 시편을 1750, 1800, 1850 $^\circ\text{C}$ 에서 10 atm의 N_2 분위기에서 각각 소결하여 다음 그림 32를 그래프를 얻었다.

그림 32를 보면 소결 온도에 따른 밀도가 casting해서 만든 시편의 밀도 측정값 보다는 조금 높은 것을 알 수 있다. 이것은 분말을 프레스로 성형해서 제조한 sample을 소결 후 측정한 것이기 때문에 초기의 그린 밀도(green density)가 다소 높아서 그런 것이다. 실제 페이스트를 인쇄하고 소결하면 그 차이가 $\pm 0.5\%$ 내외로 거의 영향이 없는걸 알 수 있었다.

표 12. 제조사에 따른 Y₂O₃분말의 물성

제조사	순도(%)	입자 사이즈(μm)	Green Density(%)
Grand Chemical & Material Co. Ltd	99.99	< 5	56.94
Alfa Aesar Reaction	99.99	< 10	52.18
H.C. Starck grade C	fine	2-3	56.14



Grand Chemical & Material

Alfa Aesar Reaction

H.C. Starck

그림 31. 다양한 Y₂O₃ 분말의 형상

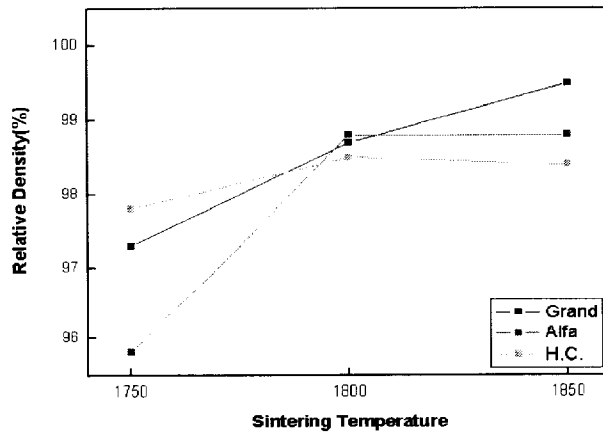


그림 32. Y₂O₃ 분말 종류에 따른 소결 밀도 변화

4-4-2. 복합체의 변형을 측정 및 비교

Tape casting으로 제조된 sheet에 paste를 인쇄하고 소결한 경우 두 물질의 열팽창계수의 차이(Si_3N_4 : $3.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, TiN : $8.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)로 인해 접합면의 접합강도가 떨어져 저항값이 낮아지는 문제가 생기므로, 두 물질의 소결 온도에 따른 열팽창율을 측정해 보았다. Si_3N_4 의 열팽창율은 앞서 실험한 샘플을 그대로 이용하였으며, 질화티타늄의 열팽창율을 측정하기 위해 다음과 같이 시편을 준비하였다. TiN 의 함량이 각각 50, 60, 70 인 분말을 제조하여 위해 8 wt% Y_2O_3 + 3 wt% Al_2O_3 의 소결 첨가제에 TiN 의 분말과 나머지 Si_3N_4 분말을 그리고 분산제(KD-1) 넣고 에탄올에서 24h 동안 습식 볼밀을 하였다. 에탄올을 완전히 휘발 시킨 후 1.5 g을 1.5 ton으로 가압하여 35 mm×8 mm×2 mm의 크기로 성형하였고 이것을 1750, 1800, 1850 $^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 10 atm의 질소 분위기에서 소결하여 그 값을 표 12의 Si_3N_4 의 소결 수축율과 비교하여 그림 33에 나타내었다.

TiN 의 함량에 따른 소결 수축율을 살펴보면 같은 함량이라도 온도가 높아질수록 수축율이 높아지는데 반해, 같은 온도에서는 함량이 많을수록 수축율이 낮게 나온다는 것을 알 수 있었다. 이것을 볼 때, 페이스트내의 TiN 의 함량보다는 온도에 의한 수축율 변화가 더 심하다는 것을 알 수가 있다.

표 13. 이트리아 종류에 따른 소결 수축율

Y ₂ O ₃ 제조사	1750℃	1800℃	1850℃
Grand chemical & Material	17.25	17.68	17.94
H.C Starck	17.6	17.91	18.05
Alfa Reaction	17.52	17.89	18.14

표 14. TiN의 함량에 따른 소결 수축율

Powder	1750℃	1800℃	1850℃
TiN50	17.42	17.42	18
TiN60	18	18.28	18.57
TiN70	18.57	18.85	19.42

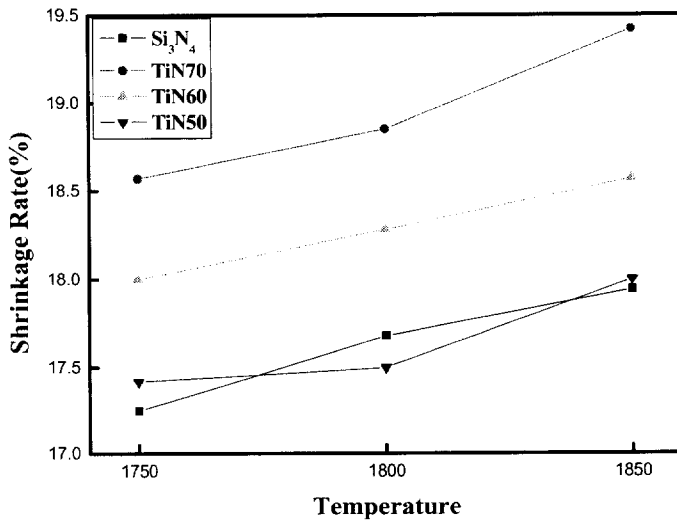


그림 33. Si₃N₄와 TiN의 소결 수축율 비교

4-4-3. 전기적 물성 측정

casting으로 제작한 그린 시트(green sheet)에 페이스트를 인쇄하고 탈지 및 소결을 한 샘플을 Lead wire을 브레이징 한 후 전기를 가해 발열이 어느 정도 되는지 알아보았다.

그림 34의 그래프를 살펴보면 전압이 일정할 때 저항에 따른 온도 및 전류변화로서 저항이 낮을수록 발열되는 온도가 높아지는 것을 알 수가 있다. 이것은 이론적 배경에서 설명한 것과 같고, 최고 발열 온도가 600℃ 정도 밖에 나오지 않는 것은, 이 발열 실험을 밀폐된 공간에서 외부 온도의 영향을 전혀 받지 않고 해야 하는데, 일반 오픈 공간에서 실험을 진행해 발열 시 외부로 열이 많이 빠져 나간 것 같다. 그리고 그림 35은 저항이 일정할 때 인가되는 전압이 달라지면 발열이 어떻게 달라지는지를 알아보았다.

그림 34과 비교해서 살펴보면 저항이 일정할 때 전압의 변화가 조금만 있어도 발열되는 온도가 상당히 달라지는 것을 알 수 있다. 120V 정도만 인가해주면 저항 150Ω 정도 되는 sample의 발열 온도가 약 1000℃까지 올라간다.

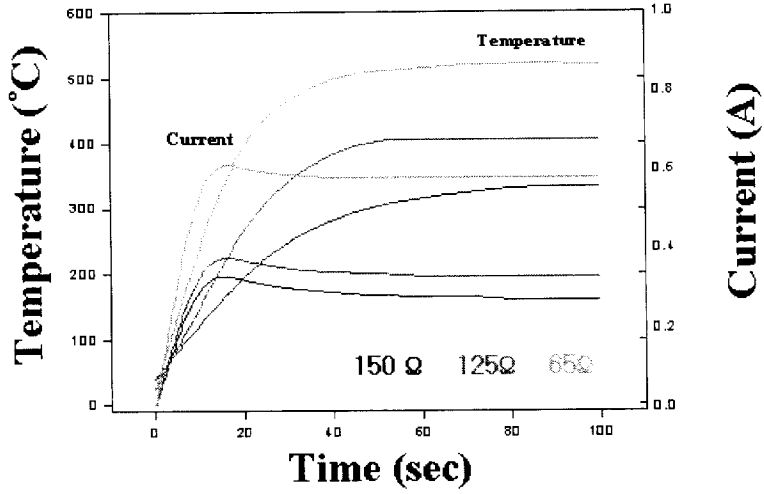


그림 34. 전압이 일정한 경우의 발열체 저항에 따른 온도 및 전류 변화

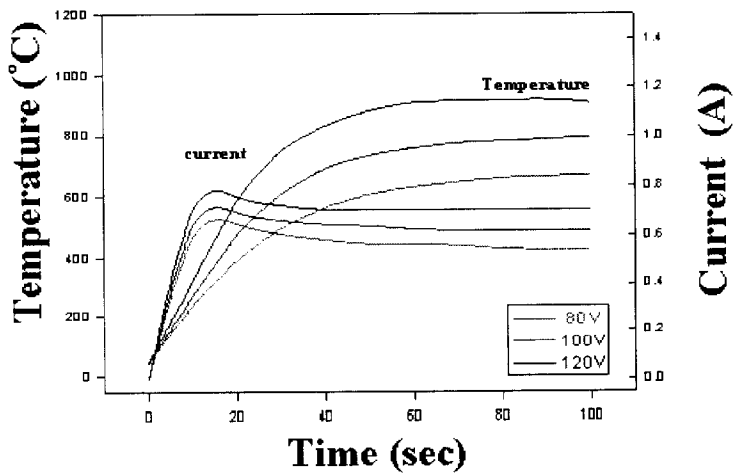
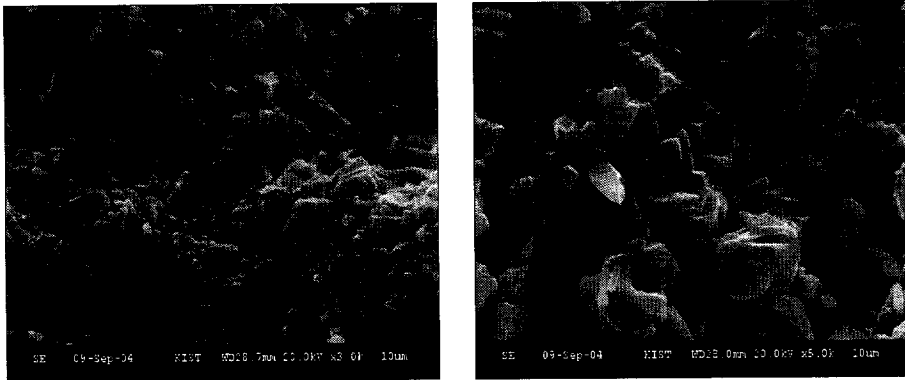


그림 35. 저항 150 Ω 인 발열체의 전압에 따른 온도 및 전류 변화

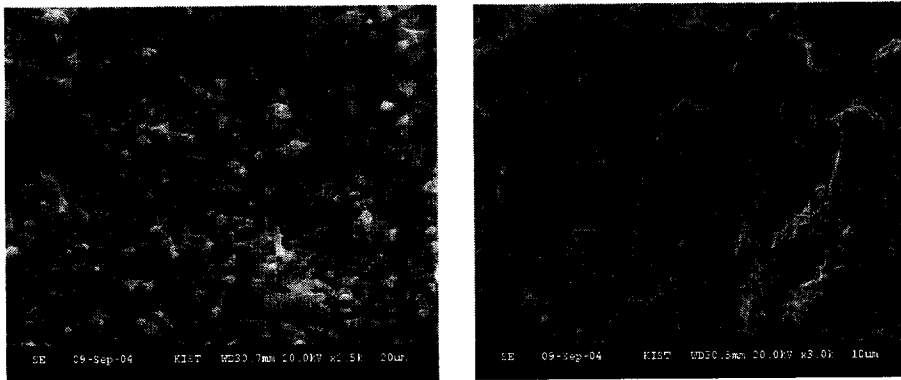
하지만 , 발열 실험이 반복하면 할수록 발열온도가 낮아지는 현상이 발견되어 발열전후의 저항선에 어떤 변화가 생기는지 알아보기로 하였다. 그래서 저항선 주위조직을 관찰하기 위해 샘플을 100V의 전압을 인가시켜 주고 발열시험을 한 것과 발열 실험을 하기 전의 샘플의 미세조직을 관찰한 결과는 다음 그림과 같다.

위 그림33, 34을 살펴보면 발열 전후의 미세조직이 확연한 차이를 나타내고 있다는 것을 알 수가 있다. 발열 전 페이스트로 쓰인 질화티타늄의 입자 형태가 선명하고 결정성이 좋은 반면에, 발열 후 조직 사진을 살펴보면 기지 조직인 질화규소 내에 기공이 많아졌으며, 페이스트 부분인 질화티타늄의 경우 결정 모서리가 거칠어졌으며 그 형상이 많이 찌그러졌다.

이것은 발열 중 TiN이 소결 조제 Y_2O_3 나 Al_2O_3 와 반응하여 TiO_2 가 생성되고, 결정성이 낮아지는 것은 TiN과 Si_3N_4 의 열팽창차이에 의해서 TiN에 균열이 발생해서 그런 것으로 생각된다. 열팽창계수차가 심해 TiN의 net 재가가 끊겨서 저항값이 증가한다.



(a) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 복합체의 발열 전



(b) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 복합체의 발열 후

그림 36. 발열 시험 전·후 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 복합체의 미세구조

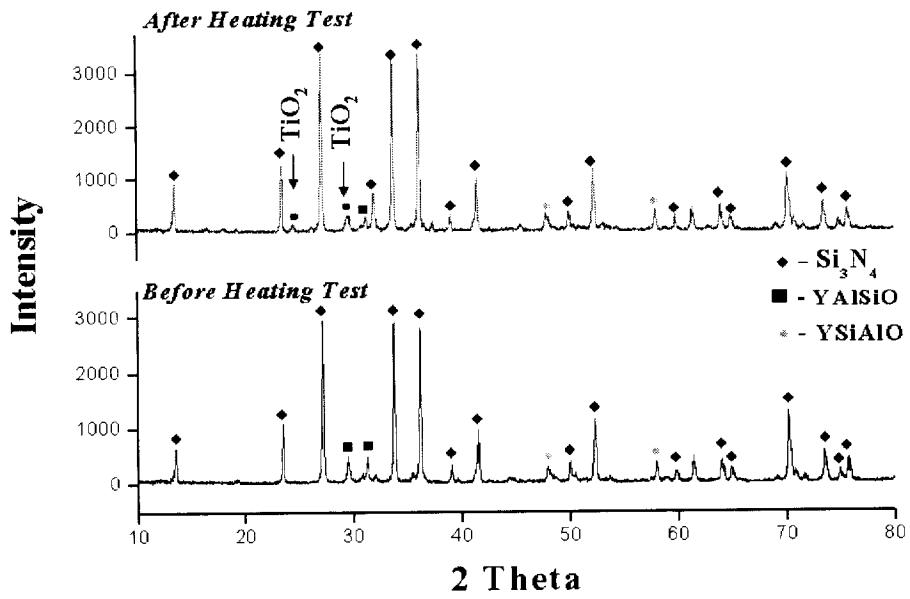


그림 37. Si_3N_4 -TiN 복합체의 발열 전후의 XRD 패턴 비교

5. 결 론

질화규소 그린 시트와 질화티타늄 페이스트를 이용하여 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 복합체를 테이프 캐스팅 공정을 응용하여 제조하였으며, 적층, 탈지 및 미세조직과 소결 거동을 연구하여 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

1) 슬러리(Slurry) 제조를 위해 쓰인 용매의 양은 질화규소 혼합분말의 70 wt%이다. N-Butyl Alcohol 과 Ethyl Alcohol의 비율은 7:3 혼합 Solvent 조성이다. 분산제는 KD-1(1 wt%)을 이용하였으며, 결합제는 PVB(10.3 wt%), 가소제는 DOP(6.1 wt%)를 이용하여 테이프 캐스팅의 최적 조건을 얻을 수 있었다.

2) 테이프 캐스팅 공정(Tape Casting Processing)을 이용하여 건조 후 두께 400-500 μm 인 그린 시트를 제조하였고, 전도성을 지닌 질화 티타늄 페이스트를 스크린 프린팅(Screen Printing)하여 적층 후 탈지 및 소결을 해서 두께 1 mm 내외인 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 를 제조 할 수 있었다.

3) 비산화성 분위기인 수소 분위기에서 0.3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 600 $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하여 유기물을 100 % 제거하였다. 1850 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10기압의 질소 분위기에서 소결해서 상대밀도가 98 \pm 0.5 %이상인 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 복합체를 얻을 수 있었다.

4) 전기전도성을 지닌 질화티타늄 페이스트(TiN Paste)를 스크린 프린팅(Screen Printing)하여 제조한 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 복합체는 저항이 약 150 Ω 정도로 120V의 전압을 가하면 약 1000 $^{\circ}\text{C}$ 까지 발열되었다.

5) 저항이 일정한 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 복합체에 전압을 가해 발열 실험 시 발열시간이 증가 할수록 TiN 저항이 증가하여, 발열온도가 낮아지는 현상이 발생하였다.

제 6장. 참고 문헌

1. James S. Reed, "Principles of Ceramics Processing", John Wiley & Sones, Inc. (1994) pp.525-534.
2. K.Y. Lee, J.H. Lee, H.I. Kim, K.W. Han, J.M. Park, " The influence sintering additives on the lifetime of the heater for sensor application with Al_2O_3 substrate", Materials Letters 37(1998) 90-97.
3. 오영제, 정형진, "세라믹스 테이프캐스팅(Tape Casting) 성형기술", 요업기술 Vol. 12[1] 1997.
4. J. J. Tompson, " Forming Thin Ceramics", Am. Ceram. Soc. Bull., 42(9), 480 (1963).
5. T. Chartier and P. Boch. ,"Preperation of Mullite Ceramics by Tape Casting and Reaction Sintering", in Science of Ceramics 14, edited by D. Tayler, The Instiute of Ceramics, Stoke-Trent, U.R. ,pp169-174 (1988)
6. Y. T. Chou, Y. T. Ko, and M. F. Yan, J. Am. Ceram. Soc., 70[10], C280-C282 (1987).
7. K. Otsuka, Y. Ohsawa and M. Sekibata, " A Study on the Alumina Ceramic Casting Condition by the Doctor-Blade Method and Their

Effect on the Properties of Green Tape (Part 1)", *Yogyo Kyokai Shi*, 94[3], 351-359 (1986).

8. K. Otsuka, W. Kitamura, Y. Ohsawa and M. Sekibata, " A Study on the Alumina Ceramic Casting Condition by the Doctor-Blade Method and Their Effect on the Properties of Green Tape (Part 2)", *Yogyo Kyokai Shi*, 94[11], 1136-1141 (1986).

9. V.N. Eremenko, Y.V. Naidich and I.A. Lavrinenko, "Modelling of Gapillary Forces Acting during Sintering in the Presence of a Liquid Phase", in *Liquid Phase Sintering*, consultants Bureau, N.Y. (1970) 55-65.

10. Lian Gao, Jingguo Li, Takafumi Kusunose, Koichi Niihara, " Preparation and Properties of TiN-Si₃N₄ Composites", *Jou. Eur. Cer. Soc.*, 2003, 1-6.

11. A. Bellosi, S. Guicciardi & A. Tampieri, "Development and Characterization of Electroconductive Si₃N₄-TiN Composites", *Journal of the European Ceramic Society* 9 (1992) 83-93.

12. Z. Shi, Z.X. Guo, " Kinetic modeling of binder removal in Powder-based compacts", *Materials Science and Engineering A365* (2004) 129-135.

13. Jeong-Hyun Park, Sang-Jin Lee, " Effect of Oxygen Partial Pressure on Tungsten-Alumina Bonding Behavior", Journal of the Korean Ceramic Society, Vol 27. No6, 755-762, 1990.
14. Yimin Li, Feng Jiang, Ligang Zhao, Baiyun Huang, "Critical thickness in binder removal process for injection molded compacts", Materials Science and Engineering A362 (2003) 292-299.
15. Byong-Taek Lee, Yeu-Joo Yoon, Kap-Ho Lee, " Microstructural characterization of electroconductive Si_3N_4 -TiN Composites", Materials Letters 47 (2001) 71-76.
16. Heon-Jin Choi, June-Gunn Lee, Young-Wook Kim, " Effect of Grain Growth on the Flexural Strength and Fracture Toughness of Gas Pressure Sintered Silicon Nitride", Journal of the Korean Ceramic Society, Vol 33, No 11, 1187-1194, 1996.
17. Jow-Lay Huang, Cheng-Hong Lin, Horng-Hwa Lu, " The Effects of Atmosphere on the Thermal Debinding of Injection Moulded Si_3N_4 Components", Ceramics International 24 (1998) 99-104.
18. M. Trunec, J. Cihlar, " Thermal Debinding of Injection Moulded Ceramics", Journal of the European Ceramic Society 17 (1997) 203-209.
19. Yu. G. Gogotsi, F. Porz, "The Oxidation of Particulate-Reinforced

Si₃N₄-TiN Composites", Corrosion Science, Vol 33, No 4, 627-640, 1992.

20. F. Peni, J. Crampon, R. Duclos, " The Effect of TiN and TiC Dispersoids on the High-Temperature Deformation Mechanisms of Si₃N₄". Ceramics International 18 (1992) 413-425.

21. Richard E. Mistler, Eric R. Twiname, "Tape Casting; Theory and Practice", The American Ceramic Society, Westerville, 2000.

22. Daniel J. Shanefield, " Organic Additives and Ceramic Processing; With Applications in Powder Metallurgy, Ink and Paint", Kluwer Academic Publishers, 1995.

23. C.A. Gutierrez, R. Moreno, " Tape Casting of non-aqueous silicon nitride slips", Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 1527-1537.

24. Loey A. Salam, Richard D. Matthews, Hugh Robertson, " Pyrolysis of polyvinyl butyral (PVB) binder in the thermoelectric green tapes", Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 1375-1383.

25. Guangneng Zhang, Yonggang Wang, Jusheng Ma, "Bingham plastic fluid flow model for ceramic tape casting", Materials Science and Engineering A337 (2002) 274-280.