

2차원 기공층을 포함하는 초박형 단열기판의 미세구조 및 단열 특성

유창민^{1,2}, 이창현¹, 신호순^{1,a}, 여동훈¹, 김성훈²

¹ 한국세라믹기술원 전자융합소재본부

² 신라대학교 에너지융용화학학과

Microstructure and Thermal Insulation Properties of Ultra-Thin Thermal Insulating Substrate Containing 2-D Porous Layer

Chang Min Yoo^{1,2}, Chang Hyun Lee¹, Hyo Soon Shin^{1,a}, Dong Hun Yeo¹, and Sung Hoon Kim²

¹ Electronic Convergence Materials Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

² Department of Engineering in Energy & Applied Chemistry, Silla University, Busan 46958, Korea

(Received August 21, 2017; Revised September 14, 2017; Accepted September 18, 2017)

Abstract: We investigated the structure of an ultra-thin insulating board with low thermal conductivity along z-axis, which was based on the idea of void layers created during the glass infiltration process for the zero-shrinkage low-temperature co-fired ceramic (LTCC) technology. An alumina and four glass powders were chosen and prepared as green sheets by the tape casting method. After comparison of the four glass powders, bismuth glass was selected for the experiment. Since there is no notable reactivity between alumina and bismuth glass, alumina was selected as the supporting additive in glass layers. With 2.5 vol% of alumina powder, glass green sheets were prepared and stacked alternately with alumina green sheet to form the ‘alumina/glass (including alumina additive)/alumina’ structure. The stacked green sheets were sintered into an insulating substrate. Scanning electron microscopy revealed that the additive alumina formed supporting bridges in void layers. The depth and number of the stacking layers were varied to examine the insulating property. The lowest thermal conductivity obtained was 0.23 W/mK with a 500- μ m-thick substrate.

Keywords: Thermal insulating substrate, Zero-shrinkage, LTCC, Glass infiltration, Thick film process, Capillary force

1. 서론

우리나라는 에너지 소비량의 96% 이상을 해외 자원에 의존하고 있는 에너지 빈국이다. 때문에 이를 해소하기 위해 다양한 분야에서 연구가 이루어지고 있으며 그중 에너지 절감에 관련된 많은 연구가 진행되고 있다. 건물이나 가전제품은 국가에너지 소비에서 많은 부분을 차지하며

이러한 분야에 적용되는 단열소재는 불필요한 열의 유출이나 유입을 막아내는 역할을 함으로써 에너지 절약 측면에서 매우 중요시되고 있다.

일반적으로 스티로폼, 우레탄폼, 세라믹 파이버, 진공 단열재 그리고 에어로 겔 등 다방면에서 단열소재에 대한 연구가 진행 중이다. 우선 스티로폼과 우레탄폼의 경우 일상 중 가장 많이 접하는 단열소재이지만 화재에 취약하고 단열특성에 대하여 두께 의존도가 높으며, 세라믹 파이버의 경우 박층으로 구현하기 어렵다. 진공 단열재의 경우 구조상 두께가 단열특성에 밀접한 영향을 주며, 시간이 경과함에 따라 진공도가 저하되고 단열특성 또한 저하된다. 최근 주목을 받고 있

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

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

는 에어로 겔의 경우 제조 공정이 복잡하고 제조단가가 높다는 점이 있다 [1,2]. 이와 같이 단열재 중 1 mm 이하의 초박층이면서 내열성이 우수한 소재를 이용한 단열재는 아직 보고된 바 없다.

본 연구에서는 무수축 LTCC (low temperature co-fired ceramic) 기술의 하나인 GI (glass infiltration) 방법을 이용하여 초박형의 단열소재를 제작하고자 하였다. 우선, 이러한 기술은 후막공정을 이용하여 알루미늄(Al_2O_3)과 glass 원료를 그린 시트로 제조하고 이를 ‘알루미나/glass/알루미나’ 형태로 교대 적층한다. 이를 고온에서 열처리를 하게 되면, 용융된 glass가 모세관 현상에 의하여 다공성의 알루미나층으로 infiltration하게 되어 알루미나층이 치밀화되는 것이, glass infiltration 방법을 이용한 무수축 LTCC 기술의 개요이다 [3].

무수축 LTCC로 기판을 제작하는 과정에서, 그림 1(a)에서 볼 수 있듯이, 용융된 glass가 알루미나층 사이에 infiltration 되면서 알루미나층 사이에 빈 공간이 생긴 것이 관찰되었다. 이는 무수축 LTCC 기술에서 결함으로 분류할 수 있지만 이러한 빈 공간을 단열층으로 이용할 수 있을 것으로 생각하였다. 하지만 기존의 LTCC 제작 방식으로는 빈 공간(기공층)의 재현성이 부족하며 그림 1(b)에서 예상되듯이 구조적으로 붕괴될 우려가 있다. 이를 보강하고자 그림 1(c)와 같은 방식을 고안하였다. Glass층에 미반응성 첨가제를 첨가하여 소결 시 glass infiltration 과정 중 glass에 용해되

지 않은 첨가제가 기공층에 잔류하게 되고 알루미나층 사이를 지지해 줌으로써 2차원의 기공층이 생성될 것으로 기대되었다. 이러한 구조를 통해서 알루미나층 사이의 기공층을 안정적으로 확보하고 z축에 대하여 단열효과를 가지는 1 mm 이하의 기판을 제조하였다.

2. 실험 방법

그림 2는 무수축 LTCC 기술을 이용하여 단열 기판을 제조하기 위한 공정도이다.

본 연구에서는 알루미나와 4종의 glass를 선정하였는데, 알루미나는 glass infiltration이 용이하도록 모세관 압력을 높일 수 있는 1 μ m 미만의 원료(AES-11, Sumitomo, Japan)를 사용하였다 [4]. 또한, 선정된 무수축 LTCC 제작 연구에서는 Pb계 glass를 사용하여 진행하였다. 하지만 EU에서 발표한 “RoHS (restriction of hazardous substances)”에서 중금속에 대한 규제들이 강조됨에 따라 새로운 조성의 glass를 확보할 필요성이 있다 [5]. 그리고 glass infiltration 방법에선 glass의 특성이 기판제조에 밀접한 영향을 미치게 되는데 이때 요구되는 glass의 특성으로 용융 시 낮은 점도와 비결정상을 들 수 있다 [6]. 때문에 앞서 언급한 특성을 가지며 무수축 LTCC 제조에 사용되었던 Si 계열의 3가지 glass를 구매하고 Pb계 glass를 대체할 Bi계 glass는 직접 제조함으로써 4종의 glass를 검토하고자 하였다. 원료에 대한 세부적인 조성은 표 1에 제시하고 또

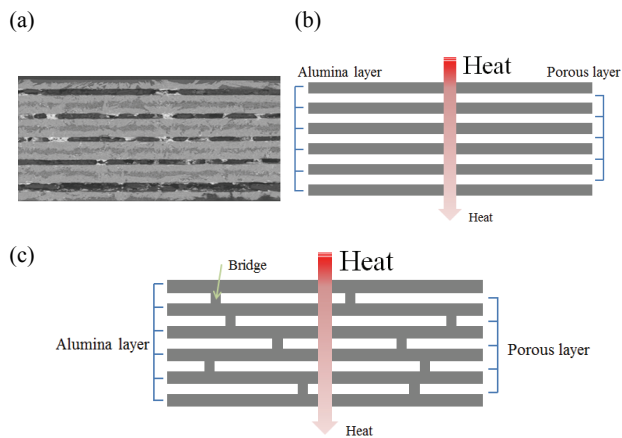


Fig. 1. (a) Zero shrinkage LTCC with void layer created by glass residue, (b) conceptual diagram of thermal insulation structure using zero shrinkage LTCC technology, and (c) schematic of thermal insulation structure with additive for supporting bridge.

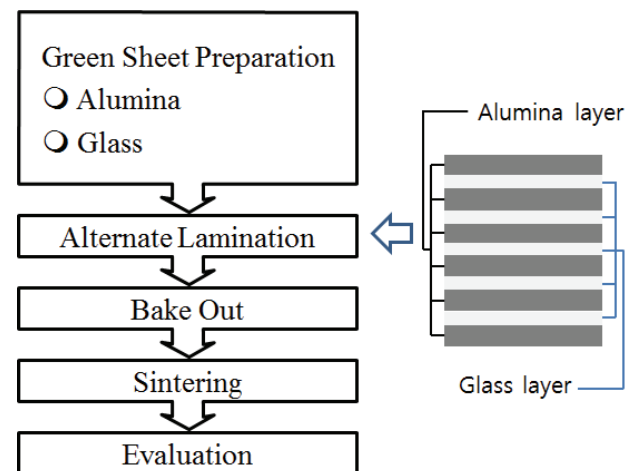


Fig. 2. Fabrication of thermal insulation board with alternate thin layers using zero-shrinkage LTCC technology.

한, 각 원료를 그린시트로 제조하기 위해 원료와 용매의 부피비율인 solid loading을 조정하였고 최적화된 조성을 제시하였다.

Bi계 glass의 frit은 다음의 ‘배양→혼합→용해→급냉→분쇄’ 과정으로 제조하였다. 우선 원료를 혼합하여 high-temperature lift-bottom furnace로 1,000°C에서 용해시키고, water quenching 방식으로 Bi계 glass를 얻었다. Quenching한 glass는 습식 밀링을 통하여 24시간 동안 조분쇄한 후 attrition mill을 이용하여 2시간에 걸쳐 미분쇄하였다. 분쇄된 glass의 결정화를 확인하기 위해 XRD를 이용하여 상분석을 하였고 비정 질상을 확인하였다.

4종의 glass 중에서 단열기판 제조에 적합한 glass를 선정하기 위해 조성별로 infiltration되는 정도를 확인하고자 하였다. 이를 위하여 준비된 원료를 후막공정 기술을 이용하여 각각의 그린 시트로 제조하고, 제조된 그린 시트를 그림 2에서 제시한 모식도와 같이 ‘알루미나/glass/알루미나’ 형태로 교대 적층하였다. Glass의 infiltration 정도를 확인하기 위해 SEM (scanning electron microscopy)을 이용하여 관측하였다. 또한, 서론에서 언급된 바와 같이 첨가제를 선정하기 위해 glass에 첨가되었을 때 glass에 용해되지 않으면서 반응하지 않는 물질을 찾고자 하였다. 앞의 과정을 거쳐 선정된 glass에 첨가제를 넣어 그린 시트로 제조한 후 알루미나 시트와 교대 적층 및 소결하였고 SEM으로 관측하였다. 단열특성에 영향을 주는 요인을 확인하기 위해 전체 층수와 층 두께에 변화를 줌으로써 가장 낮은 열전도도를 가지는 조건을 찾고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

단열 기판을 제조하기에 적합한 조성의 glass를 선정하기 위해 알루미나층에 infiltration되는 정도를 확인하고자 하였다. 앞서 표 1에서 언급한 원료를 사용하여 50 μm의 그린 시트로 제조하고 알루미나와 교대로 적층하여 소결하였다. 그 결과, 아래의 그림 3과 같은 SEM 관측 결과를 얻을 수 있었다.

그림 3의 (a)는 용융된 glass가 알루미나층에 infiltration 되었으나 15 μm 정도의 glass층이 남아 있으며, (b)와 (c)에서는 약 10 μm 정도의 깊이로 glass가 infiltration되었다. (d)의 조성에서 알루미나 층에 부분적으로 infiltration된 glass가 부족한 지역이 존재하는 것을 확인하였지만 glass가 있던 층은 빈 공간이 형성된 것을 확인하였다. 관측 결과 (d)와 (a) 모두 infiltration되는 정도가 충분하여, 이 2종의 glass를 검토하였고, (a)의 경우 glass층의 두께를 조절하여도 glass가 지속적으로 남아 빈 공간이 생성되지 않는 것을 확인하였다. (d)의 경우 partial infiltration된 부분이 존재하지만 glass 두께를 조절함으로써 충분히 보완 가능하기 때문에 이를 이용한 연구를 진행하였다 [7].

위와 같이 Bi계 glass를 선정하였고 서론에서 언급했듯이, 빈 공간의 안정된 형성을 위하여, Bi계 glass에 첨가 시 glass에 용해되지 않으며 반응성이 없는 물질로 알루미나를 선정하였고 이를 glass에 적정량인 2.5 vol%

Table 1. Powder compositions and their solid loadings slurry preparation.

Powder	Composition	Solid loading
Alumina	Al ₂ O ₃	22
Glass	Si-Ca-Zn-O	22
	Si-Na-Al-Mg-O	20
	Si-Mg-Ca-O	20
	Bi-Zn-B-Si-O	20

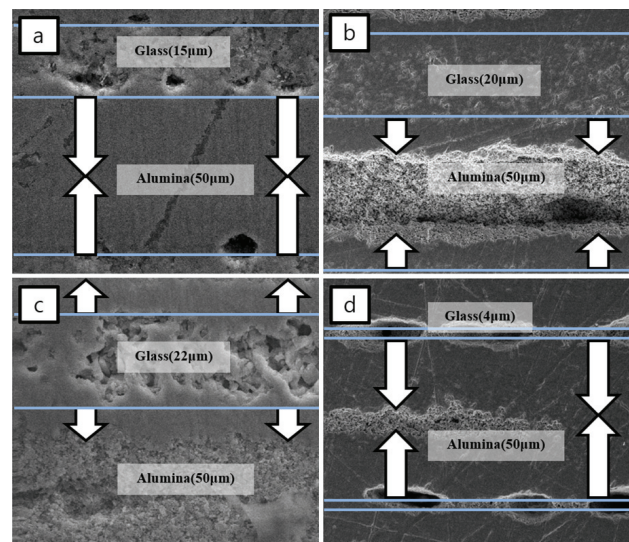


Fig. 3. Infiltration depths (white arrows) of various glasses. (a) Si-Ca-Zn-O, (b) Si-Na-Al-Mg-O, (c) Si-Mg-Ca-O, and (d) Bi-Zn-B-Si-O.

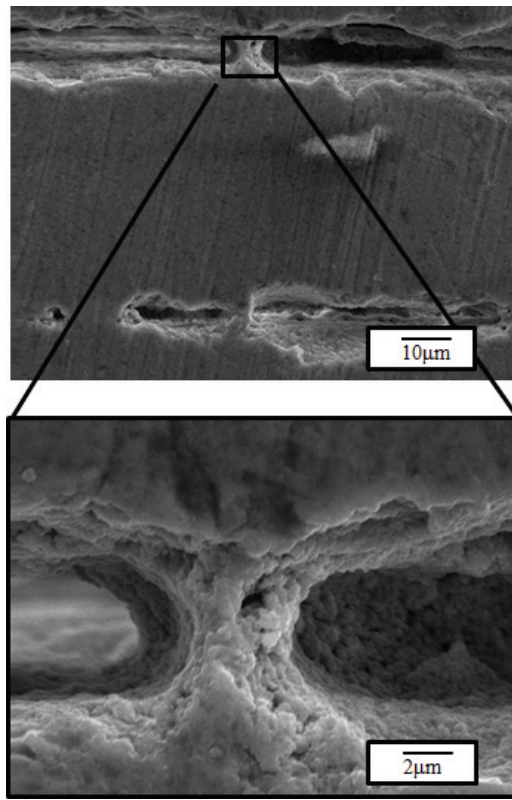


Fig. 4. Void-layer supporting bridges by additive. (45 μm glass layer with 2.5 vol% alumina, sintered at 800°C).

첨가하여 그린 시트로 제조하였다. 그 결과 위 그림 4와 같이 첨가된 물질이 기둥형상으로 형성된 것을 확인하였고 EDS (energy dispersive spectroscopy)를 통해 분석한 결과 '기둥'의 성분이 알루미늄인 것을 확인하였다. 이러한 기둥에 의해 기공층이 지지될 수 있음을 확인할 수 있었다. 하지만 침투되고 남은 glass가 부분적으로 남아 있는 것을 확인하였고 이러한 부분들이 열이 전달되는 통로가 되거나 기공층 형성에 제한적 요소가 될 수 있기 때문에 적절한 glass 양으로 제어할 필요성이 존재한다 [8].

그림 5에서는 앞서 언급된 사항을 제어하기 위해 층 두께를 조절하여 단열기판을 제조하고 기공층의 두께와 층수를 변화시킨 결과이다. (a)에서 단열기판 구조가 형성된 것을 확인하였고 층의 두께만 변화시켜 (b)를 제조하였다. 그리고 층수를 늘리고 층 두께를 더 줄임으로써 (c)를 제조하였으나 SEM 관측 결과와 같이 부분적으로 기공층이 생성되고, 다량의 잔존 glass를 확인할 수 있어, 층 두께를 더 줄임으로써 (d)와 같은 형상을 얻을 수 있었다.

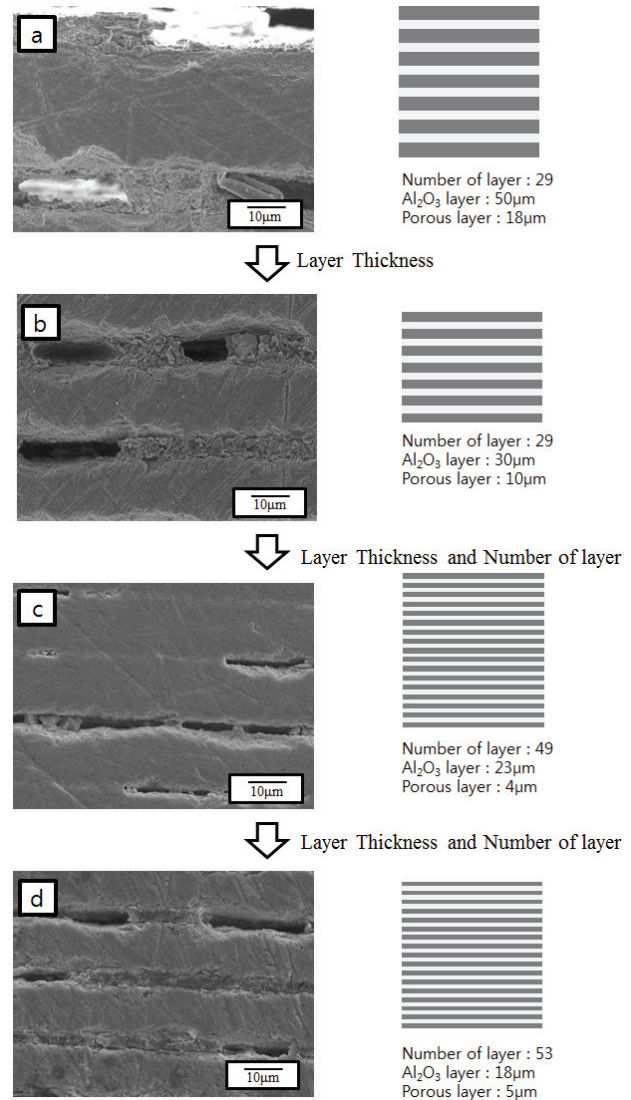


Fig. 5. States of void-layers with various layer-stacking conditions.

그림 6은 이렇게 제작된 단열기판의 열전도도를 측정된 결과이다. 우선 기존 LTCC 소재의 경우 3~5 W/mK의 열전도도를 가지며 본 연구에서 제조한 단열기판의 경우 그보다 낮은 열전도도를 확인하였다. 이는 기공층이 확실히 단열특성에 기여한다는 것을 확인할 수 있는 부분이다.

그림 6과 같이 각 샘플별 측정결과 동일한 층수이나 두께가 다른 (a)와 (b)의 경우 (a) 0.78 W/mK, (b) 0.76 W/mK의 열전도도를 가지며 이를 통하여 기공층 두께의 변화는 열이 전달되는 것을 차단하는 데 영향을 크게 미치지 않았다는 것을 확인하였다. (c)의 경우 기공층이 충분히 생성되진 않았으나 층수를 늘리고 두

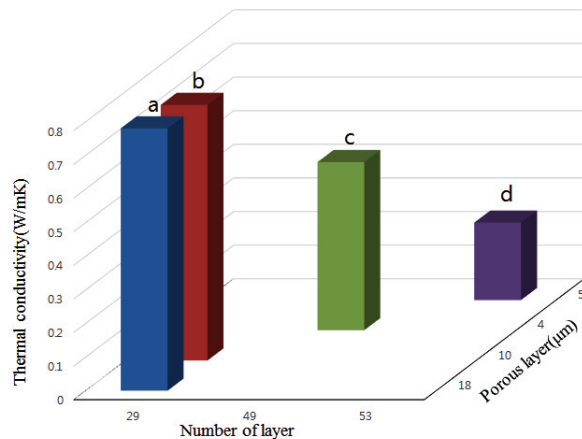


Fig. 6. Thermal conductivities of various thermal insulation boards with different layer-stacking conditions.

께를 줄임으로써 0.50 W/mK의 열전도도를 확인할 수 있었고, 이를 통해 기공층이 충분하지 않더라도 얇은 두께의 기공층을 많이 지닐수록 열전달이 줄어든다는 것을 확인하였다. (d)에서는 확연한 기공층이 생성된 것을 확인하였고 측정 결과 0.23 W/mK의 열전도도를 얻었다. 위의 결과들을 통하여 기공층의 두께가 얇고 층수가 많을수록 더 낮은 열전도도를 얻는다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

Z축의 단열구조를 가지는 박형 단열기판을 제조하였다. 이를 위해 1종의 알루미늄과 4종의 glass를 선정하고 각 원료를 후막공정을 이용하여 그린 시트로 제조하고, 유리 조성에 따른 침투결과를 확인하여 Bi계 glass를 선정하였다. 선정된 glass와 알루미늄의 반응성을 확인함으로써 알루미늄을 기공층 보강용 첨가제로 선정하였다. Bi계 glass에 알루미늄을 첨가하여 그린 시트로 제조하고 ‘알루미늄/glass + 알루미늄/알루미늄’ 형태로 교대 적층한 후 소결하여 단열기판으로 제조하였다. 이때, 기판의 수축 정도를 확인하였고 X축에선 28.73 mm(소결 전) → 28.72 mm(소결 후), Y

축에선 28.97 mm(소결 전) → 28.92 mm(소결 후)로 수축이 거의 일어나지 않은 것을 확인하였다. SEM을 통하여 기판의 단면을 관측한 결과 첨가제가 기공형상으로 생성되었으며 알루미늄층 사이에 기공층이 형성된 것을 확인하였다. 단열특성에 영향을 주는 요인을 확인하고자 기공층의 두께와 층수를 제어하였고 그 결과 0.23 W/mK의 열전도도와 500 μm 두께를 가지는 단열기판을 제조하였다. 추가적으로 단열특성의 향상을 위한 방향으로써 첨가제의 첨가량 변화가 기공층 확보에 미치는 영향과 단열기판의 두께와 기공층의 두께가 단열특성에 미치는 영향을 확인하여 최적화함으로써 보다 낮은 열전도도를 가지는 단열기판을 확보할 수 있을 것이다. 이를 통하여 단열기판이 적용되는 소형화된 전자제품 등에 활용 가능할 것으로 보인다.

REFERENCES

- [1] R. Baetens, B. P. Jelle, J. V. Thue, M. J. Tenpierik, S. Grynning, S. Uvsløkk, and A. Gustavsen, *Energy and Buildings*, **42**, 147 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2009.09.005>]
- [2] R. Baetens, B. P. Jelle, and A. Gustavsen, *Energy and Buildings*, **43**, 761 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2010.12.012>]
- [3] D. H. Yeo, J. H. You, H. S. Shin, and J. H. Kim, *Mater. Sci.*, **534**, 1497 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.534-536.1497>]
- [4] W. D. Wolf, K. J. Vaidya, and L. F. Francis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1769 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb07994.x>]
- [5] E. O. Einset, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 333 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08125.x>]
- [6] P. A. Meyer, M. J. Brown, and H. Falk, *Mutat. Res.*, **659**, 166 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2008.03.003>]
- [7] Y. Pan and X. S. Yi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 3459 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02262.x>]
- [8] G. R. Yang, Y. Hao, W. M. Song, and Y. Ma, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 1711 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.02.054>]