

유기 용매 혼합비에 따른 슬러리의 유동 특성과 세라믹 그린 쉬트의 두께 제어

Effect of Solvent Mixture Ratio on Rheology Property of Slurry and Thickness Control of Ceramic Green Sheets

김준영¹, 김승택¹, 박종철¹, 유명재^{1,a}

(Jun Young Kim¹, Seung Taek Kim¹, Jong Chul Park¹, and Myong Jae Yoo^{1,a})

Abstract

The effect of organic solvent mixture ratio on the rheology property of slurry and thickness control of ceramic green sheet was investigated. For selecting a suitable dispersant multiple light scattering method was used to evaluate the particle migration velocity and variation of clarification layer thickness. Using the selected dispersant the dispersion property of solution according to solvent mixture ratio was investigated. Binder and plasticizers were added to formulate slurries and their viscosity was evaluated according to solvent mixture ratio. Ceramic green sheets with average thickness of 30, 50 μm were fabricated via tape casting and their thickness tolerances measured. As a result according to solvent mixture ratio the solution and slurry properties varied and for the mixture ratio of ethanol/toluene of 80/20 the ceramic green sheet with the lowest thickness tolerance was obtained.

Key Words : LTCC, Green sheet, Thickness tolerance, Solvent ratio

1. 서론

전자부품의 소형화에 따라 실장부품의 많은 영역을 차지하는 수동부품을 줄이기 위하여, 기존의 인쇄회로용 기판재료에서 구현하기 어려웠던 수동소자를 기판내부로 집적화 할 수 있는 저온 동시소성 세라믹(LTCC, Low Temperature Co-firing Ceramic)기술이 주목 받고 있다. LTCC 기술 중에서 그린 쉬트(green sheet) 제조 공정은 통상적으로 잘 알려진 테이프 캐스팅 공정을 활용한다[1-3].

테이프 캐스팅은 두께가 얇고 균일한 세라믹 그린 쉬트를 연속 성형할 수 있는 제조방법으로 성형된 테이프의 밀도, 표면상태, 두께제어 등이 매

우 중요하다. 좋은 세라믹 그린 쉬트를 만들기 위해서 슬러리는 입자의 분산 안전성, 적절한 점도와 의가소성거동 그리고 테이프 건조, 소결시 수축을 줄이기 위한 높은 고형물의 함량이 필요하다. 입자의 분산 안정성은 얇고 균일한 세라믹 그린 쉬트를 제작하기 위한 테이프 캐스팅 공정에서 매우 중요한 요소이며 세라믹 슬러리 분산 불안정성 문제는 비수용성 용매계에서 주요 관심사이다[4,5].

슬러리의 점도는 너무 낮으면 blade로부터 슬러리가 유출되어 쉬트의 두께와 폭의 제어가 어려워지며 점도가 너무 높으면 성형체의 두께방향의 밀도의 불균일성이 발생된다. 따라서 슬러리 점도의 적절한 제어가 필수적이다.

첨가되는 용매의 종류와 혼합비는 슬러리의 분산성과 점도에 큰 영향을 미친다. 따라서 원하고자 하는 슬러리의 점도를 얻기 위해서는 적절한 용매의 혼합비를 선택해야한다[6-9].

본 논문에서는 유기용매의 혼합비에 따른 슬러리의 분산특성 및 점도를 측정하였으며 이를 통한

1. 전자부품연구원 전자소재패키징연구센터

(경기도 성남시 분당구 야탑동 68)

a. Corresponding Author : jsayoo10@keti.re.kr

접수일자 : 2008. 1. 7

1차 심사 : 2008. 1. 21

심사완료 : 2008. 2. 20

세라믹 그린 쉬트의 두께 제어에 관하여 고찰하여 보았다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 분말은 LTCC용 분말로서 소결시 일반적인 비결정성 유리가 아닌 결정화 유리와 알루미늄이 혼합된 분말을 활용하였다. 분말의 평균입경은 약 2.5 μm , 밀도 3.13 g/cm^3 이다. 세라믹 그린 쉬트를 제작하는데 사용된 유기물질 중에서 결합제로 아크릴계 공중합체인 ACP100을 사용하였는데 결합제의 분자량은 약 80,000이다. 가소제로는 benzyl butyl phthalate(BBP)을 사용하였으며, 분자량은 약 312이다.

슬러리의 분산특성은 분산제의 종류와 함량, 유기용매의 종류, 혼합비에 따라 변한다. 일반적으로 분산제의 종류에 따라 분말에 대해 약 0 ~ 1.5 wt%함량에서 우수한 분산성을 확보할 수 있으며, 이것은 분산제가 입자 표면에 흡착하여 정전기적 반발력(Electrostatic repulsion)과 입체장애(Steric hindrance)를 발생하기 때문으로 이해되고 있다. 따라서 먼저 적절한 분산제를 결정하기 위하여 분말과 다양한 분산제 그리고 용매로 이루어진 용액을 만들어 24 시간 불밀링 공정을 거쳐 분산제 종류에 따른 침전되는 입자 이동속도와 용액에서 입자의 침전으로 인하여 생성되는 맑은층(clarification layer)의 두께 변화 실험을 실시하였으며 이를 통하여 적절한 분산제를 선별하였다. 사용된 분산제의 특성을 표 1에 정리하였다.

유기용매인 에탄올(삼전순약, 순도 95%), 톨루엔(삼전순약 순도 99.5%)을 이용한 단일 용매계

와 각기 다른 혼합비로 혼합된 복합용매를 사용하였으며 표 2에 각 슬러리 조성의 에탄올/톨루엔 혼합비를 정리하였다. 에탄올/톨루엔 혼합비가 슬러리의 분산 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 혼합비가 다른 5가지 혼합용매에 대해 시간의 경과에 따른 용액의 입자 이동속도와 용액의 맑은층의 두께변화를 Multiple Light Scattering 방법을 활용하여 측정하였다.

각각 다른 혼합비의 에탄올/톨루엔 혼합용매에 분말 대비 0.5 wt% 분산제를 넣고 24 시간 불 밀링을 통하여 분산시킨 용액은 유기용매의 휘발을 방지하기 위하여 각각의 용액은 유리병에 밀봉하여 보관하였다. 유리병을 15분 간격으로 multiple light scattering 방법을 활용하여 24 시간 측정하였다. 슬러리의 점도측정은 Brookfield사의 DV-III +Rheometer를 이용하여 전단속도 50 s^{-1} 일 때 점도를 측정하여 용매 혼합비에 따른 슬러리의 특성을 비교하였다.

분말 대비 비율별로 혼합된 유기 용매를 일정량 투입하고 여기에 선정된 분산제를 먼저 혼합한 후 분말을 투입하여 24 시간 밀링으로 1차 혼합을 실시하였다. 2차 혼합 시에 결합제와 가소제 첨가한 후 24 시간 불밀를 실시하였다. 혼합된 슬러리의 기포의 제거를 위한 탈포 공정은 각 조성별로 일정한 시간동안 진행되었으며 탈포 공정 후 준비된 슬러리를 성형속도 0.5 mm/min 으로 고정하여 두께 30, 50 μm 인 세라믹 그린 쉬트를 제작하여 두께편차를 측정하였다. 두께 편차를 측정하기 위하여 폭 20 cm 길이 10 m이상의 세라믹 그린 쉬트를 제작하였고 두께를 10 cm 간격으로 3 point 씩 측정하여 두께 편차를 계산하였다.

표 1. 분산제의 특성.

Table 1. Characteristics of dispersants.

품 명	밀도 at 20 °C in g/ml	특 징
BYK111	1.16	저분자형 습윤 분산제
BYK160	0.95	고분자형 습윤 분산제
BYK161	1.02	고분자형 습윤 분산제
KD-2	1.00	양친성 고분자형 분산제

표 2. 유기 용매의 혼합비.

Table 2. Ratio of solvents mixture.

Slurry	Ethanol/toluene (wt%)	Powder/solvent (wt%)
MEA	100/0	
MEB	80/20	
MEC	50/50	55
MED	20/80	
MEE	0/100	

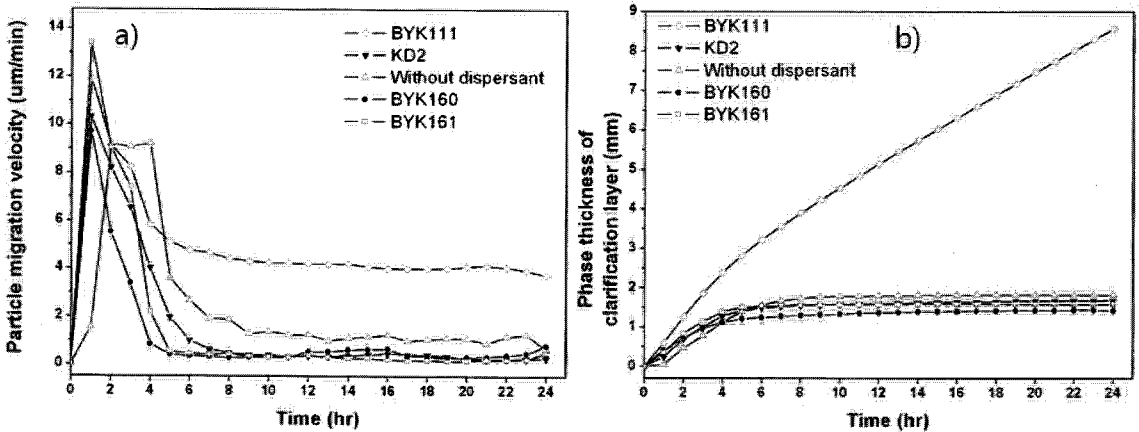


그림 1. 각종 분산제 적용에 따른 저온동시소성용 분말의 분산 특성: a) 분말의 침전 속도 b) 맑은층의 두께 변화.

Fig. 1. Dispersion properties of LTCC powder suspensions with different dispersants: a) Migration velocity of particle b) Phase thickness of clarification layer.

3. 결과 및 논의

3.1 분산특성

그림 1은 분산제의 종류에 대해 시간의 경과에 따른 용액의 침전되는 입자 이동속도와 맑은층의 두께변화를 측정하여 용액의 분산특성을 고찰한 결과이다. 우수한 분산성을 갖는 용액일수록 침전되는 입자의 속도는 시간이 경과됨에 따라 일정하게 유지되어야 한다. 먼저 침전되는 입자 이동속도 결과를 살펴보면 BYK111을 제외한 나머지 분산제들은 약 6 시간이 지난 후에는 침전되는 입자의 이동속도가 거의 0에 가까워지는 것을 확인할 수 있다. 오히려 분산제를 사용하지 않은 용액의 입자 이동속도 보다 느려지므로 입자의 분산특성이 저하되는 것을 알 수 있다. 하지만 BYK111을 첨가한 용액의 입자의 이동속도는 24 시간이 지나도 약 5 um/min의 속도를 유지하는 것으로 나타났으며, 이는 분산제를 첨가하지 않은 용액의 입자 이동속도와 비교해 볼 때, BYK111의 첨가가 입자의 분산성을 향상시키는 것으로 생각할 수 있다.

시간이 지남에 따라 용액 내의 입자는 가라앉아 침전물의 형태를 취하게 되며 입자의 우수한 분산성이 확보된 경우에는 높은 충전 밀도를 갖는 침전물을 형성한다. 충전 밀도가 높은 침전물일수록 침전물의 높이는 낮아지며, 따라서 용액의 투명한 층인 맑은층의 두께는 커진다. 그림 1b)는 분산제 종류에 대해 시간의 경과에 따른 용액의 맑은층의 두께변화를 보여주고 있다. BYK111을 첨가한 용액

을 제외한 나머지 용액들은 약 5~6 시간이 흐른 후에는 맑은층의 두께변화가 거의 없는 동일한 거동을 보였으며 그 층의 두께는 약 2 mm 미만이다. 하지만 BYK111을 첨가한 용액의 경우는 그 두께가 시간의 증가에 따라 비례적으로 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 분산제를 첨가하지 않은 용액의 맑은층 보다 크다. 이는 BYK111을 첨가한 용액은 높은 충전 밀도를 갖는 침전물을 형성한다는 것을 의미한다. 즉 BYK111을 첨가함으로써 입자의 우수한 분산 특성을 확보할 수 있었다.

이상의 결과를 종합하여 볼 때 사용된 분산제 중에서 BYK111을 제외한 다른 분산제들은 분산성을 저하시키므로 LTCC 분말의 적절한 분산제는 BYK111인 것으로 판단된다.

위와 같은 과정을 통해 선택된 BYK111을 분산제로 사용하여 에탄올/톨루엔의 혼합비에 대해 시간의 경과에 따른 침전되는 입자의 이동속도와 용액의 맑은층의 두께 변화를 관찰하였으며 그림 2는 그 결과를 보여주고 있다. 먼저 a)는 5가지에 탄올/톨루엔 혼합비에 대해 침전되는 입자 이동속도의 변화를 나타내고 있다. 처음 4 시간 전까지 모든 조성의 입자 이동속도 변화가 크며 그 이후 16 시간까지 에탄올/톨루엔 혼합비 100/0, 80/20, 50/50, 20/80의 용액의 입자 이동속도가 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있다. 하지만 16 시간 이후 혼합비가 20/80인 용액의 입자 이동속도는 급격하게 감소되고 나머지 혼합비 100/0, 80/20,

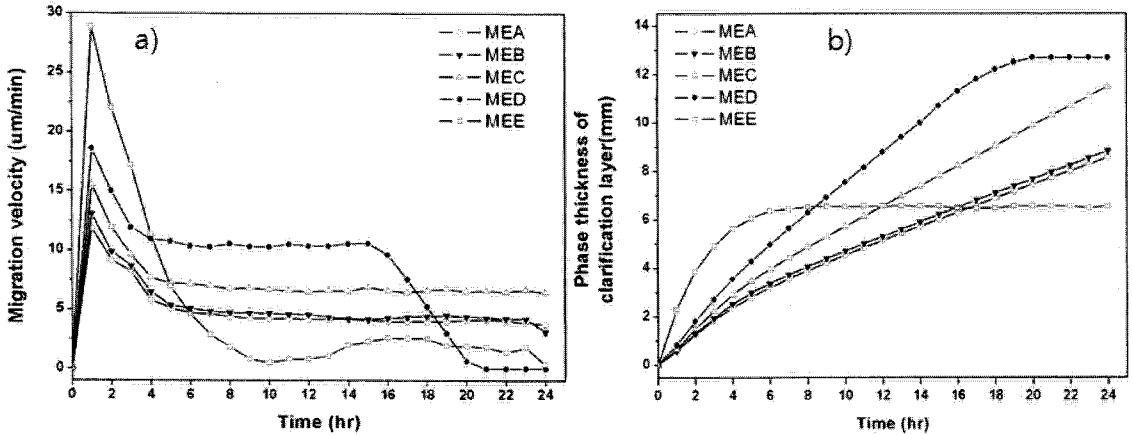


그림 2. 에탄올/톨루엔 혼합비에 따른 지은 동시소성용 분말의 분산 특성: a) 분말의 침전 속도 b) 맑은 층의 두께 변화.

Fig. 2. Dispersion properties of LTCC powder suspensions versus ratio of ethanol/toluene mixture: a) Migration velocity of particle b) Phase thickness of clarification layer.

50/50은 일정한 이동속도를 유지하였다. 또한 에탄올/톨루엔 혼합용매에서 톨루엔 함량의 증가에 따라 입자의 이동속도가 변화율이 커짐을 알 수 있다. 그림 2에서 b)는 시간의 경과에 따른 용액의 clarification layer의 두께변화를 보여준다. 에탄올/톨루엔 혼합비가 0/100인 용액의 clarification layer의 두께변화는 4 시간 전까지 급격하게 증가하다가 약 4 시간 이후부터 일정하게 유지되며 사용된 5가지 혼합용매 중에서 가장 작은 값이다. 에탄올/톨루엔 혼합비가 100/0, 80/20, 50/50, 20/80인 용액들은 16 시간까지 맑은층의 두께가 증가하다가 16 시간 이후에는 혼합비가 20/80인 용액은 증가가 멈추며 일정한 값을 보이는데 이는 입자의 침전이 완료되었음을 의미한다. 하지만 24 시간까지 다른 3가지 용액의 경우에 있어서 그 두께는 계속 증가한다. 그러므로 측정된 24 시간까지 사용된 혼합용매 중에서 MED의 맑은층 두께가 가장 크지만 입자의 침전이 완료된 시간을 고려해 볼 때 MED의 충전 밀도보다 MEA, MEB, MEC의 충전 밀도가 더 높을 것으로 생각된다. 위의 결과를 고려해 볼 때 에탄올/톨루엔 혼합비에서 톨루엔 함량의 증가는 분말의 분산성을 저하시킨다. 이것은 톨루엔이 분말 표면에 분산제의 흡착을 방해 혹은 분산제와 톨루엔의 흡착이 더 강하여 분산제 미흡착으로 인한 분말의 응집화에 따라 용액의 분산성이 저하된 것으로 사료된다. 또한 톨루엔의 경우 잘 알려진 무극성 유기 용매이며 통상의 LTCC

분말의 경우 분말의 표면에 수산기의 존재로 표면이 극성을 띄워서 이러한 극성의 차이가 분산성을 저하시키는 요인으로 작용하였을 것으로 추정된다.

3.2 슬러리의 점도

일반적으로 입자의 분산성이 우수한 슬러리일수록 점도는 감소하는 것으로 알려져 있다. 그림 3은 LTCC용 분말 함량 34.5 vol%에 전단속도 50 s^{-1} 일 때 에탄올/톨루엔 혼합비에 따른 점도 측정 결과를 보여주고 있다. 에탄올/톨루엔 혼합비가 80/20일 때의 점도가 가장 낮으며, 톨루엔의 함량이 20 wt% 이상으로 증가할수록 급격한 점도의 증가를 보인다. 이와 같은 임계값 이상의 톨루엔 함량에 따른 점도의 증가는 슬러리내의 입자의 분산성이 저하되었음을 의미하는 것으로 입자의 응집 현상을 간접적으로 보여주고 있다. 따라서 위의 시간의 경과에 따른 입자 이동속도와 용액의 맑은층의 두께변화 결과에서 결합제와 가소제가 첨가되지 않았을 때 MEA, MEB, MEC의 분산특성이 우수하였지만 결합제와 가소제가 첨가된 슬러리의 점도 측정 결과를 고려해 볼 때 가장 우수한 분산특성을 갖는 슬러리는 에탄올/톨루엔 혼합비가 80/20인 것으로 사료된다. 또한 톨루엔의 함량이 20 wt% 이상으로 증가할수록 급격한 점도의 증가를 보이며, 따라서 톨루엔 함량의 증가는 앞선 용액에서의 결과와 마찬가지로 입자의 분산성을 저하시키는 것을 알 수 있다.

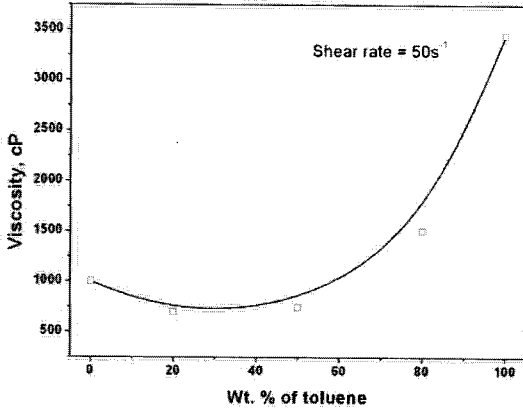


그림 3. 에탄올/톨루엔 혼합비에 따라 합성된 슬러리의 점도 특성 변화.

Fig. 3. Viscosity of 34.5 vol% LTCC powder slurries prepared by ethanol/toluene mixtures.

3.3 세라믹 그린 쉬트의 두께 편차

그림 4는 테이프 두께가 각각 30, 50 μm 일 때 에탄올/톨루엔 혼합비에 따른 세라믹 그린 쉬트의 두께 편차 결과를 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 에탄올/톨루엔 혼합비 80/20 조성으로 제작한 테이프의 두께 편차가 약 1% 이하로 가장 작은 것으로 나타났다. 반면 각각 에탄올, 톨루엔 단일용매 조성의 슬러리로 제작한 테이프의 두께 편차가 혼합용매로 제작한 테이프 두께 편차보다 컸으며 이는 앞서 용액의 분산성 및 슬러리의 점도 결과로부터 슬러리의 분산성의 저하에 기인한 것으로 추정된다.

4. 결론

이중의 유기 용매인 에탄올과 톨루엔을 활용하여 용매 혼합비가 그린 쉬트의 두께 편차에 미치는 영향을 고찰하였다. 먼저 적정한 분산제를 선택한 후 에탄올/톨루엔 혼합비에 따른 용액의 분산 특성을 고찰하였다. 또한 결합제와 가스제를 첨가한 에탄올/톨루엔 혼합비가 다른 5가지 슬러리의 점도를 측정하고 테이프 캐스팅을 통하여 두께 30, 50 μm 를 갖는 테이프를 제작하였으며 두께 편차를 측정하였다.

에탄올/톨루엔 혼합비에서 톨루엔의 함량의 증가는 LTCC 분말 표면에 분산제의 흡착을 방해하

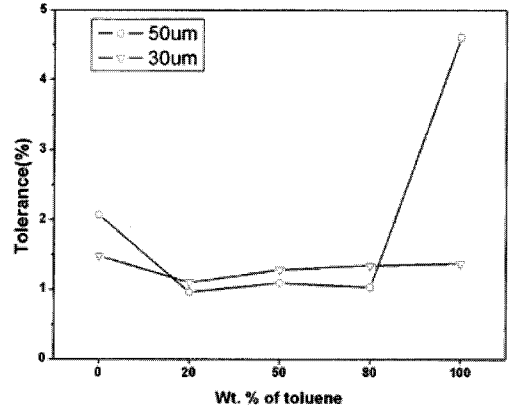


그림 4. 톨루엔의 함량 비에 따른 세라믹 그린 쉬트의 두께 편차.

Fig. 4. Tolerance of tape thickness as a function of wt% of toluene.

며 분말의 응집을 유발하여 분산성을 저하시킴을 알 수 있었다. 아울러 결합제와 가스제가 첨가된 경우 슬러리의 점도를 측정된 결과 혼합비 80/20에서 슬러리의 점도가 가장 낮았으며 톨루엔의 함량이 20 wt% 이상으로 증가할수록 급격한 점도의 증가를 확인할 수 있었다. 위의 결과를 토대로 가장 우수한 분산성을 갖는 용매의 혼합비는 80/20으로 추측되어지며, 각각의 슬러리로 테이프 캐스팅을 실시하여 테이프를 제작한 결과 혼합비 80/20의 슬러리로 제작한 테이프의 두께 편차가 약 1% 이하로 가장 작았다. 따라서 세라믹 그린 쉬트의 균일한 두께 제어를 위해서는 각 첨가제와 분말의 특성과 조합 자체의 비율도 중요하지만 우수한 분산성과 적절한 점도를 확보하기 위한 유기용매 혼합비의 선택 역시 매우 중요함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부 및 정보통신연구진흥원의 IT신성장동력핵심기술개발 사업의 일환으로 수행하였으므로 이에 감사드립니다[2006-S-055-01, 고집적 모듈용 세라믹 소재 및 공정].

참고 문헌

- [1] G. N. Howatt, R. G. Breckenridge, and J. M. Brownlow, "Fabrication of thin ceramic

- sheets for capacitors", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 30, p. 237, 1947.
- [2] D. J. Shanefield and R. E. Mistler, "Fine-grained alumina substrates, I: The manufacturing process", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 53, No. 5, p. 416, 1974.
- [3] R. E. Mistler, "Tape casting: The basic process for meeting the needs of the electronics industry", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 69, No. 6, p. 1022, 1990.
- [4] J. H. Feng and F. Dogan, "Effects of solvent mixtures on dispersion of lanthanum-modified lead zirconate titanate tape casting slurries", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83, No. 7, p. 1681, 2000.
- [5] V. L. Richards II, "Adsorption of dispersants on zirconia powder in tape-casting slip compositions", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 72, No. 2, p. 325, 1989.
- [6] H. Hellebrand, "Tape Casting"; pp. 189-265 in *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, Vol. 17A, *Processing of Ceramics, Part I*. Edited by R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer. VCH, New York, 1996.
- [7] D. J. Shanefield, *Organic Additives and Ceramic Processing*; pp. 171-254. Kluwer Academic, Norwell, MA, 1996.
- [8] B. I. Lee, Ceramic particles in nonaqueous media, in: B. I. Lee, E. J. A. Pope(Eds.), *Chemical Processing of Ceramics*, Marcel Dekker, NY, p. 197, 1994.
- [9] R. Moreno, "The role of slip additives in tape-casting technology: part I -solvents and dispersants", *Ceram. Bull.*, Vol. 71, No. 10, p. 1521, 1992.