

용매세척건조법에 의한 PZT 테이프 제조

Preparation of PZT Tapes by Solvent Washing Dry Method

신효순, 윤석진, 김현재
(Hyo-Soon Shin, Seok-Jin Yoon, Hyun-Jai Kim)

Abstract

For the fast dry of the aqueous tape, the process which water was replaced by organic solvent was proposed. So-called, it was the solvent washing dry. Three organic solvents (methanol, ethanol, and acetone) were selected for the washing solvent. The weight loss of the washed tapes was measured to evaluate the dry rate of the tapes and dried tapes were examined the generation of the cracks with the variations of the organic solvent and the washing time.

Methanol, ethanol, and acetone were all available organic solvents for this method. The tapes washed in methanol, ethanol, and acetone were dried rapidly for twenty minutes. After thirty minutes, the weight losses were not any more. The solvent of the lower surface tension can decrease the crack of dried tape. If solvent substitutes water completely, though it was fast dried, crack can be eliminated. The tape casting system was designed for the solvent washing dry and prepared. An homogeneous tape was established by continuous tape casting process.

Keywords: solvent washing dry, aqueous tape casting, PZT

1. 서론

테이프캐스팅은 세라믹스 후막 제조를 위하여 널리 이용되는 것이다. 세라믹스 산업의 후막 박막화 경향에 따라 최근 다양한 분야에서 세라믹스 후막이 사용되고 있으며 이들은 주로 테이프캐스팅법을 이용하고 있다. 이 테이프캐스팅법은 사용하는 용매에 따라 크게 두 가지로 분류될 수 있다. 물을 용매로 사용하는 수계 테이프캐스팅과 유기 용매를 사용하는 비수계가 그것이다.

종래에는 테이프의 제조 공정으로 비수계가 주로 사용되었다. 그 이유는 물을 용매로 사용할 경우 슬러리의 분산 문제와 건조 속도의 문제로 인하여 연속공정이 요구되는 산업 현장에 적용하는데 어려움이 있었다. 그러나 비수계의 경우 용매가 대부분 인체에 유해할 뿐 아니라 가격이 비싸고 환경오염의 원인이 되기 때문에 수계에 의한 세라믹스 테이프공정에 대한 연구가 활발히 이루어져왔다. 그 결과 다양한 분산제의 개발 등을 통하여 분산의 문제는 어

는 정도 연구결과가 발표되었음에도 불구하고 건조 속도를 증가시키는 문제가 숙제로 남아 있었다.

수계 테이프캐스팅법은 테이프캐스팅 후 건조과정에서 건조시간이 길어지고 테이프가 갈라지는 단점을 가지고 있다. 특히 가열에 의한 건조속도의 증가는 테이프 건조과정에서 갈라지는 현상을 나타내게 된다. 그러므로 수계 테이프캐스팅에서 가열에 의한 건조속도의 증가는 안정된 테이프를 제조할 수 없는 것으로 알려져 있다. 최근 환경오염에 대한 관심의 증가로 세라믹스 테이프캐스팅은 수계로 전환되어야 할 시점에 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 물을 용매로 사용하여 테이프를 제조한 후 건조되지 않은 상태의 테이프를 유기용매로 치환하는 방법이 제안되어진다.^{1, 2)}

본 실험에서는 세라믹스 후막의 제조공정에서 블레이드를 통과한 테이프를 용매 세척에 의한 건조 방법으로 건조하기 위한 장치의 설계 제작과 이를 이용한 건조속도의 차이 및 PZT계 압전 세라믹스의 후막제조 결과를 제시한다.

2. 실험 방법

상용의 PZT 분체를 24시간 습식분쇄한 후 원료

** 한국과학기술연구원(KIST) 박막기술연구센터

분체로 사용하였다. 사용된 분체의 평균입경은 0.86 μm 였으며, BET 분석결과 비표면적은 $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 이었다. 분체의 입도분석은 원심형 입도분석기 (Shimadzu, SP-3, Japan)을 이용하였고, BET법에 의한 비표면적 측정장치(Micromeritics, Flow Sorb II, USA)를 이용하여 비표면적을 측정하였다.

PZT 원료분체, D.I.water, 분산제(D-3005, Rhom and Haas Company, USA)를 각각 300g, 30g, 1.5cc 평량한 후 플라스틱통을 이용하여 24시간 분산하였다.

PVA (Poly vinyl alcohol, Aldrich)와 PEG (Poly ethylene glycol, Aldrich)를 각각 결합제와 가스제로 사용하여 1:1의 부피비로 혼합한 후 PZT 분체 부피의 70% 바로 혼합하고 3시간 불밀링함으로써 최종 슬러리를 제조하였다. 슬러리는 미량의 소포제를 첨가하여 30분간 탈포하고 캐스팅하였다. 제조된 슬러리는 controlled stress rheometer (Brookfield Rheoset, 5HBRH, USA)를 이용하여 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 점도를 측정하였다.

캐스팅 두께는 0.15mm, 0.3mm, 0.5mm로 블레이드 높이를 조절하였고, PET 필름위에 1cm/s의 속도로 캐스팅하였다.

0.15mm로 캐스팅한 테이프는 메탄올, 에탄올, 아세톤에 각각 2분간 세척한 후 전자저울을 이용하여 무게감량을 측정하였다. 그리고 각 두께에서 캐스팅된 테이프는 세척시간에 따른 테이프의 상태를 평가하기 위하여 세척시간을 5초에서 120초 까지 변화시키면서 건조한 후 육안으로 관찰하였다.

용매세척건조법을 적용하기 위한 테이프캐스터가 설계 제작되었다.³⁾ 제작된 장치를 이용하여 연속공정으로 수계 건조 테이프를 얻기 위하여 가열부의 온도와 캐스팅 속도가 변화되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 0.15mm로 블레이드의 높이를 고정하고 캐스팅한 후 메탄올, 에탄올, 아세톤에 각각 2분간 세척한 시편의 상대적인 무게감량을 보여준다. 세척을 하지 않은 물의 경우는 건조된 테이프를 얻기 위하여 약 4시간이 필요하고 무게감량이 시간에 따라 연속적으로 서서히 감소함을 알 수 있다. 그러나 메탄올, 에탄올, 아세톤으로 각각 세척한 시료는 초기 20분내에 급격한 무게 감량이 생기고 약 30분 이후에는 더 이상의 무게 감소가 나타나지 않음을 알 수 있다. 메탄올의 경우 22%, 에탄올은 33%, 아세톤은 24%의 감량을 나타내고 있음이 확인되었다. 이들의 무게 감량이 큰 차이가 나는 것은 세 가지

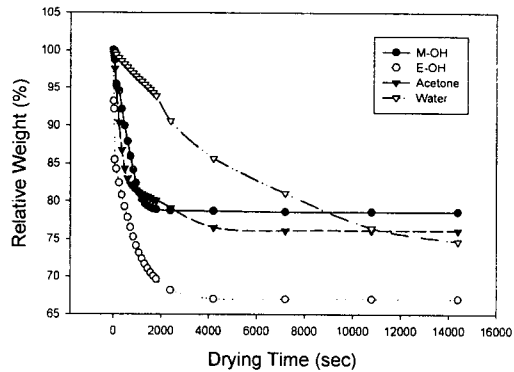


그림 1 건조시간에 따른 무게감량

세척용매의 휘발속도가 서로 다르기 때문이다. 휘발속도가 빠른 메탄올과 아세톤의 경우 세척을 하고 무게감량을 측정하는 과정에서 이미 많은 양의 용매가 휘발하기 때문에 실험상 측정되지 못한 부분에서의 차이 때문에 감량의 정도가 다르게 나타나는 것으로 생각된다.

건조속도의 비교에서 시도한 3가지 용매를 이용하여 세척한 시료가 물을 이용한 시료보다 매우 짧은 시간에 건조가 완료되었다. 이것은 수계 테이프캐스팅법에서 이 방법이 고속건조를 가능하게 할 수 있음을 보여준다.

표 1은 테이프캐스팅에 사용되어지는 용매의 특성들을 보여준다.⁴⁾ 표에서 용매들의 휘발속도가 비교되어지고 있는데 아세톤이 메탄올과 에탄올에 비해 휘발속도가 크다는 것을 알 수 있다. 그리고 표에서 표면장력을 보여주고 있다. 물의 경우 $72.75\text{erg}/\text{cm}^2$ 이고 실험에서 선택한 세척용매는 모두 약 $25\text{erg}/\text{cm}^2$ 으로 알려져 있다. 즉 물의 표면장력은 세척용매의 표면장력의 약 세배가 됨을 보여주는 것이다. 테이프의 건조과정은 표면장력에 의해 영향을 받는다. 건조과정에서 어느 정도 건조가 진행되면 적은 양의 물이 입자들 사이에 모세관을 형성하게 되고 그 모세관에 의한 모세관압은 건조된 부분과 건조가 되지 않은 부분 사이에 응력을 유발하여 crack을 일어킬 수 있다. 특히, 건조속도가 빠를수록 crack은 쉽게 발생한다. 모세관압은 모세관을 형성하는 용매의 표면장력에 비례하기 때문에 세척 용매로 선택된 메탄올, 에탄올, 아세톤의 경우 crack이 발생할 수 있는 응력이 1/3로 줄어들 것임을 알 수 있다.

표 1. 테입캐스팅용 용매의 특성

Solvent	Surface Tension (erg/cm ²)	Boiling Point (°C)	Evaporation Rate(g/cm ² /s × 10 ⁸ , 25°C)
Acetone	25.1	56	5830
Benzene	28.85 (20°C)		
Benzyl alcohol	35.5	205.2	
n-Butyl alcohol	24.60 (20°C)	117.7	338
Butybutyrate	25.7	166.4	
Cyclohexane	25.5 (20°C)		4487
Ethyl alcohol	22.75 (20°C)	78.4	1950
Ethylacetate	23.5	77.1	4440
Ethylen glycol	48.4	197.2	
Glycerol	63.4 (20°C)	290	
n-Hexane	18.4	68.7	5560
Isopropyl alcohol	21.4	82.3	1305
Methyl alcohol	22.5	64.6	3152
Methyl ethyl ketone	24.60 (20°C)	80	3620
n-Octyl alcohol	27.53 (20°C)	194.5	
n-Propyl alcohol	23.78 (20°C)	97.2	
Toluene	28.5	110.6	1900
Trichloroethylene		87	
Water	72.75	100	
o-Xylene	30.10 (20°C)	144.2	650

표 2. 메탄올 세척 시 세척시간에 따른 crack 유무

Tape Thickness	5 s	10 s	15 s	30 s	60 s	120 s
0.08mm	O	O	O	O	O	O
0.18mm	X	O	O	O	O	O
0.25mm	X	X	X	X	O	O

O : Defect Free, X : Cracks

표 2는 메탄올에 세척한 테입의 crack 발생 유무를 세척시간과 테입의 두께에 따라 나타낸 것이다. 테입의 두께가 증가함에 따라 세척 시간은 더 많이 요구된다. 건조된 테입이 0.25mm 두께인 경우는 약 1분의 세척시간이 요구됨을 알 수 있다. 그러나 0.08mm의 경우 약 5초가 필요하였다. 이것은 테입의 두께가 두꺼워짐에 따라 캐스팅 후 테입에 포함된 물의 양이 많고 물이 메탄올에 흡수될 충분한 시간이 필요하기 때문이다. 표 3과 4는 에탄올과 아세톤을 이용하여 세척한 경우를 보여준다.

표 3. 에탄올 세척 시 세척시간에 따른 crack 유무

Tape Thickness	5 s	10 s	15 s	30 s	60 s	120 s
0.08mm	O	O	O	O	O	O
0.18mm	X	X	X	X	O	O
0.25mm	X	X	X	X	X	X

O : Defect Free, X : Cracks

표 4. 아세톤 세척 시 세척시간에 따른 crack 유무

Tape Thickness	5 s	10 s	15 s	30 s	60 s	120 s
0.08mm	O	O	O	O	O	O
0.18mm	O	O	O	O	O	O
0.25mm	X	X	X	X	O	O

O : Defect Free, X : Cracks

그림 2는 용매 세척법을 이용하여 연속공정에서 사용가능하게 설계 제작된 테입캐스팅 장비이다. a)는 상용으로 사용되고 있는 테입캐스팅 장치에 세척용 베쓰를 포함시킨 장치의 윗면을 나타낸 그림이다. 그리고 b)는 캐스팅 과정의 단면을 나타낸 그림이다. 테입캐스팅용으로 제조된 슬러리는 블레이드(a)의 5)에 넣고 캐스팅 속도를 조절한 후 캐스팅하면 고분자 필름(a)의 4)이 움직이면서 세라믹슈트(a)의 3)가 형성된다. 형성된 세라믹 슈트가 첫 번째 가열부(b)의 1)를 통과하면서 물이 어느 정도 건조

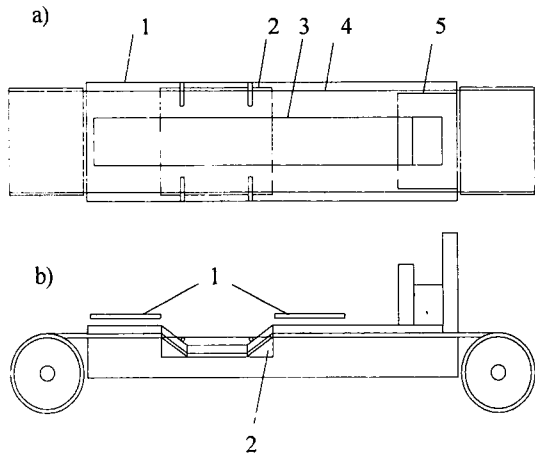


그림 2. 용매세척 건조법을 이용한 테입캐스터

- a) 평면도 1. 테입캐스터 2. 베스
 3. 세라믹 쉬트 4. PET 필름
 5. 블레이드
- b) 정면도 1. 가열부 2. 세척용매

되고 베스(a)의 2)를 통과하게 된다. 베스를 통과하는 과정에서 베스에 채워진 세척용 용매(b)의 2)에 의해 남은 물이 세척용 용매로 치환된다. 베스를 통과한 세라믹 쉬트는 다시 가열부를 통과하면서 완전히 건조가 이루어진다.

이때 블레이드와 베스간의 거리는 테입의 두께가 두꺼울수록, 포함된 물의 양이 많을수록, 열풍의 온도가 낮을수록, 캐스팅 속도가 빠를수록 길어져야 한다. 그러나 일정한 거리에 대하여 열풍의 온도, 캐스팅 속도, 슬러리의 조성비 등을 조절하여 최적의 조건을 찾을 수 있다. 또한 베스의 길이는 캐스팅 속도와 테입의 두께에 의해서 최적의 길이가 결정되어진다. 블레이드와 베스간의 거리는 약 1.5m 정도가 요구된다. 이 길이 내에서 비교적 두꺼운 테입도 어느 정도의 건조가 가능하기 때문이다. 그러나 이 단계에서 완전히 건조되면 갈라지기 때문에 완전히 건조가 일어나지 않으면서 물의 양을 줄여야 한다. 그리고 이 과정에서는 건조온도를 높여도 문제가 발생하지 않기 때문에 1.5m 정도로도 충분히 양산에 필요한 캐스팅 속도를 얻을 수 있을 것이다. 베스의 거리는 1m 이상이 요구된다. 캐스팅 속도에 따라 베스를 통과하는 시간이 다르지만 블레이드와 베스 사이에서 많은 양의 물이 이미 건조되기 때문에 약 30초 이상의 시간만 확보된다면 충분히 세척용매가 물을 치환할 수 있다. 베스를 통과한 후 가열부

는 약 1m 정도의 길이가 요구된다. 이 부분은 휘발성이 강하고 표면에너지가 낮은 용매로 이미 치환이 이루어진 상태이므로 짧은 거리에서 충분히 건조가 가능할 것이다.

4. 결론

용매세척건조법에 의한 PZT 세라믹 테입의 건조 실험 결과 메탄올, 에탄올, 아세톤 모두 고속 건조에 대한 가능성을 보여주었다. 세 가지 세척 용매는 모두 초기 20분 이내에 질량감소가 크게 나타났고 약 30분 이내에 완전히 건조가 이루어졌다. 이를 이용한 연속공정에 적용 가능한 테입캐스팅 장치가 설계 제작되었다.

참고문헌

1. H. S. Shin, S. J. Yoon, and H. J. Kim, "Solvent Washing Dry Method for Aqueous Tape Casting", J. Mater. Sci. Lett., Submitted.
2. "용매세척법에 의한 세라믹스의 수계 테입제조공정", 대한민국특허 99년 출원.
3. "용매 세척을 위한 베스를 포함하는 수계용 테입 캐스팅 장비", 대한민국특허 99년 출원.
4. R. Moreno, "The Role of Slip Additives in Tape-Casting Technology: Part I-Solvents and Dispersants", Am. Ceram. Soc. Bull., 71[10] 1521-31(1992).