

SAXS 를 이용한 Liquid Slurry 분산성 연구 Study of liquid Slurry dispersion using SAXS

*유상용¹, 김제한², 정재연¹, 박진원¹

(Sang-Yong Yu¹(Sangyong.yu@samsung.com), Jehan Kim², Jae Youn Jeong¹, J. Park¹)

¹ 삼성 전기 기술총괄 생산기술센터, ² 포항 방사광 가속기 연구소

Key words : SAXS, Slurry, Nano measurement

1. 서론

최근의 전자 제품들의 소형화, 고성능화에 따라 소모부품의 개발 부문이 더욱 소형화, 고경량화 되어가고 있으며 시간이 지날수록 그 속도가 가속화 되고 있다. 특히 컴퓨터 CPU의 고속화 고 기능화에 따라 적층 세라믹 커패시터(Capacitor) 부분 역시 이러한 시대적 요구에 대응하기 위하여 소형화, 박층화, 고 용량화 및 고 용량에서의 저 임피던스화 등에 관한 연구 개발과 실용화가 관련 업계와 연구소 및 학교 등을 중심으로 활발하게 이루어지고 있다. [1] 적층 세라믹 커패시터는 기본적으로 고 유전율의 세라믹 물질 위에 전극을 입힌 것을 다층으로 적층 하여 고유의 특성인 커패시턴스 용량을 얻는다. 이렇게 얻어진 고 용량 커패시터는 최근에 사용되는 휴대폰에는 통상 200 여 개(스마트폰은 400 여 개), LCD 에 약 700 여개가 사용 되는 등 전자 제품에 공통적으로 들어가는 범용 핵심 부품이다.

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{(n-1)A}{d} \dots\dots\dots(식 1)$$

(C: Capacitance, n: number of layer, ε₀: permittivity in vacuum
ε_r: dielectric constant, A: area, d: thickness)

커패시터의 정전 용량을 높이기 위해서는 (식 1) 에서와 같이 고 유전율화, 고 적층화 및 박층화가 필요하다는 것을 알 수 있다. 이러한 고 용량의 특성을 얻기 위해 다양한 실험이 행해지며, 실제 공정에서 사용되는 세라믹은 수십~수백 마이크로 미터의 직경을 가지는 파우더로 합성하게 된다. 이렇게 제조되는 파우더는 온도에 따른 유전 특성과 같은 물질 특성을 고려하여 다른 물질과 혼합하여 원하는 세라믹 파우더로 얻어진다. 기제로 사용되는 세라믹 유전 물질을 에탄올 등의 용매에 혼합 후 분산제와 첨가제 그리고 바인더 물질을 혼합하여 최종적으로 생성된 Slurry 상태의 물질을 Sheet 로 성형 한 뒤 전극 층을 프린팅 하여 적층한 후 소성하여 외부 강성을 가지는 고 용량의 커패시터 소자를 얻게 된다. 이 과정에서 Slurry 상태의 여러 가지 특성이 곧 최종 공정의 칩 특성을 결정하게 됨으로써, Slurry 상태의 조성 및 조성 물질들간의 적절한 배합 및 분산 상태가 매우 중요한 변수가 된다.

2. 실험방법

SAXS(Small Angle X-ray Scattering)는 산란 각도가 대략 5도 이하에서 일어나는 산란 거동을 연구하는 기술이다. 수 kev의 X 선을 물질에 조사 하였을때, 나노미터 수준의 크기에 대한 정보를 얻어 낼 수 있으며, 크기가 클수록 소각에서 그 정보가 나타난다. 또한, 고 분자 폴리머(Polymer) 구조의 복합체 분석[2,3]과 DNA 관련 연구에서도[4] 매우 유용하게 사용 되어진다. 특히 방사광 가속기를 이용하여 고 효율의 샘플 정보를 탐지 할 수 있으며, Slurry 상태의 전형적인 고분자 복합체 물질의 구조 정보를 알기 위해 방사광 가속기를 이용하여 실험하였다.

SAXS 는 Fig. 1 에서 보이는 바와 같이 발생된 X-선이 샘플을 통과하면서 샘플내의 구조 물질과 반응하여

Scattering 된 정보를 얻게된다.

방사광 가속기에서 샘플 이전의 빔의 집속도는 7.8 keV (2.5GeV, 200mA) Energy 에서 10¹¹ ~ 10¹²photons/sec/mm² 정도의 세기를 가진다. 격자간 거리가 160nm 까지의 고분자나 생체 물질을 실시간으로 연구할 수 있으며 beam size 는 0.8 × 0.8 mm²이다. 샘플 통과후 Scattering Intensity 는 샘플에 따라서 달라지게 된다. Slurry 상의 샘플을 이용하기 위해 30μl 의 용적을 가지는 홀더(Holder)를 사용 하였으며 X-ray 투과를 위한 Material 은 10μm thickness 의 mica 를 사용 하였다. 이때의 Transmission factor 는 약 0.7 이었으며, Homogeneous material thickness 는 0.7 mm 이고, Slurry 샘플을 X-ray 에 노출시킨 시간은 10~300sec 이었다. 본 실험에서는 첨단화 되어가는 커패시터 칩 공정 Slurry 상태에서의 세라믹의 구조 및 각종 첨가제와 바인더 등의 분산 상태를 정밀하게 파악하고 제어하기 위하여 SAXS 방법을 사용하였다.

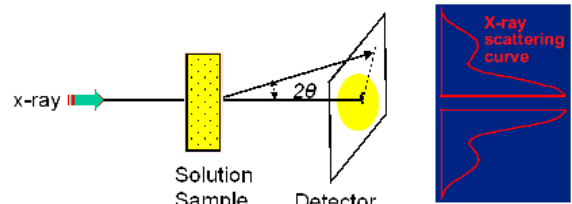


Fig. 1 Basic theory of X-ray scattering from a particle in solution sample.

3. 측정 및 분석

커패시터 칩을 생산하기 위해 모재가 되는 Slurry 상태의 물질은 BaTiO₃ 물질과 이 BaTiO₃ 물질을 둘러 싸고 있는 각종 분산제 및 첨가제들로 복잡하게 구성 되어있다. 이렇게 복잡하게 구성된 계가 정밀하게 각각의 위치에 있지 않고 떨어져 있거나 각자 뭉치게 되면 첨가제 본래의 기능을 상실하게 되고, 각 물질 factor 의 기능 요소에 영향을 미쳐 제품의 불량으로 이어지게 된다. 통상적으로 사용되는 slurry 분산성 강화의 방법은 기계적 방법이나 화학적 방법 등 여러 가지가 사용 되는데, 본 실험에서는 Slurry 를 만드는 각각의 순서에 따라 SAXS 를 이용한 구조 측정을 함으로써, 각 첨가물들의 역할과 구조의 변화 및 뭉침 등의 현상에 대해서 알아보았다.

고 유전체인 BaTiO₃ 의 원재료로부터 Slurry 상태가 되기까지의 과정은 물리적 화학적 분산 및 조합 과정을 여러 단계 거치게 된다. 이 과정에서 모재로 사용되는 BaTiO₃ 는 주변의 혼합물과의 결합 상태에 따라서 일부분은 Slurry 본래의 물질 특성이 바뀌게 된다. Fig. 2 의 (a)는 에탄올 솔벤트, (b)는 에탄올과 톨루엔에 세라믹 파우더인 BaTiO₃ 을 일정 비율로 혼합한 경우이다. Fig. 2(b) 에서와 같이 새로운 구조가 나타나며, 뭉침에 의한 영향과 조성에 변화가 나타나는 것을 볼수있다. Fig. 2(c)의 경우는 여기에 분산제를 다시 첨가한 상태에서 나타난 SAXS 데이터 이다. Scattering Intensity 를 보면 균질한 에탄올 상에서 (b)의 경우를 거쳐서 (c)의 분산제가 섞인 데이터로 갈수록 Peak 의 폭이 줄

어둠과 동시에 scattering Intensity 가 크게 늘어난 것을 볼 수 있다. 이것은 덩어리 물질들의 사이즈는 더욱 커지면서 덩어리 갯수가 증가하고 있는 것을 나타낸다. 따라서, 분산제는 이 과정의 반응에서 적지 않은 영향을 미치고 있으며, 대부분의 분산제는 BaTiO₃를 일정 간격 이상으로 떨어뜨리며 입자를 분산시키지만 일부 분산제 자체의 뭉침 또는 세라믹 BaTiO₃ 물질 들을 소량 뭉치게 하는 역할을 한 것을 알 수 있다.

단계에 따른 뭉침 및 구조적 정보를 보다 정밀하게 알기 위하여 이후 혼합 단계에서 Fig. 3 과 같은 실험을 진행하였다. 먼저 일차적인 단계는 BaTiO₃를 솔벤트와 혼합한 경우(a)~(c) 및 이후 기계적인 milling 및 filtering 단계 이후 (d),(e)의 데이터이다. 기계적인 분산에 의한 영향으로 Fig. 2의 (c)에서 나타나던 뭉침 및 입자간격이 Fig. 3의 (d),(e)에서 크게 완화된 것을 알 수 있다. 그러나 이후 단계인 (f) 번의 첨가제를 혼합한 과정과 (g)의 바인더를 다시 혼합한 후의 과정에서 뭉침 및 구조적인 변이가 크게 일어나고 있음을 보여주고 있다. Fig. 3에서 첨가물이 더해질수록 기본 base material 인 ceramic 물질에서 나타나는 약한 기울기의 Hard 한 상태, 고분자 폴리머 계열의 물질이 혼합될수록 기울기가 급격히 증가하면서 Soft material 에서 나타나는 상태로 변화 되는 것을 알 수 있다.

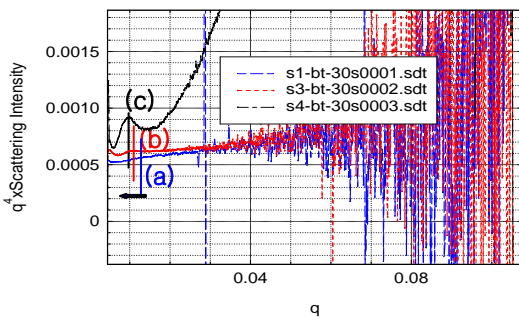


Fig. 2 SAXS scattering intensity shows solvent state(a), mixed ceramic BaTiO₃ state(b) and dispersion state(c).

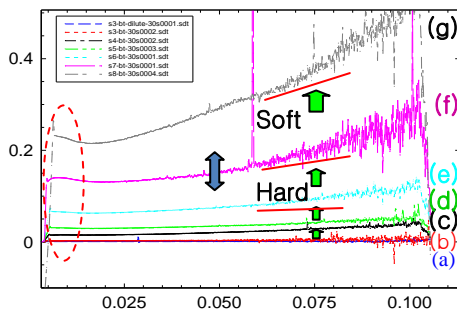


Fig. 3 SAXS result shows additive material agglomeration and structural specification .

4. 결론

본 실험은 커패시터 칩을 구현 하기 위한 sheet 형성에 사용되는 slurry 물질의 세라믹, 나노 금속물질 및 여러 종류의 고 분자 폴리머 계열의 뭉침 및 분산에 관해서 실험하였다. Slurry 상태의 첨가물이 복잡한 계에서 첨가물과 고 분자 폴리머 계열의 분산도에 관해서 각 첨가물들의 거시적인 역할에 대하여 알아보았고, 단계별로 구조적인 변화에 대하여 기술하였다. 모제인 BaTiO₃ 세라믹 물질과 솔벤트가 혼합된 상태에서 구조적인 변이 및 뭉침 현상이 발견되었으며, 기계적인 milling 및 filtering 에 의하여 혼합 재료의 뭉침 현상이 감소되었다. 그러나 이후 첨가제와 바인더를 각각 혼합한 단계에서는 이러한 현상이 더욱 크게 나타

나는 것을 확인하였다. 이렇게 나타나는 구조적인 변이나 뭉침 현상들의 직접적인 원인 및 정밀한 뭉침 구조의 분석은 이후 slurry density effect 및 additive material effect 가 정밀하게 조사 되어야 할 것이다.

참고문헌

1. H. Kishi, Y. Mizuno and H.Chazono, "Base-Metal Electrode Multilayer Ceramic capacitor; Past present and future presectives", Jpn. J. Appl. Phs. Vol. 42, pp.1-15,(2003)
2. Stanislaw Pikus, Andrzej L. Dawidowicz, Elzbieta Kobylas and Dorota Wianowska,, "Swelling process investigation of polymer layer deposited on siliceous materials using SAXS method" Material Chemistry and physics. Vol .70, pp181-186(2001)
3. Harold D.Bale and Paul W.Schmidt " Small-angle X-ray Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties" PRL,53, 596(1984)
4. Shizuto Yamakoshi, Yasuhiro Saki, Yuya Shinohara, Yoshityki Amemiya, Naoki Kanayama, Tohru Takarada, Mizuo Maeda and Kohzo Ito, "SAXS measurement of aggregate of DNA modified gold nanoparticles" Nucleic Acids Symposium series No.51, 335-336(2007)