

적층 세라믹콘덴서 제조공정에서 BaTiO₃의 분산이 테이프캐스팅 성형체의 물성에 미치는 영향

김봉호 · 김병관* · 김명호 · 백운규

창원대학교 재료공학과

*창원대학교 공업화학과

(1995년 10월 2일 접수)

Effect of BaTiO₃ Dispersion on the Properties of Cast Tapes in Processing of Multilayer Ceramic Capacitor (MLCC)

Bong-Ho Kim, Byung-Koan Kim, Myong-Ho Kim and Ungyu Paik

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Changwon Nat. Univ.

*Dept. of Eng. Chem. Sci., Changwon Nat. Univ

(Received October 2, 1995)

요 약

MLCC 제조공정에서 공정첨가제로써 사용되는 유기용매, 분산제, 결합제, 가소제중 유기용매 및 분산제가 BaTiO₃의 분산에 미치는 영향을 연구하였다. 유기용매에서 BaTiO₃ 입자의 분산에 영향을 미치는 메커니즘을 입체안정화기구 및 정전기적 반발력으로 나누어 평가하였다. 입체안정화기구에 의한 BaTiO₃의 분산안정성은 입자표면에 흡착되는 분산제의 분율에 좌우되었으며, 유기용매 중의 BaTiO₃ 분산에서도 정전기적 반발력이 크게 나타났다. 이들 반발력은 유기용매의 종류에 따라 크게 변화하였고 이들 두 메커니즘이 BaTiO₃ 입자의 분산안정성에 미치는 영향은 BaTiO₃ 슬립의 유동학으로 관찰하였다.

ABSTRACT

The effect of physicochemical properties of organic solvent and dispersant among organic solvent, dispersant, binder, and plasticizer which are used as processing additives in MLCC fabrication process on the dispersion of BaTiO₃ was studied. The steric and electrostatic stabilization mechanisms in dispersion of BaTiO₃ in organic media were evaluated respectively. The stability of BaTiO₃ achieved by steric stabilization was dependent on the fraction of surface coverage of dispersant adsorption on BaTiO₃. The electrostatic repulsive forces of BaTiO₃ particles dispersed in organic media was found to be appreciably great and dependent mainly on the kinds of organic solvent used. The mechanism affecting the stability of BaTiO₃ was studied by the method of rheological behaviors of BaTiO₃ suspension.

Key words: MLCC, BaTiO₃, Dispersant, Binder, Adsorption

1. 서 론

수동소자의 하나인 세라믹콘덴서는 전자제품에서 필수적으로 사용되는 소자이며, 최근 전자회로의 소형화에 따라 부피가 작으면서도 큰 정전용량을 갖는 콘덴서의 개발이 요구되고 있다^{1,2}. 이에 유전체 두께를 μm 단위로 얇게 형성시키면서 여러 층을 적층하여 소형으로써 대용량의 정전용량을 얻을 수 있는 multilayer ceramic capacitor(MLCC)가 개발되어 응용화되고 있다. 그러나 이

러한 MLCC를 제조하는 공정은 매우 복잡하고 까다로우며, 공정의 핵심기술인 green sheet 제작에 필요한 공정첨가제(유기용매, 분산제, 결합제, 가소제등) 및 내부전극등에 대한 근본적이고 과학적인 지식체계가 미흡한 실정이다. 따라서 이러한 핵심기술이 우선적으로 개발되지 못하면 다른 공정(원료배합, 인쇄, 압착, 소성등)이 개발되어도 큰 효과가 없게 된다. 또한 세라믹제품의 박막화 및 적층화 기술은 점차 콘덴서 뿐만 아닌 신소재 제품으로 각광을 받고 있는 다른 제품(chip varistors,

PTC, 압전 actuator등)에도 응용이 될 수 있기 때문에 green sheet 제조기술의 연구개발은 산업적으로 매우 큰 기술적 파급효과를 가져올 것으로 기대된다³⁾.

MLCC 제조공정에서 공정첨가제로써 사용되고 있는 물질을 크게 나누면 아래와 같다.

(1) 반데르발스 인력으로 인한 입자간의 응집을 정전기적 반발 혹은 입체안정화 기구를 부여하여 입자를 분산매체에서 안정화시키는 분산제⁴⁻⁶⁾.

(2) 성형시 입자간에 성형강도를 부여하여 성형체의 작업성 및 보관을 용이하게 하는 결합제⁷⁾.

(3) 성형체의 유리전이온도를 낮추어 유연성을 부여하는 가소제^{8,9)}.

(4) 위 세 가지의 첨가물을 용해시키면서 요업분말에 성형성을 부여하는 물 또는 유기용매를 들 수 있다¹⁰⁻¹²⁾.

이들 첨가물은 높은 비표면적의 미세한 분말과 복잡한 상호작용을 통하여 요업입자의 분산 및 응집에 영향을 미치며 테이프성형체의 물성을 좌우하게 된다¹³⁻¹⁵⁾. 현재 MLCC 공정에서 첨가물 특성으로 인해 발생하는 문제를 몇 가지로 나누면 슬립의 분산성, sheet 물성, 그리고 테이프 pinhole 발생 등이 있고 그 외에도 제조공정상 발생하는 여러 가지 크고 작은 문제들이 있다. 이러한 대부분의 문제점이 유기용매에서의 BaTiO₃의 분산안정성에 직결되고 있으나 이에 대한 기초적 연구가 미비한 실정이다. 본 연구에서는 이들 공정첨가제들 중 테이프의 박막화에 따른 테이프성형체의 균일성에 직접적으로 영향을 미치는 분산제를 연구하였으며 특히 분산용매에서 요업입자와의 상호작용 메커니즘을 관찰하였다.

2. 실험방법

본 연구의 대략적인 실험개요도는 Fig. 1에 나타내었다.

2.1. 출발물질

BaTiO₃ 분말은 후지탄사(일본)의 HPBT-1을 이용하였으며 이들의 물리화학적 성질은 Table 1에 요약하였다. 수용액에서의 분산제로써는 Hampshire Chemical Co. (미국)의 Daxad-34(25 wt.% 농도의 polymethacrylic acid (PMAA), 분자량=10,000)를 사용하였으며 비수용액에서는 Werner사(미국)의 fish oil(FO, Menhaden Z3) 및 Witco사(미국)의 phosphate ester(PE, Emphos 21A)를 사용하였다. 유기용매는 입자의 분산성뿐 아니라 유기고분자의 용해력, 성형테이프의 고형화에 미치는 휘발성, 그리고 작업안정성등을 고려하여 선택해야 하며 이들의 물리화학적 성질을 Table 2에 요약하였다. 본 연구에서는

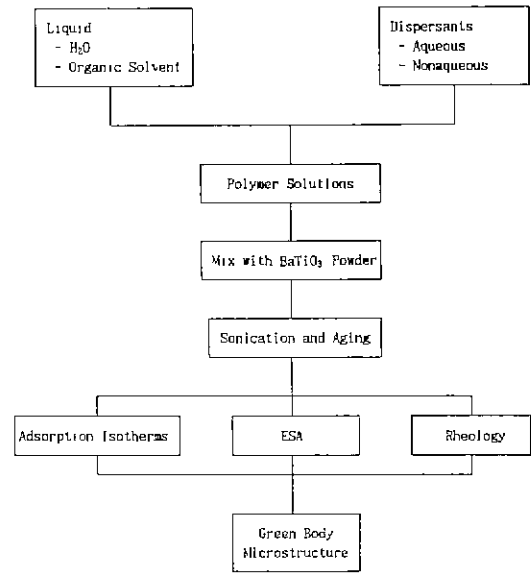


Fig. 1. Experimental procedure.

Table 1. BaTiO₃ Powder Characteristics

supplier	후지탄사(HPBT-1)
Ba/Ti ratio	0.995
median particle size	0.62 μm
surface area	3.15 m ² /g
free BaO	1.93 wt.%

여러 종류의 유기용매 및 산업계에서 널리 사용하고 있는 에틸알코올(reagent 및 denatured grade), 아세톤 및 톨루엔을 선택하여 각각의 용매 및 혼합용매가 입자의 분산성에 미치는 메커니즘을 평가하였다. 특히 유기용매에서의 세라믹입자의 분산은 입자 및 유기용매 내에 존재하고 있는 수분에 크게 좌우되므로 분말을 200°C에서 건조하였으며 유기용매는 매 사용 시마다 건조된 질소를 주입하여 수화반응을 방지하였다.

2.2. BaTiO₃ 슬립의 준비 및 분산성 평가

입체안정화기구에 의한 유기용매에서 세라믹입자의 분산은 슬립의 준비과정(ig. 혼합순서, 숙성시간, 슬립 온도 등)에 따라 지대한 영향을 받으므로 모든 슬립의 준비과정을 동일하도록 하였다¹⁶⁾. 우선 건조된 분말을 유기용매에 분산시킨 후 분산제를 용해한 유기용매와 다시 혼합하였다. 이 후 슬립 내에 존재하고 있는 응집 입자들을 제거하기 위하여 초음파분쇄기(Sonifier 450, Branson Ultrasonics, U.S.A.)를 이용하였으며, 특히 슬

Table 2. Physical and Chemical Properties of Organic Solvents.

Liquid	Dielectric Constant @ 25°C	A[H]*	Acid-Base	Viscosity (cp) @ 25°C
H ₂ O	78.5	20.3	---	1.00
Ethylene Glycol	38.7	12.3	strong acid	20.5
Methanol	32.6	5.54	weak acid	0.5
Ethyl Alcohol	25	6.37	weak acid	1.2
Acetone	21.45	6.64	base	0.31
Isopropanol	18.3	5.59	weak acid	2.8
Benzaldehyde	17.8	10.8	strong base	1.31
Ethyl Acetate	6.15	6.69	base	0.41
Toluene	2.4	6.75	base	0.59

*: Calculated Hamaker Constant (joules × 10⁻²⁰)

립의 온도변화에 따른 고분자들의 흡착거동의 변화를 방지하기 위하여 직경 3인치의 cup horn을 이용하여 수냉시키면서 슬립 내의 온도상승을 방지하였다. 그리고 첨가된 고분자가 BaTiO₃ 입자 표면과 충분히 반응할 수 있도록 12시간동안 혼합숙성하였다. 이렇게 준비한 스텝을 입체안정화 및 정전기적 반발의 두 가지 메커니즘으로 각각 분리하여 측정하였으며 이 두 가지 메커니즘이 분산안정성에 미치는 영향은 슬립의 유동학으로 관찰하였다. 첫째, 정전기적 반발기구를 평가하기 위하여 Electrokinetic Sonic Amplitude(ESA-8000, Matec Applied Sc., U.S.A.)를 사용하여 2 v/v% solid loading에서 고분자의 첨가 및 유기용매의 변화에 따른 BaTiO₃ 표면전하의 변화를 관찰하였으며, 첨가된 고분자가 BaTiO₃ 입자표면에서의 흡착량을 측정하기 위하여 5 v/v% solid loading으로 준비한 BaTiO₃ 스텝을 냉장원심분리기(Centrifon T-124, Kontron, Italy)를 사용하여 침전물 및 부유물을 분리한 후 자외선 분광기(U-3210, Hitachi, Japan)를 이용하여 부유물의 농도를 측정한 후 첨가한 초기농도를 감산하여 분말표면에 흡착된 고분자의 양을 산출하였다. 그리고 15 v/v% solid loading으로 준비한 질화규소 스텝을 Visco-Elasti Rheometer(Rheo-Tech International Ltd., England)를 이용하여 shear rate 및 shear stress 관계를 이용하여 슬립의 점도값을 산출하여, BaTiO₃ 입자가 분산매체의 주변환경(유기용제의 종류 및 혼합용제, 첨가되는 고분자의 종류등)에 따른 분산안정성을 평가하였다. 그리고 BaTiO₃ 입자의 분산안정성이 성형체의 물성에 미치는 영향을 연구하기 위하여 이장 성형법으로 성형한 BaTiO₃ 성형체를 주사전자현미경을 이용하여 이들의 미세구조를 관찰하였다.

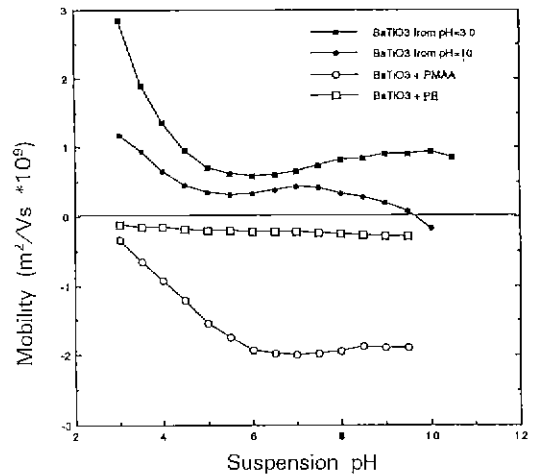


Fig. 2. Electrokinetic titration curves of BaTiO₃ prepared with PMAA and PE.

3. 결과 및 고찰

본 연구의 주안점이 유기용매에서의 BaTiO₃의 분산안정성에 관한 연구이나 수용액에서의 BaTiO₃의 분산성 연구가 비수용액인 유기용매에서의 BaTiO₃ 입자의 분산안정성 이해에 도움을 줄 뿐 아니라 최근 산업계에서는 환경문제 및 작업환경조건 향상 등의 문제로 인하여 유기용매를 사용하고 있는 기존의 작업공정을 수용액으로의 전환을 추진하고 있는 실정이다. 그러므로 본 연구에서는 수용액에서의 BaTiO₃ 분산안정성 연구를 기초로 수용액 및 유기용매에서 BaTiO₃의 분산연구를 수행하였다. Fig. 2에서는 BaTiO₃의 분산안정성에 직접적

으로 기인하는 BaTiO₃ 입자표면의 전기적 거동을 관찰한 그래프이다. BaTiO₃의 입자를 수용액에 분산시킨 후 HNO₃ 및 NH₄OH 1.0N 용액을 이용하여 슬립의 수소이온농도를 변화시키면서 BaTiO₃의 전기적 거동을 관찰하였는데, BaTiO₃ 슬립의 titration 방향(염기성→산성, 산성→염기성)에 따라 BaTiO₃의 표면전하 형성양상이 다름을 알 수 있다. 이 현상은 수용액에서 BaTiO₃의 표면전위를 결정하는 H⁺ 및 OH⁻ 이온이 BaTiO₃의 입자표면에서 흡착 및 탈착하는 반응속도가 titration 방향에 따라 각각 다르며 특히 BaTiO₃의 슬립이 산성영역으로 전이해 감에 따라 BaO가 조금씩 해리 되면서 이들 전이결정이온의 흡탈착 거동에 영향을 주는 것으로 사료된다. 그러나 BaTiO₃의 슬립의 titration 방향이 산성에서 염기성으로 바뀔때 따라 산성영역에서 해리 되었던 BaO가 염기성영역에서 BaTiO₃의 입자표면에 석출되며 이 석출된 BaO가 BaTiO₃의 계면화학적물성을 바꾸며 BaTiO₃의 영전위점을 전이시킴을 알 수가 있다. 그리고 유기용매에서 BaTiO₃의 분산제로 산업체에서 널리 사용하는 phosphate ester를 첨가하였을 때 BaTiO₃

의 표면전하가 전체적으로 아주 낮은 값을 보이고 있다. Phosphate ester는 분산매체의 물리화학적 환경에 따라 중성적, 일가 음전하, 그리고 이가 음전하를 띄나 전체적으로 소수기적 물성으로 인하여 분산매체인 물과의 반응이 거의 없는 반면 BaTiO₃의 표면에 흡착하여 BaTiO₃의 표면전하를 전체적으로 낮추는 현상을 보여 주고 있다. 그리고 BaTiO₃의 슬립에 음전기적 분산제인 PMAA를 첨가하였을 때는 BaTiO₃의 영전위점이 pH=9.6 근처에서 산성영역인 pH=2~3 근처로 전이됨을 알 수 있다. 이것은 BaTiO₃의 표면전하는 입자표면에 흡착된 PMAA의 고분자에 의하여 결정되고 있으며 PMAA는 음성적 전기적 성질을 띄고 있는 고분자로서 Fig. 3(a) 및 (b)에서 보이는 것과 같이 pH=2.8에서는 중성적 성질을 띄고 있으며 pH=2.8 이상에서부터 음성적으로 해리 되기 시작함을 알 수가 있다. 그러므로 BaTiO₃의 입자표면에 흡착된 PMAA가 수소이온농도에 따라 전기적 성질이 변화되며 BaTiO₃의 전기적 물성을 변화시키고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4에서는 BaTiO₃ 입자를 수용액에서 PMAA 및 phosphate ester를 사용하여 분산시킨 후 슬립의 수소이온농도를 조절하면서 입자간의 응집현상을 레이저 입자분석기를 이용하여 관찰하였다. phosphate ester 분산제 첨가 후의 평균입자의 크기가 분산제 첨가 전의 것보다 두 배 가량의 차이가 있음을 보여주고 있다. PMAA는 대체로 염기성 계면성질의 세라믹분말의 분산제로 널리 알려져 있으나 본 연구에서는 BaTiO₃ 입자의 분산에 큰 효과를 보여주지 못하는 반면 phosphate ester는 BaTiO₃ 입자를 안정하게 분산시킴을 알 수가 있다. Phosphate ester는 Fig. 2에서 BaTiO₃의 표면전하를 감

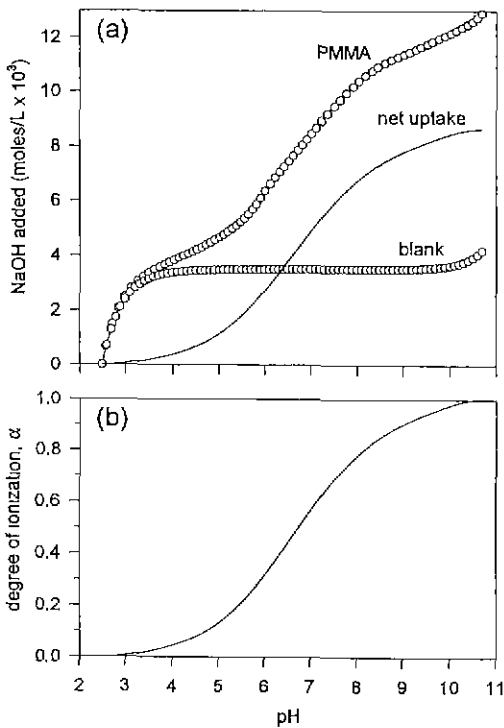


Fig. 3. Potentiometric analysis of PMAA: (a) titration curves showing net uptake of hydroxide ions by PMAA, (b) calculated fraction of -COOH sites ionized as a function of solution pH.

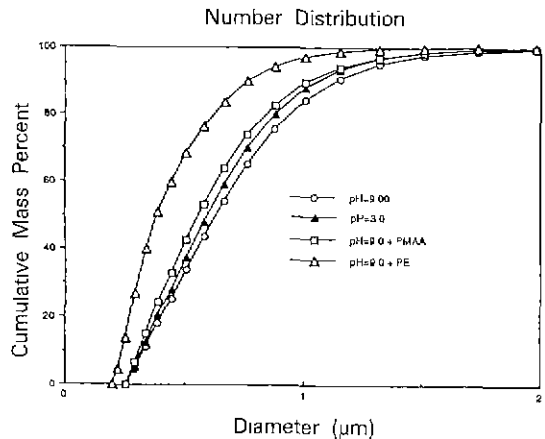


Fig. 4. Particle size distribution of BaTiO₃ prepared with PMAA and PE

Table 3. Dispersibility of Organic Solvents for BaTiO₃ Particles by Sedimentation Study.

Liquid	Dispersion State	
	without additives	with phosphate ester
H ₂ O	poor	good
Ethylene Glycol	excellent	good
Methanol	good	good
Ethyl Alcohol	good	excellent
Acetone	poor	poor
Isopropanol	good	good
Benzaldehyde	excellent	good
Ethyl Acetate	good	good
Toluene	poor	poor

소시킬 뿐 아니라 소수기적 물성으로 인하여 이들의 고분자 꼬리가 분산매체인 물에서 뻗어 나가지 못함으로 입체안정화기구에 의한 분산효과 또한 기대하기 어려운 데도 불구하고 Fig. 4에서 BaTiO₃의 입자가 phosphate ester를 첨가함에 따라 안정된 분산상태임을 보여주고 있는데 본 연구의 결과로써는 설명하기 어렵다.

Table 3에서는 유기용매에서 BaTiO₃ 입자의 분산안정성을 침전법을 이용하여 대략적으로 평가하였다. Phosphate ester를 첨가하기 전과 후의 BaTiO₃ 입자의 분산안정성이 대체적으로 분산매에 영향을 받지 않으며 근본적으로 분산용매에 기인함을 알 수가 있는데 이것은 다른 세라믹입자 시스템에서 연구되어진 결과와는 차이가 있다^{17,18}. 세라믹 입자가 각각 다른 유기용매에서의 상이한 분산안정성에 대한 많은 연구가 행하여졌으나 아직은 뚜렷한 연관관계를 성립시키지 못한 실정이다. 이것은 수많은 유기용매가 지니는 각각의 특이한 물리화학적 성질에 기인되며 그리고 유기용매에서의 세라믹 입자의 전기적 거동을 측정할 수 있는 계기의 부재로 인하여 유기용매에서 세라믹입자의 분산연구가 입체안정화기구에만 제한되어 연구되어졌기 때문이다. 물론 유기용매가 가지는 낮은 유전상수로 인하여 세라믹 입자의 표면에 정전기적 척력을 부여하기가 어려우나 최근 몇몇의 연구논문에서 유기용매에서의 세라믹입자의 정전기적 척력에 관한 연구논문이 발표되었다^{18,19}. 본 연구에서는 BaTiO₃ 입자가 유기용매에서 발생하는 정전기적 척력을 electrokinetic sonic amplitude(ESA)를 이용하여 정량적으로 연구관찰하였으며 이들의 정전기적

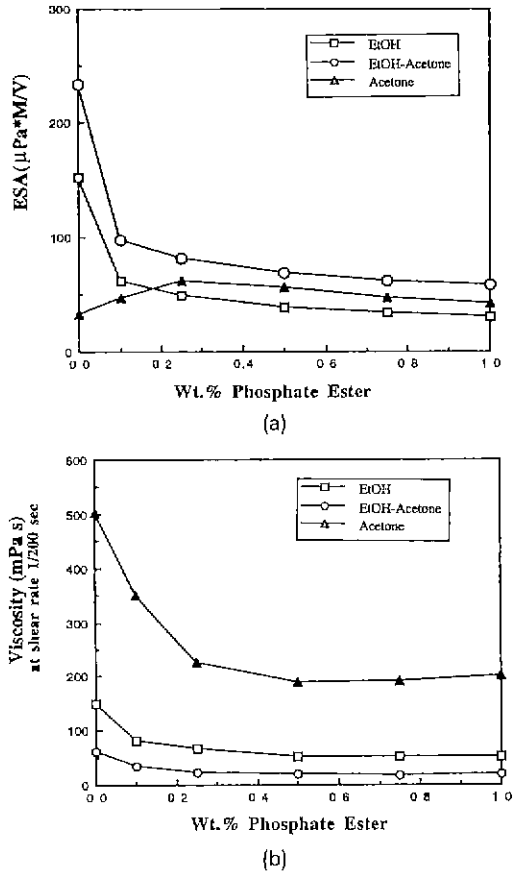


Fig. 5. (a) Electrokinetic and (b) viscosity as a function of phosphate ester concentration for BaTiO₃ particles prepared with EtOH, EtOH-acetone, and acetone.

척력이 BaTiO₃ 입자의 분산안정성에 미치는 영향을 평가하였다.

Fig. 5(a)에서는 BaTiO₃ 입자가 에틸알코올, 아세톤, 그리고 두 유기용매를 50 : 50 부피비율로 혼합한 후의 혼합 유기용매에서의 BaTiO₃ 입자의 전기적 척력을 측정 한 후 이들이 BaTiO₃ 입자의 분산안정성에 미치는 상호관계를 Fig. 5(b)에서와 같이 BaTiO₃ 슬립의 점도측정으로 평가하였다. BaTiO₃ 입자를 에틸알코올 용매에 분산하였을 경우 높은 정전기적 척력을 가지며 phosphate ester를 첨가함에 따라 이들 고분자의 흡착으로 인한 정전기적 척력의 감소를 보여주고 있다. 반면 BaTiO₃ 입자를 아세톤에 분산하였을 경우 아주 낮은 정전기적 척력을 보이며 Fig 5(b)에서 나타나져 있는 것과 같은 높은 점도값을 보이며 입자간의 응집이 발생하였다. Bo-

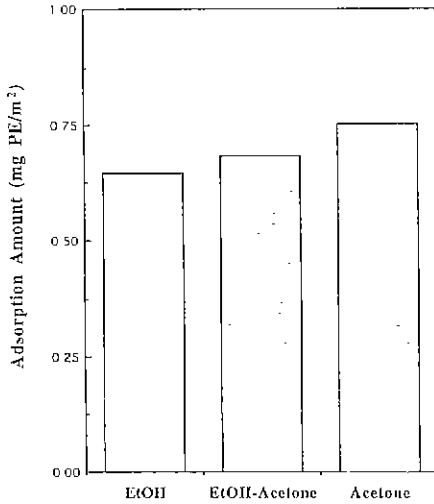


Fig. 6. Adsorption of phosphate ester on BaTiO₃ particles prepared with three different organic solvents.

wen은 에틸알코올이 높은 유전상수를 가지므로 이로 인한 정전반발력에 의한 세라믹입자의 분산현상을 설명하였다¹²⁾. 그러나 아세톤의 유전상수는 에틸알코올과 큰 차이가 없으며 특히 Fig. 5(a)에서 에틸알코올 및 아세톤을 혼합한 유기용매에서는 에틸알코올의 용매보다 BaTiO₃ 입자가 높은 정전기적 척력을 가지게 되나 이에 대한 뚜렷한 설명은 현재로서는 하기 어렵다. 유기용매에서의 세라믹 입자표면의 정전기적 척력은 유기용매의 유전상수 이외의 다른 변수가 있음을 알 수가 있는데 Fig. 5(b)에서 보여주는 BaTiO₃ 입자의 분산안정성은 Fig. 5(a)에서 측정된 정전기적 척력에 직접적으로 연관되어 지며 분산제인 phosphate ester를 첨가하였을 경우는 정전기적 척력 외에 입체안정화기구가 동시에 BaTiO₃ 입자의 분산안정성에 기여함을 알 수가 있다. 그리고 Fig. 6에서 분산제인 phosphate ester가 BaTiO₃ 입자표면에 흡착하는 질량을 측정하였으나 아세톤 용매에서 phosphate ester가 에틸알코올 용매에서 보다 조금 높은 흡착량을 보여주고 있으며 아세톤이 phosphate ester에 대한 용해도변수가 높아 phosphate ester의 고분자기가 잘 뺏어져 나가므로 아세톤 용매에서 입체안정화기구에 의한 BaTiO₃ 분산안정성을 높일 것으로 기대하였다 그러나 BaTiO₃ 입자의 분산안정성은 에틸알코올에서 더 높은 것으로 나타났다. 이것은 BaTiO₃ 입자의 분산안정성이 유기용매에서도 정전기적 척력에 의존하고 있음을 보여주고 있다.

Fig. 7(a) 및 (b)에서는 Fig. 5(a), (b)와 동일한 실험방

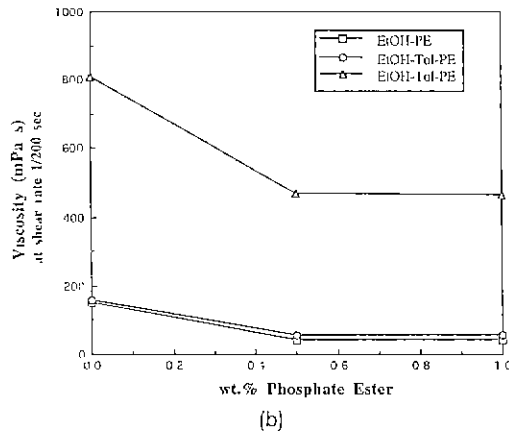
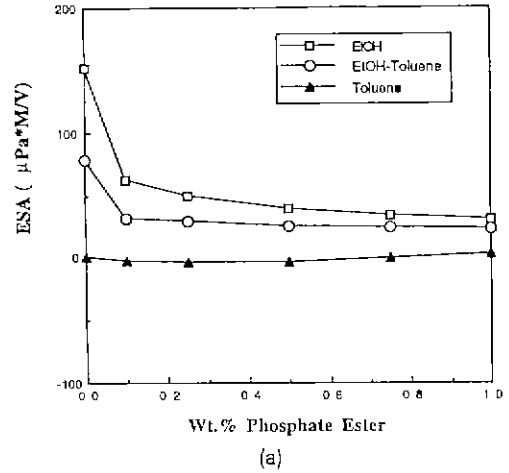


Fig. 7. (a) Electrokinetic and (b) viscosity as a function of phosphate ester concentration for BaTiO₃ particles prepared with EtOH, EtOH-toluene, and toluene.

법으로 에틸알코올 및 톨루엔, 그리고 이 두 유기용매를 50 : 50의 부피비율로 혼합한 혼합유기용매에서 BaTiO₃ 입자의 표면전하 및 분산안정성을 평가하였다. 톨루엔은 아세톤에 비하여 유전상수가 낮은 반면 phosphate ester에 대한 용해도변수가 높은 유기용매이다. 톨루엔 유기용매에서 BaTiO₃ 입자의 표면전하가 Fig. 5(a)에서의 아세톤 유기용매와 유사하게 낮게 나타나며 에틸알코올 및 톨루엔 혼합용매에서는 Fig. 5(a)에서 발생하는 에틸알코올 및 아세톤 용매간의 혼합으로 인한 입자의 표면전하 향상은 보이지 않으며 다만 에틸알코올 및 톨루엔 용매의 중간 값의 정전기적 척력값을 나타내고 있다. 그리고 Fig. 7(b)에서 측정된 BaTiO₃ 슬립의 분산안정성은 Fig. 5(b)와 마찬가지로 BaTiO₃ 표면전하에 전적으로 의존함을 알 수가 있는데 높은 정전기적 척력을 발생하

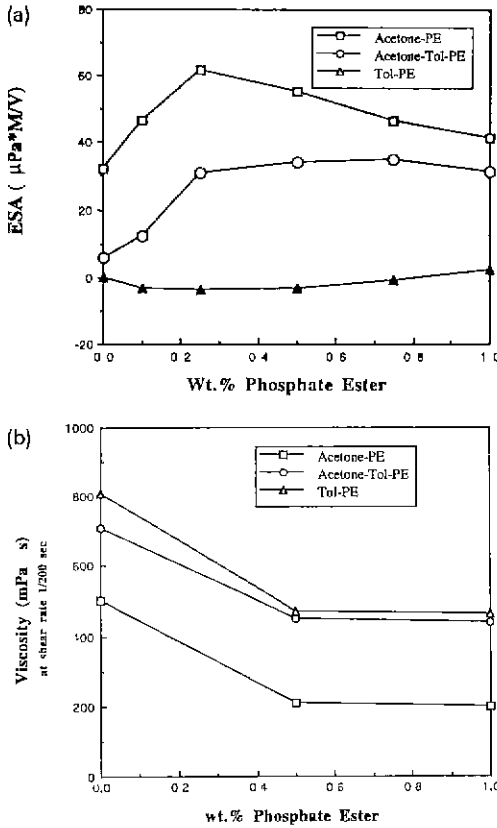


Fig. 8. (a) Electrokinetic and (b) viscosity as a function of phosphate ester concentration for BaTiO₃ particles prepared with acetone, acetone-toluene, and toluene.

는 에틸알코올 유기용매에서 BaTiO₃ 분산안정성이 높은 반면 낮은 정전기적 척력을 부여하는 톨루엔에서는 BaTiO₃ 분산안정성이 낮음을 알 수가 있다.

Fig. 8(a) 및 (b)에서는 아세톤, 톨루엔, 그리고 이 두 유기용매를 50 : 50 부피비율로 혼합한 혼합유기용매에서 BaTiO₃ 입자의 표면전하거동 및 분산안정성을 평가하였다. 상기의 실험에서 나타났듯이 아세톤 및 톨루엔 두 유기용매에서 BaTiO₃ 입자표면의 정전기적척력은 낮으며 그 결과 높은 점도 값의 BaTiO₃ 슬러프를 가지면서 입자간의 심한 응집상태를 보이고 있다. 그리고 두 유기용매를 같은 부피비율로 혼합한 유기용매 역시 예상대로 낮은 정전기적 척력을 부여하고 있으며, 그 결과 혼합 유기용매에서 분산된 BaTiO₃ 입자간의 심한 응집이 발생됨을 알 수가 있다.

Fig. 9(a) 및 (b)는 세라믹입자의 분산제로 phosphate ester(PE)와 함께 널리 상용적으로 사용되고 있는 fish

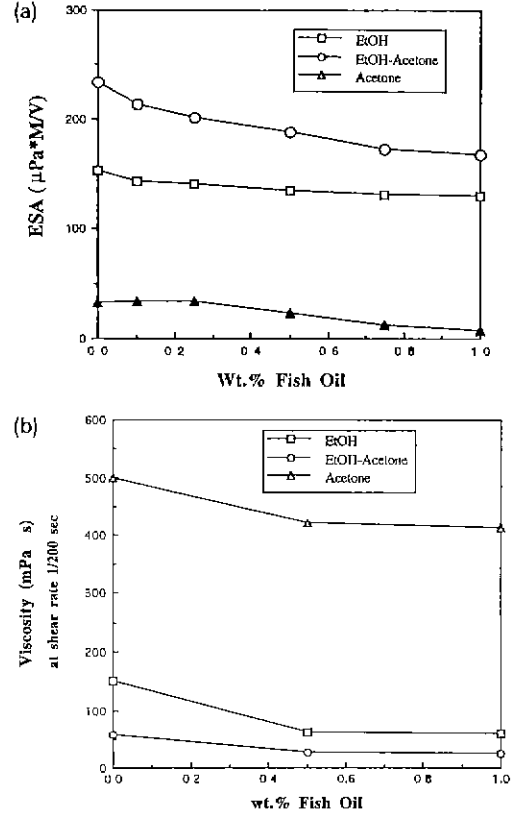


Fig. 9. (a) Electrokinetic and (b) viscosity as a function of fish oil concentration for BaTiO₃ particles prepared with EtOH, EtOH-acetone, and acetone.

oil(FO)을 에틸알코올, 아세톤, 그리고 두 유기용매를 50 : 50 부피비율로 혼합한 후의 혼합유기용매에서 Fig. 5(a) 및 (b)의 실험방법과 동일하게 BaTiO₃ 입자표면의 전기적 척력을 측정할 후 이들이 BaTiO₃ 입자의 분산안정성에 미치는 상호관계를 연구관찰하였다. Fig. 5(a) 및 (b)의 실험결과와 동일하게 fish oil 분산제에서도 에틸알코올 및 아세톤의 혼합유기용매에서 BaTiO₃ 입자의 높은 정전기적 척력을 관찰하였다. 그리고 이들의 높은 정전기적 척력은 혼합유기용매에서 분산되어진 BaTiO₃ 입자에 높은 분산안정성을 부여함으로써 이들 상호간의 밀접한 연관관계를 관찰할 수가 있다. 그러므로 BaTiO₃ 입자의 분산안정성은 주로 유기용매에 의한 정전기적 척력에 기인하며 충분한 정전기적 척력이 존재하는 시스템에서 입체안정화기구가 가세하여 최적의 분산안정성을 가지게 됨을 알 수가 있다. 상기의 연구에서 BaTiO₃ 입자의 분산안정성은 입자의 표면전하에 직접적으로 기

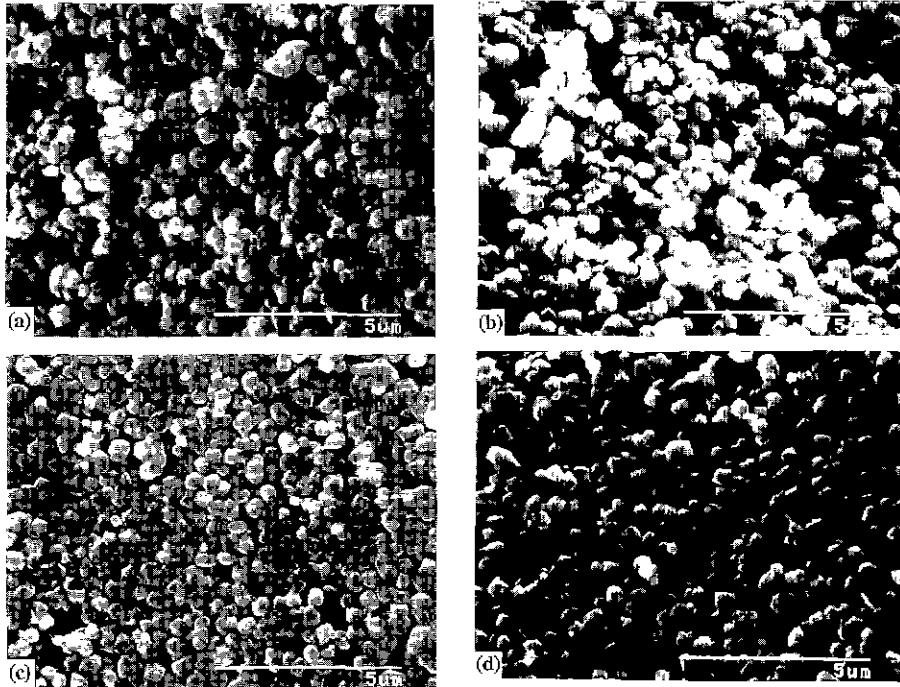


Fig. 10. (a) Scanning electron micrographs (SEM) of casted BaTiO₃, green bodies prepared with (a) no any additives, (b) PMAA. (c) phosphate ester in EtOH-acetone, and (d) fish oil in EtOH-acetone.

인되며 이들 표면전하의 발생 메커니즘은 Fowkes 및 Mikeska 등의 연구자가 설명한 고분자의 세라믹입자표면에서의 흡탈착으로 인한 현상이 아니며 분산매체인 유기용매에 직접적으로 기인되며 이들에 대한 연구가 필요하다^{18,19}.

Fig. 10(a), (b), (c), 및 (d)에서는 BaTiO₃ 입자의 분산 안정성이 성형체의 미세구조에 미치는 영향을 이장성형법을 이용하여 성형한 후 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다. Fig. 10(a)는 BaTiO₃ 입자를 수용액에서 공정첨가제 및 수소이온농도 조절제를 첨가하지 않은 시스템으로써 BaTiO₃ 슬립의 농도가 pH=8.0 근처의 영전위점 근처이다. 이 pH 근처에서는 입자간의 정전기발력이 거의 없는 상태로써 주사전자현미경을 통한 미세구조사진에서도 이들 BaTiO₃ 입자간의 심한 응집상태를 관찰할 수가 있다. 그리고 이들의 응집입자로 인하여 발생한 기공들을 Fig. 10(a)에서 쉽게 관찰할 수가 있다. Fig. 10(b)는 BaTiO₃ 슬립에 수용액 분산제인 PMAA를 1.0 wt%/BaTiO₃ 사용하여 BaTiO₃ 입자를 분산시킨 후 수소이온농도 조절제를 첨가하여 BaTiO₃ 슬립의 농도를 pH=8.0으로 조절한 슬립을 성형한 미세

구조이다. PMAA를 사용한 BaTiO₃ 성형체의 미세구조는 PMAA를 사용하지 않은 Fig. 10(a)보다는 입자간의 응집성이 상대적으로 높으니 여전히 입자간의 응집을 관찰할 수가 있으며 이로 인한 높은 기공률을 보이고 있다.

Fig. 10(c)는 BaTiO₃ 입자를 에틸알코올과 이세톤의 혼합용매에 phosphate ester를 1.0 wt%/BaTiO₃ 첨가하여 분산시킨 시스템으로써 BaTiO₃ 입자표면에 높은 성전기력 척력이 형성되어 BaTiO₃ 입자들이 분산안정된 상태로써 이들의 미세구조 역시 아주 심화된 입자간의 배열을 실릴 수가 있으며 낮은 기공률을 보이고 있다. 또한 Fig 10(d)에서 분산제용 phosphate ester 대신 fish oil를 1.0 wt%/BaTiO₃ 사용하였을 경우 또한 Fig 10(c)에서와 마찬가지로 입자간의 응집률이 높은 미세구조를 보여주고 있음을 알 수가 있다. 심기의 미세구조관찰에서도 BaTiO₃ 입자들이 유기용매에서 분산안정된 상태에서 우수한 심형미세구조의 성형체를 부여함을 알 수 있으며 이들의 우수한 미세구조는 다음 공정단계인 소결에 직접적인 영향을 미치기 제품의 물성에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

4. 결 론

Phosphate ester 및 fish oil이 BaTiO₃ 입자의 분산 안정성에 효과적인 분산제이었으나 유기용매의 선택이 필수요인이었다. 이것은 BaTiO₃ 입자의 분산메카니즘이 유기용매임에도 불구하고 정전기적반발력에 크게 의존하였으며 이들의 정전반발력은 분산매체인 유기용매에서 기인하였기 때문이다. 특히 에틸알코올과 아세톤의 혼합용매에서 BaTiO₃ 입자의 표면전하가 최대이었으며 이로 인한 BaTiO₃ 분산안정성이 이 혼합유기용매에서 가장 높았다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1994)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. L.A.A. Warnes, "Electronic Materials," Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
2. G. Goodman, "Ceramic Capacitor Materials," pp. 79-138 in Ceramic Materials for Electronics, edited by R.C. Buchanan, Marcel Dekker Inc., New York, 1986.
3. W.S. Young, "Multilayer Ceramic Technology," pp. 403-424 in Ceramic Materials for Electronics, edited by R.C. Buchanan, Marcel Dekker Inc., New York, 1986.
4. R.R. Landham, M.V. Parish, and H.K. Bowen, "Organotitanate Dispersants for BaTiO₃ and Al₂O₃," *J. Mat Sci.*, **22**(5), 677-681 (1987).
5. S. Mizuta, M.V. Parish, and H.K. Bowen, "Dispersion of BaTiO₃ Powders: Part II," *Ceram Int.*, **10**(3), 83-86 (1984).
6. L. Braun, J.R. Morris, and W.R. Cannon, "Viscosity of Tape Casting Slips," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(5), 727-729 (1985).
7. E.P. Hyatt, "Making Thin, Flat Ceramics: A Review," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **65**(4), 637-638 (1986).
8. A. Roosen, "Basic Requirements for Tape Casting of

- Ceramics Powders," pp. 675-92 in Ceramic Transaction, Vol. 1. Ceramic Powder Science II, edited by G.L. Messing, E.R. Fuller, and H. Hausner, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 1988.
9. C.W. Nies and G.L. Messing, "Effect of Glass Transition Temperature of Polyethylene Glycol-Plasticized Poly (Vinyl Alcohol) on Granule Composition," *J. Am Ceram. Soc.*, **67**(4), 301-304 (1984).
10. R.J. MacKinnon and J.B. Blum, "Ultrasonic Dispersion of BaTiO₃ Tape Casting Slurries," *Adv Ceram.*, **9**(1), 158-163 (1984).
11. T. Sato and R. Ruch, "Stabilization of Colloidal Dispersion by Polymer Adsorption," Marcel Dekker, NY, 1984.
12. S. Mizuta, M. Parish, and H.K. Bowen, "Dispersion of BaTiO₃ Powders: Part I," *Ceram. Int.*, **10**(2), 43-48 (1984).
13. I.A. Aksay, "Microstructural Control Through Colloidal Consolidation," pp. 94-104 in Advances in Ceramics, Vol. 9, Forming of Ceramics, edited by J.A. Mangels, Am Ceram. Soc., Columbus, OH, 1984.
14. H. Itoh, M.V. Parish, and H.K. Bowen, "Particle Packing of BaTiO₃ Powders in Aqueous Solutions," *Mat Sci. Eng.*, **96**(1), 303-310 (1987).
15. E.A. Barringer, N. Jubb, B. Fegley, R.L. Pober, and H.K. Bowen, "Processing Monosized Powders," pp. 315-333 in Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites, edited by L.L. Hench and D.R. Ulrich, Wiley-Interscience, N.Y., 1984.
16. A.W.M. de Laat and G.L.T. van den Heuvel, "Competitive and displacement Adsorption of Polyvinyl Alcohol and the Ammonium Salt of a Polyacrylic Acid on BaTiO₃," *Coll. and Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **70**(1), 179-187 (1993).
17. P.D. Calvert, E.S. Tormey, and R.L. Pober, "Fish Oil and Triglycerides as Dispersants for Alumina," *Am Ceram Soc. Bull.*, **65**(4), 669-672 (1986).
18. K. Mikeska and W.R. Cannon, "Dispersants for Tape Casting Pure Barium Titanate," pp. 164-183 in Advances in Ceramics, Vol. 9, Forming of Ceramics, edited by J.A. Mangels, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1984.
19. F. Fowkes, "Interface Acid-Base/Charge-Transfer Properties," pp. 337-371 in Surf. and Inter. Bio. Poly., Vol. 1, edited by J.D. Andrade, Plenum Press, NY, 1985.