

水系 바인더를 이용한 NiCuZn Ferrite의 슬러리 제조

柳炳煥 · 李正敏 · 高在千

韓國化學研究所

The Preparation of NiCuZn Ferrite Slurry Using the Water Mixed Binder System

Beyong-Hwan Ryu, Jung-Min Lee and Jae-Cheon Koh

Korea Research Institute of Chemical Technology
P.O. Box 107, Yusong, Taejeon, 305-600, Korea

요 약

오늘날 전자부품 산업에 실장기술은 크게 각광을 받고 있다. 페라이트 칩인덕터와 같이 전자부품의 소형화를 위해서는, 쉬트 적층법이나 스크린 인쇄법 등을 위하여 유기용매를 사용하는 세라믹 습식공정이 널리 사용되고 있다. 본 연구에서는 물이 혼합된 용매계를 이용한 NiCuZn Ferrite(NCZF) 슬러리와 그린쉬트의 제조 및 평가에 관한 연구를 하였다. 볼밀링에 의하여 21 vol%의 NCZF 슬러리를 제조하였으며, polyacrylic vinyl copolymer를 바인더로서 사용하였다. 용매로서는 isopropyl alcohol과 2-butoxy ethanol에 40-80% 물을 혼합하여 사용하였다. 그 결과, NCZF 슬러리의 분산안정성은 입자의 정전기적 힘보다는 free polymer에 의해 나타났으며, 슬러리의 점성은 용매중의 물함량에 크게 의존하였다.

주제어: 페라이트 칩, 분산, 점성, free polymer, 테이프 성형.

ABSTRACT

Surface mount technology is the biggest theme in the area of electronic component. To miniaturize an electronic component, such as ferrite chip inductor, the ceramic wet process for green-sheet lamination and/or screen printing method through a solvent medium system is widely used. The preparation and characterization of NiCuZn Ferrite (NCZF) slurry and the green sheet using the water mixed binder system has been studied. The 21 vol% of NCZF slurry was prepared by a ball milling. The polyacrylic vinyl copolymer (Mw; 60,000) was used as a binder. The mixture of distilled water, isopropyl alcohol (IPA) and 2-butoxy ethanol was used as a dispersion medium. The water content of medium varied from about 40% to 80%. As the results. The dispersion stability of the NCZF slurry was attributed to the free polymer rather than the electrostatic force of the particle. The viscosity of the NCZF slurry was greatly depended on the ratio of water content in the medium.

Key words: Ferrite chip, slurry, dispersion, viscosity, free polymer, tape casting.

1. 서 론

현재 국내에서 생산되는 원료용 산화철은 대부분 철강공업의 냉연제품 제조시 발생하는 산폐액을 고온에서 수소하여 제조되고 있으며, 그 양은 연간 5만 톤을 상회하고 있

다.¹⁾ 따라서, 자원 재활용의 관점에서 산화철의 용도개발 및 고부가가치화 기술은 절실한 상황이다. 재활용되는 산화철의 용도는 페라이트의 원료가 대부분이며 일부 도료 및 안료용 산화철에 이용되고 있다. 이미 안료용 산화철의 고부가가치화를 위하여 실리카계 물질에 의한 산화철입자의 표면개질에 관한 연구가 보고된 바 있으며,²⁾ 본 연구에서는 기존의 문헌^{3,4)}을 토대로 페라이트용 산화철 원료의 고부가

* 1998년 7월 13일 접수, 9월 2일 수리

* E-mail: bhryu@pado.krict.re.kr

가치화를 위하여 표면실장 응용기술에 관한 기초연구를 보고하고자 한다.

오늘날 컴퓨터 산업, 전자통신 산업 등에 사용되는 주요 실장 부품은 전자회로의 직접화, 고성능화에 큰 기여를 하고 있다. 페라이트 칩화를 위해서는 슈트 적층법이나 스크린 인쇄법이 사용되고 있어 자성체의 슬러리나 페이스트를 제조하여야 한다.⁸⁻⁹⁾ 자성체의 슬러리나 페이스트의 제조는 도료나 페인트의 제조방법이 응용되고 있고, 이를 위해서는 콜로이드 과학의 입자분산, 안정화 및 레올로지 거동과약이 필수적이며 이들에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 세라믹 공정에서 사용하고 있는 테이프 성형용 슬러리 제조는 현재까지 대부분 유기용매계에서 수행되고 있다. 슈트 물성은 만족할만 하지만, ISO 14000의 발동 등 환경규제가 심화되고 있는 어려운 상황이다. 또한, 습식처리한 원료의 경우 유기용매계에 의한 공정 진행이 불가능하므로 반드시 건조 후 유기용매계에 재 분산하여 사용하여야 한다. 한편, 수계에서의 슬러리 제조가 연구 단계에서 진행되고 있으나, 슬러리 제조의 어려움과 슈트의 물성이 아직 유기용매계의 것에 비하여 열악한 형편이다.¹⁵⁻¹⁷⁾

본 연구에서는 유기용매계와 수계 슬러리의 장점을 살리는 방법으로서 습식처리한 원료에 건조공정을 거치지 않고 수계에 사용 가능한 바인더를 첨가함으로써 유기용매계에 물을 약 40~80 wt% 혼합한 슬러리를 제조하여 보다 나은 환경의 친화성과 습식공정의 연계성을 시도하였으며, 제어된 페라이트 조성과 물혼합 유기용매로 페라이트 슈트를 제작하여 적층법에 의한 적층 칩인덕터를 제조하는데 기초 데이터를 확보하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 출발 자성체의 원료는 Table 1과 같이 순도가 99%이상인 제철용 산화철을 사용하였으며, 일정 조성의 원료를 30 vol%의 농도로 하여 고분자 전해질의 분산제를 0.7 wt% 첨가하고, 18시간 습식 불밀링하여 건조 후 700°C에서 3시간 하소하여 단일 스피넬상을 나타내는 Ni-CuZn Ferrite(이하 NCZF라 칭함)분말이다. 이를 다시 60시간 습식 불밀링 분쇄하여 약 0.5 μm의 NCZF 미립자를 제조한 후 물과 상용 가능한 유기물 바인더를 첨가하여 테이프 성형용 슬러리를 제조하였다. 불밀링 분쇄시 첨가되는 불순물을 고려하여 약 8 mm 크기의 스테인레스 볼을 사용하였으며, 폴리에틸렌 재질의 1 l용기에 볼의 양은 약 1/2 l (벌크 부피), 슬러리양은 약 1/4 l충전하여 볼밀의 회전속도는 약 90 rpm으로 하였다

Table 1. Raw materials of NCZF

Molecular	M.W	Purity (%)	Density	Particle Size (μm)
Fe ₂ O ₃ (99% up)	159.69	99	5.24	1.37
NiO (Ni 76.5%)	74.69	97.36	6.67	14.48
CuO (99% up)	79.55	99	6.4	11.25
ZnO (99% up)	81.38	99.9	5.606	1.54

그린슈트는 물이 혼합된 슬러리를 탈포하여 Doctor blade 법에 의하여 blade의 간격을 300 μm에서 테이프 성형 후 40°C에서 약 30분간 건조하여 제작하였다.

2.1. NCZF 원료 및 고분자

2.1.1. NCZF의 원료

NCZF 원료의 순도 및 입자크기는 Table 1과 같다.

2.1.2. 테이프 성형용 슬러리 제조에 사용된 고분자 및 용매

(1) 바인더 : polyacrylic vinyl copolymer(PACo)

분자량 : 60,000

(2) 가소제 : polyethylene glycol(PEG)

분자량 : 1,000

(3) PAN(polyacrylic ammonium salt)

$-(CH_2-CHCOONH_4)_n$, 분자량 : 15,000

(4) 용매 : iso-propyl alcohol

2-butoxy ethanol

distilled water

2.2. 실험장치 및 물성측정 방법

(1) Zeta potential

MALVERN Zeta sizer(England)를 이용하여 페라이트 분말의 이동도(mobility)를 측정하여 표면전위를 환산하였다.

$$\xi = 3/2 \cdot u \cdot \eta / \epsilon$$

ξ : zeta 전위 (mV)

u : mobility

η : 매질의 점도

ε : 매질의 유전율

(2) 점도계

점도계는 Brookfield사(U.S.A.제)의 (1) B type viscometer(Model DV-II), (2) Cone and Plate type viscometer(Model DV-II+)를 이용하여 불밀링한 슬러리 및 고분자용액의 점성을 선단속도 변화에 따라 측정하였다. 또한, (3) Cannon-Fenske type(German제, #100-#300)의 모세관 점도계를 사용하여 유기용액의 동점도로부터 점도를 측정하였다.

(3) 유기용액의 점도측정

유기제용액의 환원점도(η_{red} : 환원점도, reduced viscosity) 및 고유점도(혹은 극한점도 $[\eta]$, intrinsic viscosity)는 다음 식을 이용하였다.¹⁸⁾

$$\eta_{rel} = \eta_{org} / \eta_{med} \tag{1}$$

η_{rel} : 상대점도(relative viscosity)

η_{org} : 유기제용액의 점도

η_{med} : 용매(매질)의 점도

$$\eta_{sp} = (\eta_{org} - \eta_{med}) / \eta_{med} = \eta_{rel} - 1 \tag{2}$$

η_{sp} : 비점도(specific viscosity)

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c \tag{3}$$

c : 유기제의 농도(mg/ml)

본 연구에서 환원점도는 η_{rel} 가 1.1~1.5 범위에서 측정하였다.

$$[\eta] = (\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0} \tag{4}$$

(4) 슬러리 점성

가. 본 연구에서 thixotropic index(TI)는 선단속도 $1.92S^{-1}$ 과 $192S^{-1}$ 의 점도비로 하였다. 현탁액의 유동특성을 나타내며 TI가 1에 가까울수록 Newtonian유동에 가까운 거동을 나타내고 높은 수치는 소성유동 거동을 나타낸다.

나. 항복치(yield stress)는 Casson 식(5)에 의하여 구하였다

$$\sqrt{\tau} = a\sqrt{\dot{\gamma}} + \sqrt{\tau_0} \tag{5}$$

τ : 선단응력 (shear stress) (Pa)

a : 정수

$\dot{\gamma}$: 선단속도 (shear rate) (S^{-1})

τ_0 : 항복치 (Pa)

다. 상대점도는 식(6)에 의하여 구하였다.

$$\eta_{rel} = \eta_{slurry} / \eta_{org} \tag{6}$$

η_{rel} : 상대점도

η_{slurry} : 슬러리의 점도

η_{org} : 각 물량에서 제조된 슬러리로부터 분리한 유기제 용액(상등액)의 점도

(5) 유기제 흡착량 측정

NCZF 입자에 흡착된 유기제양을 조사해 보기 위하여 용액중 물함량 변화에 따라 유기제를 초음파 bath에서 밤샘 흡착시켜 약 47 wt% NCZF 슬러리를 제조하였다 그리고, 이를 원심분리기에서 supernatant(상등액)와 NCZF 입자로 분리하였다. 상등액 중 유기제의 분율은 200°C에서 20시간 용매를 증발시킨 후 중량법에 의해 구하여, 물함량별로 NCZF 입자에 흡착된 유기제의 양을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 NCZF 고농도 슬러리를 습식밀링하여 약 0.5 μm 의 NCZF 미립자를 제조한 후 물과 상용 가능한 유기제를 첨가하여 레이프 성형용 슬러리를 연속적으로 제조하여, 이를 성형 후 건조하여 그린쉬트를 제조하고자 한다. 혼합용매중 물함량을 약 40~80 wt%로 변화시키면서 약 21 vol% 농도의 NCZF 슬러리를 제조하고, 20°C에서 슬러리의 점성거동을 관찰한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 또한, 이들 슬러리에 대하여 thixotropic index와 Casson식에 의한 항복치의 결과를 Table 2에 요약하였다. 혼합용매중 물함량이 낮을수록 NCZF 슬러리는 높은 점도를 나타내며 thixotropic index(선단속도에 대한 슬러리 점도의 비)가 크게 나

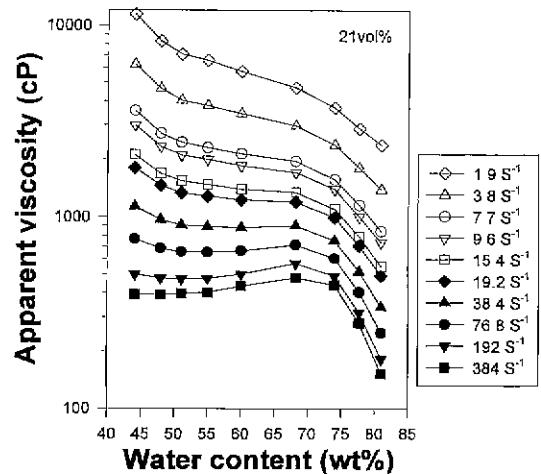


Fig. 1. Apparent viscosity of NiCuZn Ferrite slurry vs. water content

Table 2. Thixotropic index and yield stress of NCZF slurry (21 vol%)

Water content in mixed solvent (wt%)	42	48	51	55	60	68	74	81
Thixotropic index ($1.92S^{-1}/192S^{-1}$)	22.8	17.4	14.9	13.8	11.4	8.2	7.5	13.0
Yield stress (Pa)	16.5	10.9	8.9	8.1	6.6	5.1	3.6	3.0

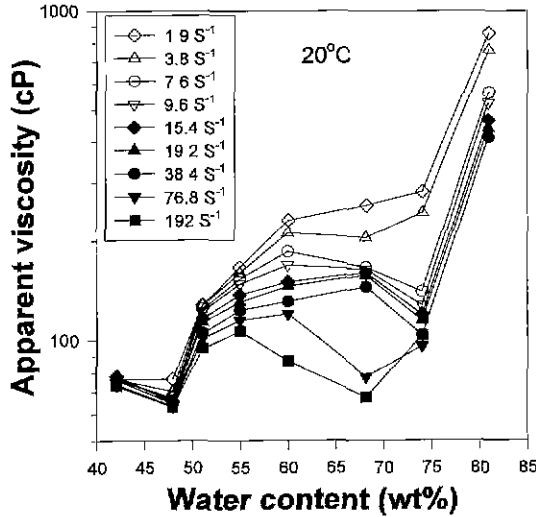


Fig. 2. Apparent viscosity of organic solution (B+P+D) vs. water content.

타났으며, 물함량 74 wt%에서는 thixotropic index가 가장 낮았고, 물함량 81 wt%에서는 다소 증가하였다. 또한, 슬러리의 항복치는 용매중 물함량이 증가함에 따라 전체적으로 감소하였다. 슬러리의 점도, thixotropic index, 항복치의 결과, 혼합용매중 물함량이 적은 슬러리는 어느 정도 응집체를 형성하고 있으나, 물함량이 증가하면 슬러리의 분산성은 좋아지고 있음을 볼 수 있다.

사용한 유기체는 물과 유기용매가 합하여지므로 물과 유기용매의 비율에 따라 나타나는 유기체용액의 상용성을 검토하기 위해 이들의 점성거동을 우선 조사하고자 한다. NCZF 슬러리에 첨가하는 유기체용액의 점도를 20°C에서 물함량 변화에 대하여 선단속도에 따라 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 용매의 구성은 2-butoxy ethanol과 isopropyl alcohol이 6:4로 일정 무게 비율을 유지하면서 단지 물함량을 전체용매에 대하여 42~81 wt%로 변화시킨 것이다. 이 때 분산제(D), 가스제(P), 바인더(B)의 무게비는 각각 슬러리 제조시 NCZF입자에 대하여 0.7 wt%, 2.7 4wt%, 10.6 wt%이므로 이들의 무게비율은 1:4:15이고, 전체 유기체는 용매(S)에 대하여 $21.1 \text{ wt}\% = \frac{(B+P+D)}{(B+P+D+S)}$ 로 일정하였다. 유기체 구성원들을 동시에 혼합하면 물함량 변화구간에서 어떤 상태를 나타내어 가용화의 한계를 나타내는 것으로 보였다. 물함량이 적은 42~48 wt%의 유기체용액은 상대적으로 친수성 인자가 적은 부분으로, 유기체용액의 점도는 약 70~80 cP의 낮은 점도를 나타내며 선단속도의 영향을 거의 받지 않고 있다. 물함량이 51 wt% 이상 증가하면 유기체용액은 용매중 친수성인자가 상대적으로 증가하

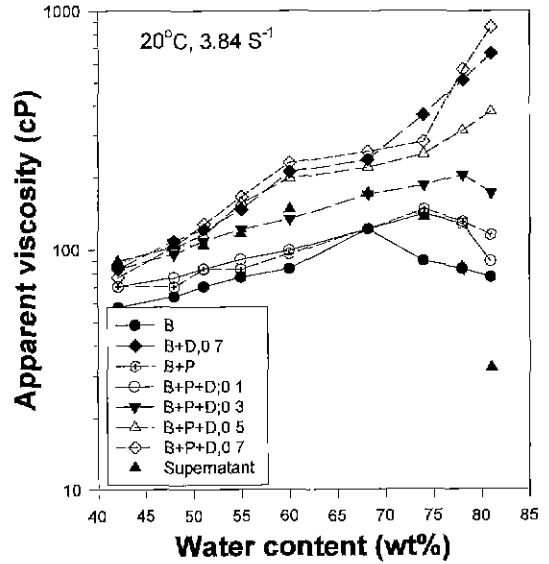


Fig. 3. Apparent viscosity of organic solution and supernatant vs. water content B: 16 wt% (10.6 wt%/powder), P: 4.1 wt% (2.74 wt%/powder) B: 0~1.0 wt% (0~0.7 wt%/powder).

는 상태이므로, 유기체용액의 점도는 점차 증가하였으며 선단속도에 대하여 점성의 변화폭도 크게 나타나고 있다. 물함량이 극단으로 높은 81 wt%에서는 유기체용액은 일부 겔화가 일어나고 있으며, 약 400~800 cP의 높은 점도를 나타내며 선단속도의 영향을 크게 받았다. 결국, 용매중 물함량 변화에 따른 친수기와 소수기의 비율변화가 유발됨에 따라 유기체와 용매 상호간의 가용화 변화가 큰 것으로 보인다. 첨가한 유기체 가운데 바인더는 구조상 친수부와 소수부가 공존하는 쇠상고분자(linear polymer)이고 분산제는 친수성 쇠상고분자이므로 용매중 물의함량 변화에 따라 용매와 유기체의 가용성의 결과로 인한 점성변화로 보였다.

한편, 21 vol% NCZF 슬러리로부터 입자를 분리해 낸 유기체 상등액의 점도결과는 Fig. 3과 같다. 상등액은 모두 맑고 투명하였으며, 선단속도에 크게 의존하지 않는 뉴턴유체를 나타내어, 같은 조성비율의 유기체 용액이라 하더라도 NCZF입자가 혼합되었을 때와 혼합되지 않았을 때의 유기체용액의 점성거동은 상당한 차이를 나타내는 것을 볼 수 있다.

슬러리의 구성요소는 무기물 입자, 고분자, 용매로 되어 있고, 슬러리의 점성거동은 이들의 구성요소에 의해 지배된다. 첨가하는 슬러리 조성중 유기물들의 구성요소를 보면 슬러리의 분산을 위하여 분산제가 첨가되고, 또한 그린쉬트의 물성을 조절하기 위하여 결합제, 가스제가 첨가된다. 따

라서, 슬러리의 점성거동은 첨가되는 유기물들간의 복합적인 상호작용에 의하여 나타나게 된다. 구체적인 예로서는, 일정 조성의 용매일지라도 유기물들의 조성변화에 의해서, 또는 일정조성의 유기물일지라도 용매의 조성변화에 따른 용매효과(solvation effect)에 의해 유기물들간의 가용성이 다르게 나타나는 것은 필연적이라고 할 수 있다. 또한 첨가한 유기물이 무기물 입자에 흡착되고 남은 여분의 유기물들간의 상용성은 본래 첨가량에 의해 예상했던 것과는 다르게 나타날 수 있다. 이 때, 슬러리의 점성거동은 입자의 흡착량이 많을 경우, 입자의 흡착층에 의한 분산기구가 지배적이고, 흡착량이 적은 경우에는 여분의 고분자와 용매간의 상호작용이 지배적이게 된다. 따라서, NCZF 입자와 첨가되는 고분자의 조성이 일정할지라도, 용매의 조성변화 즉 용매중 물함량이 달라짐에 따라 유기물의 용매효과에 의한 가용성이 다르게 나타날 수 있다. 또한 슬러리중 고체입자에의 유기계의 흡착 혹은 선택적 흡착을 고려할 때 NCZF 슬러리의 점성거동에 미치는 유기제용액의 영향은 상당히 복잡하게 얽혀 있음을 예상할 수 있다.

슬러리의 제조시 고려사항인 용매와 유기물들간의 상호작용을 조사해보기 위하여 용매의 물함량 변화 범위에서 각각의 유기제용액의 가용성을 관찰한 결과를 보면 다음과 같다. 사용된 용매는 모두 극성이 매우 큰 상태이어서 본 연구의 물함량 범위에서는 모두 잘 섞이는 상태를 나타내고 무색투명하였다. 또한, 분산제, 가소제, 바인더는 모두 본 연구의 농도범위에서 용매의 물함량 변화에 대하여 가용성을 조사하여 본 결과 모두 무색투명한 상태를 나타내어 각각은 혼합용매에 대하여 가용성이 좋은 것으로 나타났다. 용매의 점도는 약 4 cP에서 2 cP의 범위에서 물함량이 적은 부분이 다소 높게 나타났다. 분산제, 가소제는 약 10 cP 이하의 점도를 나타냈으며 물함량이 높을수록 다소 낮은 점도를 나타내는 경향을 나타내었다. 그러나 바인더의 경우는 Fig. 3과 같이 점도의 변화는 60 cP에서 120 cP까지 변화하였으며 물함량 68%에서 가장 높은 점도를 나타내었다. 바인더는 분자량이 크고 구조상 친수부와 소수부가 공존하는 쇠상고분자(linear polymer)로서 용매중 물함량이 증가함에 따라 친수부의 가용성이 높아지고 바인더의 헤리에 의해 높은 점도를 나타내지만, 물함량 68%를 넘으면 상대적으로 용매중 소수부의 성분이 감소하여 바인더의 소수부의 가용성이 낮아짐에 따라 점도는 다시 낮아진 것으로 보인다. 본 연구에서 사용한 바인더의 친수부의 양은 KOH값으로 약 50 mg/g이었다.

바인더(B)와 가소제(P)의 상용성 조사를 위하여 16.0 wt%의 바인더용액(슬러리 기준으로 분말에 대하여 10.6

Table 3. Comptability of dispersant at 10.6 wt% of PACo and 2.74 wt% of PEG

Water (wt%) Dispersant (wt%)	42	51	60	68	74	78	81
0	O	O	O	O	O	O	O
0.1	X	X	X	O	O	O	O
0.3	X	X	X	X	O	O	O
0.5	X	X	X	X	X	O	O
0.7	X	X	X	X	X	X	O
Supernatant	O	O	O	O	O	O	O

O: transparent, X; opaque

wt%임)에 가소제를 10~100%의 범위로 첨가하여 가용성과 점성을 조사하였다. 그 결과, 유기제용액(B+P)은 물함량 변화 전구간에 걸쳐 투명하였으며 점도는 바인더용액만의 점도와 유사한 경향(Fig. 3의 B와 B+P)을 나타내어 바인더와 가소제는 상용성이 좋은 것으로 나타났다. 그리고, 바인더, 가소제, 그리고 분산제(D)의 상용성을 조사하기 위하여, 16.0 wt%의 B, 4.1 wt%의 P(슬러리 기준으로 분말에 대하여 2.74 wt%임)를 용해시킨 유기제용액(B+P)에 분산제를 0 wt%에서 1 wt%(슬러리 기준으로 분말에 대하여 0.7 wt%임) 범위로 첨가하여 상용성(Table 3)과 점도(Fig. 3)를 조사하였다. 유기제용액(B+P)에 소량의 분산제가 첨가되어도 가용성은 현저하게 떨어지고 있음을 볼 수 있으며, 분산제의 양이 증가함에 따라 가용화의 범위가 줄어들고 있음을 볼 수 있다. 그러나, 상등액의 경우는 모두 무색투명하게 나타나 물함량 변화 전 범위에 걸쳐 상용성이 좋은 것처럼 나타났다. 결국, 본 연구에서는 유기용매와 물함량 변화 범위에서 바인더와 가소제의 상용성은 좋은 것으로 보이지만, 슬러리 제조시 입자의 분산을 위해 필수적으로 첨가되는 분산제의 경우 상용성은 그다지 좋지 않은 것으로 나타났다. 한편, 상등액의 점도(Fig. 3)는 유기제용액(B+P)에 분산제가 0.6 wt%(슬러리 기준으로 분말에 대하여 0.3 wt%임)인 경우와 유사하게 나타난 것을 고려하면 NCZF 슬러리 제조시 분산제는 일부 NCZF 입자표면에 흡착되었을 가능성을 시사하고 있으며, 가용화 한계를 벗어난 유기제는 상등액 분리시 함께 분리되었을 가능성을 내포하고 있다.

슬러리의 점도에 미치는 유기계의 영향을 조사하기 위하여, 20°C에서 약 21 vol% NCZF 슬러리의 상대점도의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 상대점도는 혼합용매중 물함량의 변화에 따라 슬러리를 구성하고 있는 유기제용액(상등액)의 점도를 기준으로 슬러리의 점도와의 비($\eta_{rel} = \eta_{slurry} / \eta_{org}$)로 나타났다. 혼합용매중 물함량이 42~60 wt%에서 NCZF 슬러리의 상대점도는 상당히 높고 선단속도에 크게 의존하고

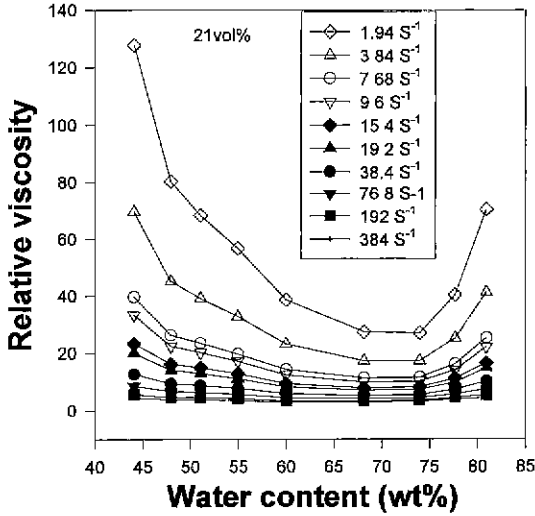


Fig. 4. Relative viscosity vs. water content.

있음을 보여주고 있으며, 물함량 68~74 wt%에서는 가장 낮게 나타났으며 선단속도에 거의 의존하지 않았다. 또한, 물함량이 증가하여 81 wt%에서 상대점도는 다시 높아지고 있었다.

한편, 물혼합 유기용매중 물함량 변화에 대하여, 유기체가 첨가되지 않은 입자의 표면하전(입자 A)과 유기체가 첨가된 NCZF 입자의 표면하전(입자 B)을 측정된 결과는 Table 4와 같다. 유기체를 첨가하지 않은 NCZF 입자와 혼합용매에서는 NCZF 입자의 표면하전의 절대치는 모두 40 mV 이상을 나타내어 침강실험에서 한달 이상동안 분산안정성을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다 그러나 슬러리를 제조하는 조성의 유기체를 투입하면 NCZF 입자의 표면하전의 절대값은 모두 20 mV이하로 나타나 입자의 표면하전에 의한 분산력은 크게 기대할 수 없었다. 따라서, 슬러리의 분산에 기여하는 다른 요인을 고려해 보아야 함을 알 수 있었다.

NCZF 입자에 흡착된 유기제양을 조사해 보기 위하여 용액중 물함량 변화에 따라 슬러리를 제조하고 원심분리에서 상등액(supernatant)을 분리하여 유기제의 흡착량을 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. 첨가한 유기제의 양(14.1 wt%)

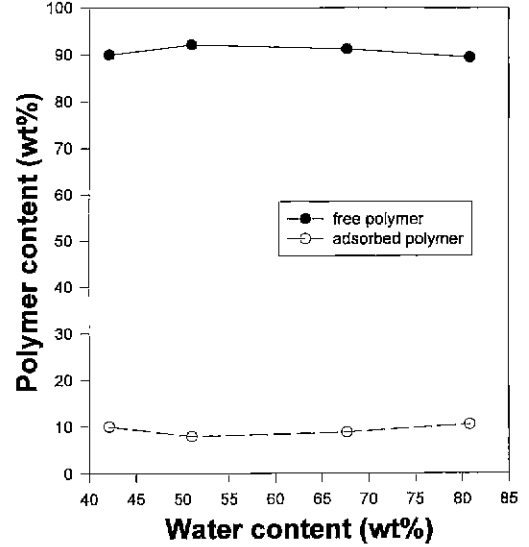


Fig. 5. Adsorbed polymer content on NiCuZn Ferrite vs. water content.

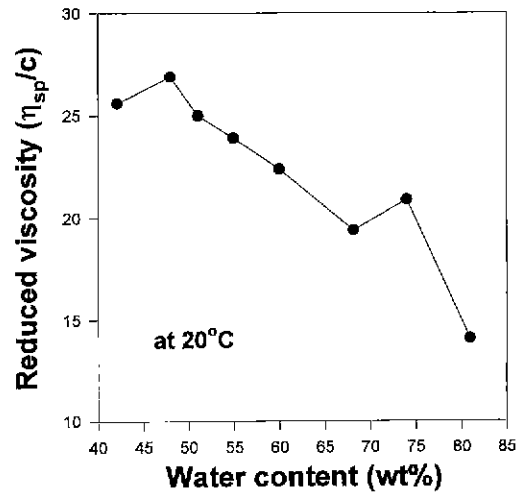


Fig. 6. Reduced viscosity of organics (B+D+P) at 0.01 g/ml.

중, 슬러리로 부터 분리된 유기제 양은 약 90%로 나타나 약 10% 만이 흡착된 결과를 나타내어 대부분의 유기고분자는 free polymer로 존재하고 있음을 알 수 있었다. 물함량 변화에 대하여 흡착량 변화는 거의 없었다. 결과적으로, 용매중

Table 4. Zeta potential of NiCuZn Ferrite particle vs. water content in medium

Water content in mixed solvent (wt%)	42	48	51	55	60	68	74	81
Particle A (mV)	-11.8	-20.4	-25.3	-21.6	-24.4	-23.3	-12.8	-6.1
Particle B (mV)	-47.1	-43.9	-42.8	-40.5	-40.6	-40.3	-46.3	-48.2

Particle A; NCZF+org+w/solv, particle B; NCZF+w/solv

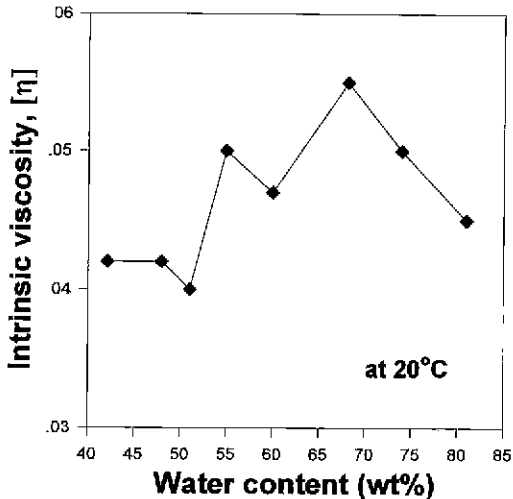


Fig. 7. Intrinsic viscosity of organics (B+P+D).

물함량이 달리 혼합된 혼합용매계에서 NCZF입자의 분산은 용액 중의 free polymer에 의해 나타나는 것으로 보인다. 따라서 물혼합 유기용매계에서 수계바인더를 이용한 NCZF 슬러리의 분산기구에 대하여는 별도의 고찰로 따로 보고하고자 한다.

슬러리 중의 free polymer의 거동이 슬러리의 점성에 미치는 영향이 클 것으로 기대되어, 20°C에서 유기용액의 물혼합 유기용매중 물함량 변화에 따라 환원점도(reduced viscosity)를 Fig. 6에 나타내었다. 유기체의 농도 약 0.01 g/ml(약 1%용액)에서 환원점도는 용액중의 물함량이 증가함에 따라 약 25 ml/g에서 14 ml/g로 거의 직선적으로 감소하고 있음을 볼 수 있다. 환원점도는 유기체의 단위 농도당 점도 증가율로서 어느 일정농도에서 분자들의 상호작용에 의해 생긴 점도 증가율을 각 분자로 평균한 것이다. 이는 어느 일정농도에서 분자의 평균으로 단위농도 당 유기체의 퍼짐성을 나타낸다.¹⁸⁾ 한편, 고유점도(Fig. 7)는 1개 고분자의 퍼짐성을 의미하므로, 분자량이 가장 큰 바인더가 고유 점도에 가장 크게 기여할 것을 알 수 있다. 따라서 고유점도의 경향은 바인더의 점도경향과 거의 유사하게 나타났으며, 바인더의 가용화가 가장 좋은 물함량 68%에서 가장 넓게 퍼져 있는 분자상태를 유지하고 있음을 알 수 있다. 환원점도의 결과를 음미하여 보면, 유기체의 혼합용매중 물함량이 낮을수록 변형이 어려운 고분자의 성격을 가지고 있어 환원점도가 높은 반면, 물함량이 많아질수록 변형이 쉬운 고분자의 성격을 가지고 있어 환원점도가 낮은 것으로 사료된다. 결국 free polymer의 거동은 용매중 물함량 변화에 따른 유기체의 가용화 상태의 변화에 기인한 것으로 보

Table 5. Mechanical properties of NiCuZn Ferrite green sheet.

Water content in mixed solvent (wt%)	42	55	68	74	81
Fracture stress (MPa)	3.3	4.4	2.1	2.7	3.4
Strain (%)	4.1	3.1	2.0	2.2	2.2
Young's Modulus (MPa)	79.7	146.3	110.8	124.8	157.8

이고 가용화가 낮은 범위에서는 free polymer가 상대적으로 강구(hard sphere)의 역할을 하게 된 것으로 사료된다. 한편, free polymer의 에멀전 형성여부에 대하여는 더욱 조사할 필요가 있다고 사료된다.

이상의 결과를 종합적으로 고찰하여 보면, 혼합용매중 물함량이 낮은 경우(물함량; 42~48 wt%), 상등액은 낮은 점도(Fig. 3)를 나타내면서 선단속도에 영향을 받지 않고 있으며, 환원점도(Fig. 6)는 약 25 ml/g로 물량변화 범위 중 가장 커서 free polymer는 유동성이 좋은 강구 상태로 보이며, NCZF 분말이 첨가되면 슬러리는 농도의 증가 형태로 나타나 슬러리의 점도(Fig. 1) 및 상대점도(Fig. 4)는 매우 높아지면서 슬러리 점성은 크게 선단속도 의존성을 나타내고 있는 것으로 보인다. 한편, 혼합용매중 물함량이 점차 증가할 경우(물함량; 55~74 wt%), 상등액은 높은 점도(Fig. 3)를 나타내고 있다. 물함량이 많을 경우 고유점도의 결과로부터 넓게 퍼져 있는 고분자상태임에도 불구하고, 환원점도는 감소하고 있는 것으로 보아 free polymer는 변형하기 쉬운 고분자로 볼 수 있으며, NCZF의 분말이 첨가되면 슬러리의 점도는 매우 낮아지면서 선단속도 의존성이 적어지고 있는 것으로 보인다. 더욱, 물함량이 81 wt%에 이르면, 유기체는 과량의 친수부와 소량의 소수부의 영향으로 free polymer는 급격히 가용화의 감소에 따른 고유점도의 감소로 강구의 성격을 띠게 되므로 상대점도는 다시 증가하는 추세를 보이며 thixotropic index 역시 다시 증가하고 있는 것을 볼 수 있다.

이상의 슬러리를 이용하여 Doctor blade법으로 제조한 그린시트의 인장강도와 변형률을 Table 5에 나타내었다. 제작된 그린시트는 물함량이 40~80% 범위에서 약 100 μm의 두께를 나타내었고, 그린시트의 강도는 2~8 MPa, 변형률은 2~6%, 영율은 80~160 MPa의 물성을 얻을 수 있어 적층 쉬트로서의 취급물성은 충분히 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 수계바인더를 이용하여 물을 혼합한 유기용매계 테이프 성형용 NiCuZn 페라이트 슬러리의 제조 가능성성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 물이 40~80% 첨가된 환경친화형 혼합유기용매계 슬러리의 제조가 가능하였다.
2. 물혼합 유기용매계 슬러리의 입자분산은 입자의 표면 하전에 크게 기대할 수 없었으며, 슬러리 중 free polymer의 거동이 슬러리의 점성변화에 큰 영향을 주었다.
3. 물혼합 유기용매계의 슬러리로 부터 약 100 μm 두께의 그린시트를 제조할 수 있었으며, 적층쉬트로서의 취급 물성을 충분히 얻을 수 있었다.

사 사

본 연구에 수계 바인더를 제공하여 주신 애경화학(주)에 심심한 감사를 드립니다.

참고문헌

1. 변태봉, 손진근, 백태선 : "국내 원료용 산화철의 현황과 전망", *요업기술*, 11, 272-279 (1996)
2. 류병환, 이정민, 고재천 : "실리카계 물질에 의한 산화철 입자의 표면개질", *공업화학회지*, 8(5), 830-836 (1997).
3. J.C. Koh, B.H. Ryu, Y.M. Yu, Y.K. Lee, and J.M. Lee : "Characterization of NiCuZn Ferrite Slurry and Green Sheet Using Water Mixed Medium System", *J. The Magnetics Soc., Japan*, 22, Supplement, No. S1, 170-172 (1998).
4. 류병환, 이영국, 유영문, 고재천 : "수계-비수계 혼합용매계의 테이프성형용 NiCuZn Ferrite 슬러리의 레올로지", *일본분체공학회 추계연구발표회 초록집*, 118-122 (1996).
5. 류병환, 김선희, 최경숙, 고재천 : "습식볼밀링에 의한 다 성분 원료의 혼합 및 분쇄공정의 고찰", *한국자기학회지*, 5(6), 928-935 (1995).
6. 류병환, 김선희, 최경숙, 고재천 : "성형압력 및 온도변화에 따른 초기투자율과 결보기밀도에 관한 고찰", *한국자기학회지*, 5(6), 928-935 (1995).
7. 남중희, 오재희 : "NiCuZn Ferrite의 특성에 미치는 조성의 영향", *한국자기학회지* 5(3), 191-196 (1995).
8. H. Salze : "Integrated Passive Functions; Toward a New Generation of Chips", *Electroceramic IV, 4th International Conference on Electronic Ceramics & Application* Ed. by R. Waser, Becker-kuns, Aachen, 1055-1060 (1994).
9. Takeshi Nomura and Atsuyuki nakano : "New Evolution of Ferrite for Multilayer Chip Components", *ICF 6*, 1198-1201 (1992)
10. Jan Mewis William J. Frith, Trevor A. Strivens, William B. Russel : "The Rheology of Suspensions Containing Polymerically Stabilized Particles", *AICHE Journal*, 35(3), 415-422 (1989).
11. D. Andrew R. Jones, Bruce Leary, and David V. Boger : "The Rheology of a Concentrated Colloidal Suspension of Hard Spheres", *J. of Colloid and Int. Sci.* 147(2), 479-495 (1991).
12. Tatsuo Sato, Shigeru Kohnosu : "Effect of Polyvinylpyrrolidone on the Physical Properties of Titanium Dioxide Suspension", *Colloids and Surfaces A: Physico-Chemical and Engineering Aspects*, 88, 197-205 (1994).
13. Silke Neubauser, Walter Richtering : "Rheology and Diffusion in Concentrated Sterically Stabilized Polymer Dispersions", *Colloids and Surfaces A: Physico-Chemical and Engineering Aspects*, 97, 39-51 (1995).
14. 柳炳煥 et al. : "테이프成形에 이용하는水系アルミナスラリーの流動特性", *Journal of the ceramic society of Japan*, 101(6), 643-648 (1993).
15. Paul Nahass, Kent Bowen : "Prediction and Explanation of Aging Shrinkage in Tape Cast Ceramic Green Sheet", *J. Am. Ceram. Soc.* 75(9), 2973-78 (1992).
16. M. J. Cima, et al. "Aqueous Processing of Mullite-Containing Green Sheets", *J. Am. Ceram. Soc.* 74(10), 2443-47 (1991).
17. K. Nagata : "Effect of Functionalities of Binders on Rheological Behavior of Alumina Suspension and Properties of Green Sheets", *J. Ceram. Soc. Japan*, 101(8), 845-49 (1993).
18. 中川鶴太郎 : "レオロジー", chapter 4, 第2版, 126-147, *岩波全書* (1989).