

비수계 테잎성형공정의 유기공정변수의 변화에 따른 티탄산바륨-붕규산염유리계 현탁액의 분산안정성

여정구 · 최성철[†]

한양대학교 공과대학 세라믹공학과

Effect of Organic Processing Parameters in Non-aqueous Tape-casting on Dispersion Stability of Barium Titanate-Borosilicate Glass Based Suspensions

Jeong-Gu Yeo and Sung-Churl Choi[†]

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University

(2003년 8월 1일 받음, 2003년 10월 16일 최종수정본 받음)

Abstract The effect of organic processing parameters on the dispersion stability of the BaTiO₃-based dielectric particles and borosilicate glass particulate suspensions was investigated in a system where organic solvents, dispersant, binder and modifier were used as processing additives in a low temperature cofired ceramic fabrication processes. Two- and three-component organic solvents were used to disperse ceramic particles and it was found the better stability in the particulate suspension prepared in a bi-solvent, which consists of toluene and ethanol in a non-azeotropic composition. The addition amount of organic additives had a great impact on dispersion in the present investigation. The flow curves of the suspensions prepared with binder and modifier were fitted according to the power-law equation, which indicates that the internal structure of the suspension could be disturbed under the applied shear stress. Finally, the LTCC green tapes were successfully tape-cast based upon the optimum formulation of LTCC suspension and its microstructure was compared with that of the hard-agglomerates.

Key words dispersion stability, BaTiO₃, borosilicate glass, non-aqueous, organic additives

1. 서 론

최근 전기·전자 산업의 급속한 발달에 있어서 세라믹 부품 패키징 기술이 큰 관심을 끌고있다.¹⁾ 그중에서도 저온 동시소결 세라믹스(low temperature cofired ceramics, LTCC)는 저항(resistors), 유전소자(capacitors), 그리고 유도기(inductor)를 대기 분위기 하에서 열처리하여 하나의 칩 내에 구현하는 기술로써 차세대 세라믹 부품으로 큰 각광을 받고있다.²⁾ 그러나, LTCC의 제조를 위해서는 세라믹스와 금속간의 물리적 특성(열팽창계수 등)에 기인하는 상이한 소결거동을 조절하는 것이 필요하며, 특히 페로브스카이트 구조를 갖는 티탄산바륨계 세라믹스와 금속 전극간의 동시 열처리가 필수적으로 해결되어야 할 점이다.³⁾ 최근까지 활발히 개발되고있는 다층 세라믹 유전체(multilayered ceramic capacitors, MLCC)의 제조기술은 초박막화, 다층화, 고신뢰성화 등의 연구목표를 새로이 설정하여 보다 더 얇은, 즉 2 μm 이하의 박막 성형을 위한 공정개발에 노력하고있다. 이에 반해, LTCC 부품의

제조에 있어서는 다양한 금속배선 조직과 다층구조의 형성을 위해 후막성형공정을 바탕으로 하여 개발되고있으며, 아직 개발초기 단계에 머물러 있는 실정이다. 다층구조의 세라믹 테잎을 성형하는 기술로 전세계적으로 테잎 성형 공정이 널리 사용되고있으며, 대부분의 테잎성형 공정은 유기용매를 사용한 습식 공정에 그 기반을 두고있다.⁴⁾ 다른 건식성형법과 달리, 습식성형에 있어서 안정된 현탁액의 제조가 가장 중요한 요소이며, 현탁액의 특성이 성형체의 균일한 구조의 발현 및 신뢰성 있는 제품을 제조하는데 밀접하게 관련되어있다.⁵⁾ 이러한 현탁액의 안정성은 입자간 해고(deflocculation)와 응집(flocculation)간의 상호작용에 따라 달라진다고 알려져 있으며,⁶⁾ 입자간에 작용하는 반발력과 인력의 변화에 따라 강한 응집체(hard agglomeration), 약한 응집구조(weakly-flocculated suspension), 잘 분산된 구조(well-dispersed suspension) 등의 다양한 현탁액을 제조할 수 있다는 건 널리 알려져 있다.^{6,7)} 분산 안정화된 세라믹 현탁액의 제조를 위해서는 입자간 응력을 조절하는데 있어 입자내 유도된 전기모멘트 간의 상호작용에 기인하는 반데르발스 인력(van der Waals attractive force) 항의 조절보다는 입자간에 작

[†]E-Mail : choi0505@hanyang.ac.kr

용하는 반발력의 변화가 용이하며, 입자간에 작용하는 반발력으로는 정전기적 반발력(electrostatic repulsive force), 고분자 첨가물의 입체적 장애(steric hindrance) 기구, 또는 두 기구의 복합효과(electrosteric repulsive force)에 의한 안정성을 도모하는 것이 일반적이다.⁶⁾ 이를 위해서는, 적절한 용매 및 유기첨가물을 선택함으로써 입자간 응력들을 변화시킬 수 있으며,⁸⁻¹⁰⁾ 세라믹 원료분말, 유기용매, 그리고 유기첨가물의 세가지 성분간의 상호작용의 결과로 거시적인 현탁액의 특성들(유변학적 거동, 입자의 제타전위 등)을 발현하게 되는 것이다. 따라서, 우수한 분산안정성을 갖는 현탁액의 제조를 위해서는 세라믹 입자와 용매간의 상호작용 뿐만 아니라, 입자/용매/고분자 간의 상호작용에 대한 폭넓은 이해가 우선적으로 필요하다. 이를 위해서 본 연구에서는 LTCC 테잎성형을 위해 이용되고있는 세라믹 현탁액의 분산안정성을 공정첨가물과의 상호작용에 대해서 고찰하고자 하며, 이러한 연구결과는 LTCC 테잎 뿐만 아니라 다층 세라믹 부품으로 활용되는 티탄산바륨의 비수계 제조공정에도 널리 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험 방법

LTCC 성형테잎 제작을 위해 상업적으로 사용되고있는 티탄산 바륨계 유전체 분말(MBT, Fuji Titanium Industry Co. Ltd, Osaka, Japan)을 출발원료로써 사용하였다. 점성유동에 의한 치밀화를 개선시키고자 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 계 복합조성의 유리분말을 MBT 원료분말과 적정비율로 혼합하였으며, 각 원료분말의 물리화학적 특성을 Table 1에 나타내었다. 원료분말의 현탁액을 제조하기 위해 톨루엔을 기본으로 한 유기용매들의 혼합조성을 사용하였으며, 톨루엔/에탄올 계의 2성분계 및 톨루엔/에탄올/부탄올의 3성분계 유기용매를 적정 비율로 혼합하여 제조한 후, 분말을 이에 분산시켰다. 실험에 사용된 톨루엔, 에탄올, 부탄올 등은 분석용 시약등급의 유기용매를 사용하였다. 비수계 테잎성형공정을 위한 유기첨가제로써 분산제, 결합제와 결합제의 성능을 조절하기위한 첨가제를 사용하였으며, phosphate ester (Toho Chemical Industry, Tokyo, Japan) 를 분산제로, 평균분자량 65,000을 갖는 poly(vinyl butyral) (PVB, 유리전이온도 $T_g = 62\sim 72^\circ\text{C}$, BUTVAR®, Solutia Inc., St Louis, MO)를 결합제로 선택하였으며, PVB 첨가에 따른 현탁액의 겔화를 방지하기 위해 hexylene glycol($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$, molecular mass $M_r = 118 \text{ g/mol}$, Ferro Corp., Cleveland, OH)을 조절제로 첨가하였다. 분산제와 결합제로 선택한 유기물들은 비수계 테잎 성형을 위해 폭넓게 사용되고있는 첨가물이다.^{9,11)}

슬러리의 제조를 위해, 우선 25 vol%의 원료분말을 유기용매에 현탁시킨후 분산제와 조절제를 첨가하여 2시간 동안 습식밀링을 행하였다. 본 연구에서 제조한 모든 슬러리에 있어서 원료분말은 중량비를 기준으로 95%의

MBT와 5%의 유리분말을 혼합하여 사용하였다. 분산제와 조절제는 고체분말의 중량을 기준으로 0.5%와 10%만큼 첨가하였으며, 이 첨가량의 결정에 대해서는 다음장에서 상세히 다루고자 한다. 분산제와 조절제가 들어있는 슬러리를 1차 분쇄를 행하고서 PVB 결합제 용액을 적정 비율로 첨가하였으며, 12시간동안 상온 하에서 습식 밀링을 행하여 유기물과 세라믹 입자간의 반응을 돕고 평형분산시스템을 확립할 수 있도록 하였다.

비수계 LTCC 슬러리의 안정성과 유기공정첨가물의 첨가에 따른 유변학적 거동을 측정하기위해 실린더 형태의 점도계 (MCR300, Paar Physica, Germany)를 사용하였다. 동심점을 갖는 실린더를 부착하여 전단속도를 증가시켜 가면서 점도를 측정하였으며, 측정시 자체적으로 제작한 테프론 재질의 덮개를 사용하여 유기물의 휘발을 최대한 방지하였다. 실험목적에 맞춰 용액의 겔보기 점도(apparent viscosity)와 상대점도(relative viscosity)를 나타내었으며,¹²⁾ 용액의 상대점도치를 구하기 위해 용액내 분산된 폴리머 용액만을 원심분리기를 이용하여 채취하였고, 이 용액의 점도값을 위와 동일한 점도계를 사용하여 측정하였다.

PVB 결합제의 첨가에 따른 유리분말과의 반응에 의한 겔화현상을 관찰하기위해 건조된 시편의 미세구조를 주사전자현미경(scanning electron microscope, JSM 5900LV, JEOL, Tokyo, Japan)을 이용하였다. 겔화된 시편의 미세구조는 본 연구결과로부터 결정된 안정한 슬러리 제조조건을 바탕으로 제조한 성형시트의 미세구조와 비교 관찰되었다. 이를 위해서, 자체적으로 제작한 테잎 캐스터를 이용하였으며, Mylar 필름상에서 200 μm 의 두께로 성형하였다. 캐스팅시 전단속도는 1 cm s^{-1} 으로 조절하였으며, 밀봉된 공간내에서 24시간 동안 건조 후 2.5 cm^2 크기의 직사각형 시편을 채취하였다. 이후 건조된 시편을 액화질소 내에서 급냉시켜 파괴면을 관찰하였으며, 이때 SEM 기계의 가속전압은 20 kV이었다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 원료 분말들의 표면전하특성을 알아보기 위해 동전기학적 음파 진폭(electrokinetic sonic amplitude, ESA) 측정을 행하였으며, 유기용매 하에서 발현되는 낮은 표면전하를 피하기 위하여 물을 주 용매로 하여 측정하였다. 원료 배합비중 가장 많은 부분을 차지하는 티탄산바륨계 원료(MBT) 분말의 경우, 수소이온농도의 변화에 따라 전형적인 세라믹 분말의 표면전하거동과 유사한 양상을 보이고있었으며, 등전위점(isoelectric point, IEP)은 대략 $\text{pH} = 5.0$ 임을 알 수 있었다. 순수 티탄산바륨의 등전위점이 $\text{pH} 9.8$ 부근의 염기성 영역에서 나타나는데 반해,⁹⁾ 본 연구에서 사용된 등전위점은 약 산성 영역에 속하고있다. 이것은 원료로 사용된 MBT 분말의 원료조성에서 그 원인을 찾을 수가 있으며, 불순물로서 수 %정도 존재하는 SnO_2 의 영향으로 판단되었

다. SnO₂의 표면전하특성을 관찰한 최근 연구결과¹³⁾에서 SnO₂의 등전위점이 pH = 4.0의 산성영역으로 보고된 바 있다. 따라서 MBT 분말의 표면전하특성은 양(+)으로 하전된 표면을 띠는 기존의 BaTiO₃ 입자와 달리, SnO₂에 의한 표면이 개질되어 음(-)의 전하를 갖는 것으로 짐작할 수 있었다. 입자표면의 하전상태가 달라짐에 따라 기존의 연구결과에서 확립된 최적으로 분산된 비수계 BaTiO₃ 현탁액의 환경도 달라질 것으로 생각된다.

같은 방식으로 붕규산염유리 분말의 표면전하특성을 ESA로 측정하였으나, 산-염기 적정을 위해 첨가한 HCl의 지속적인 투여에도 불구하고 pH = 10 이하의 수소이온농도 영역에서 데이터를 구할 수가 없었다. 이와 같은 현상은 구성성분의 용액내부로 용출되면서 균일한 표면 전하를 띠지 못하는 경우에 자주 관찰된다. 일반적으로 붕규산염 유리가 물 속에 침적되었을 때, 물과의 화학적 반응이 발생하기 쉽다. 붕규산염 유리와 물과의 반응은 percolation 기구에 의해 설명이 되는데,¹⁴⁾ 유리 기지상 내부로 물 분자가 침투하여 유리의 구성성분중 가용성 성분인 알칼리(본 연구에서 사용된 유리의 경우, Li₂O가 해당)와 붕소(boron)를 용해시키는 것이다. 특히, 표면으로 확산되어 나온 붕소는 표면에 기존재하는 Si 성분보다 상온에서 훨씬 용해되기 쉽기 때문에,¹⁵⁾ 이와 같은 붕소와 알칼리 성분의 강한 용출반응으로 산-염기 적정에 대한 표면전위의 측정이 불가능했던 것으로 생각되며, 본 연구에서 사용한 붕규산염 유리분말은 강한 염기성 표면을 갖는 것으로 예상된다. 유리 분말의 산-염기성을 판단하기 위한 방법으로 광학적 염기도(optical basicity, Λ)를 측정하는 방법이 알려져 있는데,¹⁶⁾ J.A. Duffy¹⁶⁾가 사용한 수식에 의거해, 본 연구에서 사용한 붕규산염 유리의 산-염기도를 계산한 결과 $\Lambda = 0.56$ 으로 염기성 표면을 갖는 것임을 확인하였다. 이 값은 일반적인 B₂O₃-SiO₂계 유리의 경우 $\Lambda = 0.46$ 의 값으로 가져 산성 표면을 띠며, 본 연구에 사용된 유리의 경우 Ca나 Li 등의 성분들이 첨가되면서 표면상태를 변질시킨 것으로 짐작된다.

실제조공정에서 사용되는 유기공정조건에 맞춰 MBT-유리 현탁액을 제조하였으며, 각각의 유기공정변수에 따른 현탁액의 분산안정성을 고찰하였다. 먼저 용매의 선택에 따른 현탁액의 유변학적 거동을 조사하였으며 그 결과를 Fig. 2에 도식화하였다. 이때 사용된 용매는 톨루엔-에탄올의 2성분계 유기용매와 톨루엔-에탄올-부탄올의 3성분계 용매였다. 전단속도의 변화에 따라 두 현탁액의 상대점도값은 감소하는 경향을 보이고 있으며, 세라믹 현탁액에서 흔히 나타나는 면찰담화(shear thinning) 거동을 따르고 있었다. 이것은 가해진 전단력이 현탁액의 구조를 변동시키고 있음을 의미하며, 면찰담화 혹은 유사가소성(pseudoplastic) 거동은 열적 불규칙화 과정에 대한 점성력의 작용으로 발생하는 현상으로 알려져 있다.¹⁷⁾ 초기의 느린 전단속도에서는 열적 브라운 운동에 의한 지배적인 영역으로 현탁액은 평형상태의 구조를 취하고 있으나, 점차로 빨라지는 전단속도에 따라 점성력이 우세해

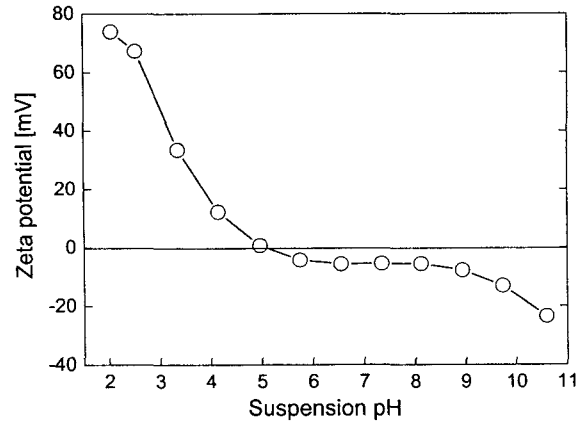


Fig. 1. Electrokinetic titration curve for MBT as a function of suspension pH. Data for glass particulate suspensions could not be obtained in the ESA measurement.

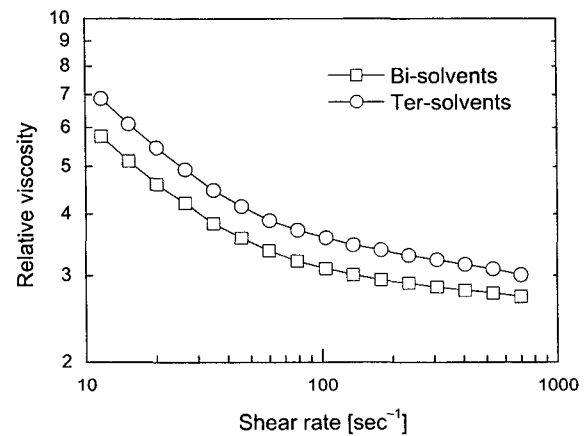


Fig. 2. Flow curves of a suspension containing MBT and glass powders with a 25% solid volume fraction as a function of shear rate. Suspensions were prepared in the different solvents; toluene/ethanol bi-solvent (square symbols) and toluene/ethanol/butanol ter-solvent (circle symbols).

지며 입자표면에 작용하는 유체동력학적 힘이 현탁액의 구조를 변화시켜 점도를 낮추게 되며,^{17,18)} 보다 더 높은 전단속도에서는 구조의 배향이 상당히 진행되어 연속상으로 이루어진 층들에 의해 분리된 입자층들이 형성되면서 최소가 되는 점도값을 보이게 된다.¹⁷⁾

Fig. 2에서 보듯이, 톨루엔-에탄올 이성분계 용매의 사용이 삼성분계 용매보다 상대적으로 측정된 전단속도 전 영역에서 낮은 점도값을 보이고 있고 그 변화의 기울기도 근소하게 낮게 나타났으며, 이로 미루어 이성분계의 사용이 현탁액의 용매로서 삼성분계 용매보다 더 적절한 것으로 판단되었다. 또한, 이성분계 유기용매의 조성이 MBT-유리 현탁액의 유변학적 거동에 미치는 영향을 점도계를 사용하여 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 현탁액의 점도값은 에탄올을 20% 첨가시까지 감소하다가 더 많이 첨가함에 따라 서서히 증가하는 경향을 보였다. 그림에서 순수한 톨루엔 100% 용매에 분

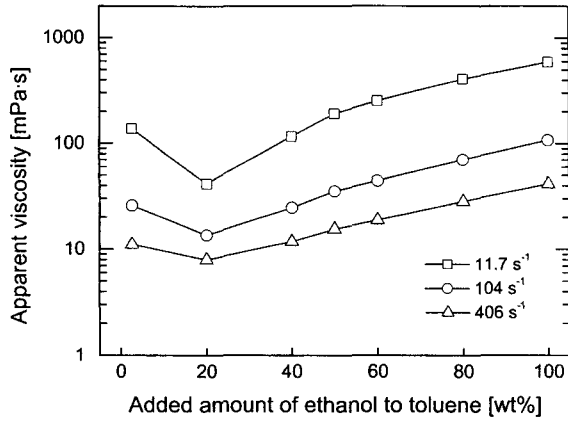


Fig. 3. Rheological behaviors as a function of the bi-solvent mixing ratio for the 25 vol.% solids suspension prepared in toluene/ethanol bi-solvent. Mixing ratios of ethanol to toluene were varied from 2.5:97.5 to 100:0, and each point were experimentally obtained varying shear rate of 1-700/s.

산된 현탁액의 점도값을 나타내지 않았는데, 이는 제조한 현탁액이 극히 낮은 유동성을 지녀 신뢰성 있는 점도값을 실험적으로 구할 수가 없었기 때문이며, 소량의 에탄올이 첨가됨에 따라 점도값이 감소하였다. 따라서, 소량이라도 에탄올을 첨가하지 않고서는 안정한 LTCC 용액을 제조하는 것이 어려울 것으로 사료된다.

에탄올 첨가에 따른 LTCC 슬러리의 유동성이 향상되는 이유에 대해서는 톨루엔과 에탄올이 갖는 물리화학적 특성에서 그 원인을 찾을 수가 있다. 유기용매를 제외한 동일한 슬러리 제조조건 하에서 각기 다른 용매에 현탁되어있는 MBT 입자간의 반발력을 동일하다고 가정할 때, 입자간 인력항인 반데르발스 힘(van der Waals force)에 비례하는 입자/용매/입자 간의 유효 Hamaker 상수를 계산하였다.¹⁹⁾ 계산식에 사용한 각각의 유전율(dielectric constant, ϵ)을 Table 1에 정리하였다.²⁰⁾ 계산결과, MBT/톨루엔/MBT의 유효 Hamaker 상수값은 35.42 kT을, MBT/에탄올/MBT의 경우 0.08 kT 값을 가짐을 알 수 있었다. 따라서, 두 시스템의 유효 Hamaker 상수를 비교해보면 톨루엔에 현탁된 MBT 입자들간에 매우 큰 반데르발스 인력이 작용하고 있음을 알 수 있으며, 톨루엔에 분산시킨 현탁액의 경우 이러한 입자간 강한 인력에

의해 유동성이 나뉘어나 점차로 늘어나는 에탄올의 첨가에 따라 입자간 인력이 약해지면서 현탁액의 점도를 크게 낮추는 것으로 이해할 수 있었다. 그러나, 이와 같은 유동성의 향상은 20% 이상 첨가시부터 100% 에탄올만의 유기용매를 사용했을 경우까지 서서히 현탁액의 점도값이 증가하는 것으로 보아, 용액의 안정성에 기여하는 다른 인자, 즉 유기용매 간의 상대적인 극성(polarity)과 소수성(hydrophobicity)과 밀접한 관련이 있는 것으로 생각된다. 기존의 연구결과에서 비수계 용매하에서의 세라믹 분산계의 안정성은 구성물질 간의 상대적인 산-염기 상호작용(acid-base interaction)에 의해 영향받는다고 알려져 있다.²¹⁾ 일반적으로, 톨루엔은 약한 염기성의 비극성 용매이며 에탄올은 상대적으로 큰 유전상수를 갖는 약 염기성 용매이다. 따라서, 기존의 BaTiO₃ 입자와 달리 본 연구에서 사용된 MBT 입자들은 약산성의 표면을 띠고 있어 동일한 약산성을 지닌 에탄올과의 상호작용이 약해지게 된다. 이와 같은 경향은 에탄올의 함량이 증가함에 따라 현탁액 점성이 증가하는 결과로부터 확인할 수 있다. 이러한 현상은 순수 티탄산바륨 콜로이드 특성과 다른 결과를 보이고있으며, 그 원인을 MBT 입자표면의 변화로부터 찾을 수가 있을 것이다.

Fig. 3의 유동곡선으로부터 톨루엔-에탄올 조성변화에 따라 현탁액의 유동성이 달라질 수 있음을 확인하였다. 구체적인 점도값의 비교로부터 현탁액 내에 20 wt%의 에탄올을 첨가하였을 때 최저 점도값을 보였으며, 에탄올을 더 많이 첨가할수록 점도값의 상승을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 최적의 유기용매 혼합조성을 결정하였으며, 이후의 실험에서 사용된 현탁액에서는 80:20 mass%의 톨루엔:에탄올 이성분계 용매를 사용하여 제조하였다. 이와 같은 조성비는 톨루엔과 에탄올의 공비조성(azeotropic composition), 즉 32:68 mass%의 톨루엔:에탄올 비율과 다른 것이다. 유기용매를 사용하는 통상적인 습식성형공정에서는 끓는 점을 낮게 함으로써 용매의 휘발을 증대시키고자 양의 공비조성(positive azeotrope)을 갖는 이성분계 혹은 삼성분계의 유기용매를 사용하고 있으나,²²⁾ 본 연구에서 얻어진 결과는 원료분말의 슬러리 제조에 있어 최저 점도값을 보이는 조성과는 다를 수 있음을 확인하였다. 공비조성과 다르게 유기용

Table 1. Physical and chemical properties of the starting materials and organic solvents used in the present study.

Material	Specific surface area [m ² g ⁻¹]	Dielectric constant ^a	A _L ^b (kT)	A _{S/L/S} ^c (kT)
MBT	3.08 ^d	37.5 ^d		
Glass	2.03 ^d			
Toluene		2.39	16.75	35.42
Ethanol		25.3	95.27	0.08
Butanol		17.84	88.52	0.40

^aValues at 20°C, from Ref.²⁰⁾

^bEstimated Hamaker constants of liquids in vacuum (see Ref.¹⁹⁾).

^cEstimated Hamaker constants for the combined system of MBT/solvent/MBT with the equation (see Ref.¹⁹⁾).

^dMaterials specification provided by the manufacturer.

매를 혼합해 사용했을 경우에 후속공정인 건조(drying) 공정에서 유기물의 휘발에 있어 공비용매와는 다른 효과를 가져올 수 있을 것이다. 즉, 각각의 유기용매가 갖는 끓는점의 차이에 따라 유기물의 제거는 다단계로 제거가 진행될 수 있으며, 더욱 장시간에 걸쳐 공비조성에 비해 상대적으로 높은 온도에서까지 액체를 통한 물질이동의 경로로 활용됨에 따라 휘발성 유기물의 제거 효율을 향상시킬 수 있으리라 생각되며, 최근에 이에 대한 연구 결과²³⁾가 발표된 바 있다.

LTCC 후막성형공정을 위해서 여러 유기공정 첨가제가 사용되고있다. 슬러리의 기능을 조절하는 분산제(dispersant), 결합제(binder) 및 조절제(modifier)의 첨가에 따른 MBT-유리 슬러리의 분산 안정성을 점도계를 사용하여 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 먼저, 분산제로 사용되는 phosphate ester의 첨가량에 따른 슬러리의 점도를 측정된 결과(Fig. 4A 참조), 0.10 wt%의 소량 첨가시 면찰농화(shear thinning) 거동을 보이다가 0.25 wt% 이상 첨가시 점도값의 큰 하락을 보였으며 전체 전단속도영역에서 점도의 변화는 크지 않은 것으로 보아, 일정량 이상의 분산제가 첨가되었을 때 현탁액의 분산 안정성이 개선되는 것을 의미한다. Phosphate ester는 비수계 용매내에 용해되어 어느 정도의 길이를 갖는 비극성 꼬리(nonpolar tail)의 존재로 인하여 입자간 접근을 방해하는 입체적 장애(steric hindrance) 뿐만 아니라, 관능기(functional group)로 존재하는 수산화기(hydroxyl group)에 의한 정전기적 반발력(electrostatic repulsion)도 함께 작용하는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 분산제인 phosphate ester의 첨가에 따라 위와 같은 안정화 효과가 증대되는 것을 Fig. 4A로부터 확인할 수 있다. 첨가량에 따른 현탁액의 유동곡선을 살펴보면, 0.25% 첨가된 현탁액은 빠른 전단속도에서 점도값의 근소한 상승을 보여주고 있으며, 0.5%이상 첨가하였을 경우에는 이와 반대로 빠른 전단속도에서 낮아지는 점성을 보여주었다. 전단속도의 변화에 대해서 점도값의 상승(면찰농화, shear thinning) 현상은 충분히 사슬이 긴 고분자 용액의 경우에 엉킴(entanglement)의 정도가 심해져 발생할 수 있다.¹⁷⁾ 그러나, 본 연구에서 사용한 phosphate ester의 평균 분자량이 1,700 g/mol임을 고려할 때, 고분자 용액에서 발생하는 면찰농화라고 보기 어려우며, 가해진 응력에 의해 현탁액 내부구조가 불규칙적으로 배열함으로써 발생하는 것으로 추측된다. 이 현상은 0.50% 첨가시 사라졌으며, 이러한 결과로부터 테일성형을 위한 분산제 첨가량을 0.5%로 결정하였다.

결합제의 첨가 및 그 결합제의 성능을 조절하기 위한 조절제가 MBT-유리 슬러리에 미치는 영향에 대해서도 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 4B에 도식화하였다. 후막 성형테일에 적절한 강도를 제공하기위해서 첨가된 poly(vinyl butyral) (PVB) 결합제는 그 첨가량이 늘어남에 따라 슬러리의 점도를 급격하게 증가시키고있음을 알 수 있었으며, 전단속도의 측정범위에 있어 적은 첨가량에서

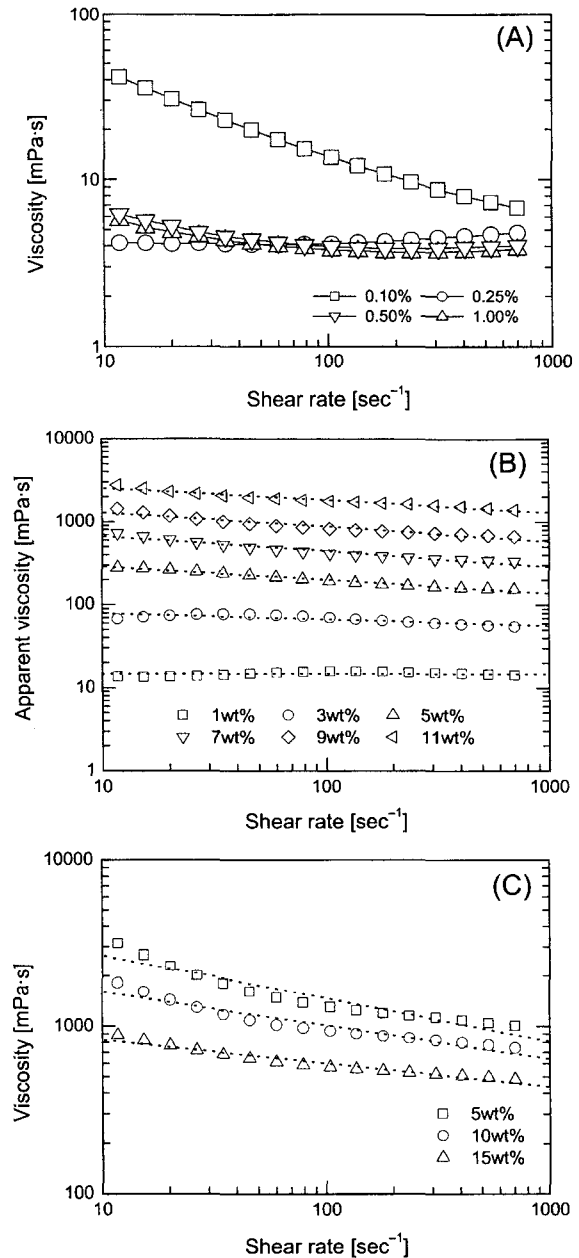


Fig. 4. Flow curves of the 25 vol.% solids suspension prepared at different mass fractions with organic additives added as a function of shear rate; (A) phosphate ester, (B) poly(vinyl butyral), and (C) hexylene glycol.

준뉴턴성의 유동성을, 그리고 첨가량이 5 wt% 이상 늘어남에 따라 근소한 유사가소성(pseudoplastic) 거동을 보여주었다. PVB 결합제의 성능을 조절하기 위해 추가적으로 첨가되는 hexylene glycol 조절제의 첨가에 따른 슬러리의 유동성을 조사한 결과(Fig. 4C 참조), 본 연구에서 선택한 최대첨가량(15 wt%)까지 동일한 곡선을 그리며 슬러리의 점도값이 낮아지고있음을 관찰할 수 있었다. 통상적인 경험률에 따른 후막 성형공정상 슬러리 제조조건으로써 100 sec⁻¹의 전단속도에서 1,000-2,000 mPa·s 영역의 점도값이 적절한 것으로 판단하였으며, 지금까지의 실험결과로부터 후막 테일 성형을 위한 최적의

슬러리 조성을 0.5 wt% phosphate ester + 9 wt% poly (vinyl butyral) + 10 wt% hexylene glycol로 선정하였다.

Fig. 4의 그림에서 보여준 유동성의 정량적인 비교를 위해 각각의 유동곡선들을 멱수 법칙(power-law)의 방정식($\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$)에 의거해 근사하였다.¹⁷⁾ 여기서, η 는 용액의 점도치 [mPa·s], $\dot{\gamma}$ 는 전단속도 [s^{-1}], 그리고 K 와 n 은 상수이다. Fig. 4B의 점도값들에 대한 곡선피팅을 행한 결과, 멱수법칙의 인자 n 값은 5 wt% 를 전후해 다른 값을 취하는 것을 확인할 수 있었으며, 5 wt% 미만의 PVB 첨가시에 $n = 1.023$ 의 값을, 그리고 5 wt% 이상 첨가시켰을 때 평균적으로 $n = 0.84$ 의 값을 보였다. PVB 결합제의 성능을 조절하기 위해 첨가된 hexylene glycol 조절제의 함량변화에 따른 슬러리의 유동성을 정량적으로 비교하기 위하여 위와 동일한 멱수법칙의 방정식에 따라 Fig. 4C의 점도값들을 근사시켰다. 그 결과, n 값은 0.74~0.86 영역의 값을 보였으며, 첨가량에 따라 n 값이 근소하게 커졌다. 이와 같은 현상은 슬러리의 유사가소성(pseudoplasticity)이 약해짐을 의미하는 것으로 생각할 수 있다. 이러한 경향성은 이 반응에 참여하고있는 조절제의 함량이 증대됨에 따라 강한 결합을 이루고있는 초기 구조의 변동폭이 증대되면서 가해지는 응력에 대해 충분히 배향될 수 있는 구조를 형성하게 됨으로써 슬러리의 전단속도에 따른 점도값의 감소경향이 작아지는 것으로 사료된다.

Fig. 4C의 결과에서 hexylene glycol 조절제의 첨가없이 PVB 결합제만을 사용했을 때 슬러리의 높은 점성으로 인해 측정범위 이내의 유동곡선을 나타낼 수가 없었다. 이러한 결과는 PVB 결합제와 소결성을 증진시키기 위해 MBT 원료분말과 함께 혼합된 붕규산염 유리와의 반응에 기인하는 것으로, 붕규산염 유리에 존재하는 B과 PVB 분자구조 내에 잔존하고있는 수산화기의 반응이 주된 기구로 알려져 있다.²⁴⁾ 수계 시스템에서 수산화기를 갖는 poly(vinyl alcohol) (PVA)와 붕사와의 강한 결합으로 3차원적으로 연결된 겔을 형성한다는 것은 널리 알려져 있으나,²⁵⁾ 비수계 시스템에서 PVA에 비해 상대적으로 매우 적은 양의 수산화기를 갖는 PVB 고분자를 사용했을 때 붕규산염 유리와의 강한 반응에 대한 연구결과는 그리 많지 않으며, 최근 연구에서 PVB 내에 잔존하는 수산화기의 함량에 따라 붕소(boron)를 함유하는 세라믹 슬러리의 유동특성이 달라진다고 보고된 바 있다.²⁴⁾

B-OH 간의 반응에 따른 유동성이 사라진 슬러리를 건조하여 그 내부구조를 전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었으며, 최적 분산안정성을 갖는 슬러리 조성에 따른 후막 테잎의 건조 후 미세구조를 함께 비교하였다. 전자현미경 사진에서 알 수 있듯이, 유동성이 사라진 Fig. 5A의 건조테잎의 경우 극부적인 입자의 강한 응집체와 그것을 둘러싼 유기물들의 존재를 관찰할 수 있었으며, 최적 분산된 슬러리를 테잎 성형한 건조테잎의 경우에는 이와 같은 것들을 거의 확인할 수 없었고 일부 범위에서 유기물에 둘러싸인 입자간 응집현상만이 관

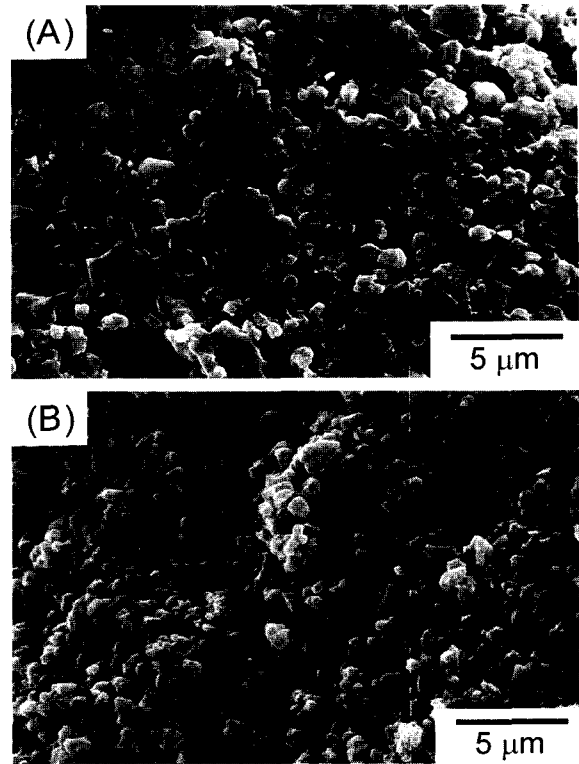


Fig. 5. Scanning electron microphotographs of the fractured surfaces for; (A) a gelled body after drying and (B) a normal tape-cast.

찰되었다(Fig. 5B 참조). 이러한 B-OH 결합반응은 슬러리의 제조에 있어 유동성을 없애고 강한 응집(hard agglomeration)을 형성하기 쉬워 후속공정에서의 애로사항으로 남게 되며, 이러한 문제점을 해결하기 위해 hexylene glycol의 첨가가 필요하게 되었다. Hexylene glycol의 첨가에 따른 슬러리의 유동성 회복에 대해서는 자세히 알려진 바 없으나, 조절제로 첨가되는 hexylene glycol의 수산화기와의 강한 반응성이 B과의 반응을 저해하는 요소로 작용하고있다고 알려져 있다.²⁶⁾

4. 결 론

저온 동시소결 세라믹스의 제작을 위해 사용되는 비수계 유기공정 환경변수 중에서 유기용매의 조성을 달리하였을 경우 톨루엔/에탄올 계의 혼합용매 하에서 분산시킨 현탁액이 삼성분계 용매보다 낮은 점도의 면찰담화 거동을 나타냈다. 결합제와 조절제의 첨가이후 현탁액의 유동곡선을 이론적으로 고찰한 결과, 멱수법칙의 인자가 첨가량에 따라 변하였으며, 이러한 현상은 세라믹 현탁액 내부에 형성되어있는 구조의 변동에 기인하는 것이다. 최종적으로 후막 테잎 성형을 위한 최적의 슬러리 조성을 선정하여 LTCC 성형테잎을 제조하였으며, 위 슬러리 제조조건 하에서 성형한 테잎의 미세구조는 강한 응집체의 형성을 보이지 않고 상대적으로 균일한 미세구조를 형성하고 있었다.

참 고 문 헌

1. R. R. Tummala, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(5), 895 (1991).
2. R. Brown, in *Proceedings of RF Design '97*, ed. RF Design '97 Conference and Expo. (Englewood, CO, U.S.A., 1997) p. 209.
3. H. T. Kim, J. H. Adair and M. T. Lanagan, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **80**(10), 34 (2001).
4. E. D. Hyatt, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(4), 637 (1986).
5. M. Descamps, G. Ringuet, D. Leger and B. Thierry, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15**(4), 357 (1995).
6. F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1), 3 (1989).
7. B. V. Velamakanni, J. C. Chang, F. F. Lange and D. S. Pearson, *Langmuir*, **6**, 1323 (1990).
8. R. Moreno, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**(10), 1521 (1992).
9. U. Paik, V. A. Hackley, S. C. Choi and Y. G. Jung, *Coll. Surf. A*, **135**, 77 (1998).
10. S. Krishnakumar and P. Somasundaran, *Langmuir*, **10**, 2786 (1994).
11. B. H. Ryu, M. Takahasi and S. Suzuki, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**(4), 422 (1992).
12. J. S. Reed, *Principles of Ceramic Processing*, 2nd ed., p.277, John Wiley & Sons, Inc., NY, U.S.A. (1995).
13. G. J. Pereira, R. H. R. Castro, P. Hidalgo and D. Gouvêa, *Appl. Surf. Sci.*, **195**(1-4), 277 (2002).
14. O. Deruelle, O. Spalla, P. Barboux and J. Lambard, *J. Non-Cryst. Solids*, **261**(1-3), 237 (2000).
15. C. Carteret and A. Burneau, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**(8), 1757 (2000).
16. J. A. Duffy and M. D. Ingram, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**(24), 6448 (1971).
17. H. A. Barnes, J. F. Hutton and K. Walters, *An Introduction to Rheology*, p.187, Elsevier Science Publishers B.V., NY, U.S.A. (1989).
18. R. G. Horn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(5), 1117 (1990).
19. S. Krishnakumar and P. Somasundaran, *Coll. Surf. A*, **117**, 37 (1996).
20. D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd ed., p.6-153 and p. 3-1, CRC Press LLC, FL, U.S.A. (1999).
21. K. R. Mikeska and W. R. Cannon, *Coll. Surf. A*, **29**, 305 (1988).
22. L. A. Salam, R. D. Matthews and H. Robertson, *Mater. Chem. Phys.*, **62**(3), 263 (2000).
23. D. H. Kim, J. G. Yeo, S. C. Choi and U. Paik, *Mater. Chem. Phys.*, **82**(1), 181 (2002).
24. C. W. Cho, Y. S. Cho, J. G. Yeo, J. Kim and U. Paik, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**(13), 2315 (2003).
25. H. Ochiai, Y. Fujino, Y. Tadokoro and I. Murakami, *Polymer*, **21**(5), 485 (1980).
26. C. W. Cho, Y. S. Cho, J. G. Yeo and S. C. Choi, J. Kim, and U. Paik, *Coll. Surf. A*, **224**(1-3), 83 (2003).