

바인더 유리전이온도에 따른 그린시트의 물리적 특성

권혁중¹, 여동훈^{1,a}, 신호순¹

¹ 한국세라믹기술원 나노IT소재팀

Physical Properties of Green Sheets According to Glass Transition Temperature of Binder

Hyeok-Jung Kwon¹, Dong-Hun Yeo^{1,a}, and Hyo-Soon Shin¹

¹ KICET, Nano IT Materials Lab., Seoul 153-801, Korea

(Received November 14, 2012; Revised November 28, 2012; Accepted November 30, 2012)

Abstract: The properties of LTCC green sheets formed by the MLS-22 powder of NEG Inc. were investigated for acrylic binders with different PVB and Tg in the variation of temperature. The elongation of the green sheets showed large variation depending on the temperature, and was rapidly decreased near the Tg of the sheets. With the increase of the ratio of plasticizer/binder (P/B), large elongation of the sheets was observed due to the decrease of the Tg. In the stacking process of the multilayer ceramic, the optimal control of the temperature is highly required depending on the Tg of the binder and the ratio of P/Buniform coating.

Keywords: Green sheet, Glass transition temperature, Acrylic binder, Elongation, Tensile strength

1. 서 론

오늘날 각종 전자장비는 날로 소형, 경량화되고 그 성능과 신뢰성 또한 지속적으로 향상되고 있다. 이러한 전자기기의 급격한 발전에는 핵심 반도체 소자의 고집화와 더불어 관련부품들의 소형화, 경량화가 중요한 역할을 하였다. 현재 전자회로에는 적층 세라믹 기술을 적용한 칩 인덕터, 칩 비드, 파워 인덕터, 안테나, 적층 세라믹 콘덴서 등의 부품에서 LC 필터, common mode 필터 등의 복합소자 그리고 ASM (antenna switch module), 블루투스 모듈 등에 이르

기까지 다양한 SMD형 적층형 세라믹 소자들이 적용되고 있다. 이러한 적층형 부품들은 지속적인 소형, 경량화에 대한 요구와 더불어 범용부품들의 경우 단가하락으로 인해 생산성 확보가 필수적인 요소로 부각되고 있다. 그러나 그동안 적층 세라믹 분야 연구는 다양한 세라믹 조성에 대한 연구가 대부분이었고 [1-3], 적층 공정의 안정성에 대한 연구는 미비한 실정이다.

적층 세라믹은 세라믹 시트를 이용하여 다양한 부품들을 구현하여야 하므로 세라믹 시트를 이용한 여러 층의 적층화가 필수적인 요소이다. 이러한 적층 공정에는 슬러리 및 그린시트 제조 공정 안정화와 균일성 확보가 중요하다 [4]. 또한, 슬러리 조건에 따른 세라믹 시트의 물성을 고찰하고, 적층 공정과의 상호관계를 규명하는 것은 공정 안정화를 통한 생산 수율 확보를 위한 핵심요소 기술이다. 세라믹스 공정에서

a. Corresponding author; ydh7@kicet.re.kr

바인더는 성형 시 분체들 사이에 성형성과 성형체에 강도 특성을 부여한다 [5]. 슬러리 제조 시 바인더로는 PVB (polyvinyl butyrate)가 주로 사용되고 있으나, 유리전이온도 (T_g)가 높고 탈지 (binder burn-out) 공정에서 분해가 완전히 이루어지지 않을 경우 잔탄으로 남을 가능성이 문제점으로 제기되어왔다. 따라서 최근 들어 분해온도가 낮아 탈지 공정에서 장점을 지닌 아크릴계 바인더에 대한 관심이 높아지고 있다.

본 연구에서는 LTCC 조성으로 비교적 우수한 기계적 강도 특성을 지닌 것으로 알려져 있는 NEG사의 MLS-22 파우더를 이용하여 그린시트를 제조하였다. 슬러리 제조 시 PVB와 유리전이온도가 다른 아크릴계 바인더를 적용하여 측정 온도 변화에 따른 시트의 물리적 특성을 관찰하여 적층 공정 변수에 미치는 상호관계를 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

그린시트 제조를 위해 사용한 원료는 단말기용 FEM (front end module) 및 ASM (antenna switch module) 소재로 널리 사용되고 있는 LTCC용 상용분말인 일본 NEG사의 MLS-22를 주원료로 사용하였으며, 이 파우더의 주요 사양은 표 1에 나타내었다. 슬러리 제조를 위해 용매로는 건조 과정에서 공비조성을 [6] 이룰 수 있도록 톨루엔 (extra pure, Daejung, Korea) 60 vol%와 에탄올 (extra pure, Daejung, Korea) 40 vol%를 혼합하여 사용하였다. 표 2에서 나타낸 바와 같이 T_g 가 서로 다른 아크릴계와 T_g 가 67°C 인 PVB를 사용하였으며, 분산제는 BYK-111, 가소제는 DBP (Dibutyl Phthalate)를 사용하였다.

슬러리 제조를 위해 MLS-22 분말 500 g에 대하여 분산제를 0.4 wt%, 용매, 지르코니아 불을 jar에 넣은 후 24시간 동안 1차 밀링하여 분산하였다. 분산된 슬러리에 바인더와 가소제를 일정 비율로 혼합하여 24시간 2차 밀링하였다. 슬러리를 20 rpm으로 24시간 에이징한 후 Tape Caster를 사용하여 두께 $40\ \mu\text{m}$ 의 균일한 그린시트를 제조하였다. 이렇게 제작된 그린시트의 기계적 특성인 연신율과 인장강도를 측정하기 위해 JISK-6251 규격에 따른 표준시편을 준비한 후 복합만능시험기 (UTM: 55441, Instron, U.S.A)를 이용하여 측정하였으며, 각 조건에서 시편을 5개 씩 측정하여 평균값을 적용하였다.

또한 그린시트의 압착강도를 측정하기 위해 그림 1과

Table 1. Specification of raw material.

Density (g/cm^3)	3.17
Particle size (μm)	2.6
BET (m^2/g)	2.631
Crystal structure	Anorthite
Composition	Al_2O_3 filler + $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass
Dielectric constant (k)	7.83

Table 2. Used organic additives and their properties.

Organic Additives	Manufacturer	Property
Binder	Acrylic binder, F/K#25-1 (A40)	Geomyung, Korea T_g 40°C , Disassemble & Evaporate
	Acrylic binder, F/K#25-2 (A50)	Geomyung, Korea T_g 50°C , Disassemble & Evaporate
	Acrylic binder, F/K#25-3 (A60)	Geomyung, Korea T_g 60°C , Disassemble & Evaporate
	PVB binder, BMSZ (PVB)	Sekisui, Japan T_g 67°C , Elongation & Strength \uparrow
Plasticizer	DBP	Daejung, Korea MP -35°C , Elongation \uparrow

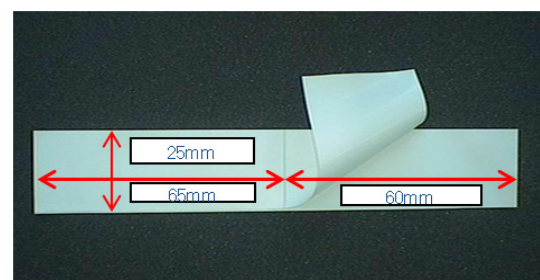


Fig. 1. Sample model for adhesive strength measurement.

같이 시편을 준비하여 수동 적층기를 사용하여 시트 두 장의 한쪽 부분을 약 $50\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력을 가하여 60°C 에서 30초 간 압착하였다. 압착하지 않은 시트 부분의 양끝을 UTM 장비에 고정된 후 두 시트가 떨어질 때의 최대 인장강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에서는 서로 다른 온도에서 측정된 그린시트의 연신율과 인장강도 특성을 나타내었다. 바인더 함량은 파우더 대비 6.5 vol%, 가소제/결합제 (P/B) 비율은 0.5로 고정하였다. PVB 바인더를 첨가한 경우는 온도에 따른 연신율 값의 변화가 크지 않은 반면 아크릴계 바인더를 첨가한 경우는 측정 온도에 따라 상대적으로 큰 폭의 변화를 나타내었다. 이러한 현상은 Tg 보다 높은 온도에서는 고분자가 연성으로 유연해지므로, 아크릴계 바인더의 Tg 온도 부근에서 연성이 확대되어 온도 변화에 따라 연신율이 큰 폭으로 증가하였다. 아크릴계 바인더는 PVB에 비해 Tg가 낮고 솔벤트에 잘 녹는 특성을 가지고 있다. 그리고 Tg가 60°C인 A60 시트와 Tg가 67°C인 PVB 적용 시트 연신율이 차이가 나는 것은 상온에서 액상으로 존재하는 DBP와 blending하였을 때 중합도가 높은 PVB와 blending 한 경우에 비해 아크릴 바인더가 Tg에 더 크게 영향을 받는 것으로 사료된다. Tg가 각각 40°C와 50°C인 A40과 A50 그린시트는 40°C에서 연신율이 최댓값을 나타낸 후 감소하였으나, 상대적으로 Tg가 60°C로 높은 A60의 경우는 60°C까지 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 온도가 높아질수록 시트 내에 유기물의 유동성이 증가하여 연신율이 증가하게 됨에 따라 인장강도는 그림 2(b)에서와 같이 감소하는 경향을 나타내게 된다. PVB의 경우 인장강도가 아크릴계 바인더 보다 높은 값을 나타내었다. 아크릴계 바인더 인장강도는 온도 변화에 따라 거의 변화가 없었지만 PVB 바인더의 경우는 온도가 증가함에 따라 급격하게 감소하는 경향을 나타내었다. 인장강도는 높을수록 시트의 변형율이 적은 장점이 있으며 일반적으로 연신율과는 반비례하는 경향을 나타낸다.

그림 3은 파우더 대비 바인더 함량을 그림 2에서와 같이 6.5 vol%로 고정하고, 아크릴계 바인더에서 Tg가 60°C인 A60과 PVB의 P/B 비율을 0.3~0.7로 변경하였을 때 그린시트의 연신율과 인장강도 측정값을 나타내었다. 그린시트의 물성은 슬러리 제조 시 바인더 함량을 변화하였을 경우보다 P/B 비율을 변화시켰을 때 훨씬 크게 변화하므로 P/B 비율은 그린시트 물성 제어를 위해 유용한 수단이다 [7]. P/B 비율이 높아질수록 연신율은 증가하였으며, 인장강도는 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 Tg가 상대적으로 낮은 A60 바인더를 첨가하였을 때 PVB와 비교하여 연신율 값의 증가폭은 훨씬 높았으며, P/B 비율이 0.3일 때

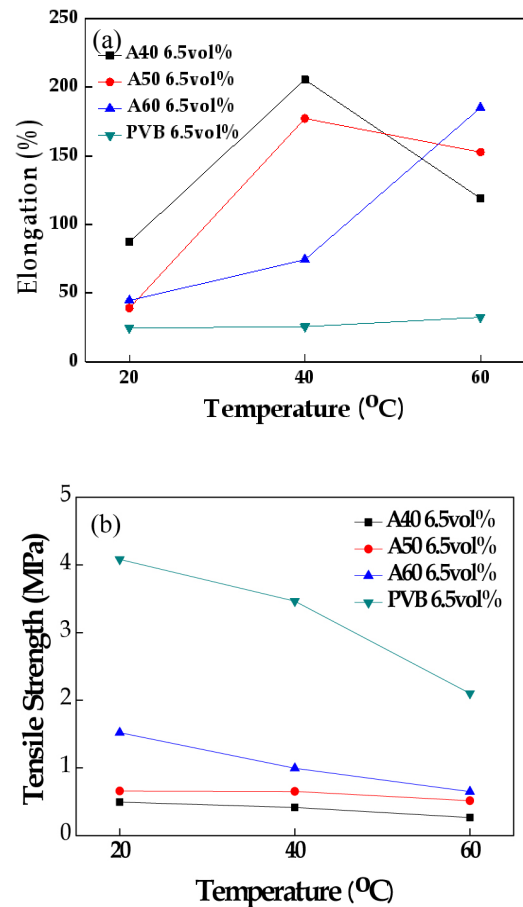


Fig. 2. Physical properties of green sheets measured at different temperatures for four binders: (a) elongations (b) tensile strengths.

A60과 PVB 바인더를 적용한 그린시트의 연신율 특성은 30% 이상 A60 연신율이 높은 값을 나타내었다. 가소제는 Tg를 낮추어 유동특성, 유연성, 탄성, 접착성, 가공성 등을 부여하는 역할을 한다. 유기물은 분자량이 크고 분자사이에 끌어당기는 힘이 강할수록 딱딱해진다. 이때 분자 사이에 가소제가 혼합되면 유기물 분자 사이의 네트워크나 엉킴이 약해져 잘 휘게 된다. 따라서 가소제는 유기체와 잘 섞일 수 있는 섞임성 (compatibility)이 있는 것이어야 한다 [8]. 바인더에 가소제 첨가는 Tg를 저하시키고 유연성을 부여하여 [9] 연신율 변화를 활성화시키는 역할을 하므로 Tg가 상대적으로 낮은 A60에서 연신율 변화폭이 더 크게 나타난 것으로 사료된다. 인장강도는 P/B 비율이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

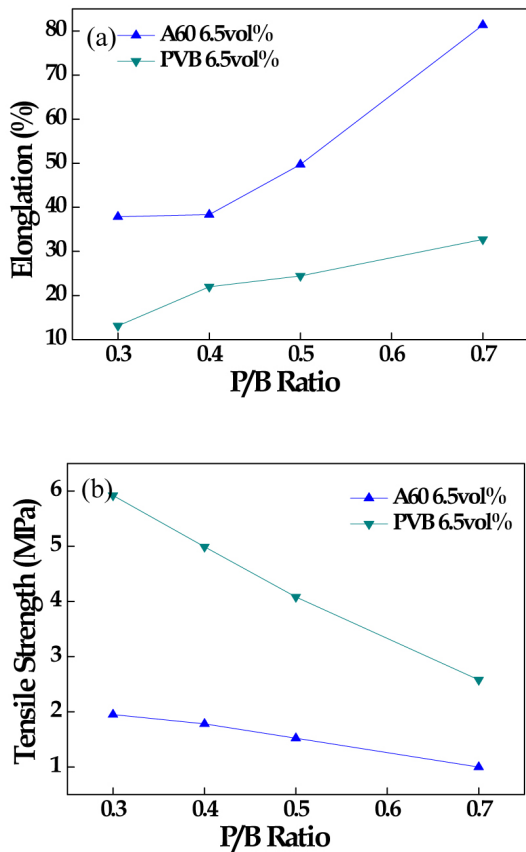


Fig. 3. Physical properties of green sheets with the variation of P/B ratio: (a) elongations (b) tensile strengths.

그림 4는 파우더 대비 바인더 함량을 6.5 vol%로 고정하고, 아크릴계 바인더에서 Tg가 60°C인 A60과 PVB의 P/B 비율을 0.3~0.7로 변경하였을 때 그린시트의 압착강도 값을 나타내었다. PVB의 경우 P/B 비율이 증가함에 따라 압착강도는 증가하는 경향을 나타내었지만, A60 바인더를 적용한 그린시트의 경우 P/B가 0.4까지는 증가하였지만 0.7에서는 감소하였다. 압착강도는 적층공정에서 그린시트 간의 접착력을 나타내며 60°C에서 30초간 압착한 후 측정된 값이다.

A60 그린시트에서 P/B 비율이 0.7인 경우는 압착과정에서 측정 시편이 변형되어 정확한 측정이 어려웠다. 이러한 현상은 첨가된 가소제가 Tg를 60°C이하로 낮춘 것에 기인한 것으로 사료된다. 그린시트 압착 공정에서 압착 온도가 그린시트 Tg보다 높을 경우에는 시트의 연신성이 과도하게 높아져서 그린시트 층 간의 회로패턴 및 비아 홀의 정밀도 확보가 어렵게 된다.

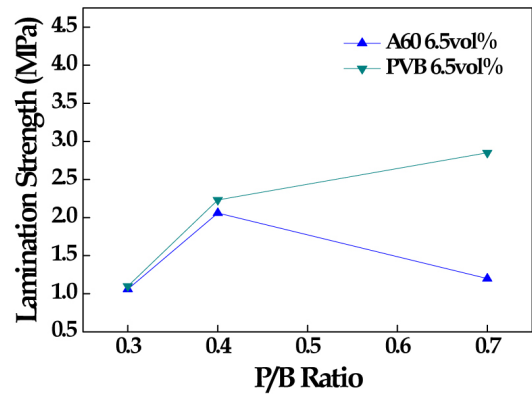


Fig. 4. Adhesive strengths of green sheets with the variation of P/B ratio.

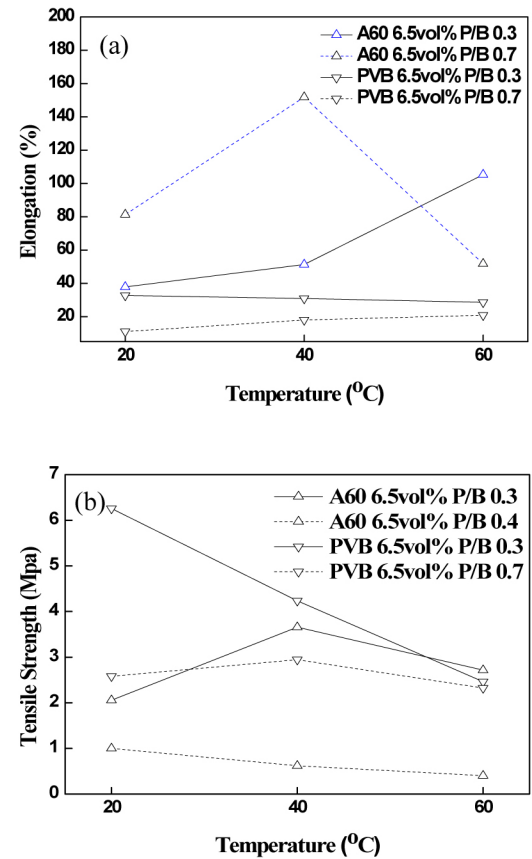


Fig. 5. Physical properties of green sheets with the variation of temperatures and P/B ratio: (a) elongations (b) tensile strengths.

그림 5는 파우더 대비 바인더 함량을 6.5 vol%로 고정하고 P/B 비율이 0.3, 0.7인 그린시트의 온도 변화

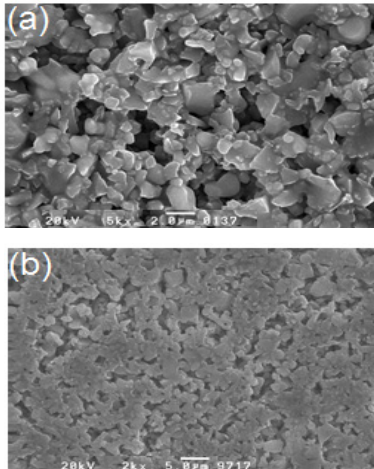


Fig. 6. Surface morphologies of green sheets with 6.5 vol% of PVB and P/B ratio=0.4: (a) top and (b)bottom view.

에 따른 연신율과 인장강도 특성을 나타내었다. 그림 2에서와 같이 PVB 바인더의 경우는 온도 변화에 따라 연신율은 거의 변화가 없었으며 A60은 온도 변화에 따라 연신율 변화폭은 컸었다. A60 시트는 P/B 비율이 0.7에서는 40℃를 기준으로 크게 저하되었다. 이러한 현상은 가소제 비율이 증가함으로 인해 Tg를 저하시켜 60℃에서 연신율이 저하된 것으로 사료된다. 인장강도는 그림 2에서와 같이 PVB 바인더의 경우는 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며 아크릴계는 거의 변화가 없었지만, A60 시트에서 P/B가 0.3에서는 40℃를 기준으로 증가한 후 감소하였다.

그림 6은 PVB 6.5 vol% P/B 0.4 그린시트 표면에서 윗면과 아랫면의 미세구조를 나타내었다. A60과 PVB를 각각 적용한 그린시트의 미세구조에서 큰 차이는 없었으며, 그린시트 윗면에 비해 아랫면에 유기물 함량이 많은 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 불밀로 슬러리를 제조하였을 경우 그린시트 제조 과정에서 시트 아랫면 쪽으로 유기물이 가라앉아 나타나는 현상으로 알려져 있다.

적층 세라믹에서 여러 층의 그린시트를 쌓는 적층 공정은 시트 간의 패턴 및 비아 홀 정밀도를 확보하기 위한 공정으로 그동안 주로 PVB 바인더를 사용하였으므로 그린시트 압착기판 온도를 60~70℃로 가열한 후 시트들을 압착한다. 그러나 Tg가 낮은 아크릴계 바인더를 사용할 경우에는 60~70℃에서 시트들을 압착하게 되면 연신율 증가로 인해 align이 틀어지게

되어 시트 층 간의 회로패턴 및 비아 홀 정밀도 확보가 어렵게 된다. 위 결과로부터 바인더의 Tg에 따라 적층공정 시 압착기판의 가열 온도에 대한 최적화가 필요한 것을 알 수 있다.

4. 결론

NEG사의 MLS-22 LTCC 상용 파우더를 이용하여 그린시트를 제작할 경우 PVB와 Tg가 서로 다른 아크릴계 바인더를 적용한 그린시트를 제작한 후 온도 변화에 따른 그린시트 물성을 측정하였다. 높은 Tg를 가진 PVB를 적용하였을 경우에는 온도 변화에 따른 그린시트의 연신율은 큰 변화가 없었으나, 상대적으로 Tg가 낮은 아크릴계 바인더를 적용하였을 경우에는 연신율 변화폭이 컸으며 특히 바인더의 Tg 부근에서 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. P/B 비율을 증가하였을 경우 아크릴계 바인더에서 가소제 비율이 증가하게 되면 Tg를 낮추는 효과를 나타내어 온도 변화에 따라 그린시트의 연신율 변동폭이 크게 나타났다. 위 결과로부터 바인더의 Tg 및 P/B 비율에 따라 적층공정 시 압착 기판의 가열 온도 최적화가 필요한 것을 알 수 있었다.

REFERENCES

- [1] Y. J. Choi, J. H. Park, W. J. Ko, J. H. Park, S. Nahm, and J. G. Park, *Kor. J. Mater. Res.*, **14**, 731 (2004).
- [2] K. S. Kim, S. O. Yoon, S. H. Shim, and J. G. Park, *J. KIEEME*, **20**, 19 (2007).
- [3] J. J. Bian, D. W. Kim, and K. S. Hong, *Mater. Res. Bull.*, **40**, 2120 (2005).
- [4] H. J. Kwon, H. S. Shin, and D. H. Yeo, *J. KIEEME*, **21**, 341 (2008).
- [5] D. J. Shanefield, *Organic Additives and Ceramic Processing, 2nd ed.* (Kluwer Academic Publishers, 1996) p. 255-258.
- [6] R. E. Milstler and E. R. Twiname, *The Tape Casting Process in Tape Casting Theory and Practice* (The American Ceramic Society, 2000) p. 132-133.
- [7] R. Moreno, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**, 1521 (1992).
- [8] Yoshihiko, *Multilayered Low Temperature Cofired Ceramics Technology* (Springer, 2005) p. 108-110.
- [9] D. Hotza and P. Greil, *Mater. Sci. Eng.*, **A-202**, 206 (1995).