

## Dispersion Characteristics of AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder Mixture by Various Dispersants in Non-aqueous Solvents

Shin Kim, Sang-Woo Bang, Injoon Hwang, Sang-Ok Yoon, and Hyunho Shin<sup>†</sup>

Department of Materials Engineering, Gangneung-Wonju National University, Gangwon-do 210-702, Korea

(Received March 30, 2014; Revised May 21, 2014; Accepted June 2, 2014)

### 다양한 분산제에 의한 AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합분말의 비수계 용매 중 분산특성

김 신 · 방상우 · 황인준 · 윤상옥 · 신현호<sup>†</sup>

강릉원주대학교 재료공학과

(2014년 3월 30일 접수 ; 2014년 5월 21일 수정 ; 2014년 6월 2일 채택)

#### ABSTRACT

The dispersion characteristics of AlN-4.5 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder mixture by various dispersants were investigated in ethanol and methyl-ketone (MEK) solvents. In general, the cationic polymer dispersants demonstrated superior dispersion of the powder as compared to the non-ionic ester-type dispersants or anionic phosphate-ester-based ones. The dispersion performance of the cationic polymer dispersants was sensitive to the type of solvent. An anhydric maleic-acid-based graft copolymer dispersant, AFB-1521, demonstrated a very good dispersion capability in ethanol but exhibited a much inferior dispersion in MEK. On the other hand, the dispersion of the powder mixture was very good with a phosphate-ester-based block polymer dispersant, BYK-111, in MEK solvent, while dispersion was much degraded in ethanol.

**Key words :** Aluminum nitride, Yttria, Dispersion, Dispersant, Tape casting

#### 1. 서 론

질화알루미늄(AlN)은 이론 열전도도가 320 W/(m·K)에 이르며, 실리콘의 열팽창계수와 비슷한 값을 나타내고 높은 기계적 강도를 발휘하는 등 열·기계적 물성이 뛰어난 세라믹으로서 최근 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>1)</sup> 또한, 절연파괴강도가 높고 고주파영역에서의 유전손실이 낮기 때문에 유전특성이 요구되는 부품에도 응용이 가능하다. 이밖에도 질화알루미늄은 밀도가 낮고, 소결체의 경우에 물, 수증기, 산에 대해서 비활성을 나타내는 등 우수한 물성을 갖고 있어서 여러 분야에서 응용되고 있다.<sup>1)</sup>

최근 고출력 분야의 전자부품에 대한 수요가 증가하고 있으며, 고출력 전자부품에 대한 소형화·고집적화·모듈화에 따라서 발생하는 열을 제거하고 전자부품의 고신뢰화를 위해서 높은 방열특성이 요구되기 때문에 이들 전자부품용 기판 및 패키징재료로서 질화알루미늄의 사용이 늘어나고 있다.<sup>2,3)</sup> 세라믹 분말로부터 기판을 제조하기 위해서는 일반적으로 tape casting법을 이용하며,<sup>3)</sup> 기판제조

공정은 (1) 용매에 세라믹 분말과 함께 바인더, 분산제, 가소제 등을 첨가한 현탁액의 제조공정, (2) doctor blade 법을 이용한 green sheet의 제조공정, (3) 탈지 및 소결공정으로 이루어진다. 최근에는 친환경적인 수계 질화알루미늄 현탁액에 대한 연구도 보고되고 있지만, 질화알루미늄 분말은 물에 취약하기 때문에 일반적으로 비수계 용매가 사용된다. 비수계 용매를 사용한 tape casting용 질화알루미늄 현탁액에 사용되는 용매와 분산제를 비롯한 첨가제 및 그 함량을 Table 1에 나타내었다.<sup>4-7)</sup> 질화알루미늄 비수계 현탁액을 제조하기 위해서 Menhaden fish oil (MFO),<sup>4)</sup> 인산 에스테르(phosphate ester),<sup>5,6)</sup> Triethyl phosphate<sup>7)</sup>가 분산제로 사용되고 있지만, 이들이 질화알루미늄 분말을 분산시키는 구체적인 성능에 관한 연구는 일부를 제외하고는 매우 드물다. Choi와 Lee<sup>8)</sup>는 분산제를 인산 에스테르계 block형 공중합체의 일종인 BYK-111로 고정하고 다양한 비수계 용매에서 나타나는 AlN 분말의 분산성을 연구하였다. Kim 등<sup>9)</sup>은 인산 에스테르 및 KD-1 분산제가 다양한 비수계 용매 중에서 AlN 분말을 분산시키는 성능을 조사하였다.

분산이란 고체입자가 액상의 매체(용매)에 균질하게 또한 안정적으로 현탁되어 있는 상태를 말하며, 이러한 역

<sup>†</sup>Corresponding author : Hyunho Shin

E-mail : hshin@gwnu.ac.kr

Tel : +82-33-640-2484 Fax : +82-33-640-2244

**Table 1.** Batch Formulations of Aluminum Nitride Slurry for Tape Casting in the Literature

Ref. 4			Ref. 5	
Function	Component	Content (wt%)	Component	Content <sup>d)</sup> (vol%)
Solid	AlN <sup>a)</sup>	66.14	AlN <sup>e)</sup>	33.09
			Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.69
Solvent	Xylene	15.48	66/34 vol% mixture of MEK <sup>f)</sup> /ethanol	53.25
	Anhydrous ethanol	9.66		
Binder	PVB <sup>b)</sup> /B-98	3.97	PVB	5.61
Dispersant	MFO <sup>c)</sup> /blown Z-3	3.31	Phosphate ester/C-213	0.22
Plasticizer	Poly(alkylene glycol)	1.72	50/50 wt% mixture of PEG <sup>g)</sup> /PHT <sup>h)</sup>	3.42
	butylbenzyl phthalate	1.72		3.68
Ref. 5			Ref. 6	
Function	Component	Content <sup>i)</sup> (vol%)	Component	Content (vol%)
Solid	AlN <sup>e)</sup>	29.77	AlN <sup>j)</sup>	30.0
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.62		
Solvent	66/34 vol% mixture of MEK/ethanol	53.27	Ethanol	22.0
			Toluene	33.0
Binder	PVB	7.14	PVB/B-98	7.0
Dispersant	Phosphate ester/C-213	0.20	Phosphate ester/PS-21A	0.1
			PEI <sup>k)</sup> /KD-3	1.0
Plasticizer	50/50 wt% mixture of PEG <sup>g)</sup> /PHT <sup>h)</sup>	4.33 4.67	PEG	2.0
			Dibutyl phthalate	2.0
			butylbenzyl phthalate	2.0
			cyclohexanone	1.0
Ref. 6			Ref. 7	
Function	Component	Content (wt%)	Component	Content (wt%)
Solid	AlN <sup>j)</sup>	30.0	AlN <sup>m)</sup>	40.90
			Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.82
			Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.23
Solvent	MEK	27.0	66/34 vol% mixture of MEK/ethanol	49.08
	toluene	27.0		
Binder	PPC <sup>l)</sup> /QPAC-40M	10.0	PVB	4.91
Dispersant	Phosphate ester/PS-21A	0.1	Triethyl phosphate	0.61
	Oleate/fish oil	1.0		
Plasticizer	PEG	2.0	50/50 wt% mixture of PEG/PHT <sup>h)</sup>	2.45
	Dibutyl phthalate	2.0		
	Cyclohexanone	1.0		

a) Specific surface area of 5~15 m<sup>2</sup>/g; b) Poly(vinylbutyral); c) Menhaden fish oil; d) C<sub>03</sub> composition in Ref. 3; e) Mean particle size of 2.0 μm; f) Methyl ethyl ketone or 2-butanone; g) Polyethylene glycol; h) Phthalate; i) C<sub>04</sub> composition in Ref. 3; j) Manufactured by Dow Chemical Co. with specific surface area of 3.1 m<sup>2</sup>/g and with 3 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a sintering aid; k) Poly(ethylene imine); l) Poly(propylene carbonate); m) Mean particle size of 1.7 μm.

할을 하는 분산제는 오래 전부터 안료산업에서 널리 사용되어 왔다.<sup>10)</sup> 고체입자가 용매에 분산되는 과정은 (1) 젖음(wetting), (2) 기계적 해쇄(mechanical disruption), (3) 분산안정화(stabilization)로 이루어지며, 분산제는 젖음 및 분산안정화를 촉진시키는 중요한 역할을 한다.<sup>11)</sup> 현탁액의 분산성을 평가하는 방법으로는 점도측정법과 중력(또

는 원심력)을 이용한 침강법이 일반적으로 사용된다. 점도측정법은 가장 일반적으로 사용되는 방법이지만, 점도는 온도에 민감하므로 측정에 주의가 필요하다. 침강법에는 침강용적을 측정하는 방법과 침강시간을 측정하는 방법이 있다.<sup>12)</sup> 침강용적 측정법에서는 침강용적이 작은 현탁액일수록 응집이 되지 않고 분산성이 우수한 것으로 평

가된다. 그러나 이 측정법은 분산성이 우수한 현탁액의 경우에 침강용적이 일정한 용적이 될 때까지의 시간이 매우 오래 걸리는 단점이 있다. 침강시간 측정법은 침강면의 경시변화를 측정하는 방법으로서 상대적으로 측정시간이 짧은 장점이 있으며, 침강면이 임의의 높이에 도달하는데 걸리는 시간이 길수록 현탁액의 분산성이 우수한 것으로 평가된다.<sup>12,13)</sup>

한편, tape casting법에 사용되는 질화알루미늄 현탁액을 제조하기 위해서만이 아니라 질화알루미늄의 상압소결 또는 가압소결법에서도 소결성을 향상시키기 위해서 소결조제를 혼합하는 공정에서 분산제가 사용된다. Iwamoto 등은 질화알루미늄 분말의 특성이 소결성 및 열전도도에 미치는 영향에 대한 연구에서, 질화알루미늄의 열전도도를 저하시키는 원인의 하나로 알려진 불순물 산소의 함량이 낮은 분말이라도 강하게 응집된 분말은 소결 시 치밀화 속도가 상대적으로 느리며 소결체의 열전도도가 낮은 결과를 보고하였다.<sup>14)</sup> 일반적으로 질화알루미늄의 소결조제로서  $Y_2O_3$ 를 첨가하여 소결하면, 질화알루미늄 표면의 산화물( $Al_2O_3$ )과  $Y_2O_3$ 가 액상을 생성하여 액상소결을 진행시키는 과정에서 산소가 입계상에 존재하며 질화알루미늄 결정입자로는 산소가 고용되지 못하게 되어 열전도도가 향상되는 것으로 알려져 있다.<sup>2,15)</sup> Iwamoto 등은 분산이 잘 이루어진 경우에는  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$  액상이 저온에서부터 빨리 생성되며 산소도 입계상에 존재하게 되지만, 응집에 의해 발생된 2차 입자 구조를 갖는 경우에는 2차 입자 내부의 산소는 보다 높은 온도에서 액상의 점도가 낮아진 후에야 입계상에 존재하게 되며 이 사이에 질화알루미늄의 결정입자로 고용되기 때문에 치밀화 속도가 느리고 열전도도가 낮아진 것으로 고찰하였다.<sup>14)</sup>

한편, 세라믹 현탁액을 제조하기 위해서 단일용매도 사용되지만, Table 1에서 알 수 있듯이 대부분 혼합용매를 사용하고 있다. 이는 2가지 이상의 혼합용매를 사용함으로써 바인더, 분산제, 가소제 등의 유기물에 대한 용용성과 용해도 향상 그리고 green sheet의 건조속도를 높일 수 있기 때문이다.<sup>13,16)</sup> 그러나 혼합용매를 사용하면 상기 이점은 얻을 수 있으나, 고체입자-분산제-용매로 이루어진 현탁액에 존재하는 3가지 상호작용<sup>17-19)</sup>에 변수가 추가되므로 분산제의 분산효과를 정확하게 평가하기 어려워지

는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 단일용매 (Ethanol 혹은 Methy-ethy-ketone, MEK) 중에서 분산제 종류가 질화알루미늄- $Y_2O_3$  혼합분말의 분산성에 미치는 영향에 대해서 관찰하고 결과에 대해서 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 질화알루미늄 분말(Tokuyama, H grade, 평균입경:  $1.07 \sim 1.17 \mu m$ , 비표면적:  $2.50 \sim 2.68 m^2/g$ , 산소함량:  $0.78 \sim 0.86 wt\%$ ) 및  $Y_2O_3$  분말(High Purity Chem., 평균입경: 약  $0.4 \mu m$ , 순도: 4N)을 이용하였다. 또한, 비수계 용매로는 무수에탄올(absolute ethanol for analysis, Merck KGaA, 순도: 3N, 이하 에탄올) 및 methyl ethyl ketone(Daejung Chem. & Metals, 순도: 99.5%, 이하 MEK)을 사용하였다. 3종류의 분산제를 각 2종씩 선정하여 총 6종의 분산제를 첨가한 조성의 분산성을 평가하였다. 분산제로는 에스테르계 비이온성 분산제, 인산 에스테르계 음이온성 분산제 및 음이온성 고분자 분산제를 사용하였는데, 에스테르계 비이온성 분산제로는 Ionet S-80(이하 S-80) 및 SN Dispersant 9228(이하 SN-9228)을, 인산 에스테르계 음이온성 분산제로는 Beycostat C213(이하 C213) 및 Emphos PS-21A(이하 PS-21A)를, 음이온성 고분자 분산제로는 Malialim AFB-1521(이하 AFB-1521) 및 DISPERBYK-111(이하 BYK-111)을 각각 사용하였다. 본 연구에서 사용된 분산제의 제품명, 분산제의 종류 및 제조사를 Table 2에 나타내었다.

순도 99.9%, 직경 5 mm의 알루미나 볼 500 g이 투입되어 있는 알루미나 재질의 500 ml 용기에 질화알루미늄-4.5 wt%  $Y_2O_3$  혼합분말 30 g, 분산제(분말의 중량대비 추가첨가) 그리고 비수계 용매인 에탄올 또는 MEK 140 ml를 투입한 후 130 rpm으로 5시간 ball milling하여 현탁액을 제조하였다. 현탁액 중 일부를 100 ml 매스실린더(Duran®, Germany,  $\pm 1.0 ml$ , scaling 100 : 1)에 주입한 후 시간에 따른 침강면(상등액(supernatant)과 현탁액의 경계면)의 높이를 측정하였다. Fig. 1에 전형적인 침강실험 사진을 나타내었으며, (a) 및 (b)는 각각 침강실험 시작 및 1시간 경과 후의 사진이다. (A) 및 (D)는 1시간 경과 후에도 침강이 거의 일어나지 않은 조성이며, (B)는 상등액

**Table 2.** Type and Manufacturer of Commercial Dispersants Used in This Study

Commercial name	Type	Manufacturer	Notation
Ionet S-80	Non-ionic	Sanyo Chem., Japan	S-80
SN Dispersant 9228	Non-ionic	San Nopco Korea, Korea	SN-9228
Beycostat C213	Anionic	CECA, France	C213
Emphos PS-21A	Anionic	Witco Corp., USA	PS-21A
Malialim AFB-1521	Anionic polymer	NOF Corp., Japan	AFB-1521
DISPERBYK-111	Anionic polymer	BYK-Chemie Japan, Japan	BYK-111

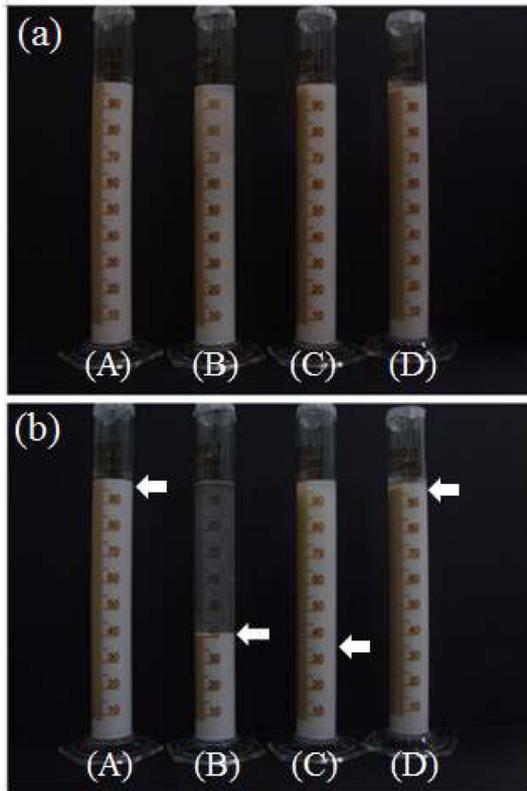


Fig. 1. Photographs of a typical sedimentation test: (a) 0 h and (b) after 1 h.

과 현탁액이 명확하게 구분되는 조성이다. (C)는 상등액의 투명도가 높이에 따라서 연속적 또는 불연속적으로 변화하는 조성으로 이러한 조성에서는 현탁액의 투명도가 가장 낮고 또한 높이가 가장 낮은 층의 경계면을 침강면으로 하였다. 일부 조성에 대해서 현탁액으로부터 doctor blade법으로 두께 약 130 μm의 소형 sheet를 제조하고 건조 후에 주사전자현미경(Model: EM-30, COXEM Ltd.)으로 미세구조를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

질화알루미늄-4.5 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합분말에 3종류의 분산제(에스테르계 비이온성, 인산 에스테르계 음이온성 및 음이온성 고분자) 각 2종씩 총 6종을 각각 혼합분말 중량 대비 1 wt%를 추가로 첨가하고 에탄올 및 MEK를 용매로 사용하여 제조한 현탁액의 시간에 따른 침강면의 상대침강높이를 Fig. 2 및 Fig. 3에 각각 나타내었다. 측정 결과를 정량화하기 위해서 침강 후 18시간에서의 상대침강높이(이하 상대침강높이) Fig. 2 및 Fig. 3의 침강곡선으로부터 상대침강높이가 1/2이 되는 시간(이하 침강시간)을 Table 3에 나타내었으며, 침강시간은 침강곡선으로부터 읽은 근사값을 5분 단위로 나타내었다.

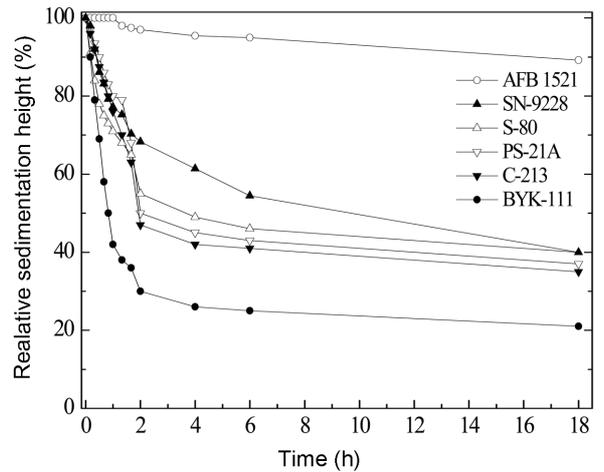


Fig. 2. Relative sedimentation height of AlN-4.5 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder/ethanol slurry with various dispersants as a function of time. Dispersant was excessively added as 1 wt% of powder weight.

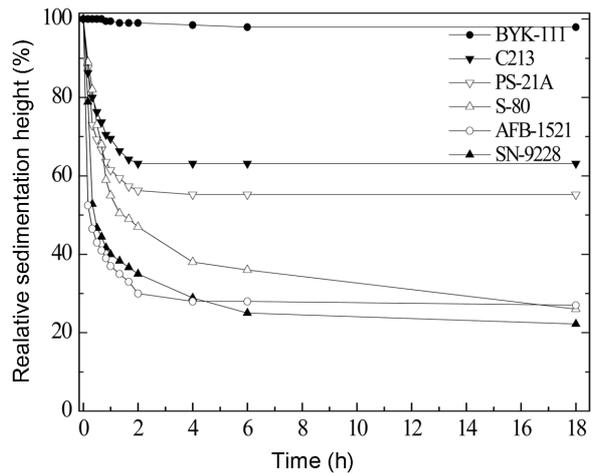


Fig. 3. Relative sedimentation height of AlN-4.5 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder/MEK slurry with various dispersants as a function of time. Dispersant was excessively added as 1 wt% of powder weight.

에스테르계 비이온성 분산제인 S-80 및 SN-9228를 첨가한 조성은 침강시간 및 상대침강시간 모두 에탄올 용매에서 상대적으로 우수한 분산성을 나타내었지만, 본 연구에서 사용한 분산제 종류 중에서는 분산효과가 전반적으로 낮은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 질화알루미늄 입자표면에 대한 비이온성 분산제의 흡착효과가 낮기 때문인 것으로 생각된다. 비이온성 분산제는 용매에 용해되어도 해리되지 않아서 전하를 갖지 않기 때문에 고체입자에 대한 흡착효과가 낮은 것으로 보고되고 있다.<sup>20)</sup>

인산 에스테르계 음이온성 분산제인 C213 및 PS-21A를 첨가한 조성은 MEK 용매에서 상대침강높이가 각각 63% 및 55%로 비교적 우수한 분산성을 나타내었지만, 에

**Table 3.** Relative Sedimentation Height after 18 h and Time Required to Reach to Half of Relative Sedimentation Height

Ethanol				MEK			
Dispersant		Relative sedimentation height (%)	Time (min)	Dispersant		Rrelative sedimentation height (%)	Time (min)
Name	Type			Name	Type		
AFB-1521	Anionic polymer	89	-	BYK-111	Anionic polymer	98	-
SN-9228	Non-ionic	40	590	C213	Anionic	63	-
S-80	Non-ionic	40	240	PS-21A	Anionic	55	-
PS-21A	Anionic	37	120	S-80	Non-ionic	26	80
C213	Anionic	35	115	SN-9228	Non-ionic	22	25
BYK-111	Anionic polymer	21	50	AFB-1521	Anionic polymer	27	15

탄올 용매에서는 낮은 분산성을 나타내었다. 인산 에스테르계 분산제는  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  등의 산화물에 대해서 우수한 분산제로 보고되고 있으며,<sup>16,21)</sup> Table 1에 나타난 것과 같이 질화알루미늄의 tape casting용 현탁액에서도 분산제로 사용된다. 한편, Paik 등은 에탄올 중에서  $\text{BaTiO}_3$  분말에 대한 인산 에스테르계 분산제인 PS-21A의 분산효과에 대한 연구에서, 에탄올과 인산 에스테르가  $\text{BaTiO}_3$  입자표면에 경쟁적으로 흡착하거나 서로 치환되며, 이는 두 물질 모두 약산성을 나타내기 때문이라고 설명하였다.<sup>17)</sup> 따라서 에탄올과 인산 에스테르가 질화알루미늄 입자표면에 경쟁적으로 흡착하거나 서로 치환하는 경우에는 고체입자에 대한 표면흡착 효과가 저하될 것으로 예상할 수 있으며, 음이온성 분산제를 첨가한 조성이 에탄올 용매에서 상대적으로 낮은 분산성을 나타낸 본 연구결과의 원인이 될 수 있다.

한편, Caballero 등은  $\text{BaTiO}_3$ 에 인산 에스테르계 분산제를 사용하면 잔류 인(phosphorus)이 존재하게 되며, 잔류 인은  $\text{BaTiO}_3$ 의 소결거동, 미세구조 및 전기적 특성에 영향을 미친다고 지적하였다.<sup>22)</sup> 질화알루미늄의 열전도도는 서론에서 언급한 산소뿐만 아니라 격자 내에 존재하는 양이온에 의해서도 영향을 받는다. Kuramoto 등은 fumed silica를 첨가하고 소결한 질화알루미늄의 열전도도가 저하하는 결과를 보고하였는데, 미량인 200 ppm까지 첨가하였을 때 열전도도가 급격히 저하되는 결과를 얻었으며, 이는 실리콘 이온의 질화알루미늄 결정입자 내로의 고용에 의한 것으로 설명하였다.<sup>23)</sup> 또한, Lee 등도 질화알루미늄 세라믹스의 비저항에 미치는  $\text{SiO}_2$  불순물의 영향에 대한 연구에서  $\text{SiO}_2$ 가 질화알루미늄 격자 내로 고용되는 결과를 보고하였다.<sup>24)</sup> 이온반경이  $0.26 \text{ \AA}$ <sup>25)</sup>(이하 배위수: 4)인 실리콘이 질화알루미늄 격자 내로 고용되는 결과로부터 이온반경이 유사한 인( $0.17 \text{ \AA}$ )의 고용도 가능할 것으로 생각되며, 따라서 인을 포함하는 인산 에스테르계 분산제를 사용하는 경우에는 질화알루미늄의 열전도도가 저하될 가능성이 있다.

한편, 음이온성 고분자 분산제를 첨가한 조성이 매우 우수한 분산성을 나타내었는데, 에탄올 용매에 AFB-1521를 첨가한 조성의 상대침강높이는 89%이었으며, MEK 중에서 BYK-111을 첨가한 조성의 상대침강높이는 98%이었다. 음이온성 고분자 분산제를 첨가한 조성이 매우 우수한 분산성을 나타내는 결과는 비이온성 및 음이온성 분산제가 저분자량 분산제인데 비해 고분자량 분산제이며, 이에 따라서 입체장애에 의한 분산안정화기구가 발현되었기 때문인 것으로 생각된다. 분산안정화기구는 정전기적 반발력에 의한 기구와 입체장애에 의한 기구가 대표적으로 알려져 있다.<sup>11)</sup> 정전기적 반발력에 의한 기구는 수계 또는 고극성 용매에서 효과적이며, 입자표면에 극성을 부여함으로써 입자 주위에 전기 이중층을 형성시키고, 이들 사이에서 발생하는 정전력에 의해서 입자의 응집을 막고 분산상태를 유지하게 된다. 이와는 달리 입자표면에 강하게 흡착하는 관능기(functional moiety) 고분자와 용매와 친화성을 갖고 있어서 용매에 용이하게 퍼져나가는 사슬(chain)형 고분자를 하나의 분자 내에 갖고 있는 공중합체(copolymer)형 분산제에 의해서 입자표면에 고분자 loop-train-tail형 흡착층이 형성되는 경우에는 입체장애에 의한 안정화기구가 발현된다. Kushi는 분자량이 2,000 이상의 oligomer 영역 분산제부터 고분자량 분산제로 분류하고, 저분자량 분산제는 분산안정화에 요구되는 흡착과 입체장애면에서 모두 효과적이지 못한데 비해서 공중합체형태인 고분자량 분산제는 다수의 관능기가 입자표면에 강하게 흡착(train층, anchor 효과)하며, 용매로 퍼져나가는 고분자 사슬이 고분자 사슬층(loop-tail층)을 형성하여 입체장애를 일으키므로 보다 안정적인 분산상태가 유지된다고 하였다.<sup>11)</sup>

한편, Fig. 2, Fig. 3 및 Table 3의 결과에서 알 수 있듯이 음이온성 고분자 분산제를 첨가한 조성의 분산성 분산제 및 용매에 따라서 상이한 결과를 나타내었다. AFB-1521를 첨가한 조성은 에탄올 용매에서는 분산성이 매우 우수한 반면, MEK 용매에서는 가장 짧은 침강시간을 나

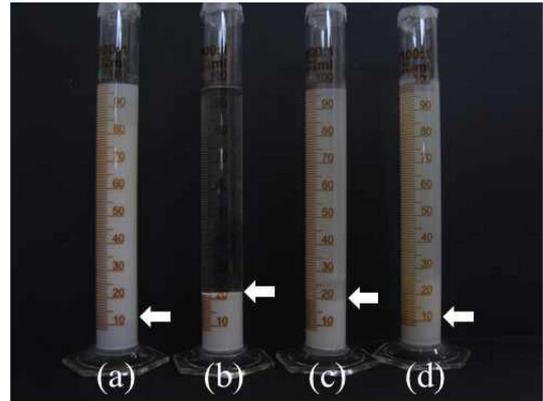
**Table 4.** Physical Properties of Ethanol and MEK<sup>18)</sup>

Solvent	Acid/Base	Hydrogen bonding index <sup>a)</sup>	Surface tension (mN/m)	Relative polarity <sup>b)</sup>	Dielectric constant
Ethanol	Weak acid	-17.8	23.1	65.4	25.7
MEK	base	10.5	24.6	32.6	18.0

a) The hydrogen bonding index is defined as  $K\gamma$  where  $\gamma$  is the infrared spectroscopic value for the hydrogen bonding and  $K$  is a weighting factor as -1 for simple alcohols and +1 for esters, ketones, and all other solvents; b) The relative polarity is given with respect to water, which is assigned to a value of 100.

타내었다. 이와는 반대로 BYK-111을 첨가한 조성은 MEK 용매에서는 분산성이 매우 우수한 반면, 에탄올 용매에서는 가장 낮은 상대침강높이를 나타내었다. 이와 같이 매우 상이한 결과는 분산제와 용매의 친화성에 기인하는 것으로 생각된다. 고체입자-분산제-용매로 이루어진 현탁액에 존재하는 3가지 상호작용 중에서 분산제-용매의 상호작용은 입체장애에 의한 안정화기구에서의 분산제와 용매의 친화성에 해당한다. Raj와 Cannon은 분산제-용매 친화성에 영향을 미치는 인자의 하나로 용매에 대한 분산제의 용해도를 들며, 용해도가 너무 낮으면 분산제 간의 상호작용이 강해져서 응집이 발생되고, 반대로 용해도가 너무 높으면 분산제의 흡착기와 입자표면의 상호작용을 약하게 하여 분산안정성을 저해한다고 하였다.<sup>18)</sup> 또한, 이들은 용해도 외에 용매의 표면장력과 수소결합지수(hydrogen bonding index)가 분산안정화에 영향을 미친다고 하였다.<sup>18)</sup> Raj와 Cannon이 보고한 비수계 용매의 물리적 물성값 중에서 에탄올과 MEK의 값을 Table 4에 나타내었다. 에탄올과 MEK의 표면장력은 각각 23.1 및 24.6 mN/m로 유사한 값을 가지므로 용매에 따라서 분산성이 상이한 결과의 원인으로 보기 어렵다. 이에 비해서 에탄올 및 MEK의 수소결합지수는 각각 -17.8 및 10.5로 일반적으로 강한 결합강도 및 중간 결합강도를 나타내는 용매로 분류된다. 또한, 수소결합지수가 높은 용매일수록 쌍극자 모멘트, 유전상수 값이 높으며, 이는 용매의 극성이 높다는 것을 의미한다.

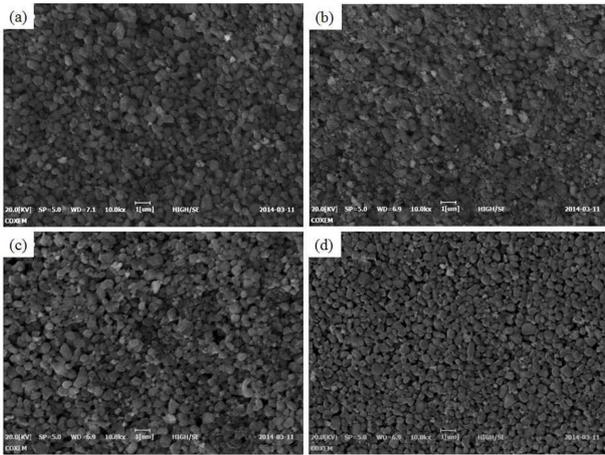
graft형 공중합체인 AFB-1521은 분자량이 130,000으로 상대적으로 크며, 주사슬(main chain)인 무수말레인산 관능기가 입자표면에 다수 흡착하고, 주사슬에 comb형으로 결합된 graft 사슬이 입체장애를 일으키는 것으로 보고되었다.<sup>26,27)</sup> AFB-1521을 첨가한 조성이 에탄올 용매에서 우수한 분산성을 나타내는 결과로부터 AFB-1521의 graft 사슬은 극성이 강한 용매와 친화성이 높은 것으로 생각된다. 한편, 인산 에스테르계 block형 공중합체인 BYK-111은 분자량이 2,200으로 상대적으로 작으며, 극성이 강한 분산제로 제조사에서 밝히고 있다.<sup>28)</sup> BYK-111을 첨가한 조성이 MEK 용매에서 우수한 분산성을 나타내는 결과로부터 BYK-111의 사슬은 극성이 강하지 않은 용매와 친화성이 높은 것으로 보인다. 또한, 에탄올 용매에서 분산성이 낮은 결과는 극성이 강한 용매와는 친화성이 너무



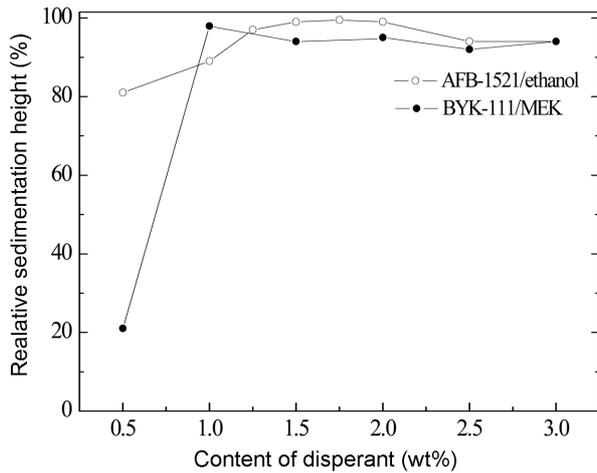
**Fig. 4.** Photograph of sedimentation tests after 2 weeks: (a) AFB-1521/ethanol, (b) BYK-111/ethanol, (c) AFB-1521/MEK, and (d) BYK-111/MEK.

높아서 오히려 분산성이 저하된 것으로 생각된다. 앞서 언급한 바와 같이 분산제와 용매의 친화성이 너무 강하면 분산제가 입자표면에서 탈리되는 것으로 보고되고 있다.<sup>11)</sup> Feng등도 분산제의 용매에 대한 용해도가 너무 낮거나 높은 경우에 분산성이 저하된다고 보고하였다.<sup>13)</sup> 그러나 본 연구에서 사용된 분산제인 AFB-1521 및 BYK-111의 에탄올이나 MEK에 대한 용해도 데이터는 아직 보고된 바가 없으며 앞으로 관련 연구가 필요하다고 생각된다. 또한, Paik등은 비수계 용매에서의 세라믹 분말의 분산안정성에 대한 완벽한 또는 유일한 이론은 없으며, 여러 가지 원인이 복합적으로 나타나는 것이 일반적이라고 보고하였다.<sup>17)</sup> 이 밖에 Satone등은 고분자 분산제의 흡착형태, 특히 고분자사슬의 신장(伸張) 상태를 현탁액의 분산상태에 영향을 미치는 인자로 언급하면서, 고분자 사슬이 용매 중에서 충분히 신장되도록 장시간 ball milling 하는 방법을 제안하고 있다.<sup>29)</sup> 따라서 고분자 분산제와 용매의 용해도 및 극성, 분산제의 분자량, 입자표면의 흡착량 및 흡착형태, 용매친화성의 경시변화 등에 대한 체계적인 연구가 필요하다고 생각된다.<sup>11,13,29)</sup>

한편, 상이한 분산성을 나타낸 음이온성 고분자 분산제와 용매 조합 4종의 침강실험 후 2주가 경과된 시점의 침강실험 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 침강면을 화살표로 나타내었는데, 분산성이 우수하였던 AFB-1521/에탄올 조성(a) 및 BYK-111/MEK 조성(d)는 침강용적이 작은 반면,



**Fig. 5.** SEM images of green sheets prepared by a simple doctor-blade method from the slurry of (a) AFB-1521/ethanol, (b) BYK-111/ethanol, (c) AFB-1521/MEK, and (d) BYK-111/MEK.



**Fig. 6.** Relative sedimentation height of the slurry with AlN-4.5 wt%  $Y_2O_3$  mixed powder after 18 h ( $H/H_0$ ) as a function of dispersant content.

분산성이 우수하지 않았던 BYK-111/에탄올 조성(b) 및 AFB-1521/MEK 조성(c)는 침강용적이 큰 결과를 나타내었는데, 이러한 결과는 분산성이 우수한 현탁액의 침강용적이 작은 일반적인 결과와 일치한다. 또한, 2주가 경과된 상기 4종의 현탁액을 doctor blade법으로 두께 약  $130 \mu m$ 의 소형 sheet를 제조하고 이를 건조시킨 후의 주사전자현미경(SEM) 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 분산성이 우수하지 않았던 BYK-111/에탄올 조성(b) 및 AFB-1521/MEK 조성(c)는 충전밀도(육안관찰 결과)가 낮게 관찰되었으며, 우수한 분산성을 나타내었던 조성이 충전밀도가 보다 높게 관찰되었다. BYK-111/MEK 조성(d)의 표면이 AFB-1521/에탄올 조성보다 충전밀도가 더 높은 결과로부터

BYK-111/MEK 조성의 분산성이 보다 우수한 것으로 생각되며, 상대침강높이가 98%로 가장 높았던 결과와 일치한다.

3종류의 분산제 중에서 질화알루미늄-4.5 wt%  $Y_2O_3$  혼합분말에 대해서 우수한 분산효과를 나타낸 2조성에 대하여 음이온성 고분자 분산제의 함량에 따른 상대침강높이를 Fig. 6에 나타냈다. AFB-1521을 첨가한 조성에서는 에탄올을, BYK-111을 첨가한 조성에서는 MEK를 용매로 사용하였다. 분산제의 함량이 0.5 wt%인 조성을 제외하고는 모든 조성이 3 wt%까지 90% 이상의 높은 상대침강높이를 나타내었다. 따라서 AFB-1521 및 BYK-111은 각각 에탄올 및 MEK 용매에서 매우 효과적인 분산제임을 나타내었다. 한편, 분산제의 함량이 0.5 wt%인 조성에서는 AFB-1521을 첨가한 조성의 상대침강높이가 81%인데 반하여 BYK-111을 첨가한 조성은 21%로 상대적으로 낮은 값을 나타내었는데, 이러한 결과는 공중합체의 형태(graft형 또는 block형) 또는 분산제의 분자량의 차이에 기인하는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

무수 에탄올 또는 methyl ethyl ketone(MEK) 용매 중에서 다양한 분산제들에 의해 나타나는 AlN-4.5 wt%  $Y_2O_3$  혼합분말의 분산성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 에탄올 또는 MEK 용매 중에서 음이온성 고분자 분산제를 첨가한 슬러리 조성은 에스테르계 비이온성 및 인산 에스테르계 음이온성 분산제를 첨가한 조성에 비해서 월등히 우수한 분산성을 나타내었다. 이는 고분자량 분산제에 의해서 발현되는 입체장애에 의한 분산안정화기구가 상기 혼합분말의 분산에 매우 효과적임을 의미한다.

2) 음이온성 고분자 분산제는 용매에 따라서 매우 상이한 분산성을 나타내었다. 무수말레인산계 graft형 공중합체 분산제인 AFB-1521을 첨가한 슬러리 조성은 에탄올 용매에서는 분산성이 매우 우수한 반면, MEK 용매에서는 가장 빠른 침강시간을 나타내었다. 이와는 반대로, 인산 에스테르계 block형 공중합체 분산제인 BYK-111은 MEK 용매에서는 분산성이 매우 우수한 반면, 에탄올 용매에서는 가장 낮은 상대침강높이를 나타내었다.

#### Acknowledgment

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단 및 강릉과 학산업진흥원의 지역혁신인력양성사업으로부터 재정지원을 받아 수행된 연구결과이며, 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. W. Werdecker and F. Aldinger, "Aluminum Nitride-An Alternative Ceramic Substrate for High Power Applications in Microcircuits," *IEEE Trans. Compon., Hybrids Manuf. Technol.*, **7** [4] 399-404 (1984).
2. F. Ueno, "AlN Sintered Polycrystal," pp. 691-714 in *Electric Refractory Materials*, Ed. by Y. Kumashiro, Marcel Dekker, Inc., New York, 2000.
3. R. E. Mistler, D. J. Shanefield, and R. B. Runk, "Tape Casting of Ceramics," pp. 411-48 in *Ceramic Processing before Firing*, Ed. by G. Y. Onoda, Jr. and L. L. Hench, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978.
4. R. E. Mistler and E. R. Twiname, "Appendix 1. Model Formulations and Procedures," pp. 239-55 in *Tape Casting: Theory and Practice*, The American Ceramic Society, Ohio, 2000.
5. E. Streicher, T. Chartier, and P. Boch, "Study of Cracking and Microstructural Evolution during Drying of Tape-casting Aluminium Nitride Sheets," *J. Mater. Sci.*, **26** [6] 1659-65 (1991).
6. H. Yan, W. R. Cannon, and D. J. Shanefield, "Evolution of Carbon during Burnout and Sintering of Tape-cast Aluminum Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [1] 166-72 (1993).
7. X-J. Luo, B-L. Zhang, W-L. Li, and H-R. Zhuang, "Comparison of Aqueous and Non-aqueous Tape Casting of Aluminum Nitride Substrates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [2] 497-9 (2005).
8. H.-S. Choi and S.-J. Lee, "Effect of Dispersion on Tape Casted Green Sheet Prepared from Bimodal-type AlN Powders(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **47** [6] 566-71 (2010).
9. J.-W. Kim, U. Paik, and K.-J. Yoon, "Dispersion of Silicon Nitride Particles and Sintering Additives of AlN and Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Nonaqueous Suspending Media(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [2] 210-19 (1999).
10. Y. Tsuka, "Polymeric Dispersants(in Japanese)," *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **65** [9] 575-82 (1992).
11. Y. Kushi, "Introduction to Dispersant for Pigment Dispersion(in Japanese)," *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **78** [3] 141-8 (2005).
12. J. Tsubaki, M. Kato, M. Miyazawa, T. Kuma, and H. Mori, "The Effects of the Concentration of a Polymer Dispersant on Apparent Viscosity and Sedimentation Behavior of Dense Slurries," *Chem. Eng. Sci.*, **56** 3021-26 (2001).
13. J.-H. Feng and F. Dogan, "Effects of Solvent Mixtures on Dispersion of Lanthanum-modified Lead Zirconate Titanate Tape Casting Slurries," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [7] 1681-86 (2000).
14. Y. Iwamoto, A. Kuibira, I. Sugiura, and J. Tsubaki, "Effect of Powder Properties on Thermal Conductivity of Aluminum Nitride(in Japanese)," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100** [5] 652-56 (1992).
15. F. Miyashiro, N. Iwase, A. Tsuge, F. Ueno, M. Nakahashi, and T. Takahashi, "High Thermal Conductivity Aluminum Nitride Ceramic Substrates and Packages," *IEEE Trans. Compon., Hybrids, Manuf. Technol.*, **13** [2] 313-19 (1990).
16. R. E. Mistler and E. R. Twiname, "Materials Technology and Selection," pp. 7-62 in *Tape Casting: Theory and Practice*, The American Ceramic Society, Ohio, 2000.
17. U. Paik, V. A. Hackley, S-C. Choi, and Y-G. Jung, "The Effect of Electrostatic Repulsive Forces on the Stability of BaTiO<sub>3</sub> Particles Suspended in Non-aqueous Media," *Colloids Surfaces A*, **135** [1-3] 77-88 (1998).
18. P. M. Raj and W. R. Cannon, "Electrosteric Stabilization Mechanisms in Nonaqueous High Solids Loading Dispersions," pp. 27-61 in *Surfactant Science Series, Vol. 104, Polymers in Particulate Systems: Properties and Applications*, Ed. by V. A. Hackley, P. Somasundaran, and J. A. Lewis, Marcel Dekker, Inc., New York, 2002.
19. T. Kobayashi, "Pigment Dispersion in Solvent Systems(in Japanese)," *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **77** [8] 375-79 (2004).
20. G. Takahashi, "Wetting Dispersant(in Japanese)," *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **67** [1] 44-51 (1994).
21. M. Descamps, G. Ringuet, D. Leger, and B. Thierry, "Tape-casting: Relationship between Organic Constituents and the Physical and Mechanical Properties of Tapes," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **13** [4] 221-28 (1994).
22. A. C. Caballero, J. F. Fernandez, C. Moure, and P. Duran, "Effect of Residual Phosphorus Left by Phosphate Ester on BaTiO<sub>3</sub> Ceramics," *Mater. Res. Bull.*, **32** [2] 221-29 (1997).
23. N. Kuramoto, H. Taniguchi, Y. Numata, and I. Aso, "Sintering Process of Translucent AlN and Effect of Impurities on Thermal Conductivity of AlN Ceramics(in Japanese)," *Yogyo KyokaiShi*, **93** [9] 517-22 (1985).
24. W-J. Lee, H-T. Kim, and S-M. Lee, "Effect of SiO<sub>2</sub> on the High Temperature Resistivities of AlN Ceramics(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **45** [1] 69-74 (2008).
25. R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Crystallogr., Sect. A*, **A32** 751-67 (1976).
26. K. Sato, T. Hatori, and Y. Fujiwara, "Adhesive Hydrogel and Use of Same," Patent Cooperation Treaty WO 2013/099329 A1, Jul. 4, 2013.
27. M. Motonari, E. Kunitani, T. Ueno, T. Iijima, and T. Matsuda, "Aqueous Dispersion for Chemical Mechanical Polishing and Chemical Mechanical Polishing Method," U.S. Patent US 2011/0059680 A1, Mar. 10, 2011.
28. K. Hirai, T. Kano, T. Takigawa, and H. Noda, "Colored Resin Particle and Method for Producing Thereof(in Japanese)," Japanese Patent JP 3,499,530 B, Dec. 5, 2003.
29. H. Satone, Y. Ueno, K. Iimura, and M. Suzuki, "Effect of Conformation of Adsorbed Polymeric Dispersant on Dispersion stability of Slurry(in Japanese)," *J. Soc. Powder Technol., Jpn.*, **50** [9] 625-31 (2013).