

상용 LTCC 소재의 슬러리 제조 공정에서 분산성 평가 및 최적화

Evaluation and Optimization of Dispersion in Slurry Preparation of Commercial LTCC Material

권혁중², 신호순¹, 여동훈^{1,a}, 김종희¹, 조용수²

(Hyeok-Jung Kwon², Hyo-Soon Shin¹, Dong-Hun Yeo^{1,a}, Jong-Hee Kim¹, and Yong-Su Cho²)

Abstract

Laminated LTCC components of high integrity, fabricated by thick film process, are applied to industrial field of IT technology along with miniaturization trend of electronic devices. Dispersion states were examined by several evaluation methods with MLS-22, which is one of commercial LTCC powders, to achieve optimal dispersion as basis for stable LTCC fabrication process. Slurry viscosity, surface roughness of dip-coated slide glass, sedimentation of slurry, and SEM observation of dried surface were utilized with respective amount change of various commercial dispersants. Among these commercial dispersants, optimal dispersion state was obtained with 0.4 wt% of BYK-111, from the results of various evaluation methods.

Key Words : LTCC, Slurry, Dispersion, Dispersant, Dip coating

1. 서론

정보화 사회의 급속한 발전에 따라 우리 사회는 언제 어디서나 네트워크에 접속하고 고속으로 정보를 공유할 수 있는 유비쿼터스(Ubiquitous) 시대로 급진전되고 있다. 이러한 유비쿼터스 사회가 구현되기 위한 필수적인 요소가 부품의 경박단소(輕薄短小)화를 통한 다양한 통신모듈의 소형화 및 저가 격화이다. LTCC(Low Temperature Co-fired Ceramics)는 부품 소형화를 위한 이러한 요구 조건을 충족시킬 수 있으며, 고주파 영역에서 사용이 가능하고, 수동소자인 R, L, C 등을 기판에 내장하여 다기능화한 고집적 모듈을 만드는 데 적합한 기술이다. 그러나 현재까지 LTCC 기술은 다양한 소재 조성에 대한 연구가 대부분이었고, 산업계에서는 모듈 생산에 주력하였으며 LTCC 공정의 안정

성에 대한 연구는 미비한 실정이다[1-3].

LTCC 공정의 안정성을 확보하기 위하여 가장 먼저 선행되어야 할 것은 균일한 그린시트를 제조하는 것이다. 특히 집적도가 높아짐에 따라 모듈의 층수가 증가하고 전체 두께는 감소하게 되면서 각각의 유전층이 더 얇아지게 되어 그린시트 균일성 확보가 핵심적인 기술 요소로 작용한다. 그린시트의 균일성은 슬러리를 균일하게 분산하는 것이 가장 중요하며, 슬러리의 분산에 영향을 미치는 공정 요소는 용매의 양, 적절한 분산제의 선정 및 최적의 분산제 함량 등인데, 현재 양산에 사용되어지고 있는 상용 원료에서도 정확한 분산제의 선정과 함량에 대하여 체계적인 연구가 진행되지 않았다. 특히 각각의 상용 분산제들은 최적량의 분산제 함량이 다름에도 불구하고 그들의 최적분산 상태에서 상호 비교하고 최적의 분산제 선정과 분산제 함량을 결정하는 연구는 이루어지지 않았다[4].

분산공정에서 분산제 및 분산제의 함량을 최적화하기 위해서는 정확한 분산 상태에 대한 평가가 우선되어야 한다. 이러한 분산성 평가방법은 침전 높이 측정법과 점도를 측정하는 방법이 일반적으로 사용되고 있으나, 간단하게 슬러리의 분산성을

1. 요업(세라믹)기술원 융복합기술본부 IT모듈팀
(서울시 금천구 가산동 233-5)
2. 연세대학교 신소재공학부
a. Corresponding Author : ydh7@kicet.re.kr
접수일자 : 2007. 11. 30
1차 심사 : 2007. 12. 26
심사완료 : 2008. 3. 12

평가하기 위하여 분산된 슬러리를 glass 표면에 코팅한 후 표면거칠기를 측정 비교하는 방법과 코팅면의 전자현미경 관찰을 통한 평가 방법을 제안하고자 한다. 새로운 평가방법 연구의 목적은 짧은 시간에 정량적으로나 정성적으로 분산성을 비교하기 위한 대안을 찾고자 하였다.

본 연구에서는 상용 LTCC 원료를 이용하여 기존에 알려진 침전높이 측정법과 점도 평가법 이외에 딥 코팅(dip coating)에 의한 표면 거칠기 및 미세구조 관찰 등 새로운 방법을 제시하고 이를 이용하여 상용 분산제 9종으로 제조한 슬러리의 분산성을 비교평가하였다. 분산성의 평가 결과를 바탕으로 원료에 적합한 분산제를 선정하고 그린시트 제조를 위한 최적의 분산제와 함량을 결정하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용한 원료는 LTCC용 상용분말로서 세라믹 기관 재료로 널리 사용되고 있는 anorthite계 분말(MLS-22, NEG, Japan)이다. 분말의 평균 입경(D₅₀)은 2.6 μm이며 비표면적은 BET 측정 결과 2.631 m²/g이었다. 소결 후 소재의 유전율은 7.83이고 anorthite상의 결정구조를 가지는 것으로 대표적인 고강도 LTCC 재료이다.

슬러리 제조를 위한 용매는 toluene과 ethanol을 6:4의 무게비율로 혼합하여 사용하였다. 분산제는 SN-9228(San Nopco Korea Ltd.) 외 8종을 사용하였다. 표 1은 본 실험에 사용한 상용 분산제의 종류와 특징에 대해 나타내었다. 예비 침강 실험을 위하여 9종의 분산제를 0.5 wt% 동일하게 첨가하여 기본적인 분산 특성이 나타나는 분산제를 1차 선정하였다. 각 분산제에 따른 분산상태는 표 1에 제시하였으며, 선택된 분산제는 Disper BYK-111(이하 Disper BYK 종류는 BYK로만 표기) 외 4종이었다. 원료 분말인 MLS-22와 toluene ethanol 혼합용매에 각각의 분산제를 0.3 wt%~1.5 wt% 범위로 첨가량을 변화하고 지르코니아 불과 일정 비율로 혼합하여 24시간 볼밀링하여 슬러리를 제조하였다.

슬러리의 분산제 함량에 따른 분산성 평가는 그림 1에 4가지 방법으로 진행하였다. a)는 침강법으로 슬러리의 세라믹 분말이 용매 내에서 완전 침전된 후 높이를 비교하여 분산성을 비교하는 방법으로서 높이가 낮을수록 분산성이 우수한 것으로 평가하지만 완전 침전까지의 시간이 오래 걸린다는 것이 단점이다. b)는 분산된 슬러리의 점도를 측정하는 것인데 측정시의 온도, 습도 및 측정시간에

표 1. 분산제 종류 및 특징.

Table 1. Various commercial dispersants.

Name	Property	Dispersion state
SN-9228	Nonionic ester	Good
Fish oil (Aldrich)	Natural oil	Poor
Sorbitan sesquioleate	Sorbitol+acid anhydrides	Good
EFKA-1125	Alkyd dispersing resin	Poor
EFKA-4401	Modified polyacrylate polymer	Poor
BYK-180	(+) Charged block copolymer	Excellent
BYK-111	(+) Charged copolymer	Excellent
BYK-162	Polyester	Poor
BYK-9076	Alkyl ammonium copolymer	Excellent

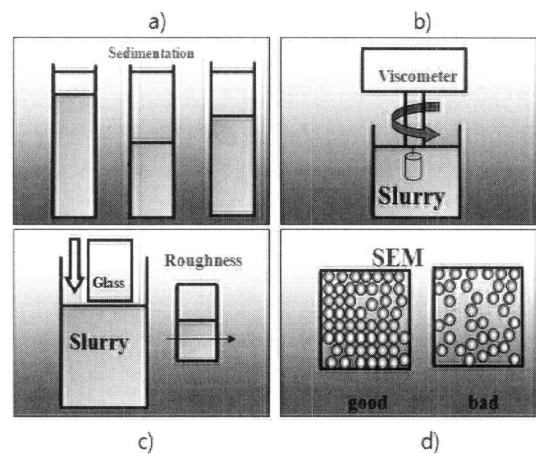


그림 1. 분산성 평가 방법 모식도. a) 침강법, b) 점도 측정법, c) 표면 거칠기 측정법, d) 건조 표면 전자 현미경 관찰법.

Fig. 1. Evaluation method of dispersion. a) sedimentation b) measurement of viscosity c) measurement of roughness d) SEM observation of dried surface.

따라 오차가 발생할 수 있다. 그러나 이러한 여러 가지 단점에도 불구하고 침강법 및 점도측정은 분산의 상대적인 비교 방법으로 널리 사용되어 지고 있다. 점도 측정은 점도계(DV-II+ Pro Viscometer, DV-III viscometer, Brookfield, USA)를 이용하여 전단속도(shear rate) 0~120 sec⁻¹ 범위에서 측정하였다. 그림 c)의 표면 거칠기 측정법은 slide glass에 슬러리를 딴 코팅(dip coating)하여 수직으로 유지하여 건조시킨 후 Alpha-step (Surfcorder ET3000, Kosaka Laboratory Ltd., Japan)을 이용하여 표면 거칠기를 측정하였다. 이 방법은 짧은 시간 내에 분산의 상대평가를 위한 정량적인 수치를 제공하지만 건조의 영향이 혼입될 가능성이 있다. 그리고 그림 d)는 그림 c)의 시편을 주사전자현미경(LSM-6700F, JEOL, Japan)으로 관찰한 것을 나타내었다[5,6]. 이 방법은 정성적으로 쉽게 분산의 정도를 비교할 수 있다는 장점이 있다.

3. 결과 및 고찰

분산은 용매 내에 분말이 균일하게 분포하는 상태이며 입자 표면의 정전기적 반발력(electrostatic force)에 의한 분산 기구와 입자의 표면에 흡착된 분산제들 간의 입체적 장애 메커니즘(steric hinderance mechanism)으로 설명된다. 본 실험에서 유기 용매를 사용하는 슬러리의 경우 분산제가 가진 체인들이 세라믹 분말에 흡착하여 분말끼리 응집하지 않도록 입체적 장애 역할을 하는 것이 주된 분산의 기구이다[7,8].

그림 2는 분산제 함량 변화에 따른 슬러리의 점도 변화를 보여주고 있다. a)는 SN-9228과 Sorbitan sesquioleate, b)는 BYK-111, BYK-9076 및 BYK-180의 일정 shear rate에서 분산제 함량에 따른 점도 변화이다. 5종의 분산제를 상호 비교하였을 경우, 점도 측정대역이 크게 두 개의 영역으로 구분되며 이것은 이들 5종 분산제의 분산 능력이 크게 두 분류로 나누어짐을 의미한다. 그림 a)는 중점도(中粘度) 측정용인 점도계를 사용하고 b)는 저점도계를 사용하여 측정하였으며, 분산이 잘 이루어진 슬러리의 점도가 낮을 것이라는 관점에서 비교하면 그림 a) 그룹의 분산제가 b) 그룹의 분산제에 비하여 분산 능력이 부족함을 예상할 수 있다. 그림 a)에서 SN-9228 분산제를 사용한 경우와 Sorbitan sesquioleate를 사용한 경우는 분산제

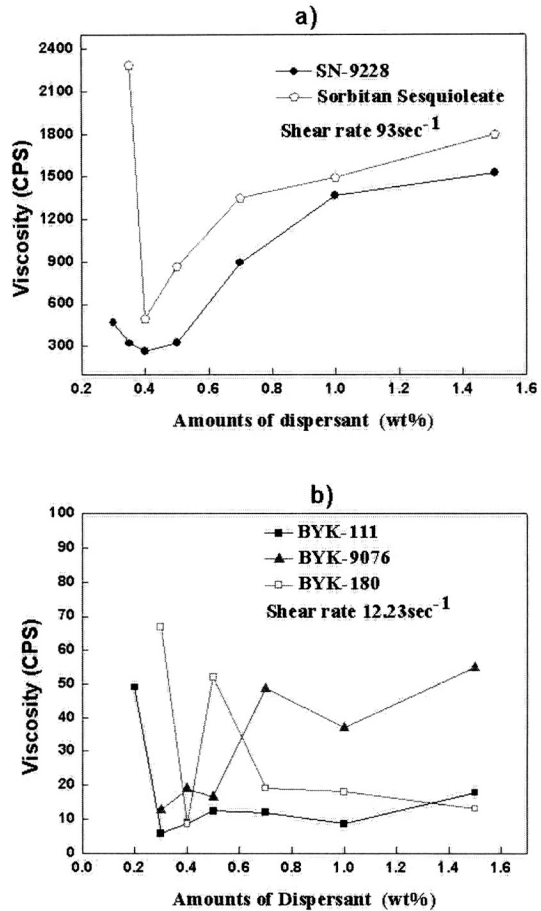


그림 2. 분산제 종류별 분산제 함량에 따른 점도 변화. a) SN-9228, Sorbitan sesquioleate, b) BYK-111, BYK-180, BYK-9076.

Fig. 2. Viscosity change with variation of several dispersant amount. a) SN-9228, Sorbitan sesquioleate, b) BYK-111, BYK-180, BYK-9076.

함량이 0.4 wt%가 첨가된 조건에서 가장 낮은 점도를 나타내었다. 그리고 분산제 함량이 증가함에 따라 점도가 다시 증가함을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 분산제 함량의 변화에서 일반적으로 나타나는 경향으로 분산제가 분말 입자 표면에 흡착되어 분자사슬을 형성하게 되며 입자표면에 흡착된 분산제들 간의 입체적 장애 메커니즘에 의해 입자와 입자사이의 거리가 충분히 확보되어 낮은 점도 값을 나타낸다. 그러나 분산제가 과잉으로 첨가된 경우 분산제는 분말 입자 표면에 더 많은 분자사

슬을 만들고 이들이 서로 꼬이게 되어 분말의 응집을 증가시키고 점도가 증가하게 된다[9,10]. 본 실험에서 SN-9228 분산제의 경우 함량이 0.3 wt%에서 0.5 wt% 첨가한 영역에서 비슷한 점도를 나타내어 분산성이 확보되는 영역임이 확인되었다. 그림 b)의 경우 BYK series에서는 BYK-111과 BYK-9076의 경우 분산제 함량 0.3 wt%, BYK-180에서는 분산제 함량이 0.4 wt%에서 가장 낮은 점도 값을 나타내었다. BYK-111과 BYK-180에서는 분산제를 일정 함량 이상으로 첨가하였을 경우에도 점도 값이 매우 낮게 나타나고 있어 그림 a)의 분산제들에 비하여 분산성이 매우 우수한 것으로 판단되고 과량의 첨가제를 첨가한 경우에서 점도의 급격한 증가가 일어나지 않아 분산성이 확보되는 분산제 첨가량 영역이 넓은 것을 확인 할 수 있었다[11].

그림 3은 슬러리에 SN-9228 분산제를 0.3, 0.4, 0.5, 1.5 wt% 첨가하였을 때 슬러리를 딥 코팅하여 건조시킨 후 표면의 미세구조를 나타내었다. 분산제의 함량이 0.3, 0.4, 0.5 wt%를 첨가한 a), b), c)의 경우 비교적 균일한 상태의 충전면을 관찰할 수 있었으며, 과량으로 첨가된 d) 1.5 wt%의 경우에는 분말 입자들이 응집되어 a), b), c)와 비교하였을 때 균일성이 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 그림 2의 a)에서 SN-9228 분산제 함량이 0.3, 0.4, 0.5 wt%에서는 점도값이 큰 변화없이 비슷한 값을 나타내고 있으며 1.5 wt%에서는 분산제가 과량 첨가됨에 따라 점도값이 급격하게 증가한 결과와 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

그림 4는 Sorbitan sesquioleate, BYK-9076, BYK-111 및 BYK-180 분산제를 각각 최적의 첨가량 영역인 0.4 wt%와 과잉의 첨가량 영역에서 슬러리에 딥 코팅한 표면의 미세구조 사진이다. 그림 a-1)의 경우 0.4 wt% Sorbitan sesquioleate 분산제를 첨가한 경우에서도 표면의 충전 상태가 b-1), c-1) 및 d-1)의 경우에 비하여 불충분한 것으로 보인다. 그리고 이러한 경향은 a-2)의 경우에서 보다 명확히 확인할 수 있다. 특히 그림 a-2)는 그림 b-2)와 비교하여 입자의 크기가 더 크게 관찰됨을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 분산 공정이 분쇄공정과 동일하기 때문에 분산 공정에서도 분쇄가 진행되는 것은 당연한 현상이지만 분산성이 우수한 조건에 비하여 분산성이 나쁜 조건에서 분쇄 또한 효과적으로 진행되지 못하기 때문에 나타나는 것으로 사료된다. 따라서 이 결과로부터

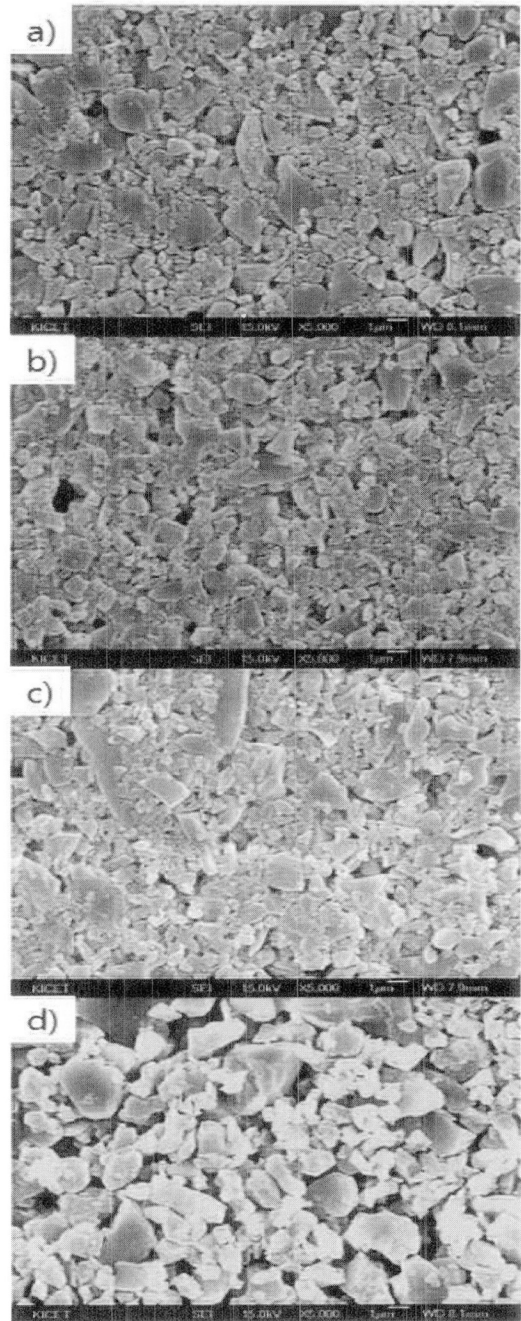


그림 3. 분산제 SN-9228이 적용된 슬러리의 분산제 함량 변화에 따른 건조 표면 사진. a) 0.3 wt%, b) 0.4 wt%, c) 0.5 wt%, d) 1.5 wt%.
 Fig. 3. SEM observation of dried surface with variation of dispersant amount for SN-9228 dispersant. a) 0.3 wt%, b) 0.4 wt%, c) 0.5 wt%, d) 1.5 wt%.

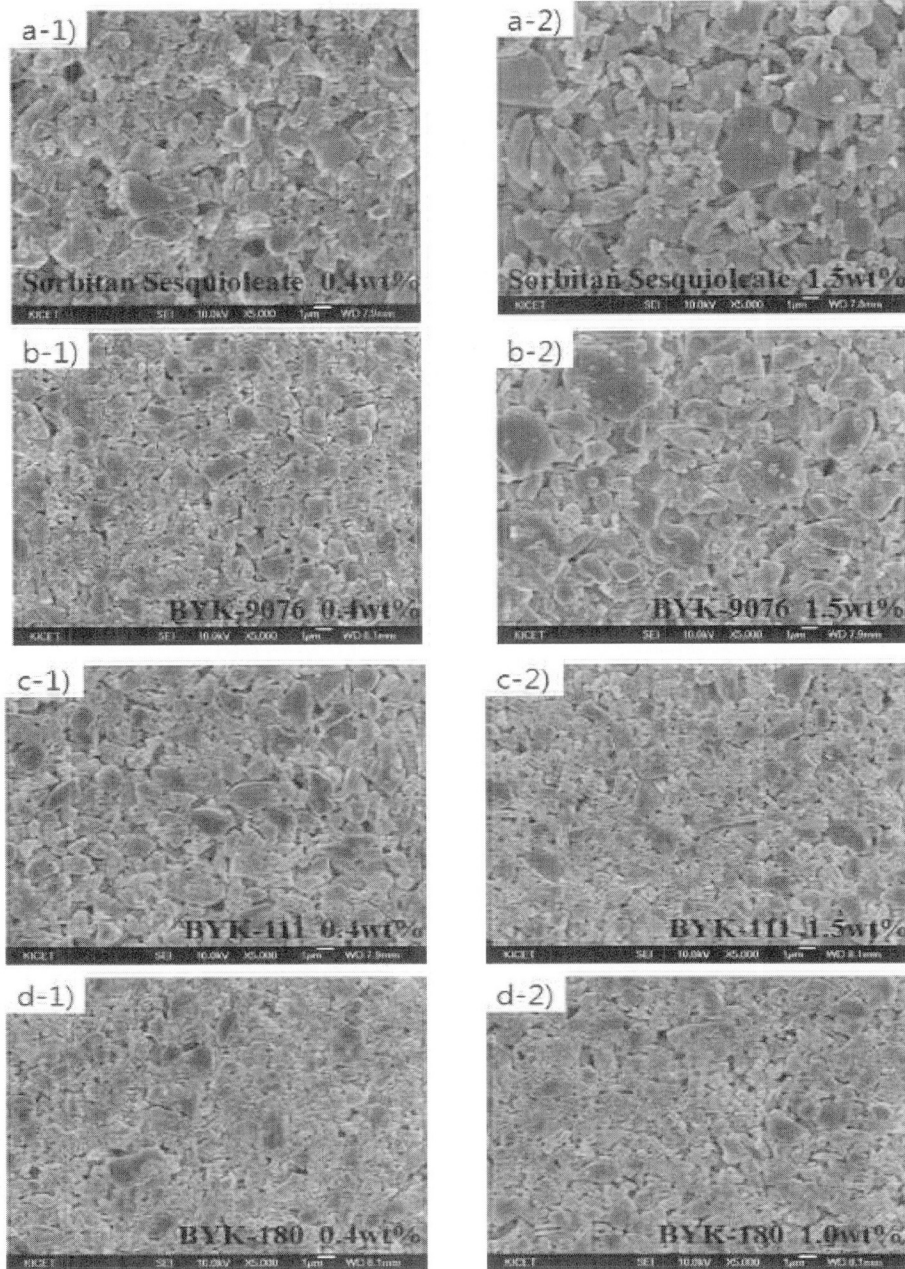


그림 4. 최적 분산제 함량과 과잉의 분산제가 첨가되었을때 분산제 종류에 따른 건조 표면 SEM 관찰. a-1) Sorbitan Sequioleate 0.4 wt%, a-2) Sorbitan Sequioleate 1.5 wt% b-1) BYK-9076 0.4 wt%, b-2) BYK-9076 1.5 wt%, c-1) BYK-111 0.4 wt%, c-2) BYK-111 1.5 wt%, d-1) BYK-180 0.4 wt%, d-2) BYK-180 1.0 wt%.

Fig. 4. Optimized and excess dispersion state with various dispersants by SEM observation of dried surface. a-1) Sorbitan Sequioleate 0.4 wt%, a-2) Sorbitan Sequioleate 1.5 wt% b-1) BYK-9076 0.4 wt%, b-2) BYK-9076 1.5 wt%, c-1) BYK-111 0.4 wt%, c-2) BYK-111 1.5 wt%, d-1) BYK-180 0.4 wt%, d-2) BYK-180 1.0 wt%.

최적의 분산제 함량을 첨가한 영역은 b-1), c-1) 및 d-1) 영역으로 비슷한 수준의 충전상태 보이고 있으며 우수한 분산성을 나타내고 있다. 또한 과량이 첨가된 c-2)와 d-2)에서도 최적의 분산제가 첨가된 c-1), d-1)과 비교하여도 충전상태가 차이가 없어 분산제 첨가량이 넓은 영역에서 안정적인 분산 상태를 나타내는 것으로 판단할 수 있다.

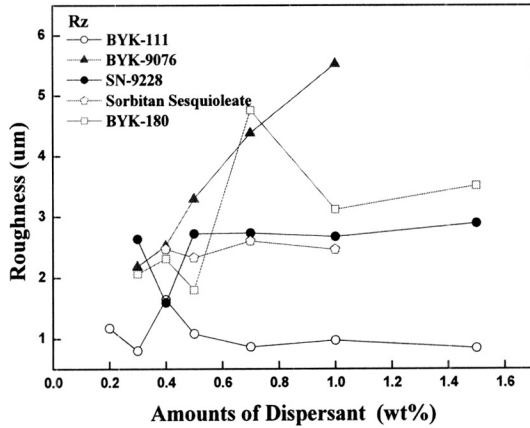


그림 5. 분산제 종류와 함량에 따른 슬러리 건조 표면의 표면 조도 변화.

Fig. 5. Surface roughness change of dried slurry surface with variation of dispersant amount.

그림 5는 slide glass에 슬러리를 딥 코팅하여 분산제 함량에 따른 표면 조도 변화를 관찰하였다. BYK-111의 경우 가장 낮은 표면 조도값을 나타내었고, BYK-9076을 제외한 분산제들의 경우 분산제 함량이 최적일 때 가장 낮은 표면 조도값을 보인 후 과량의 분산제가 첨가되었을 경우에는 최적의 분산제 함량일 때보다 높은 값을 나타내었다. 이들 결과는 앞에서 제시한 결과 및 논리적인 예측과 잘 일치하고 있다. 그러나 BYK-9076의 표면 조도를 측정된 결과가 점도 및 SEM으로 관찰한 이미지와는 비교하기 어려운 경향성을 나타내고 있으며 이는 딥 코팅 후 코팅된 슬러리가 건조되는 과정에서의 건조 불균일성으로 인한 것으로 예상되지만 건조 기구에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

그림 6은 분산제 종류에 따른 최적 조건의 분산제 함량을 첨가한 후 슬러리를 침강법을 이용하여

완전 침전이 이루어진 후의 침전 높이를 나타내었다. 그 결과 SN-9228과 Sorbitan sesquiolate에 비하여 BYK-111, BYK-180 및 BYK-9076을 첨가한 슬러리가 침전 높이가 훨씬 낮음을 관찰할 수 있었으며, 최적의 분산제 함량을 적용한 조건에서 만들어진 슬러리의 경우 침전 높이가 낮은 3가지의 분산제를 이용한 침전 실험에서 미세한 변화를

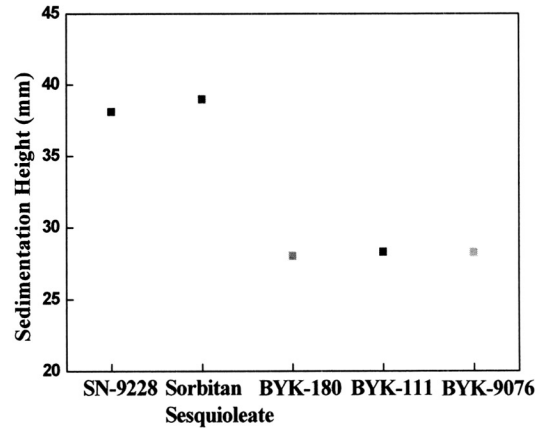


그림 6. 분산제 함량의 최적 조건에서 분산제 종류에 따른 침강 높이 비교.

Fig. 6. Sedimentation heights of optimized dispersion state with various dispersants.

구분하기 힘들었다. 즉 BYK계 분산제의 경우 최적량의 조건에서 분산성은 크게 차이가 없음을 확인한 것이다. 그러나 다른 측정 방법의 결과로부터 분산제 함량의 변화에 크게 의존하지 않는 BYK-111의 경우가 가장 안정적인 슬러리를 만들 수 있는 분산제로 확인되었다.

4. 결론

LTCC 공정의 분산성을 확보하기 위하여 상용 분말인 MLS-22에 적용 가능한 분산제 종류를 선정한 후, 분산제 함량에 따른 최적화를 진행하였다. 각각의 최적화된 분산제 함량의 조건에서 제조된 슬러리의 분산성을 비교 평가하기 위해 기존의 분산 평가방법인 점도 측정법, 침전법과 딥 코팅에 의한 표면거칠기 측정법 및 미세구조 평가를 적용

한 결과 SN-9228, Sorbitan sesquioleate 분산제에 비해 BYK-111, BYK-180, BYK-9076 분산제의 분산성이 뛰어난 것을 확인 할 수 있었다. 그 중에서도 분산제 함량 변화에 따른 분산성 변화가 가장 적은 BYK-111이 공정의 안정성이 우수한 최적의 분산제로 판단되었고, 최적의 분산제 함량은 0.4 wt%임을 확인하였다. 또한 본 연구에서 제안한 딥 코팅에 의한 표면 거칠기 측정법과 미세구조 평가법을 기존의 점도측정 및 침전 높이 측정법과 비교하여 슬러리의 분산성을 평가한 결과 이들 새로운 방법이 분산성을 간편하게 측정할 수 있는 유용한 측정법으로서의 적용 가능성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부 및 정보통신연구진흥원의 IT신성장동력핵심기술개발사업의 일환으로 수행하였음[2007-S051-02, 휴대폰용 5중대역 FEM].

참고 문헌

- [1] R. R. Tummala, "Ceramic and glass and glass-ceramics packaging in the 1990s", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 74, No. 5, p. 895, 1990.
- [2] R. W. Vest, "Material science of tick film technology", Ceram. Bull., Vol. 65, No. 4, p. 631, 1986.
- [3] 유정훈, 여동훈, 이주성, 신호순, 윤호규, 김종희, "바인더 함량 변화가 LTCC 그린 테이프의 물리적 특성에 미치는 영향", 전기전자재료학회논문지, 19권, 12호, p. 1112, 2006.
- [4] F. F. Lange, "Powder processing science and technology of increased reliability", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, No. 1, p. 3, 1989.
- [5] R. E. Mistler and Eric R. Twiname, "Tape casting theory and practice", J. Am. Ceram. Soc., p. 67, 2000.
- [6] Y. Imanaka, "Multilayered low temperature cofired ceramics technology", Springer, p. 110, 2005.
- [7] K. Yoshi, "Role of steric hindrance in the performance of surerplalas for concrete", J. AM, Ceram. Soc., Vol. 80, No. 10, p. 2667, 1997.
- [8] Awdhoot V. Kerkar, "Steric stabilization of nonaqueous silicon slip: II, Pressure casting of powder compacts", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 10, p. 2886, 1990.
- [9] Y. Liu and L. Gao, "Deflocculation study of aqueous nanosized Y-TZP suspension", Mater. Chem. Phys., Vol. 78, p. 480, 2002.
- [10] C. Galassi, E. Roncari, C. Capiani, and P. Pinasco, "PZT-based suspensions for tape casting", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 17, No. 3, p. 361, 1997.
- [11] L. Wang, "Systematic approach of silicon nitride powder in organic media: II, Dispersion of the powder", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 83, No. 4, p. 697, 2000.