

LTCC 슬러리 및 그린시트의 물성 변화에 미치는 혼합용매 조성의 영향

조범준[†] · 박은태

삼성전기 기술총괄 eMD Lab(LTCC)

Effect of Solvent Mixture on the Properties of LTCC Slurry and Green Sheets

Beom-Joon Cho[†] and Eun-Tae Park

eMD Lab(LTCC), Central R&D Institute, Samsung Electro-Mechanics CO.,LTD.

(2006년 7월 10일 접수, 2006년 8월 24일 최종수정본 접수)

Abstract The effects of binary solvent mixtures with various ratios of toluene and ethanol on the properties of slurries and green sheets were investigated. Viscosity of slurry was changed by varying the ratio of solvent mixture which affected the solubility of binder. The relative solvency behavior of a solvent mixture could be predicted with the Hildebrand solubility parameter(δ) and hydrogen bonding index(ψ). The minimum viscosity, the best dispersion of binder, was reached at the composition of toluene:ethanol=4:6, which corresponded to our forecast. The mechanical properties of green sheets related to evaporation of solvents were influenced by the composition of the solvent mixture. At the azeotrope the skin was formed on a drying cast during the drying process because of fast evaporation. At a range of concentrations over 50wt% toluene, green sheets could not be fully dried at low temperature due to excessive toluene. The mechanical properties of green sheets were excellent at the azeotrope-like composition of toluene:ethanol=4:6 which has a little excess of toluene over the azeotrope.

Key words solvent mixture, solubility, green sheet, azeotrope-like, evaporation.

1. 서 론

LTCC(Low Temperature Cofired Ceramics) 그린시트(green sheet)는 일반적으로 glass-ceramic 분말에 바인더, 가소제, 분산제 등의 유기물과 용매를 혼합하여 슬러리를 만든 후, 테이프 캐스팅법으로 제조한다. 슬러리를 구성하는 각 성분의 종류 및 배합 조건과 그 후의 성형 조건은 그린시트의 물성을 결정하는 주요 인자가 된다.

기계적인 측면에서, 그린시트가 적절한 강도 및 인신성을 갖지 못하면 인쇄, 권칭, 저층 등의 공정을 거치면서 늘어나거나 미세한 크랙이 발생하기 쉽고, 그 결과로 각 층간의 정렬이 어긋나거나 소성체의 강도가 저하되어 제품 불량에 야기된다. 세라믹 그린시트의 강도에 영향을 미치는 인자에 대한 연구가 유기 첨가물을 중심으로 많이 이루어져 왔는데, 그 결과에 따르면 결합제의 양이 증가할수록 시트의 강도가 증가하며, 가소제의 양이 증가할수록 강도는 감소하고 인신성이 증가한다고 알려져 있다.^{1,2)} 또한 분말 입자 사이의 기공부피와 첨가된 유기물 양의 관계가 그린시트의 밀도와 기계적 특성에 영향을 준다고 보고되어 있다.³⁾ 성형된 그린시트에 남아 특성

에 영향을 주는 유기 첨가물과는 달리, 성형 공정을 거치면서 시트에서 증발하여 사라지는 용매의 경우에는 슬러리 혼합 과정에서의 다른 성분들, 특히 바인더에 대한 용해 및 분산 능력과 성형 공정 중의 건조 과정 및 건조에 따라 시트 특성에 영향을 미친다. 따라서 용매의 선택 시, 먼저 결정된 바인더계에 대한 충분한 용해 능력이 있는가와 성형 과정에서 균일하고 충분한 건조가 가능한가를 충분히 고려해야 한다. 일반적으로, 두 가지 이상의 용매를 혼합하여 사용하는 것이 유기물 용해도를 높이는 데 효과적이며, 혼합 용매는 증발 과정에서 조성비가 균일하게 유지되면서 단일 용매와 같은 거동을 보이는 공비 조성(azeotrope)을 사용함으로써 건조과정 동안 불균일한 증발로 인한 고분자 분리 등의 결함을 방지할 수 있다고 알려져 있다.^{4,5)} 그러나 유기물 용해도가 높은 용매조성과 건조특성이 우수한 공비조성 간에는 서로 어떠한 연관성이 없기 때문에, 용해도 측면을 고려하지 않고 공비조성을 선택한 경우에는 유기물의 분산성이 나빠질 수 있다. 또한 혼합용매 조성 전체에서 공비조성의 끓는 점이 최소점인 이성분계 용매의 경우, 건조과정에서 용매의 급격한 휘발로 인해 시트 표면이 먼저 굳는 skin 현상이 발생하여 그린시트 물질을 악화시킬 수 있다. 따라서 실제 그린시트 성형 공정에 있어서 최적의 건조 조건

[†]E-Mail : dandycho@samsung.com

은 조성의 균일성 뿐 아니라 건조 속도까지 고려해야 하므로, 반드시 공비조성의 용매가 적합하다고 할 수 없다.

이에 본 연구에서는, toluene-ethanol계 혼합 용매 조성의 차이가 유기물 용해도와 성형 건조 양상의 측면에서 슬러리 제조 공정 및 그린 시트 성형 공정에 미치는 영향을 살펴보고, 두 공정을 동시에 최적화 할 수 있는 혼합 용매 조성비에 대해 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 슬러리 제조 및 성형

LTCC 그린시트 성형에 사용할 슬러리는, 세라믹 분말의 분산효과를 높이고 각 성분 간의 경쟁적인 흡착을 방지하기 위해 2단계로 분쇄, 혼합을 실시하였으며,⁶⁾ 사용된 분말의 기본 특성과 유기 첨가물 종류를 Table 1과 2에 각각 표시하였다.

1단계에서는 DuPont사의 9599 LTCC 분말과 분산제, 용매를 넣고 6시간 동안 ball mill을 실시하였다. 용매는 유기물의 용해도를 높이기 위해 toluene과 ethanol의 혼합용매를 사용하였으며, 용매 조성의 검토를 위해 그 혼합비를 변화시켜 적용하였다. 2단계에서는 결합제 용액과 가소제를 첨가하였으며, 결합제 용액에 사용된 혼합용매 조성은 1단계의 혼합용매와 같은 조성으로 각각 변화시켜 적용하였다. 혼합이 끝난 슬러리는 200-mesh 스크린으로 걸러 낸 후, 기포를 제거하고 결합제의 방향성을 최소화하기 위하여 12시간 동안 aging하였다. 그린시트 성형 시에는 혼합용매 조성에 따른 용매 건조 양상의 차이를 살펴보기 위해 성형기의 1/2차 건조영역 온도를 각각 70/85°C와 80/100°C로 변화시켰으며, doctor blade법을 이용하여 blade의 높이를 200 μm 로 일정하게 유지하고, 성형 속도 2.4 m/min로 PET (polyethylene) 필름 위에 성형하였다.

2.2. 물성 측정

준비된 슬러리의 점도는 25°C에서 점도계(DV-III,

Brookfield, USA)로 측정하였다. 장치는 Cone and plate를 이용하였고, cone (CPE-41)의 회전속도를 5~100 rpm까지 변화시키면서 점도를 측정하였다. 그린시트의 인장강도와 연신성은 UTM (경흥시스템)을 이용하여 표점거리 60 mm, 너비 10 mm의 측정 영역에 대해 시험속도 40 mm/min으로 상온에서 측정하였으며, 각 조건 당 30개 시편을 측정하여 평균값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

각각의 슬러리 제조 시 모든 조건들을 동일하게 고정 한 후, 용매의 조성만을 변화시켜 슬러리와 그린시트의 물성을 관찰하였다.

3.1. 슬러리에 대한 영향

Fig. 1은 solubility parameter(δ)와 hydrogen bonding index(γ)에 대한 B-79 바인더의 용해도 관계를 나타내고 있다. 용해가 일어나기 위해서는 용매가 용질의 분자간 결합을 끊고 용질 분자 사이를 차지해야 하며, 동시에 용매 분자도 용질 분자에 의해 분리되어야 한다. 이러한 현상은 서로 간의 분자간 인력이 유사할 때 잘 일어나게 된다. 분자간 인력은 주로 반데르발스력에 의존하는데, 반데르발스력에서 기인하는 분자간 결합 에너지 밀도를 특정 용매의 용해력에 대한 지표로 표현한 것이 solubility parameter(δ)이다. 그런데, 어떤 경우에는 solubility parameter(δ)만으로 예측한 용매의 용해력이 실제와 크게 다를 때가 있다. 이는 반데르발스력 이외에 강한 수소 결합이 존재하여 용매의 용해력에 중요한 영향을 주기 때문이다. 따라서 용매의 용해력을 판단하는 또 다른 지표로 hydrogen bonding index(γ)가 사용된다.⁸⁾ Solubility parameter (δ)와 hydrogen bonding index (γ)로 그려진 좌표계 상에서, 용매의 (δ , γ) 좌표가 용질의 용해도 영역 내에 존재하게 되면 적절한 용매라고 판단할 수 있다.^{9,10)} 혼합 용매의 경우, 각 성분의 분율에 따른 평균

Table 1. Physical characteristics of 9599 LTCC powder

Specific surface area (m^2/g)	2.573
Mean particle diameter (μm)	2.41
Density (g/cm^3)	3.2

Table 2. Organic components in tape casting slip

Description	Brand name	Supplier
Binder resin	B79a	Solutia
Plasticizer	DBPb	Kanto
Dispersant	BYK-180	BYK

^aPolyvinyl butyral ^bDibutyl phthalate

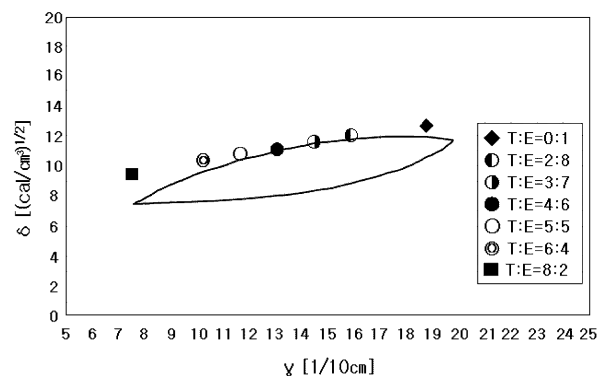


Fig. 1. Solubility of B79 resin plotted against solubility parameter (δ) and hydrogen bonding index (γ).

Table 3. Solubility parameter (δ) and hydrogen bonding index (γ) for various solvent composition

T:E	Solubility parameter (δ)	Hydrogen bonding index (γ)
1:0	8.9	4.5
2:8	11.94	15.86
3:7	11.56	14.44
4:6	11.18	13.02
5:5	10.8	11.6
6:4	10.42	10.18
8:2	9.66	7.34
0:1	12.7	18.7

을 내어 Solubility parameter (δ)와 hydrogen bonding index (γ)를 계산할 수 있다. 예를 들면, toluene:ethanol = 3:7인 혼합용매의 Solubility parameter (δ)는 11.56 ($8.9 \times 0.3 + 12.7 \times 0.7$)이고, hydrogen bonding index (γ)는 14.44 ($4.5 \times 0.3 + 18.7 \times 0.7$)이 된다. 이와 같은 방법으로 Table 3에 용매의 조성별 solubility parameter(δ)와 hydrogen bonding index(γ)를 나타내었으며, 이를 Fig. 1의 영역에 좌표로 표시하면, 어느 조성의 용매가 현재의 바인더 용해에 효과적인 지 예측이 가능하다. Fig. 1에 좌표를 표시해 보면, toluene 100%인 조성이 B79 바인더의 용해도 영역에서 가장 벗어나 있으며, toluene의 비율이 30~40%인 혼합용매 조성이 B79의 바인더의 용해도 영역에 가장 근접한 것이 확인된다. 따라서 toluene과 ethanol을 사용한 혼합용매에서 toluene이 30~40%일 때, B79 바인더의 용해에 가장 적합할 것으로 예상하였다.

혼합 용매 조성에 따른 바인더의 용해도 변화를 관찰하기 위하여 각각의 용매에 대한 슬러리의 점도를 측정하여 위의 내용을 확인해보았다. Fig. 2는 용매 조성 변화에 따른 슬러리의 점도 변화를 나타낸 그래프이다. 용매의 조성이 toluene:ethanol=4:6일 때 슬러리 점도가 가장 낮고, toluene의 비율이 증가할 수록 점도가 높아지는 것을 볼 수 있었다. 슬러리 제조 시의 모든 조건이 동일한 가운데, 용매 조성의 변화만으로 점도에 확연한 차이를 가져오는 것은 각 용매 조성에 대한 바인더 용해도의 차이에서 기인하는 것으로 생각된다. 즉 실험 조성들 중, toluene 100%의 조성보다 ethanol의 비율이 증가한 혼합용매 조성에서 B79 바인더의 용해도가 더 크며, toluene 40% 조성에서 용해도가 가장 높아 슬러리 내에서 바인더의 분산이 최적이 되어 점도가 가장 낮아지게 된다. 이는 Fig. 1의 B79 용해도 곡선으로부터 예측한 결과와 일치한다.

3.2. 그린시트에 대한 영향

그린시트는 슬러리를 원하는 높이의 블레이드 아래로

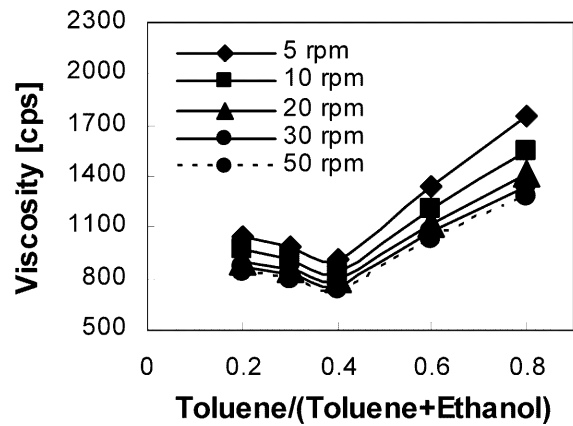


Fig. 2. Variation of slurry viscosity with toluene/ethanol ratio.

통과시킨 후 용매를 건조시켜 제조된다. 그러나 실제로 성형 공정을 거쳐 건조된 그린시트에는 미량의 용매가 남게 되는데, 이러한 잔류 용매량의 차이에 의해서도 그린시트의 특성이 영향을 받을 것으로 생각된다. Fig. 3은 toluene/ethanol 혼합 용매의 상평형도이며, toluene:ethanol = 32:68에서 공비조성(azeotrope)이 된다. Fig. 3에 나타난 toluene/ethanol 상평형도와 Table 4에 나타난 성분별 끓는 점에 따르면 혼합 용매의 조성에 따라 끓는점이 다르며, 따라서 성형 온도에 따른 슬러리의 건조 양상이 용매 조성별로 차이를 보이게 된다.

슬러리 건조 시 용매의 증발 과정은 크게, 슬러리 표면으로부터의 증발과 슬러리 내부에서 표면으로의 확산 이동으로 나누어 볼 수 있다.¹¹⁾ Fig. 4에 나타난 것처럼, 표

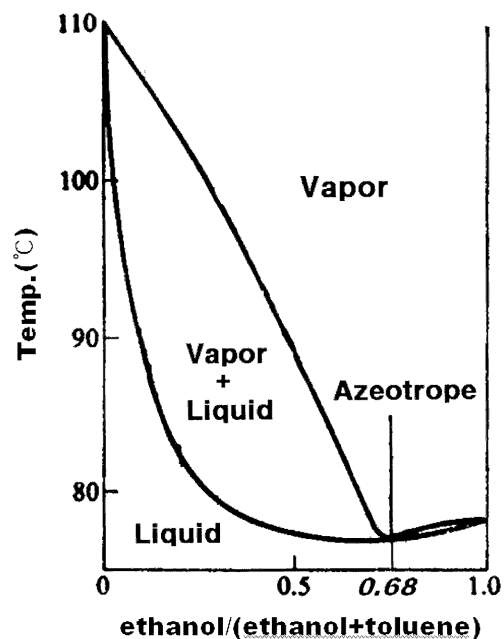
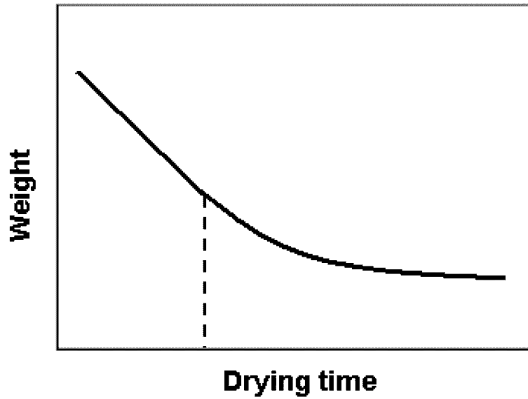


Fig. 3. VLE diagram of toluene-ethanol mixture.

Table 4. Boiling Point of toluene-ethanol system

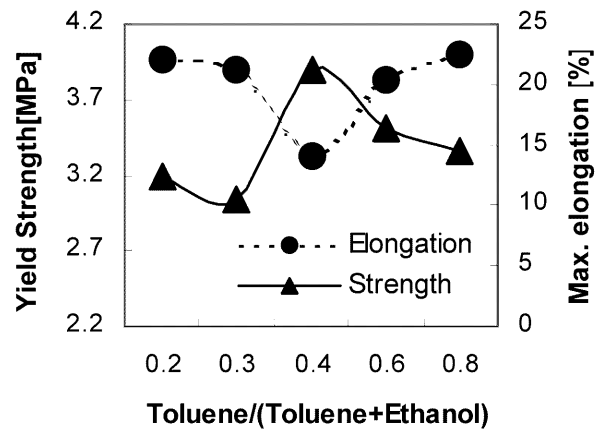
Solvent	Boiling Point
Ethanol	78.4°C
Toluene	110.6°C
Azeotrope	76.7°C

**Fig. 4.** Schematic of weight versus time in a two-stage drying process.

면에서의 증발 단계는 진행되는 동안 균일한 속도로 일어나고, 내부로부터의 확산 이동 단계는 진행 과정에서 점차 그 속도가 감소하게 된다. 이상적인 경우는 표면에서의 증발 속도와 내부에서의 확산 속도가 동일하여 건조 과정 동안 시트 두께 방향 전체에 걸쳐 용매의 농도 구배가 없는 것이다. 표면에서의 증발 속도는 용매 조성, 건조영역 부근의 증기 온도 및 압력, 용매의 온도에 따라 결정된다. 내부의 용매 확산 이동 속도는 바인더 농도, 분말 입자 크기 및 형상, 슬러리 온도, 확산 이동 통로의 존재 등에 따라 결정된다. 표면에서의 증발이 너무 급격하게 일어나게 되면, 내부로부터의 확산이 이루어지기 전에 표면이 굳어버리는 skin 현상이 일어나게 되어 내부 용매가 효과적으로 건조되지 못한다.

혼합용매의 조성을 변화시킨 슬러리로 상부 온도 70°C, 하부 온도 85°C에서 성형한 그린시트의 인장 강도 및 연신성 실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 혼합 용매의 조성 변화만으로도 그린시트의 강도와 연신성에 상당한 차이가 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이는 성형 시 건조 양상의 차이로 인한 그린시트 내의 잔류 용매량 변화 때문으로 생각된다. 혼합용매의 조성에 따라 Fig. 5를 toluene의 비율이 0.3 이하인 경우, 0.4인 경우, 그리고 0.6 이상인 경우의 세 영역으로 나누어 성형 시 건조 양상을 아래와 같이 설명할 수 있다.

첫째로, toluene의 비율이 0.3 이하인 toluene:ethanol=2:8과 toluene:ethanol=3:7의 경우에는 성형 온도보다 낮은 78.4°C의 끓는점을 갖는 ethanol양이 과다하여 표면에서 빠르게 증발하게 된다. 건조 과정이 진행되면서

**Fig. 5.** Effect of toluene/ethanol ratio on mechanical properties of LTCC green sheets casted at 70/85°C.

toluene과 ethanol간의 증발 속도 차이에 의하여 혼합 용매 조성에서 ethanol의 비율이 점차 감소하기 시작하며, 결과적으로 초기에 ethanol 과다였던 혼합용매의 조성은 toluene/ethanol 계의 공비 조성인 toluene:ethanol=32:68 쪽으로 변화하게 된다. toluene/ethanol계 혼합용매는 공비조성에서 끓는 점이 최소인 극소점을 가지므로, 혼합 용매의 끓는 점은 더욱 낮아져서 표면에서의 증발이 가속되어 표면이 굳는 skin 현상이 발생하게 되고, 아직 표면으로 이동하지 못한 내부 용매는 증발되지 못한 채 시트에 남아 기계적 특성의 저하를 가져오게 된다.

둘째로, toluene의 비율이 0.6 이상인 toluene:ethanol=6:4과 toluene:ethanol=8:2의 경우에는 성형 온도보다 30°C정도 높은 110.6°C의 끓는점을 갖는 toluene 과다 조성이므로 성형 과정에서 toluene이 다 증발되지 못하고 시트에 남아 그린시트의 기계적 특성이 저하됨을 알 수 있다.

마지막으로 공비 조성 부근에서 toluene 소량 과다 조성인 toluene:ethanol=4:6의 경우, ethanol이 빠르게 건조되는 동안, toluene이 시트에 남아 skin 발생을 방지하게 된다. 이때는 toluene의 비율이 0.3 이하인 첫 번째 영역과는 달리, toluene의 비율이 공비 조성보다 다소 높기 때문에, 건조 과정에서 혼합용매의 조성이 공비 조성 쪽으로 이동하여 건조 속도가 가속되는 현상이 없다. 비점이 낮은 유사 공비 조성으로서 쉽게 건조되는 동시에, 끓는 점이 높은 toluene과다 조성이므로 미량의 toluene이 천천히 건조되면서 내부 용매가 표면으로 모두 확산될 수 있도록 표면의 skin 발생을 막아준다. 따라서 다른 용매 조성에 비해 그린시트 내의 잔류 용매량이 적기 때문에 양호한 강도 특성을 나타내는 것으로 생각된다.

Fig. 5에서 나타난 용매 조성별 강도 특성 변화가 시트 내의 잔류 용매에 의한 것인지 확인하고, 잔류 용매량이 그린시트의 강도 및 연신 특성에 어느 정도 영향을 미치는지 알아보기 위해, 혼합 용매 조성에 관계없이 충

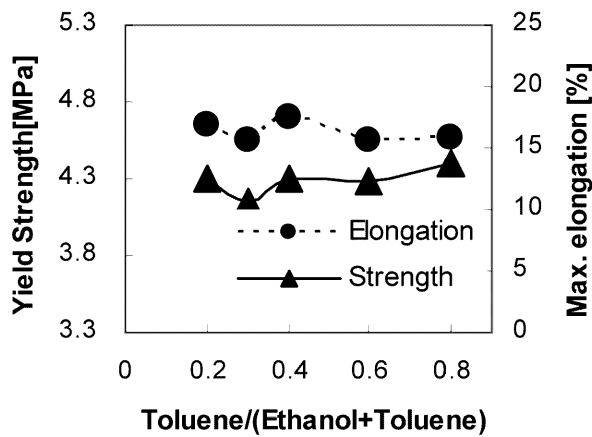


Fig. 6. Effect of toluene/ethanol ratio on mechanical properties of LTCC green sheets casted at 80/100°C.

분히 건조가 될 수 있도록 성형 온도를 높여 보았다. Fig. 6에 성형 온도를 상부 80°C, 하부 100°C로 높인 그린 시트의 기계적 특성 측정 결과를 나타내었다. Fig. 5의 결과와는 달리, 혼합용매의 조성이 변해도 강도 특성에는 주목할 만한 차이가 없었으며, 이는 높은 성형 온도에 의해 각 시트 간의 유일한 변수인 잔류 용매가 제거되어 특성 차이가 사라졌기 때문으로 생각된다. 따라서 Fig. 5에 나타난 용매 조성별 강도 특성 변화가 시트 내의 잔류 용매량 차이에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

Fig. 5와 Fig. 6의 결과를 비교해 보면, 성형 온도가 낮아질 때 toluene:ethanol=4:6 용매 조성을 제외한 모든 용매 조성에서 강도 특성의 저하가 나타남을 볼 수 있었다. 즉, 끓는점이 높은 toluene이 미량 초과된 유사 공비조성은 건조 속도가 빠르면서도 표면의 skin 발생을 억제하는 toluene의 효과가 충분하므로, 비교적 낮은 성형 온도에서도 우수한 건조 양상을 나타내어 양호한 강도 특성을 갖는 시트를 제조할 수 있었다.

4. 결 론

Glass-ceramic 재료인 DuPont 9599 LTCC 분말과 B79 resin을 주원료로 한 유기물에 toluene-ethanol계 혼합용매 조성을 변화시켜 LTCC 슬러리 및 그린시트를 제조하고 물성을 테스트하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) B79바인더의 solubility parameter와 hydrogen bonding index 그래프로부터 toluene의 비가 30~40% 일 때 용해도가 가장 높을 것으로 예측되었으며, 실제 결과도 혼합 용매의 조성이 toluene:ethanol=4:6일 때 슬러리의 점도가 가장 낮게 나타나, 유기물의 용해도 측면에서 가장 양호한 특성을 나타내었다.

2) 공비조성 및 ethanol 과다 조성의 혼합 용매를 적용한 슬러리를 낮은 온도에서 성형했을 때, 그린시트의

기계적 특성이 저하되었다. 이는 건조속도가 빨라 표면이 먼저 굳는 skin 현상이 발생하여 건조되지 못한 내부 용매가 그린 시트에 남았기 때문으로 생각되었으며, 성형 온도를 충분히 높여 용매를 완전히 건조시킨 경우에는 그린시트의 특성 저하가 나타나지 않았다.

3) Toluene이 소량 초과된 toluene:ethanol=4:6의 유사 공비조성의 혼합용매 사용 시, 저온에서도 고온 성형 시와 같이 기계적 특성이 우수한 그린시트를 성형할 수 있었다. 즉, 극소의 공비점을 갖는 이성분계 혼합용매에서 비점이 높은 용매를 미량 초과시킨 유사공비조성의 경우, 건조 속도가 빠른 조성이면서도 표면 건조를 막는 고비점 용매의 양이 충분하기 때문에 우수한 건조 특성을 나타내었으며, 이는 건조 속도가 빠른 조성이면서도 표면 건조를 막는 고비점 용매의 양이 충분하여 내부까지 완전히 건조가 되었기 때문이다.

4) 혼합용매 조성이 toluene:ethanol=4:6일 때 바인더 용해도와 성형 건조 특성이 동시에 최적화되었다. 이성분계 혼합 용매 사용 시, 바인더의 Solubility parameter (δ)와 hydrogen bonding index (γ)로부터 적정 용해도를 갖는 혼합 용매 조성 영역을 예측할 수 있으며, 혼합 용매의 상평형도로부터 적정 건조 특성을 갖는 혼합 용매 조성 영역을 예측할 수 있다. 이에 따라 바인더와 혼합 용매의 종류 및 비율 조합에 의해 용해도와 건조 특성을 동시에 최적으로 하는 혼합 용매 조성을 찾아낼 수 있다.

참 고 문 헌

1. R. A. Gardner and R. W. Nufer, Solid State Technology, **17**(5), 38-43 (1974).
2. J.-K. Song, W.-S. Um, H.-S. Lee, M.-S. Kang, K.-W. Chung and J.-H. Park, J. European Ceram. Soc., **20**, 685 (2000).
3. M. Descamps, G. Ringuet, D. Leger and B. Thierry, J. European Ceram. Soc., **15**, 357 (1995).
4. Rodrigo Moreno, Am. Ceram. Soc. Bull., **71**(5), 1521 (1992).
5. Y. J. Oh and H. J. Jeong, Bulletin of the Korean Ceramic Society, **12**(1), 3 (1997).
6. Loey A. Salam, Richard D. Matthews and Hugh Robertson, Materials Chemistry and Physics, **62**, 263 (2000).
7. Publication No. 2008084D, Butvar Polyvinyl Butyral Resin, Monsanto Company, St. Louis, MO, 1999.
8. John Burke, AIC Book and Paper Group Annual, **3**, 13 (1984).
9. Masato Ohta, Toshio Oguchi, Keiji Yamamoto, Pharmaceutica Acta Helvetiae, **74**, 59 (1999).
10. B. Briscoe, P. Luckham, S. Zhu, Polymer, **41**, 3851 (2000).
11. R. E. Mistler, D. J. Shanefield, and R. B. Runk, Ceramic Processing Before Firing, p. 411-448, edited by G. Y. Onoda and L. L. Hench, Wiley & Sons, Inc., New York (1978).