Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 43, No. 10, pp. 635~639, 2006.

# Dispersion Behavior of Transparent Dielectric Glass Frits in the Multi-Solvent and Ammonium-Type Dispersant System

**Joo-Won Kim, Young-Hwan Chun,* Jong-Hee Hwang,* and Sang-Jin Lee†**

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea
*Glass and Display Team, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea
(Received September 8, 2006; Accepted September 15, 2006)

# 다성분 용매와 암모늄계 분산제가 적용된 투명 유전체 프릿트 슬립의 분산거동

**김주원 · 전영환* · 황종희* · 이상진†**

국립목포대학교 신소재공학전공
*요업(세라믹)기술원 유리디스플레이팀
(2006년 9월 8일 접수; 2006년 9월 15일 승인)

**ABSTRACT**

Dispersion behavior of the slurries consisted of Pb or Bi-based glass frits, which are used for the fabrication of green sheet as PDP front panel transparent dielectric, was examined in non-aqueous solvent system. Measurements of sedimentation height and viscosity were conducted to determine proper dispersion condition in the various solvent and dispersant system. Azotropic compound and ethyl acetate were used as the solvent and ammonium-type dispersant was applied to the slurries. All slurries were dispersed well in azotropic solvent system involving 20~50 vol% ethyl acetate at 2~3 wt% dispersant content. Especially, dispersion behavior was notably improved in the addition of ethyl acetate in the Bi-based frit slurry.

***Key words*** **: *Frit, Dispersion, Slurry, Azotropic compound, Ethyl acetate, Sedimentation***

## 1. 서 론

현재까지 유리의 전자부품 응용에 있어서, 대부분의 경우 다량의 산화납(PbO)이 함유된 유리조성이 오랫동안 사용되어 오고 있다. Pb를 사용한 유리조성은 고 굴절률 특성과 저 융점의 특성으로 인해 전자부품에 널리 사용되어 왔으나, 환경오염 문제를 야기하는 문제로 이를 대신할 유리의 조성개발이 시급한 문제로 대두되고 있다. 이에 따른 대체 재료로써 Bi계 유리가 연구 · 개발되고 있으며, 이를 사용하여 PDP 상판용 투명유전체 재료로 사용하려는 연구가 시도되고 있다.[1)]

투명 유전체 형성방법으로는 스크린 프린팅(screen printing)법이 이용되어 지고 있으나, 이 공정은 여러 번의 반복에 의한 막을 형성시켜야 하기 때문에 쉬운 기포발생과 표면의 불균일성에 의한 고르지 않은 유전 특성 등의 결점이 나타나기 때문에 이 공정을 대체 할 수 있는 새로운 제조 공정의 개발이 요구되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 dry film법이 사용되는데, 이것은 테이프 캐스팅 공정에 의해 제조되는 green sheet를 이용한다. 테이프 캐스팅 공정은 얇은 두께 조절과 고품질 대면적의 세라믹 sheet를 제조하기 위한 저 비용 공정이며, 일반적으로 수십에서 수백 마이크론 정도 두께의 green tape를 제조하며, 특히 성형된 테이프의 밀도, 표면상태, 유연성 이외에 두께 조절이 중요한 변수로 작용하기 때문에 이러한 특성에 영향을 미치는 슬러리 성질을 조절하는 것이 매우 중요하다고 볼 수 있다.[2-4)]

먼저 테이프 캐스팅 공정에서 물성의 최적화를 위해서 액상 매체에 세라믹 분말들의 적절한 분산이 요구된다. 이는 세라믹 공정 시, 분말의 높은 비표면적과 반데르발스 인력 및 브라운 운동으로 인한 충돌로 인하여, 슬러리 내에서 입자들의 자발적인 응집이 일어나 성형체 내 결함의 원인이 되기 때문에, 성형의 최적화를 위해서는 이러한 응집이 일어나지 않도록 슬러리의 균일한 분산이 선행되어야 한다. 세라믹 분말 슬러리의 분산은 응집된 입자의 표면전위를 변화시키거나, 입자를 분산매체에서 안정화시킬 수 있는 분산제를 첨가하여 정전기적 반발(electrostatic repulsion) 혹은 입체안정화(steric stabilization) 기구를 부여함으로써 조절할 수 있다. 특히 2차원적인 세라믹스 제조에 적합한 테이프 캐스팅에서 고품질의 세라믹 테이프를 제조하기 위해서는 완전분산이 바람직하므

†Corresponding author : Sang-Jin Lee
E-mail : lee@mokpo.ac.kr
Tel : +82-61-450-2493 Fax : +82-61-450-2490

로, 분산제 및 이를 용해시키는 용매의 선택이 투명유전체 분말 입자의 분산 및 점도특성에 미치는 영향을 관찰하는 것이 필요시 된다. Green tape 및 소결체 물성과 점성거동간의 관계에 대한 연구에 따르면 슬러리의 점도는 green tape의 물성뿐만 아니라 소결체의 미세조직 등에도 영향을 미친다. 분산안정성은 이후 물성에 결정적인 영향을 미칠 수 있는 인자이며, 결합제, 가소제 등의 첨가에 따른 슬립의 안정성에도 영향을 미치므로, 이에 대한 연구가 선행되어야 한다.[5,6]

본 연구에서는 dry film법에 사용되는 green sheet 중에서, 최근에 각광을 받고 있는 Bi계 유리조성을 바탕으로, 이들 슬립의 분산에 영향을 미치는 용매와 분산제의 영향을 고찰하였다. 특히 multi-solvent 하에서의 분산거동을 Pb계와 Bi계 유리조성을 적용하여 서로를 비교·고찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 프릿트 분말의 특성분석

분산거동 연구에 사용될 프릿트 분말의 특성을 알아보기 위하여 먼저 분말의 입도분석과 평균입자 크기를 측정하였다. $Bi_2O_3$-ZnO-$B_2O_3$ 조성을 기본으로 하는 Bi계 프릿트 분말과 PbO-ZnO-$B_2O_3$ 조성을 기본으로 하는 Pb계 프릿트 분말을 각각 증류수에서 20분간 초음파를 이용하여 강제 분산시킨 후 곧바로 electrophoretic light scanning spectrophotometer(ESL-800, Photal, Tokyo, Japan)를 이용하여 평균입경 및 입도분포를 측정하였다. 분말의 비표면적은 nitrogen gas adsorption(Model ASAP 2400, Micromerities, Norcross, GA, USA)을 이용하여 BET 분석법에 의하여 측정하였다. 분말의 미세구조는 Au-Pd로 코팅하여 주사전자현미경(SEM, Model S3500, Hitachi, Tokyo, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

### 2.2. 분산 테스트

두 종류의 프릿트 분말을 이용한 분산테스트에서 용매의 종류를 세 가지로 변화시켜가며 실험하였다. 첫번째 분산실험에서는 테이프 캐스팅용 비수계 슬러리에 가장 일반적으로 쓰이는 toluen만을 사용하여 침강실험을 실시하였고, 두번째 분산실험에서는 azotropic 혼합물을 이루는 용매 시스템(toluen, N-butyl alcohol, iso-propyl alcohol, ethyl alcohol의 혼합 용매)을 사용하였다. 여기에서 azotropic 혼합물의 각 용매간 비율은 30:30:20:20 vol%로 정하였다. 그리고 마지막으로 azotropic 혼합물[7]을 이루는 용매에 암모늄계 분산제에 효과적으로 작용하는 것으로 알려진 ethyl acetate를 vol%비에 맞추어 혼합하여 분산실험을 실시하였다. 이와 같은 세 종류의 용매조건으로 분산테스트를 실시하였고, 분산제는 암모늄계 분산제를 첨가량을 달리하며 각 조건에서의 프릿트 분말과 분산제, 그리고 용매간의 상호작용에 따른 분산거동을 고찰하였다.

분산거동은 침전실험, 점도측정을 통하여 고찰하였다. 일부 슬러리의 경우는 슬러리 내에서의 입자크기를 고찰하였다. 침전 실험은 각각의 프릿트 분말 10 g과 용매 7.5 ml에 분산제를 각각 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 g씩 첨가시켜 4시간 동안 볼 밀링하여 준비된 슬러리를 사용하였다. 침전실험에 있어서는 Mistler와 Twiname에 의해 추천된 방법[8]을 참조하였다. 준비된 슬러리들은 10 ml 실린더에 채운 후 밀봉시키고 완전히 침전 될 때까지 방치시킨 후 침전물의 높이를 측정하였으며, 이때 침전시간은 7일 동안 유지하였다. 침전물의 높이는 3회 측정된 평균값을 사용하였다. 각각의 분산조건에서 바인더 첨가에 따른 슬립의 안정성을 알아보기 위하여 PVB(Polyvinyl Butyral) 바인더를 일정량 첨가, 혼합을 위한 밀링이 끝난 후, 회전형 점도계(VT-04F, RION Co., Ltd., Japan)를 사용하여 점도측정을 실시하였다. 슬러리 내의 입자크기 측정은 침전실험을 위하여 준비된 슬러리를 1일 동안 방치한 후, electrophoretic light scanning spectrophotometer를 이용하여 입자크기를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 분말의 특성

사용된 프릿트의 분말특성을 Table 1에 나타내었다. Bi계 프릿트와 Pb계 프릿트는 평균입경 약 3.5 μm, 1.5 μm를 각각 나타내었고, Bi계 프릿트의 경우, 비교적 좁은 입도분포를 나타내었다. 측정된 비표면적은 Bi계 프릿트와 Pb계 프릿트가 각각 2.7 $m^2/g$, 4.0 $m^2/g$을 나타내었다. Fig. 1에 각 프릿트 분말의 미세구조를 나타내었다. 분말의 상태에서 곳곳에 응집된 부분을 발견할 수 있었다. Fig. 1에서 보듯이 Bi계 프릿트가 입경이 더 크게 관찰되었으며, 이에 따라 비표면적도 낮게 측정되어졌다. 이러한 분말의 비표면적은 비수계 슬러리에서 분산제의 적정량을 결정짓는 중요한 변수가 될 수 있으며, 슬러리의 점도 등에도 영향을 미칠 수 있다.

### 3.2. 분산 특성

분산 특성을 평가하는 방법 중 가장 일반적인 것은 슬립 내 고용분의 침전높이를 측정하는 방법이며, 이는 분

**Table 1.** Characteristics of Frits Used in the Experiment

| | Bi-based glass frit | Pb-based glass frit |
|---|---|---|
| Specific surface area ($m^2/g$) | 2.7 | 4 |
| Average particle size (μm) | 3.5 | 1.5 |
| Particle size distribution | Narrow | Wide |

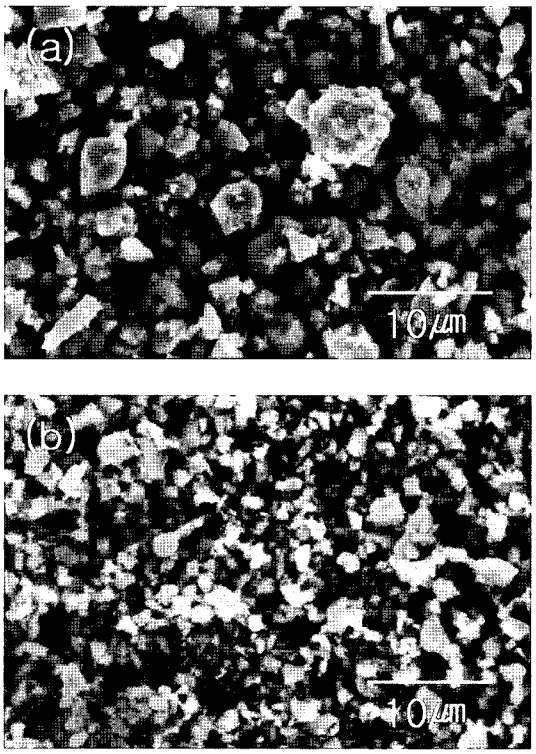


**Fig. 1.** SEM micrographs of (a) Bi-based glass frit and (b) Pb-based glass frit.

산이 잘 될수록 침전된 입자들의 충전밀도가 높아 침전 높이가 낮아지는데 기인한다. 일반적으로 비수계에서의 분산제는 입자의 표면에 고분자 전해물로 흡착되어 분산 상태를 안정화 시켜주기 때문에, 분산제가 적절하게 흡착될 경우 분산이 원활하게 이루어지며, 분산상태가 안정하게 유지되면 침전되는 속도는 느려져 침전물의 충전밀도가 높아지기 때문에 침전 높이는 낮아지게 된다고 알려져 있다.[8)]

본 연구에서는 암모늄계 분산제의 양을 프릿트 분말 대비 0~5 wt%으로 첨가했을 때, 용매와의 상호작용에 의한 분산거동 변화를 고찰하였으며, 이를 위하여 용매의 종류를 변화시켜가며, 각 분산제의 첨가량에 따른 슬러리 내 고상 분말의 침전높이를 측정하였다.

용매로서 toluen만을 사용하였을 경우, 첨가된 분산제 양에 따른 분산거동을 Fig. 2에 나타내었다. Pb계와 Bi계 프릿트 모두 초기 1 wt%의 분산제 첨가에 따라 침전높이가 급격히 감소함을 알 수 있었다. 분산제의 첨가량이 적정량보다 적거나 분산제의 첨가가 배제된 경우, 분말들의 심한 응집에 의하여 매우 높은 침전높이를 나타냈으며, 일단 분산제의 첨가에 의하여 어느 정도의 분산이 진행된 후에는, 분산제의 첨가량의 증가에 크게 의존하지 않고 분산상태를 유지하고 있음을 알 수 있었다. 특히 Bi계 프릿트의 경우는 Pb계에 비하여 상대적으로 높은 침전높

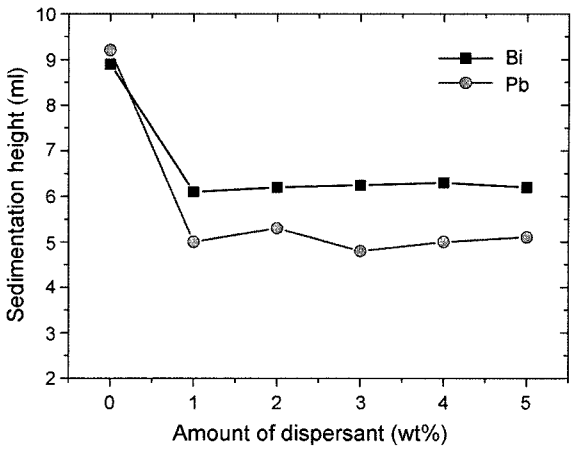


**Fig. 2.** Dispersion behavior of glass frit slurries involving toluen solvent at various dispersant contents.

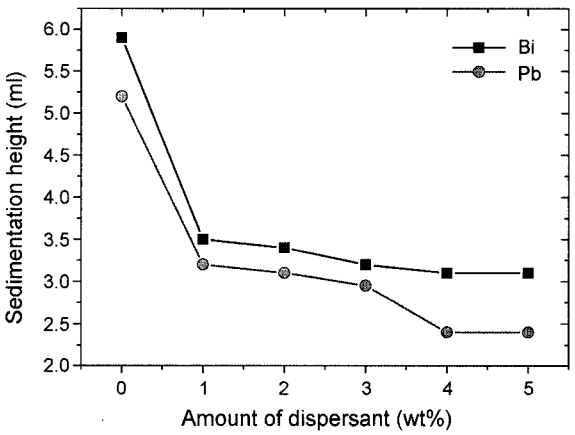


**Fig. 3.** Dispersion behavior of glass frit slurries involving azotropic solvent at various dispersant contents.

이를 나타내었다.

Fig. 3에는 azotropic 혼합용매를 사용하여 분산제 첨가량에 따른 침전높이를 나타내었다. 역시 초기 1 wt%의 분산제 첨가량에 따라 침전높이가 급격히 감소하였으며, toluen의 경우에 비하여, 전체적으로 낮은 침전높이를 나타내었다. 즉 azotropic 혼합용매 시스템 하에서 분산제의 효과가 더욱 효과적으로 발현됨을 알 수 있었다. Azotropic 혼합용매의 경우도 toluen의 경우와 같이 분산제의 첨가량 증가에 따른 특이한 분산효과의 향상은 발현되지 않았다.

마지막으로 azotropic 혼합용매에 ethyl acetate를 첨가하여 그 혼합비를 달리하였을 경우, 분산제 첨가에 따른 침전높이 측정치를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a) 조건인 80 vol% azotropic 용매와 20 vol% ethyl acetate의 혼합용매에서는 분산제 첨가량이 2 wt%일 때부터 Bi계 프릿트 분말의 침전높이가 급격히 감소함을 보였으며, Fig. 3에서 azotropic 용매만을 적용하였던 것보다 ethyl acetate를 일정량 첨가해줌으로써 Pb계 보다 Bi계 프릿트의 분산효

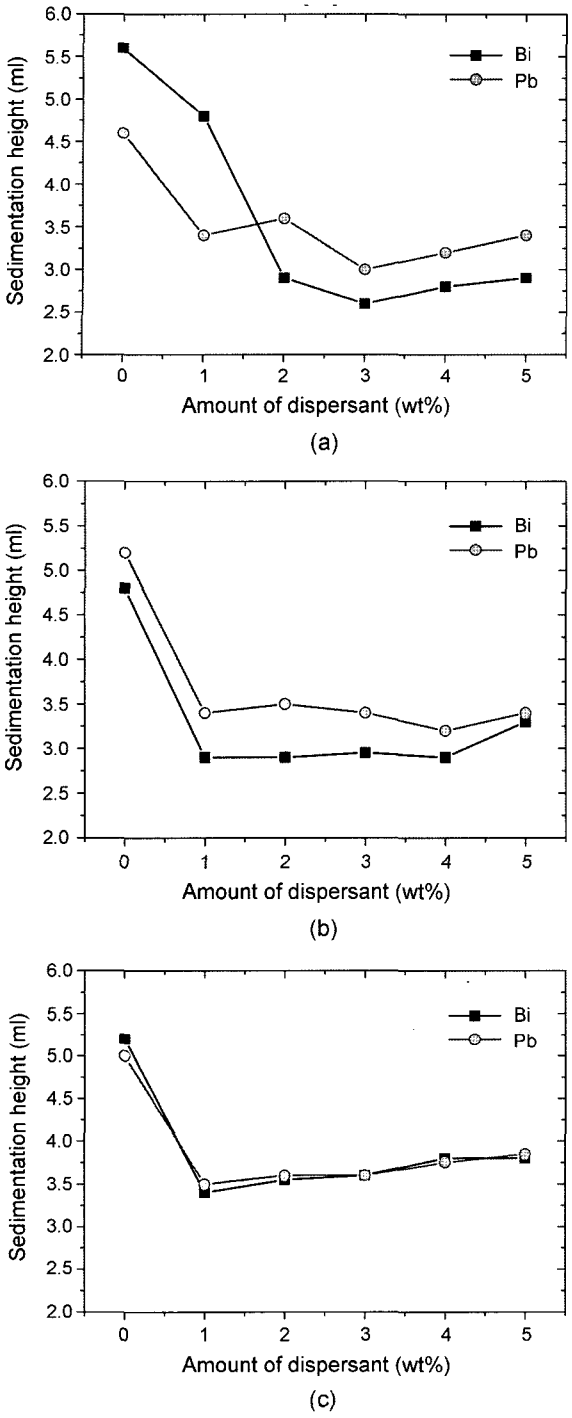


**Fig. 4.** Dispersion behavior of glass frit slurries consisted of azotropic solvent and ethyl acetate of (a) 20 vol%, (b) 50 vol%, and (c) 80 vol% at various dispersant contents.

과가 훨씬 더 우수하게 나타남을 알 수 있었다. 이러한 현상은 Bi계 프릿트 분말의 경우, ethyl acetate의 첨가에 의하여 분산제의 효과가 더욱 확실히 발현되고 있음을 알 수 있다. Fig. 4(b)는 Fig. 4(a)에 비하여 별 차이는 없으나, Bi계 프릿트 분말의 경우 Pb계에 비하여 여전히 좀 더 우

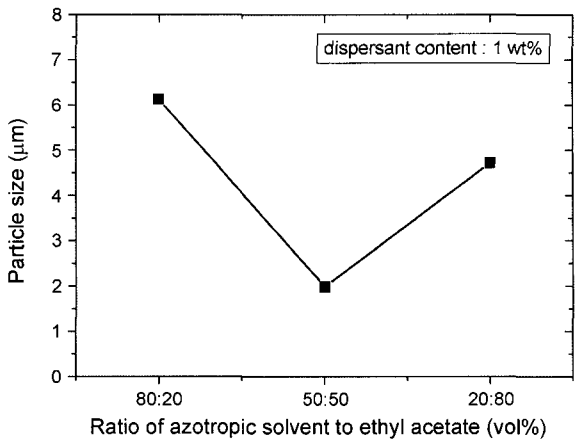


**Fig. 5.** Variation of average particle sizes in Bi-based glass frit slurries consisted of multi-solvent at different mixing ratios of azotropic solvent to ethyl acetate.

수한 분산거동을 보였다. Fig. 4(c)는 앞의 두 가지 경우와 비교해서 분산효과가 확실히 감소되었음을 알 수 있고, 이것은 ethyl acetate 양이 용매성분의 대부분을 차지할 때, 오히려 분산효과는 떨어짐을 알 수 있다.

이러한 분산거동은 슬러리 내의 입자크기를 고찰함으로써 예측할 수 있는데, 몇가지 샘플의 경우 입자크기를 측정하여 보았다. Fig. 5는 Bi계 프릿트 분말의 경우, 분산제 양을 1 wt%로 고정하고 azotropic 용매와 ethyl acetate 비율에 대한 변화로 입자크기 변화를 알아보았다. 혼합비에 따라 측정된 입자크기는 차이를 나타냈으며, 이러한 차이는 Fig. 4의 분산결과와 동일한 결과를 나타내었다. 즉, 80:20, 50:50, 20:80 세 가지 혼합비 중에서 50:50 비율에서 입자 크기가 약 2.0 μm로 가장 작게 나타났으며, 80:20은 6.0 μm, 20:80은 4.5 μm의 입자크기를 보였다. Bi계 프릿트 분말의 출발 입자크기는 Fig. 1(a)의 미세구조 사진과 입자크기 측정결과 3.5 μm를 보였으나, 이것은 분산 전 어느 정도의 응집에 의한 입자크기라 판단되며, 슬립제조 시 볼밀링 공정에 의한 프릿트 분말의 분쇄현상을 어느 정도 감안할 때, 2.0 μm의 평균입자 크기는 분산효과가 충분히 발현된 결과라 볼 수 있다. Fig. 6에는 Bi계 프릿트 분말의 경우, azotropic 용매와 ethyl acetate 비율을 50:50로 고정하고 분산제 양을 변화시켰을 경우, 입자크기의 변화를 나타내었다. 이것 역시 Fig. 4(b)의 분산거동과 거의 일치하는 결과를 보였으며, 1 wt% 분산제 첨가량부터 입자크기가 급격히 줄어들어 이후로 일정한 크기를 나타내었다. 또한 4 wt% 이상의 분산제 첨가에서는 Fig. 4(b)와 Fig. 6에서 보듯이 침전높이와 입자크기가 증가함을 볼 수 있는데. 이것은 과량의 분산제에 의한 흡착고분자들 간의 교차결합 효과가 발현되어 나타나는 현상이라 판단된다. 이 같은 결과들을 종합해 볼 때, 분산 슬립계에서의 입자크기 측정은 분산상태를 잘 반영하는 데

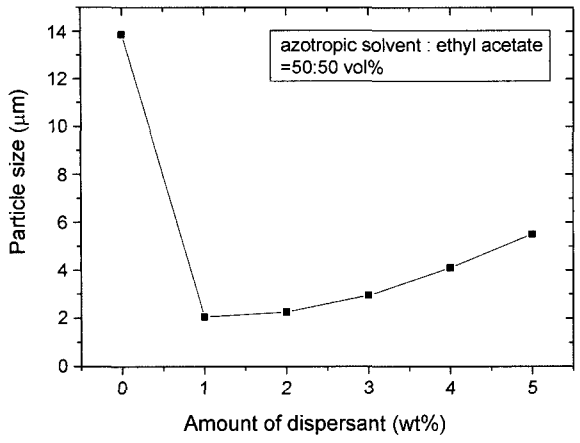


**Fig. 6.** Variation of average particle sizes in Bi-based glass frit slurries consisted of azotropic solvent and ethyl acetate (50:50 vol%) at various dispersant contents.

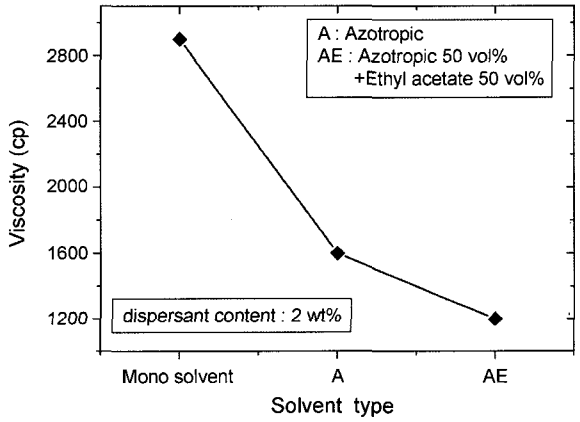


**Fig. 7.** Variation of viscosity in Bi-based glass frit slurries applied PVB binder at three-type solvent system.

이터로 사용이 가능하다는 것을 알 수 있다.

끝으로, 각기 다른 분산거동을 보인 3종류의 슬러리에 바인더를 첨가하여 테이프 캐스팅 성형을 위한 실제적 슬립의 점도를 측정하였으며, Fig. 7에 그 결과를 나타내었다. 결과에서 보듯이 응용된 용매의 종류에 따라 슬립의 점도에 차이를 보였으며, azotropic 용매와 ethyl acetate 혼합 용매의 경우, 1200 cp의 가장 낮은 점도치를 보였다. 이것은 분산이 잘 이루어진 슬러리의 경우, 바인더가 적용된 후에도 안정된 슬립을 이루어 상대적으로 낮은 점도를 보인다는 것을 알 수 있다.

## 4. 결 론

PDP 상판용 투명유전체에 적용될 세라믹 green sheet 제조를 위하여, 비수계 시스템 하에서 Pb계와 Bi계 프릿트 분말을 함유하는 슬러리의 조성 및 분산조건을 달리하여 분산거동을 고찰하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 암모늄계 분산제와 적절한 혼합용매를 사용하여 Pb계, Bi계 프릿트 모두 양호한 분산 조건을 얻을 수 있었다.
2. 한 종류의 toluen 용매에서보다 azotropic 조성을 갖는 혼합 용매에서 분산효과가 뛰어났으며, azotropic solvent에 ethyl acetate를 부분 첨가함으로써 향상된 분산효과 를 관찰할 수 있었다.
3. Azotropic solvent에 약 20~50 vol%의 ethyl acetate를 첨가한 용매조건하에서 분산 효과가 우수하게 나타났으며, Bi계 프릿트의 경우, 위의 용매조건하에서 약 2~3 wt%의 분산제 첨가에 의하여 분산효과가 크게 향상되었다.
4. Multi-solvent와 분산제의 변화에 따른 분산거동은 슬러리 내의 평균입자크기 측정 결과치와 거의 일치하였으며, 이를 이용하여 분산효과를 확인할 수 있었다.

## REFERENCES

1. J. S. Jun, M. R. Cha, and H. S. Kim, "Optical Properties of $Bi_2O_3$-ZnO-$SiO_2$ Glass System for Transparent Dielectric," *Kor. J. Mater. Res.*, **14** [9] 670-75 (2004).
2. K. Otsuka, Y. Ohsawa, K. Yamada, and Sekibat, "A Study on the Alumina Ceramics Casting Conditions by the Doctor Blade Method and their Effect on the Properties of Green Tape (Part I)," *Yogyo-Kyokai-Shi.*, **94** [3] 351-59 (1986).
3. K. Otsuka, Y. Ohsawa, K. Yamada, and Sekibat, "A Study on the Alumina Ceramics Casting Conditions by the Doctor Blade Method and their Effect on the Properties of Green Tape (Part II)," *Yogyo-Kyokai-Shi.*, **94** [11] 1136-41 (1986).
4. K. Nagata, "Rheology Behavior of Suspension and Properties of Green Sheet-Effect of Compatibility between Dispersant and Binder," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100** [10] 1271-75 (1992).
5. S.-C. Heo, D.-K. Choi, and Y.-J. Oh, "Fabrication of Transparent Dielectric Green Sheet for Plasma Display Panel(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [4] 277-83 (2004).
6. R. Moreno, "The Role of Slip Additives in Tape-Casting Technology : Part 1-Solvents and Dispersants," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71** [10] 1521-31 (1992).
7. H. Choi, "The Lamination and Sintering Mechanism of Pore-Controlled Alumina Tapes(*in Korean*)," A Master's Thesis, Yonsei University, Seoul, 1999.
8. R. E. Milstler and E. R. Twiname, "Tape Casting : Theory and Practice," *The Am. Ceram. Soc.*, Westerville, OH, USA, 2000.