

Bi₂O₃계 투명유전체의 제조 (Processing of Bi-based glass for transparent dielectrics)

유재륜, 정경원*, 최승철
아주대학교 재료공학과
* 대주정밀화학(주)

Abstract

PDP(Plasma Display Panel)의 투명 유전체에 적용 가능한 저융점 유리 중에서 납성분이 포함되어 있지 않는 Bi계 유리의 연구를 행하였다. 기판과의 일체화를 위한 유리의 응용으로, 소자와의 반응 억제와 열응력 완화를 위해 유리의 저융점화 및 열팽창 계수를 제어하였다. 본 연구에서 제조된 Bi계 유리는 DTA와 TMA의 열분석을 통해 500°C 부근에서 연화점이 있고, $7.31 \sim 10.02 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 비유전율 11.1~13.3, 광투과도가 80% 이상으로 PDP 투명유전체에 적용 가능한 Bi계 유리를 얻을 수 있었다.

1. Introduction

PDP(Plasma Display Panel)는 플라즈마 기체 방전에서 발생하는 진공 자외선으로부터 형광체를 여기 시키고 이로부터 생성되는 가시광선을 이용하여 문자, 그래픽을 표시하는 기체 방전 표시 소자(Gas Discharge Display)라 한다. 현재는 40인치 이하의 화면크기는 TFT-LCD(Thin Film Transist or Liquid Crystal Display)가 주류를 이루고 40인치 이상에서 PDP가 앞으로 10년 동안 주요한 디스플레이로 될 전망이다. 대형화가 용이한 장점으로 인하여 PDP는 가정용 벽걸이 TV, 사무실의 회의용, 공공 장소의 대형 표시 기구로 이용할 수 있다.^{1,2)} AC-PDP는 Fig. 1과 같이 전면기판은 주 전극인 Sustain 전극과 Scan 전극으로 구성되어 있는 투명 전극과 Bus 전극, 절연체의 Black Stripe, 전류 제한 Capacitor 역할로 패널에 charge memory 기능을 부여하는 투명 유전체, 유전체 보호막(MgO)으로 구성되어 있으며, 배면 기판은 전면 전극과 수직 방향으로의 date 전극, 전극 보호용 배면 유전층, 격벽 그리고 진공 자외선으로부터 가시광선 방출 기능을 담당하는 형광체로 이루어져 있다.³⁾ 그 중에서 상판 투명 유전체용 유리는 일반적으로 유전상수는 10~14, 광투과도는 80% 이상, 열팽창계수는 유리패널과 비슷해야 하며 연화점은 공정온도(530~600°C)보다 50~100°C 정도 낮아야 한다.^{4,5)} 기존의 투명 유전체 재료는 PbO를 주성분으로 하는 물질, 즉 PbO-SiO₂-P₂O₅, PbO-B₂O₃계 등이 주로 이용되고 개발되어왔다.⁶⁾ 그러나 이와 같은 PbO계 물질은 인체에 대해서나 환경적으로 매우 유해한 물질이기 때문에 앞으로 세계 각국에서 규제 대상이 될 것이 확실시되고 있다. 납을 포함하지 않는 PbO-SiO₂-P₂O₅, PbO-B₂O₃계 유전체 등은 Li, Na, K 등 알칼리 금속 이온이 함유되어 유리의 연화점을 낮추는 역할도 하지만, 이들 유리는 사용시 전계부하에 따른 이들 알칼리 금속 이온들의 고속이동이 시스템에 좋지 않은 영향을 미칠 수가 있다는 문제가 있다.

본 연구에서는 앞으로 환경 유해성 물질에 대한 규제가 심해질 것을 대비하여 현재 주로 사용

되고 있는 환경 및 인체에 유해한 PbO를 포함하지 않으면서, 전자부품에 유해한 알칼리 금속 이온 역시 함유하지 않는 새로운 조성의 AC-PDP 투명 유전체 재료의 개발이 요구되고 있다.

2. Experimental Procedure

일반적으로 사용되는 PbO 대신 Bi₂O₃를 주성분으로 하여 유리를 얻기 위해 Bi₂O₃의 적정 사용량을 규정하였고, 본 연구의 실험 과정을 Fig. 2에 나타내었다. 유리를 제조하기 위하여 시약은 모두 순도 99.9%이상의 Bi₂O₃, B₂O₃, P₂O₅, SiO₂, Al₂O₃, ZnO, CaO, BaO를 사용하였다. 유리 제조를 위한 조성을 Table 1.에 나타난 조성비에 따라 칭량한 후 24시간 이상 건조한 후 불밀로 혼합 분말을 얻었다. 알루미나 도가니에 넣어 1050℃~1100℃에서 2시간 동안 충분히 용융시킨 후 DI water에 급랭하여 유리를 제조하였다. 제조된 유리는 약 24시간 불밀법으로 충분히 분쇄하여 270mesh를 통과시켜 얻은 분말을 laser particle size analyzer (Malvern Co., model:Mastersizer)로 측정된 결과 약 5 μ m의 입자 크기를 가지는 미세한 분말을 얻었다.

공정상의 열처리 온도를 위해 유리질 재료의 각각의 T_g(전이점), T_s(연화점), T_{mp}(용점) 등을 TG-DTA(TA instruments Co., SDT2960) 열분석을 행하였다. 분석은 알루미나 도가니에 시료 약 40mg정도를 넣고 10℃/min의 승온속도로 상온에서 600℃까지 측정하였으며, 표준시료는 Al₂O₃를 사용하였다. TMA분석 연화점과 열팽창 계수는 유리 분말을 가압 후 소결하여 5mm×5mm×3mm의 시편을 제작하여 TMA(TA instruments Co., TMA2940)로 승온속도 10℃/min으로 상온에서 600℃까지 측정하였다. 비유전율은 정전용량을 HP 4278A를 사용하여 1MHz서 측정하였고 그로부터 유전상수(apparent permittivity, ϵ_{app})를 계산하였다. 후막을 위한 페이스트 제조에서 PDP소성 온도를 고려하여 연화점이 500℃이하인 B-1, B-2, B-3, D-1, D-7조성의 유리 분말을 paste제조하였다. 제조된 paste를 초음파 세정 처리된 soda lime glass 기판 위에 200mesh mask fram을 가진 스크린 프린팅장비로 2cm×2cm로 인쇄하여 상온에서 20분간 leveling한 후 120℃에서 20분간 건조하였다.⁷⁾ 인쇄된 유리기판을 승온속도 10℃/min으로 590℃에서 15분간 유지하여 유전체막 보호와 soda lime glass기판의 변형을 방지하였다. 소성 후 결정상을 관찰하기 위하여 X-ray 회절분석(Mac Science Co., MXP)을 행하였다. 그리고 이들 중 B-3조성의 유리는 550℃~610℃구간에서 10℃의 온도구간별로 소성한 기판을 UV/VISIBLE spectrophotometer(Milton Ray Co., spectronic GENESYS5)로 광투과도를 측정하였다.

3. Results and Discussion

TMA로 연화점을 측정하여 500℃이하인 B-1, B-2, B-3, D-1, D-7조성의 모상유리에 대한 DTA curve를 Fig. 3와 같이 나타냈다. DTA 분석에서, B-3에서는 발열피크가 보이지 않아 결정화가 이루어지지 않는 것으로 나타났다. B-3과 그 외 조성을 비교하면 B-1, B-2, D-1, D-7조성들은 P₂O₅나 ZnO가 상대적으로 많이 함유되어 핵생성 및 결정화 촉진제로써의 역할을 하였다고 사료된다.

저융점 유리를 마이크로 전자패키징에 응용할 경우에 중요한 물성중의 하나로서, 열팽창 계수의 제어가 있다. 일반적으로 접착물과 피접착물 사이의 열팽창 계수의 차이가 커지면 가열 혹은 냉각시 팽창과 수축에 의해서 피접착물이 떨어져 나가거나 손상될 위험이 있기 때문이다.

Table 2.는 조성에 따른 연화점과 열팽창계수를 측정된 결과이다. 전 조성에서의 연화점은 대부분 500℃부근으로 비교적 낮은 연화점을 형성하였다. 열팽창계수는 전조성에서 7.31~10.02×10⁻⁶

/°C 범위의 값을 가지는 것으로 나타났다.

납을 포함하지 않는 PbO-SiO₂-P₂O₅, PbO-B₂O₃계 유전체 등은 Li, Na, K 등 알칼리 금속 이온이 함유되어 유리의 연화점을 낮추는 역할도 하지만, 이들 유리는 사용시 전계부하에 따른 이들 알칼리 금속 이온들의 고속이동이 시스템에 좋지 않은 영향을 미칠 수가 있다는 문제가 있다. 전자 부품용 저융점 유리가 유전상수가 커지게 되면, electric field에 의해 영향을 받아 기능의 저하가 우려되므로 되도록 낮은 유전상수를 가지는 편이 유리하다. 즉, 유리질 재료가 고주파에서 절연체로 사용되기 위해서는 낮은 역율(Power Factor ; tan δ)을 갖는 낮은 유전율이 필요하다. 그리고, 전자부품이 빠른 신호전달을 필요로 하기 때문에 적은 비유전율은 이 부문에서 매우 필수적이라 할 수 있다.⁸⁾ 유전율 측정 결과 B-1, B-2, B-3, D-1, D-7조성에서 11.1~13.3으로 나타났다. 연화점이 500°C이하인 B-1, B-2, B-3, D-1, D-7조성의 유리분말을 paste제조 후 screen printing 한 유리기판을 590°C에서 소성하여 XRD분석 및 광투과도를 측정하였다. 측정결과 590°C에서 소성 후 B-3를 제외한 다른 조성에서는 DTA curve에서 보듯이 일정온도에서 발열피크로 XRD분석 결과 결정화 경향을 나타내었다. 하지만 B-3조성은 소성 후도 결정화가 일어나지 않은 비정질형태로 관찰되었다(Fig. 4). B-3의 유리조성을 제외한 다른 조성들의 소성 후 광투과도는 결정화로 인하여 실투 현상으로 매우 낮은 광투과도를 나타내었지만 TG-DTA분석에서 결정화 되지 않은 B-3은 83%의 광투과도를 나타내었다. Fig. 5는 결정화가 일어나지 않은 B-3을 550°C에서 10°C간격으로 유리기판의 변형을 방지하기 위해 610°C까지 소성 후 광투과도를 나타낸 것이다.⁹⁾ 550°C, 560°C 소성 시 600nm~800nm에서는 80%부근의 광투과도를 나타냈지만 600nm이하에서는 광투과도가 떨어지는 것으로 나타났다. 570°C에서 590°C사이에서는 온도가 증가할수록 광투과도가 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 소성온도가 증가할수록 후막의 기공이 점차적으로 기공이 제거되기 때문이라 사료된다. 그러나 소성온도가 600°C이상의 온도에서의 소성은 유리기판의 변형으로 오히려 광투과도가 감소하는 것으로 나타났다.¹⁰⁾

PDP는 자외선으로 가시광선을 만들기 때문에 전면 기판으로 나오는 것을 방지하여야 한다. 본 실험에서도 300nm이하의 자외선 영역에서는 전부 흡수되는 것을 알 수 있다.

4. Conclusion

본 연구에서 환경적으로 매우 유해한 PbO 대신 Bi₂O₃를 주성분으로 저융점 유리를 제조하여 AC-PDP용 Pb-free 투명 유전체를 제조하였다. 유리분말과 소성 후 열분석, 전기적분석, 광학적 분석 등을 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 본 연구에서 제조된 무연 무알칼리 유리는 연화점이 500°C 범위로 비교적 낮아 AC-PDP 투명 유전체를 위한 저융점 유리로 적용 가능성을 보여주었다.
2. 열팽창계수는 피접착제간의 열응력 발생을 방지하기 위해서 유리 기판 $8.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 과 비슷한 정도의 값을 가져야한다. Bi₂O₃를 주조성으로 제조된 무연 무알칼리 저융점 유리는 $7.31 \sim 10.02 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 범위의 값을 나타내었다.
3. 본 연구에서 제조된 무연 유리의 비유전율은 측정 결과 11.1~13.3 범위의 값을 나타내었다.
4. B-3를 590°C에서 83%의 높은 광투과도를 나타내었다.
5. 본 실험과 같이 Bi₂O₃을 주요 조성으로 하여 제조된 무연 무알칼리 AC-PDP 투명 유전체용 저융점 Bi₂O₃계 유리는 친환경성 재료로 열적, 기계적, 전기적, 광학적 특성을 조성에 따라 제어할 경우 공업적으로 다양한 부분에서 기존의 PbO계 저융점 유리산업뿐만 아니라 AC-PDP 하판 유전체, barrier rib으로도 대체할 수 있는 효과가 있다고 본다.

References

- [1] A. Sobel, IEEE Trans. Plasma Science, Vol. 19, No. 6, p1032-1046 (1991)
- [2] H. Yoshida, NEC Technical Journal, Vol. 51, No. 10, p3-8, (1998)
- [3] H. G. Slottow, IEEE Trans. Elecctron Devices, Vol. 23, No. 7, p760 (1976)
- [4] Y. Inanaga, A. Iwata and M. Tanska, Proceedings of IDW '97, p527-530 (1997).
- [5] C. B. Wang, J. James, U.S. Pat. No. 5674634, Oct. (1995)
- [6] H. Naoya and N. Kazuhiro, JP Patent, 11246233 (1999)
- [7] J. R. Larry, R. M. Rosenberg and R. O. Uhler, IEEE Trans. Component Hybrid and Manufacturing Technology, Vol. 3, No. 2, p211 (1980)
- [8] D. R. Lide, "Hand Book of Chemistry and Physics", 76th ed., CRC, p12-57 (1995)
- [9] J. Lapp, J. Pegouret and B. Eid, Proceedings of IDW '95, p40 (1995)
- [10] H.J. Kim, Y.S. Chung, K. Joo and K.H. Auh, J. of Korean Association of Crystal Growth, Vol. 9, No. 1, p50-54 (1999)

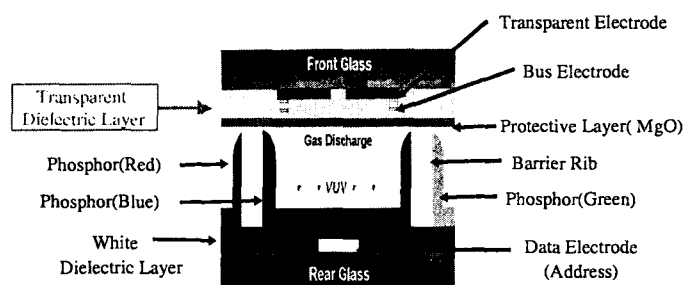


Fig. 1 AC-PDP Structure

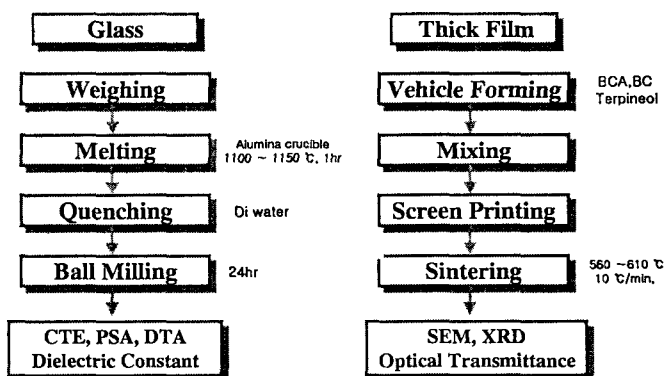


Fig. 2 Experiment procedure

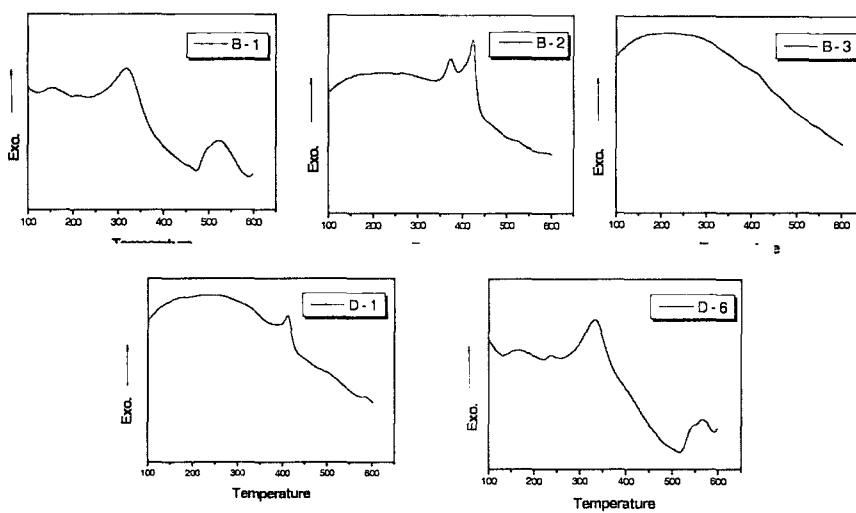


Fig. 3 DTA curve of B-1, B-2, B-3, D-1, D-7

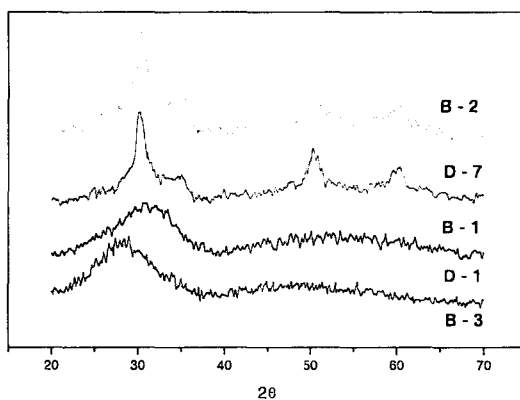


Fig. 4 XRD patterns of B-1, B-2, B-3, D-1, D-7 at 590 °C

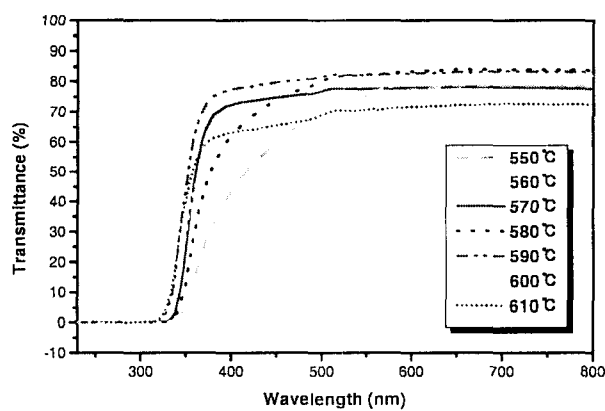


Fig. 5 The optical transmittance of B-3

Table 1. Composition of Bi-based Glasses

(wt%)

GROUP	Bi ₂ O ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	TiO ₂	BaO	CaO
A	52~70	5~18	5~10	15~20	5				
B	60~80	10~23	1~6	6	1~2	0~2		0~2	
C	65~75	4~17	8	5~8	3	0~2	0~2		
D	65~80	7	3~8	2~14	1~3	2~5			2

• Fixed Value

Table 2. Result of Ts and C.T.E

	T _s (°C)	C.T.E (×10 ⁻⁶ /°C)
A-1	529	9.33
2	600	9.50
3	583	8.21
4	546	8.15
B-1	491	7.90
2	495	7.31
3	499	8.89
4	560	9.26
C-1	554	9.42
2	552	9.46
3	570	10.8
D-1	481	10.02
2	559	9.33
3	517	8.85
4	525	8.39
5	512	7.92
6	522	9.80
7	475	8.15
8	537	8.42
9	589	9.40