

저융점 Lead-free glass의 조성설계

이영훈^{*,**}, 최병현^{*}, 김세기^{*}, 이미재^{*}, 이홍림^{**}

^{*}요업기술원 전자소재기술개발사업단, ^{**}연세대학교 세라믹공학과

A Compositional Design of Low Melting Lead-free Glass

Young-hun Lee^{*,**}, Byung-hyun Choi^{*}, Sei-ki Kim^{*}, Mijai Lee^{*}, Hong-lim Lee^{**}

^{*}KICET, ^{**}Yonsei Univ.

Abstract : PDP에 사용되는 유전체, 격벽재, 봉착재 등의 glass들은 모두 PbO를 다량 함유하는 저융점 유리조성계로 되어있다. 최근 환경규제에 따라 Pb 대체 재료의 개발이 필요하게 되었으며, 그에 대한 많은 연구들이 진행되고 있다. 본 연구에서는 투명 유전체를 겨냥한 저융점 이면서 무해한 3성분계 Pb-free 유리를 제조하였다. 또한 SnO 계 유리와의 혼합 용융에 의한 영향을 고찰하였으며, 유리로서의 고유물성과 응용용도별 특성을 함께 고찰하였다.

Key Words : Lead-free, PbO, Glass, Low melting

1. 서론

유리분말은 sealing용, 봉착용, chip용, 전극용, 디스플레이 이용, 소결조제용 등으로 전자산업 등 여러 분야에서 이용되고 있다. 특히 디스플레이 산업에서는 없어서는 안 될 중요 재료로서 자리를 확고히 하고 있다. 우리나라는 이 중 일부만을 생산하고 대부분은 수입에 의존하고 있으며, 그 중 디스플레이 재료의 수입량이 가장 많은 실정이다. 현재 유리재료에 대한 환경적인 면과 cost 절감의 문제 그리고 고정세화의 측면에서 개발이 활발히 진행되고 있다. 그 중 Bi₂O₃-B₂O₃

-SiO₂-RO-R₂O 계와 B₂O₃-ZnO-SiO₂ 계와 P₂O₅ 계를 중심으로 다양한 조성에 대한 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 lead-free 조성을 다양하게 설계하여 친환경적이며, 저융점이고 값싼 재료를 활용함으로써 low cost 저융점 lead-free glass를 제조하여 유리의 고유 물성과 열적 특성을 고찰한 뒤, 기존의 PDP 투명 유전체 재료로 사용되고 있는 glass frit의 요구특성인 소성온도 (530~580℃)에서 광투과율이 80% 이상, 저온영역에서 기포의 발생이 적을 것, 내전압이 양호, Ag 전극과 MgO 보호층과의 matching성 양호(열팽창계수-6.5~8.5(×10⁻⁶/℃)하고, 연화점이 470~590℃에 달하는 특성들을 고려하여 다양한 조성에서의 활용가능성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 유리제조

본 연구에서는 99% BaCO₃, Li₂CO₃, ZnO, B₂O₃, SiO₂, P₂O₅를 이용하여 그림 1과 같은 공정으로 유리를 제조·평가 하였다. BaO-B₂O₃-SiO₂, ZnO-P₂O₅-SiO₂, Li₂O-BaO-B₂O₃의 각각의 성분계를 고려하여 예비실험 진행하여 선정된 조성을 표.1에 나타내었다. 각각의 조성비에 따라 칭량된 시료는 전형적인 용융 급랭법에 의해서 용융로 내에서 1000~1200℃ 사이에서 충분히 용융시킨

후, 급랭하여 유리를 얻었다. 측정용 샘플을 만들기 위하여 (450~500℃) 부근에서 어닐링을 실행하였다. 위에서 제조된 유리를 고속 분쇄기(Planetary mill)를 이용하여 1h동안 분쇄하여 45μm이하의 glass powder를 얻었다.

표 1. 성분비 (mol%)

	SiO ₂	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	BaO	Li ₂ O	ZnO
B-9	10	30		60		
B-10	10	40		50		
B-11	13	33		54		
B-12	20	30		50		
Z-4	32		33			35
Z-5	46		32			22
Z-7	17		44			39
Z-9	33		42			25
L-4		55		20	25	
L-8		62		14	24	
L-10		68		5	27	
L-11		60		20	20	

2.2 물성측정

제조된 저융점 유리의 T_g, T_s를 측정하기 위하여 고온현미경(옥주전기로)과, TMA(LINSEIS)를 이용하여 고온 특성을 측정하였다. 어닐링된 sample은 열팽창계수와 연화점을 측정하기 위하여 5×5×20mm 크기로 가공한 뒤, 10℃/min의 승온 속도로 대기 중에서 500℃ 범위에서 TMA분석을 행하였다.

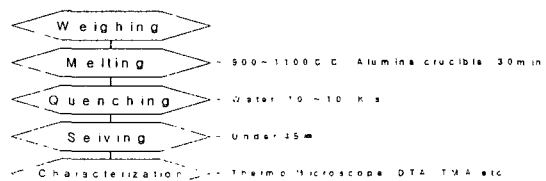


그림 1 실험공정도

용점이 아주 낮은 SnO 계 유리를 제조하여 기존의 시료와 혼합용융하여 그 특성의 변화를 관찰하였으며 제조된 유리를 10×10×1mm 크기로 성형하여 유전율을 측정하였다.(HP 4291A).

3. 결과 및 고찰

Table. 2는 예비실험과 용융과정을 거쳐서 선정된 시료의 고온현미경촬영 결과이다. 유리변형시작 온도가 600℃ 이상으로 상당히 높은 시료는 600℃ 이하에서의 소성은 불가능하다고 판단되어 제외되었다. 아래의 사진으로 선정된 유리를 기준으로 TMA를 측정한 결과를 표. 3과 그림. 2에 나타내었다. Z-series의 경우 350~400℃의 낮은 전이온도와 5.5~7×10⁻⁶/K의 낮은 열팽창계수를 갖으며, B-series의 경우에는 450~500℃의 전이온도와 500~550℃의 연화온도를 갖는다. 그러나 열팽창계수는 11~13×10⁻⁶/K를 나타내었다. L-series의 경우에는 용융 후 급속하게 실투현상이 일어나며, 높은 전이온도 영역을 갖는다.

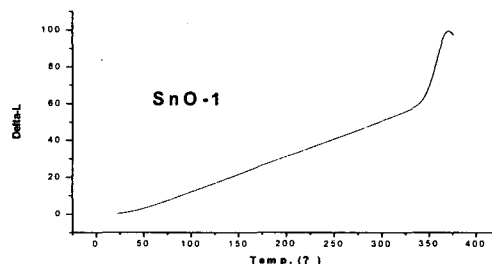
표. 2 각 조성별 온도에 따른 pellet 형상의 변화

	온도(℃)				
	500	550	600	650	700
B-9					
B-10					
B-11					
B-12					
Z-4					
Z-7					
L-4					
L-11					

또한 위 재료를 성형하여 유전율을 측정된 값을 함께 나타내었다.

표 3. 각 조성별 Tg, Ts값과 열팽창계수 값

	Tg(℃)	Ts(℃)	CET(×10 ⁻⁶ /K)
B-9	473	512	13.8
B-10	515	550	11.0
B-11	500	535	11.9
B-12	526	560	11.2
Z-4	410	465	7.0
Z-7	365	447	7.9



	Tg(℃)	Ts(℃)	CET(×10 ⁻⁶ /K)
SnO-1	346	372	11.1

그림. 2 SnO 계 유리의 고온특성

서론부분에서 언급된 투명유전체로서 이용 가능한 재료의 특성을 갖기 위해서 위의 두 조성에서 소성온도, 타 재료와의 매칭성 등을 고려한 팽창계수 값을 조절하기 위해서 저용점 SnO 계 유리를 제조하여 파유리 형태로 위의 조성들과 혼합 용융하여 SnO 계 유리의 혼합용융에 의한 영향을 관찰하였으며, 각각의 유리의 혼합용융에 의한 특성 변화를 관찰하였다. 그림3은 SnO 계 유리의 고온 거동과 CET 값을 나타내었다.

혼합용융시의 타 재료와의 matching이 가능한 영역의 팽창계수와 전이온도의 조절을 고려하였다. 제조된 시료의 Tg, Ts 값과 CET 값, 유전율 값을 구하여 기존의 Pb 계 유리와 비교하였다.

4. 결론

본 연구에서는 Ba, Zn, Li-series glass를 고려하여 친환경 저가 Pb-free glass를 얻기 위한 조성실험을 하였다. 제조된 lead-free glass의 분석결과와 Pb계 glass와의 비교분석에 의한 결론은 다음과 같다.

1. Z-series의 경우에는 Tg, Ts 값이 목표값 보다 낮게 나타났으며, CET 값은 7~8 ×10⁻⁶/K로 비교적 적당한 값이었다.
2. B-series의 경우에는 목표치에 적당한 Tg, Ts 값은 얻었지만, CET 값은 다소 높았다.
3. L-series의 경우에는 급격하게 실투현상이 일어났으며, 온도 matching에 실패하였다.
4. SnO 계 유리의 혼합용융 결과를 정리하였다.

참고 문헌

[1] 박준현, 한국정보디스플레이 학회지, 2 권, 6호, p.36-42, 2001.
 [2] 정병해, 한국정보디스플레이 학회지, 4권, 5호, p.7-11, 2003.
 [3] Y. E. Tsai, Mat. Sci. Eng. , A251, p. 129-134, 1998.
 [4] Akitoshi, J. Non-Cry. Solids., 345-346, p.478-483, 2004.