

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$ 유리계의 투명유전체 후막에서 나타난 광학특성

전제삼 · 차명룡 · 김형순[†]
인하대학교 신소재공학부

Optical Properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$ Glass System for Transparent Dielectric

J. S. Jun, M. R. Cha and H. S. Kim[†]

School of Materials Engineering Inha University 253, Younghyun-dong, Namgu, Incheon, 402-751 Korea

(2004년 7월 27일 받음, 2004년 9월 11일 최종수정본 받음)

Abstract Glasses in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO}$ glasses system were examined as a potential replacement for lead-oxide glass frits with low firing temperature (500~600°C) for the dielectric layer of a plasma display panel (PDP). The glasses were evaluated for glass transition temperature(T_g) and thermal expansion coefficient(α). After forming transparent thick films by a screen-printing method, it was evaluated for the optical properties. The transmittance of thick films fired at 560-600°C showed above 80%, which was not dependent on the firing temperature. As a result, many pores were observed at samples fired at low temperature, while the number of pores from samples prepared at high temperature decreased and the pores size increased.

Key words transparent dielectric, thick film, optical properties, Bi_2O_3 glass.

1. 서 론

현재까지 많은 유리의 전자부품의 응용에 있어서, 다량의 산화납(PbO)이 함유된 유리조성이 오랫동안 사용되어 오고 있다. 납을 사용한 유리조성은 고 굴절률 특성과 저융점의 특성으로 인해 전자부품에 널리 사용되어 왔으나, 환경오염 문제를 야기하는 문제로 앞으로 시급한 해결로 대두되고 있다. 이미 유럽과 미국에서는 1990년대 초부터 납 함유조성의 대체로 Pb-free 조성을 개발하는 연구가 진행되어 오고 있다.^{1,2)}

Pb-free 유리조성 개발과 관련하여 디스플레이 산업에서, PDP (plasma display panel) 제조 시에 격벽 제조공정 중 sandblast 법 또는 에칭법을 사용할 때 40 inch 패널 1장을 만드는 경우 수백 그램의 버려지는 납유리와 blast 재료 된 혼합 폐기물이 배출된다. 또한 그 수요가 늘어감에 따라 이 납유리의 사용에 의한 다량의 폐기물이 야기하게 될 환경문제는 심각하게 고려되어야 할 것이다. 현재 납이 함유된 유리조성을 대체할 Pb-free 유리조성의 연구가 활발하게 이루어지고 있지만 아직까지 PDP의 유전체에서 Pb 계를 대체할 만한 Pb-free 유리조성을 찾기는 쉽지가 않다. 몇몇의 Pb-free 조성, 특히 Bi, Zn, P_2O_5 계 유리조성 등이 언급되고 있으나 학술적인 의

미에서 특별한 결과가 보고 또는 논의가 되지 않고 있다.³⁻⁷⁾

따라서 이 연구에서는 원소주기율표 상 Pb에 인접하며 Pb와 유사한 특성을 보일 것으로 예측되는 Bi 유리계를 선택하여 투명유전체로 사용될 수 있는 가능성을 조사하였다. 이는 또한 PDP의 격벽과 봉착용으로 사용될 가능성이 높다. 이 연구는 주성분으로 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3$ 계 유리의 프린트를 제조후 스크린 프린팅법에 의해 제조된 후막의 특성을 논의하고자 한다.

2. 실험 방법

Bi_2O_3 가 첨가된 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SnO}$ 를 기본 3원계로 하는 유리를 제조하였다. Bi_2O_3 (Aldrich, 99%, USA), ZnO (Aldrich, 99%, USA), SiO_2 (Aldrich, 99.6%, USA), Al_2O_3 (Aldrich, 99%, USA), R_2O_3 의 시약을 혼합하여 $65\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}12\text{ZnO-}3\text{SiO}_2\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{R}_2\text{O}_3$ 계의 조성으로 알루미늄이나 도가니를 사용하여 1100~1300°C에서 1~2 h 동안 용해 후 동판 위에 부어 급랭하여 유리를 얻었다. 시차열분석기(DTA, Differential Thermal Analysis, DTA-TA 1600, USA)를 이용하여 10°C/min의 승온속도로 상온에서부터 온도를 상승시켜 T_g (유리전이온도)를 측정하여 열적특성을 비교하였다. 유리 섬유를 ASTM {C338-93 (1998)}에 따라 제조한 후 5°C/min의 승온 속도로 상온

[†]E-Mail : kimhs@inha.ac.kr

에서부터 상승 시켜서 Littleton 연화점(T_g)을 측정하였다.

스크린 인쇄공정을 통하여 기판 위에 원하는 후막을 형성하기 위해서 미세 유리 분말이 필요하다. 미세 유리분말을 제조하기 위해 급랭 후 얻어지는 유리를 마노유발에서 $d_{50}=10^6 \mu\text{m}$ 정도 크기의 유리분말을 제조 후 Planetary mono mill (FRITSCH, pulverisette 6)을 이용해 $d_{50}=1\sim2 \mu\text{m}$ 의 프리트를 제조하였다. 제조된 프리트로 부터 후막을 형성하기 위해서 결합제인 hydroxypropyl cellulose (Aldrich, Mw=80,000, USA)와 유기용매인 3-methoxy-3-methyl-1-butanol (Aldrich, 98+%, USA)과 혼합하여 페이스트를 제조하였다. 제조된 페이스트를 수동식 스크린 프린팅기 (한성기계제작소, HSP-012B)를 이용하여 세정된 PD200 유리에 도포하였다. 스크린 프린팅 작업은 #250 SUS 스크린 위에 일정량의 페이스트를 칠한 후 스크린과 squeezing의 접촉각 45°로 유지하여 1회 압착 도포하여 120~130°C에서 30분간 건조한 후 소성로를 이용하여 소성온도 조건에 따라 후막을 형성하였다. 소성 조건은 승온조건 5°C/min, 냉각조건 -5°C/min으로 400°C에서 1시간 유지후 560~620°C에서 각각 30분간 유지하였다(Fig. 1).

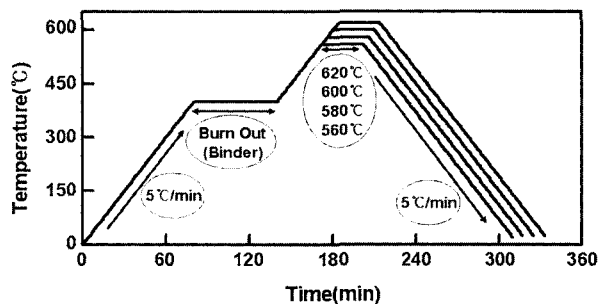


Fig. 1. Stages of firing process on thick films.

제조된 후막을 광학현미경을 이용하여 표면을 관찰하고 UV-Visible Spectrometer (Perkin Elmer, Lambda 35)을 이용하여 투광성을 측정하였다. 결정의 생성여부를 알아보기 위하여 XRD (X-ray diffractometer, Philips, X'PERT)분석과 EDX (Energy Dispersive X-Ray Microanalysis System, Phoenix60, EDAX)분석을 하였다.

3. 결 과

Bi₂O₃-SiO₂-ZnO을 기본 3원계로 하는 유리를 제조하였다. 유리를 제조시 각각 1100°C, 1300°C에서 용융을 하였다. 제조 후 육안으로 관찰한 결과, 1300°C에서 제조한 유리는 검정색에 가까운 진한 갈색을 띠며 불투명하였지만 1100°C에서 제조한 유리는 얇은 갈색을 띠면서 투명한 유리였다. Bi₂O₃계 유리의 용융온도에 따른 색

갈의 변화는 Bi 이온의 환원으로 설명할 수 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 비교적 고온영역대인 1300°C에서는 저온영역 1100°C에서 보다 더욱 강한 환원반응이 일어나 Bi이온이 다량 환원이 되어 어두운 색깔을 띠는 것으로 본다.

용융온도에 따라 제조된 프리트의 표면특성이 다르게 나타나 후막을 형성하는데 중요한 요인인 열적 특성에 영향을 미치는지 확인하기 위하여 DTA 분석을 하였다. 열분석 결과에 의하면, 용융온도에 따라 제조된 Bi 계 유리의 환원정도 차이는 PDP용 투명유전체의 상한소성온도인 600°C까지 구간에서 발열, 흡열반응 및 다른 어떤 특별한 차이를 보이지 않았다(Fig. 2). Table 1에 유리의 열적특성을 나타내었다. 제조한 Bi₂O₃계 유리는 PDP의 유전체, 격벽, 봉착용 유리 frit의 소성온도인 580°C 이하에서 소성이 가능할만한 열적특성을 나타내었다.

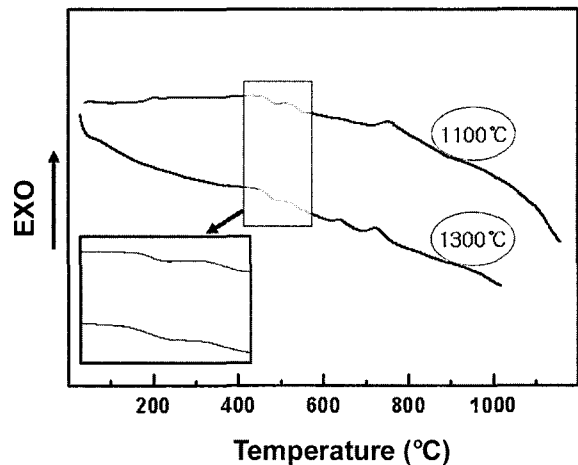


Fig. 2. DTA curve under different melting temperature.

Table 1. Thermal properties of Bi₂O₃ glass system.

Glass	T_g (°C)	T_s (°C)	CTE ($\times 10^{-7}/K$)
Bi ₂ O ₃ glass	456	541	91

제조된 유리를 밀링과정을 통해 $d_{50}=1\sim2 \mu\text{m}$ 의 frit으로 제조하여 스크린 프린팅법을 이용하여 후막을 형성하였다. Fig. 3는 광학현미경을 이용하여 서로 다른 소성온도에서 제조된 후막을 관찰한 표면상태이다. 비교적 저온영역인 560, 580°C에서는 무수히 많은 미세기포를 관찰할 수 있었고 600°C에서는 미세기포의 수가 점점 감소하며 거대 기포가 출현하기 시작했다(Fig. 3). 또한 결정(금속(Bi))으로 추측되는 구(Fig. 3c)가 보이기 시작했다. 620°C에서는 미세기포의 수는 현저히 감소하였지만, 구가 서로 뭉쳐있는 것을 볼 수 있었다.

이러한 현상을 이해하기 위하여 620°C에서 소성한 후막을 EDX 분석을 하였다(Fig. 4). 후막에서 나타난 노란색의 구가 결정(금속)이라고 가정한다면 EDX분석을 하

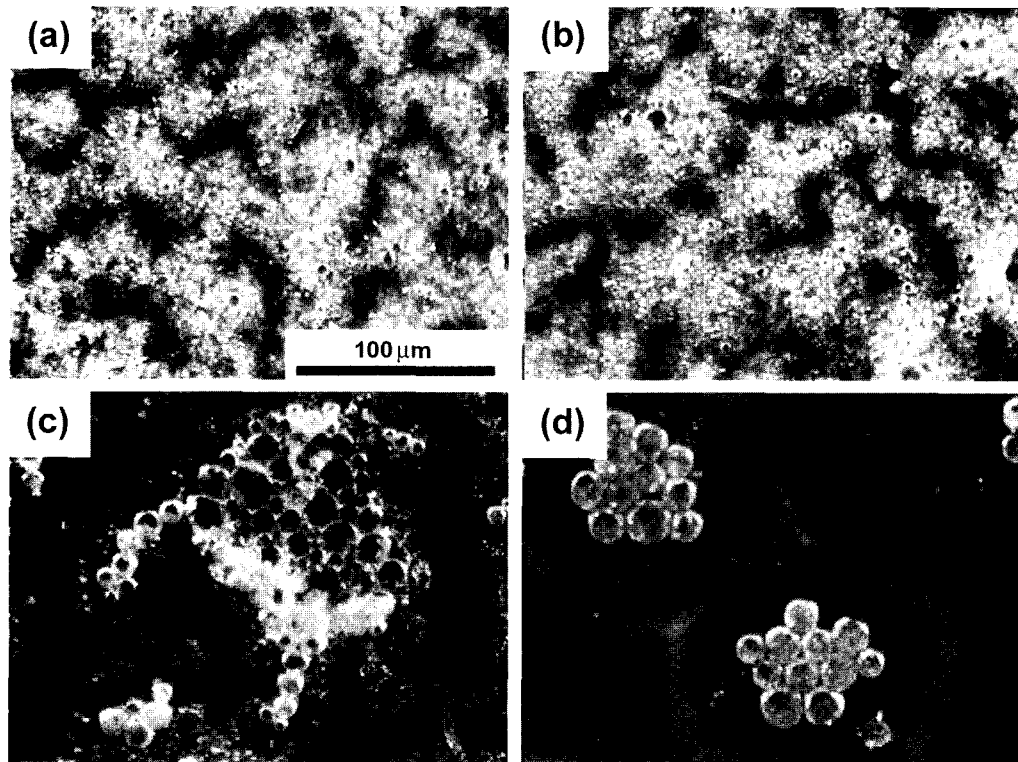


Fig. 3. Surface of thick films fired at (a) 560, (b) 580, (c) 600 and (d) 620°C for 30 min.

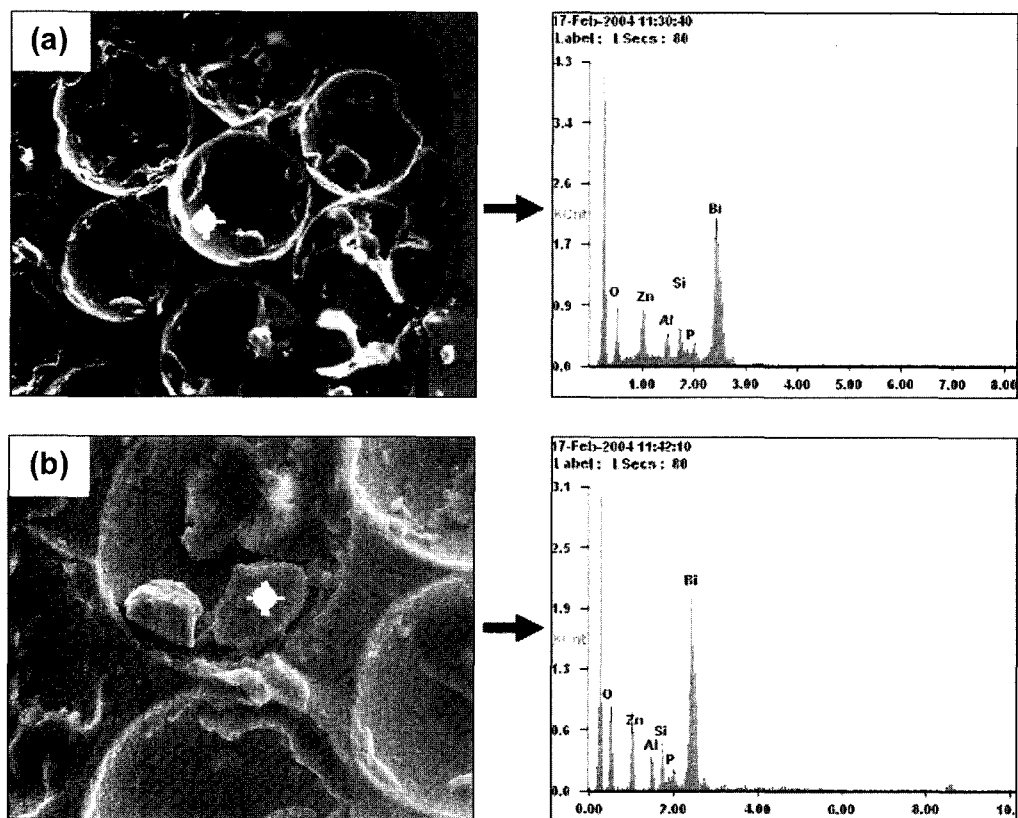


Fig. 4. Results of EDX of a thick film fired at 620°C. (a) inside of a sphere, (b) surface of sphere

였을 경우 금속이기 때문에 산소가 나타나지 않을 것이다. 분석결과로, EDX분석을 한 모든 영역에서 산소이온이 나타나는 것을 알 수 가 있었다. 또한 다른 방법으로 노란색 구의 결정상 여부를 알아 보기 위하여 프릿을 펠렛상태로 제조하여 580, 600, 620°C에서 소성하여 XRD분석을 하였다. 그 후 분석이 끝난 펠렛(bulk)시편을 분말상태로 만들어 다시 한번 XRD분석을 하였다(Fig. 5).

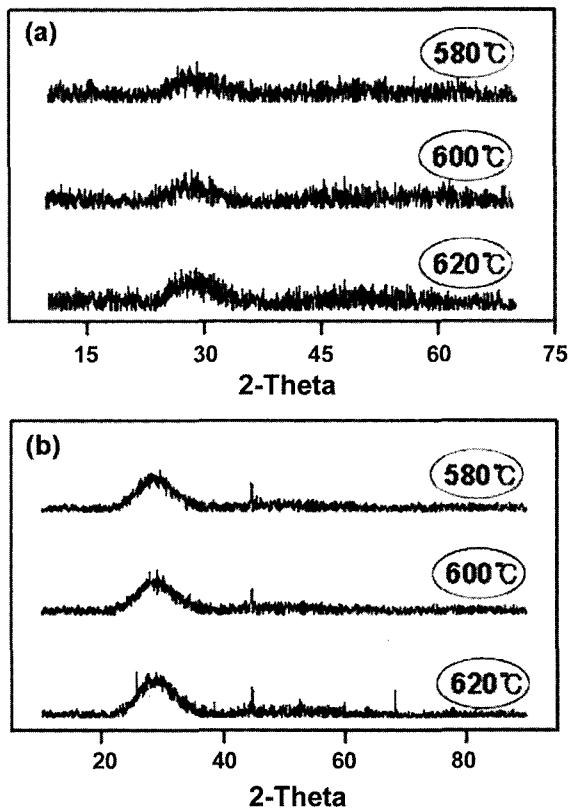


Fig. 5. XRD spectra of glass after sintering (a) bulk and (b) powder.

그 결과로 소성한 펠렛상태 (Fig. 5a)와 분말상태 (Fig. 5b) 모두 결정상이 보이지 않고 비정질로 나타났다. 이러한 결과로 인해 노란색의 구는 결정이 아닌 것으로 판단하였다.

제조한 후막과 현재 상용 투명유전체로 쓰이는 PbO 유리와 PDP의 기판유리인 PD200의 광투과율을 측정한 결과가 Fig. 6에 있다. 기판유리인 PD200의 투과율이 약 92%인 상황에서 만들어진 후막은 소성온도에 따라 약 83~85% 정도로 상용 투명유전체로 쓰이는 PbO(약 82%)보다도 높은 수치를 나타내었다.

4. 고 찰

비스무스 유리계 조성의 프릿을 제조하여 스크린 프린팅법에 의한 후막 공정상에 나타난 문제점을 논의하고자 한다. 먼저 용융온도를 다르게 하였을 경우, 제조된 유리의 색이 다르게 나타났다. 비교적 고온영역대인 1300°C에서는 저온인 1100°C에서보다 더욱 강한 환원반응이 일어나 Bi이온이 다량 환원이 되어 어두운 색깔을 띠는 것이라 생각할 수 있다. 이렇듯 유리의 색깔이 다르게 나타나는 이유는 Bi이온이 고온영역으로 갈수록 환원이 일어나기 때문이다.⁸⁻¹⁰⁾ Bi₂O₃가 첨가된 유리에서 이러한 환원반응이 일어나기 시작하는 온도는 100~150°C이고 색이 변하기 시작하는 온도는 약 550°C 이상부터이다.¹⁰⁾ 그러나 본 연구에서는 이러한 현상이 관찰되지 않았다.

후막을 제조하였을 때 보다 많은 기포를 관찰할 수 있었다. 특히 저온영역에서는 무수히 많은 미세기포를 관찰할 수가 있었고 고온으로 갈수록 기포 수는 감소를 하였지만 거대기포가 생성되는 것을 알 수가 있었다. 이 다량의 기포생성 원인은 앞에서 언급된 Bi이온의 환원과정에 의한 것으로 설명할 수 있다. 앞에서 설명하였듯이 Bi이온은 고온으로 갈수록 환원반응이 일어난다. 후막을

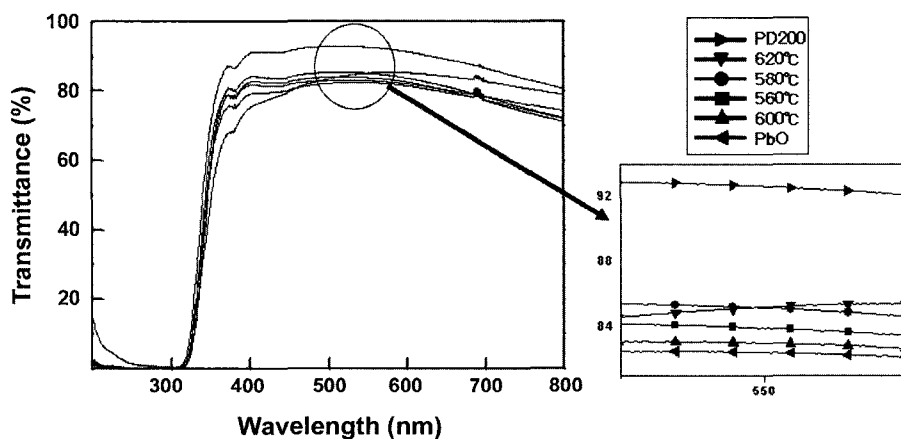


Fig. 6. Optical properties of thick films fired at 560, 580, 600 and 620°C. PbO and PD200 represent a film coated with PbO composition and a substrate glass.

제조시, 사용된 소성온도는 560~620°C였다. 이러한 소성온도는 Bi이온의 충분한 환원 가능 영역대이다. 따라서 이 온도영역 내에서 환원과정에 의해 떨어져 나간 산소들이 다량의 기포로 존재를 하게 된다.

또한 후막제조시 사용된 소성온도에서 최저온도인 560°C, 최고 온도인 620°C일때의 유리입자의 점도는 많은 차이를 보일 것이다. 먼저 페이스트를 제조하여 스크린 프린팅 과정이 끝나고 건조를 시키면 유리입자 사이 사이에 무수히 많은 고분자들이 존재하고 있다. 소성 공정중, 고분자를 날려 버리기 위한 400°C에서의 burn-out 공정중 프릿을 둘러싸고 있는 고분자들이 타서 날라 가게 된다. 이때 미처 빠져나오지 못하고 사이 사이에 박혀 있는 고분자들이 소성공정중 다수의 기포로 존재하게 된다. 또 유리입자와 유리입자 사이가 소결이 되며 목(neck) 주의의 공간이 기포로 발생을 한다.(Fig. 7) 서로 다른 크기의 기포들의 근원은 Fig. 7에서 알 수 있듯이 큰 기포의 경우 큰 유리 입자사이에서 찾아볼 수 있다.

후막을 제조하여 소성하였을 경우 고온영역에서 결정상이라고 추측되는 노란색의 구를 관찰할 수 있었다.(Fig. 3)

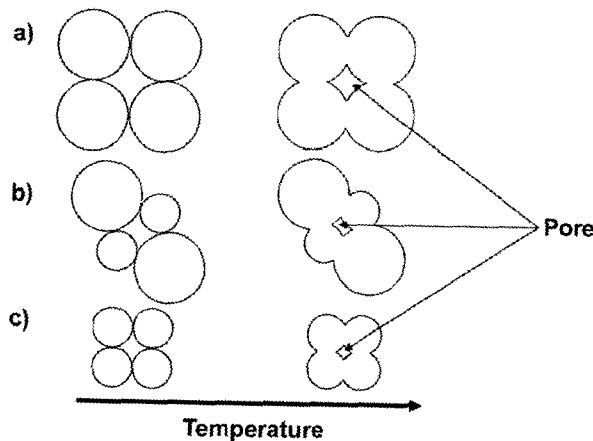


Fig. 7. Schematic diagram showing how pores form in thick films: initial and final stage of a) large, b) medium and c) small size of frit during glass sintering process

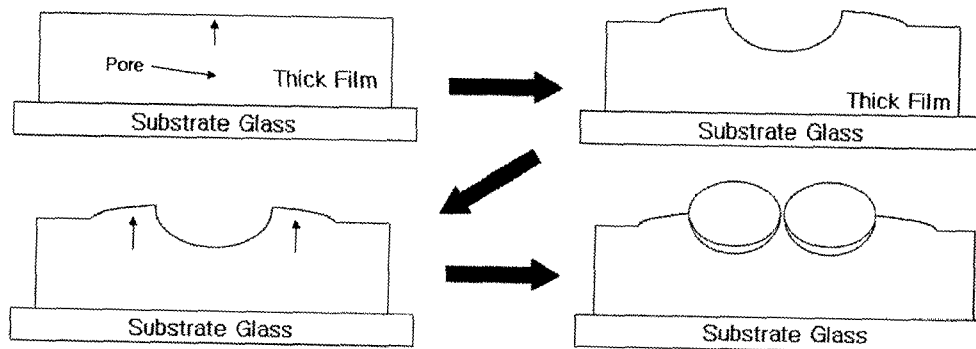


Fig. 8. Surface morphology of thick films by pore.

이 노란색의 구를 결정(금속)으로 추측하여 EDX, XRD 분석을 한 결과 금속이 아닌 비정질인 것으로 나타났다.(Fig. 4, 5) 그러나, 광학현미경을 이용하여 가시적인 영역에서 관찰한 결과 비정질로 추측하기 힘든 투명하지 않은 노란색의 구의 모양을 띠고 있었다. 이러한 등그런 모양의 구가 나타나는 이유는 아래와 같이 설명할 수 있다.

거대기포가 생성이 되어서 표면으로 분출을 할 경우 Fig. 8에서처럼 거대기포가 주변의 후막을 끌어올리면서 분출이 된다. 이러한 형상에 의해 표면에 큰 홀이 생기면서 주변의 다른 곳과는 큰 두께의 차가 생긴다. 이러한 형상이 지속적으로 일어나면서 거대기포의 분출로 인해 두꺼워진 후막부분에 또 다시 연속적으로 기포가 분출을 하며 기포의 분출로 인해 생긴 홀에 유리가 채워지게 된다. 이러한 것들이 노란색의 구를 형성하는 것으로 본다. Fig. 4의 SEM 이미지를 보면 큰 구멍 안에 여러개의 유리조각 같은것을 볼수가 있다. 이것은 SEM 촬영을 위한 코팅과 다른 여러 가지 환경적인 영향에 의해 노란색의 구가 깨어져 있는것이다.

5. 결 론

비스무스 유리계의 열적특성 및 후막을 제조하여 광학적 특성을 평가한 결과, 열적특성은 PDP에 적용할만한 특성을 나타 내었고 광학적 특성도 상용 투명유전체용으로 쓰이는 PbO 유리계 보다 높은 광투과율을 나타 내었다. 그러나 소성온도가 낮을수록 많은 양의 미세기포를 발견할 수 있었고 소성온도가 높을 수록 미세기포의 수는 감소를 하였지만 거대 기포가 출현하였다. PDP의 투명유전체에 응용하기 위해서는 가능한 저온영역에서 소성이 가능해야하기 때문에 저온영역에서의 미세기포의 수를 효과적으로 억제하기 위한 방법이 필요하다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발 사업의 차세대

정보디스플레이 기술개발사업 (과제번호 M102KR010001-02K1801-02531)의 연구비 지원에 의해 수행되어 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Busio and O. Steigelmann, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, **73**(10), 319 (2000).
2. H. S. Kim and B. H. Jeong, *Mate. Sci. Forum*, **439**, 18 (2003).
3. M. M. Son, H. C. Park and H. S. Lee, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30**(2), 107 (1993).
4. R. Morena, *J. Non-Cryst. Solids*, **263,264**, 382 (2000).
5. P. Y. Shih and T. S. Chin, *J. Mat. Sci. Lett.*, **20**, 1811 (2001).
6. M. Karabulut, E. Melnik, R. Stefan, G. K. Marasinghe, C. S. Ray, C. R. Kurkjian and D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, **288**(1-3), 8 (2001).
7. Y. H. Jin, Y. W. Jeon, B. C. Lee and B. K. Ryu, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39**(2), 184 (2002).
8. K. Hiromi, I. Setsuo, S. Naoki and T. Setsuhisa, *JP Patent*, 2002-211950 (2002).
9. R. Schmit, *Die Rohstoffe zur Glaserzeugung*, p. 256, H. Voss, Akaden. Verl., Germania, Rep. Fed., (1958).
10. Volf, M. B., *Glass Science and Technology*, v.7, p.465, Karel N., Elsevier Science Ltd, Amsterdam, (1984).