

Pb-Free 백색유전체에서 필러함량과 소성온도에 따른 유전체 특성

Dielectric Characteristics on Filler Content and Sintering Temperature in Pb-Free White Dielectric Layer

안용태^{1,2,a}, 최병현¹, 지미정¹, 이정민^{1,3}, 김형순², 정경원⁴

(Yong-Tae An^{1,2,a}, Byung-Hyun Choi¹, Mi-Jung Ji¹, Jung-Min Lee^{1,3}, Hyunsun Kim², and Kyung-Won Jung⁴)

Abstract

For the development of a new white dielectric layer in plasma display panel, different TiO₂ types as a filler was add to the Bi₂O₃-BaO-ZnO glass matrix. The reflectance and dielectric constant of dielectric have been investigated as a function of the mixing content (rutile and anatase), and sintering temperature. The reflectance of dielectric sintered at the 520 °C appeared most highly and suitable in terms of the adhesion and reflectance of the soda-lime glasses. Also, the thermal expansion coefficient of dielectric was found to be 85.6×10⁻⁷/K, which was similar to that of the soda-lime glasses. Especially, the dielectric constants were not increased with increasing of TiO₂ filler contents.

Key Words : White dielectric layer, Pb-free, Filler, Reflectance, Dielectric constant

1. 서론

PDP용으로 현재 사용되는 백색유전체용 유리프리트의 대부분은 PbO를 다량 함유하고 있다. 그런데, 최근에 사회적으로 친환경화에 대한 요구가 급격히 증가하고 있다. 이러한 요구에 부응하기 위해 백색유전체용 유리프리트에 들어가는 주성분인 PbO를 사용하지 않은 Pb-free 유리프리트에 대한 연구가 많은 연구자들에 의해 진행되고 있다. PbO계를 Pb-free로 대체하기 위한 연구의 대부분은 Bi₂O₃-ZnO-B₂O₃, B₂O₃-ZnO-BaO 및 P₂O₅-ZnO-SnO계에 대해 진행되어 지고 있다[1-4].

그러나, B₂O₃-ZnO-BaO계는 저온에서 소성이 불가능하고 P₂O₅-ZnO-SnO계는 흡습성의 문제점

을 가지고 있기 때문에 PbO계와 유사거동을 하고 있어 Pb-free 유전체나 격벽용 유리프리트로 널리 사용되고 있는 Bi₂O₃-ZnO-B₂O₃계를 주성분으로 한 유리프리트를 사용하였다. 현재 후면 유전체는 PD-200기판위에 PbO함량이 60 %이상인 유리프리트에 필러를 첨가하여 580 °C에서 소성하고 있으나 PDP의 저가화를 위해 소다라임 기판을 사용하여 저온에서 소성을 하여 실험을 진행하였다. 많은 연구자들은 현재 기판으로 사용되고 있는 높은 변형온도를 가진 유리인 PD-200에 대해 검토하고 있는게 대부분이고 [4] 소다라임 유리의 (변형온도 500-510 °C)에 대해서는 검토한바 없다.

백색유전체가 갖추어야할 요건으로는 소자의 발광효율을 증대시키기 위해 50 %이상의 반사율을 요구한다, 기판유리를 소다라임 유리로 사용할 경우, 기판유리와 열 변형 및 뒤틀림 방지를 위해 85×10⁻⁷/°C와 유사한 열팽창계수를 가져야 하며, PDP의 저가화를 위해 공정비용을 낮추기 위해 500-520 °C에서 소성이 가능해야하며, 비교적 높은 유전율(13-17)로 인한 소자의 어드레싱 속도 저하의 문제점 때문에 유전상수가 낮아야 한다[5-8].

이러한 특성을 만족시키기 위해 비정질 유리나

1. 요업기술원 전자소재팀
(서울시 금천구 가산동 233-5)
2. 인하대학교 신소재공학부
3. 고려대학교 전자전기전파공학과
4. (주)다이온

a. Corresponding Author : an8128@nate.com

접수일자 : 2008. 4. 7

1차 심사 : 2008. 6. 17

심사완료 : 2008. 7. 15

금속재료는 사용이 불가능하며 유리프리트에 결정 질 필러를 첨가하여 사용되어 진다. 따라서, 본 연구에서는 소다라임 유리 기판에 적용 가능한 백색 유전체를 제조하기 위하여 모상유리 프리트로 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-ZnO}$ 계와 필러로 TiO_2 를 사용하였을 때, 필러 첨가량, 필러로 사용되는 TiO_2 상간의 혼합비율, 소성온도 등에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-ZnO}$ 계 유리프리트는 EP급 이상의 원료를 사용하여 1100 °C에서 용융한 후 평균 입자크기가 2 μm가 되게끔 분쇄하여 사용하였고 filler는 입자의 크기가 2.6 μm인 rutile인 TiO_2 (Junsei, 99 %)와 0.5 μm인 anatase TiO_2 (Junsei, 99 %)를 사용하였다. 백색유전체를 기판에 후막화하기 위한 페이스트는 유리프리트 : 필러 : vehicle의 비를 85 : 15 : 32로 하여 제조하였다.

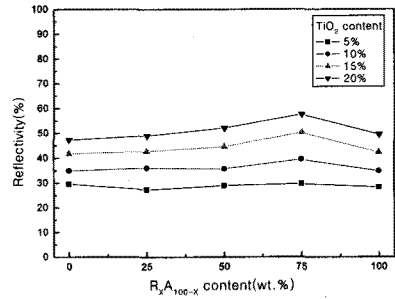
백색유전체에 대한 평가로는 TMA(Linseis DMA L77)를 이용하여 유리전이점(T_g), 연화점(T_s), 및 열팽창계수(α)를 측정하였으며, 이때, 시편은 5×5×15(mm)로 소결한 것을 사용하였다. 반사율은 UV-VIS(Simazu, 2401, Japan)을 이용하여 500 nm(측정범위 300-800 nm)에서 측정하였다. 유전상수는 impedance analyzer를 이용하여 1 MHz에서 측정하였다. 이때, 시편의 크기는 1×1×0.3(cm)였고, 전극면은 Ag 전극을 사용하였다. 백색유전체와 기판과의 접합상태는 SEM(JEOL JSM-6380)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

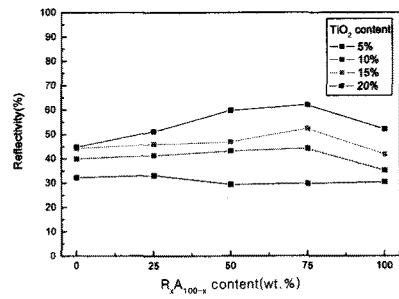
3.1 Filler 혼합비율에 따른 반사율

그림 1은 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-ZnO}$ 계 투명유리프리트에 TiO_2 필러를 첨가한 것으로 rutile(R)상과 anatase(A)상의 필러함량에 따른 반사율의 변화를 나타낸 것이다. 이때, 유리프리트의 특성은 표 1과 같다.

투명유리프리트에 rutile과 anatase가 혼합된 TiO_2 를 5, 10, 15 및 20(wt.%)첨가함에 따라 500 °C와 520 °C로 소성 시 550 nm에서 반사율을 측정하였다. 500 °C 소성 시 rutile이 75 %일 때 최고 값으로 57.6 %의 반사율을 나타내었고, 520 °C 소성 시 rutile 75 %일 때 최고값인 62.0 %를 나타내었다. Rutile상의 TiO_2 와 anatase상의 TiO_2 상



(a)



(b)

그림 1. Rutile상과 anatase상 TiO_2 의 혼합비율과 열처리 온도 (a) 500 °C, (b) 520 °C에 따른 반사율의 변화.

Fig. 1. Reflectivity of white dielectric layer sintered at 500 °C(a), and 520 °C(b) for 20 min with mixing rutile and anatase TiO_2 content.

표 1. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-ZnO}$ 계 유리의 특성.

Table 1. Properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-ZnO}$ glass.

특성 종류	열팽창계수 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	전이점 ($^{\circ}\text{C}$)	연화점 ($^{\circ}\text{C}$)	투과율 (%)
Glass frit	96.2	419	438	80.3

을 각각 사용하였을 때 보다 rutile상과 anatase상을 75 wt. %:25 wt. %로 혼합하여 사용했을 때 가장 높은 반사율을 나타내었다. 이는 반사율은 물질의 굴절율과 관계되어지는데 anatase(2.49-2.56)과 rutile(2.56-2.90)의 굴절율의 차이에 의한 것이라고 판단되어 진다.

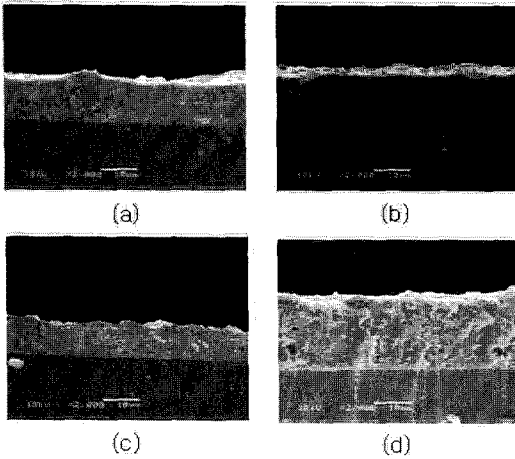


그림 2. 필러 함량의 15 %일 때, 열처리 온도 (a) 480 °C, (b) 500 °C, (c) 520 °C, (d) 540 °C 에서 20분간 열처리 시 횡단면의 SEM 사진.

Fig. 2. Cross-section SEM images of filler content 15 %, heat-treated at (a) 480 °C, (b) 500 °C, (c) 520 °C and (d) 540 °C for 20 min.

3.2 계면상태

기판에 백색유전체를 스크린 프린팅 한 후 120 °C에서 건조한 후 480 °C에서부터 540 °C까지 소성한 후 기판과 백색유전체의 접합계면을 소성온도에 따라 그림 2에 나타내었다. 소성 전 건조 상태의 백색유전체의 높이는 20 μm 였다. 소성 후 백색유전체의 수축율을 관찰한 결과 480, 500, 520, 540(°C)소성 시 각각 41.5, 41.5, 50, 8.5(%)의 수축율을 나타내었다. 이는 520 °C이하에서는 소성이 덜 진행되어서 41.5 %의 수축율을 가지며 520 °C 이상에서는 소성온도가 높아서 유전체내에 기공이 형성되어 6.5 %의 수축율을 나타내었다.

그림 3에는 기판에 백색유전체를 스크린 프린팅 한 후 120 °C에서 건조한 후 필러함량을 5 %에서부터 20 %까지 첨가했을 때 기판과 백색유전체의 접합계면을 나타내었다. 소성온도에 필러함량이 5-15 %일 때 기판과 백색유전체간의 접합상태는 양호 하였고, 필러함량을 20 %로 증가시켰을 때 백색유전체 내부에 기공이 발생하였다. 이는 소성온도가 접합 가능한 소성온도보다 낮아 소결구동이 완전히 일어나지 못하였기 때문이다.

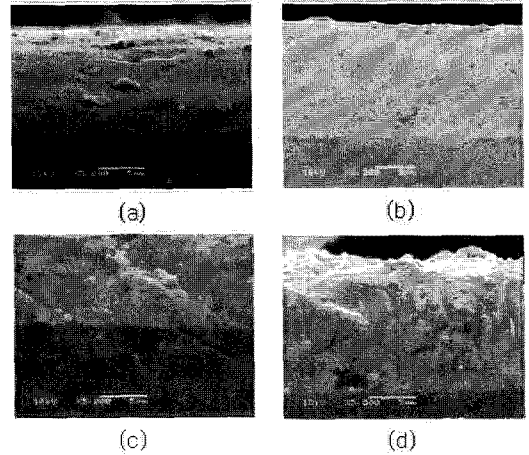


그림 3. 필러 함량에 따른 (a) 5 %, (b) 10 %, (c) 15 %, (d) 20 % 횡단면의 SEM 사진.

Fig. 3. Cross-section SEM images content of filler (a) 5 %, (b) 10 %, (c) 15 % and (d) 20 %.

3.3 열적특성

유리프리트에 필러로 TiO₂ rutile상과 anatase상을 75 wt.%:25 wt.%를 혼합하여 첨가하였을 때의 열팽창 결과를 그림 4에 나타내었다. 필러함량이 20 %까지 증가함에 따라 전이온도는 크게 변화하지 않았다, 열팽창계수는 필러첨가량이 20 %증가

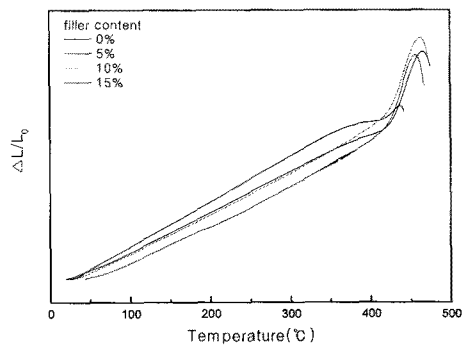


그림 4. 필러함량에 따른 전이점(°C), 연화점(°C), 열팽창계수($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) 변화.

Fig. 4. Variation of Tg(°C), Ts(°C), CTE ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) as a function of filler content.

함에 따라 점점 감소함을 나타내었다. 또한, rutile 상의 TiO₂ 만을 필러로 15 %첨가하였을 때, 전이점은 412 °C, 열팽창계수는 93.3×10⁻⁷/°C로 rutile상과 anatase상의 TiO₂ 혼합하여 사용했을 때보다 전이점은 낮아지고 열팽창계수는 커지는 현상을 보였다. 따라서 rutile상의 TiO₂를 필러로 사용하는 것보다 rutile상과 anatase상을 혼합하였을 때 기관 열팽창계수와 거의 유사한 값을 나타내었다. 백색 유전체가 PDP에서 사용할 때는 기관과의 열 변형 및 뒤틀림을 방지할 수 있으므로 위에서 언급한 조성 중에 유리프리트에 혼합 필러(75 % rutile+25 % anatase) 15 %를 첨가한 경우가 PDP 용으로 적합하다고 사료되어진다. 표 2에 필러함량에 따른 백색유전체의 물성을 나타내었다.

표 2. 필러함량 변화에 따른 특성.

Table 2. Reflectivity, CTE, T_g, T_s, roughness and dielectric constant of samples as a function of TiO₂ content.

측정결과 Filler 첨가량(%)	반사율 (%, 550nm)	열팽창계수 (×10 ⁻⁷ /°C)	전이점 (°C)	연화점 (°C)	표면거칠기 (μm)	유전상수
0	-	96.2	419	438	-	14.9
5	30	92.1	425	456	0.08	14.8
10	39	91.0	422	460	0.32	14.7
15	50	85.6	420	466	0.47	14.8

3.4 유전율

유리프리트에 필러로 rutile상과 anatase상 TiO₂를 혼합 첨가하였을 때, 유전율의 변화를 그림 5에 나타내었다. 필러함량이 20 %까지 증가함에 따라 유전상수는 거의 일정한 값을 나타내었다. TiO₂를 필러로 사용하였을 경우, 유리프리트에 존재하는 필러가 유리프리트의 유전율 보다 클 경우 적용되는 대수혼합법칙 및 서로 다른 전기전도도를 가지고 있는 유리프리트 및 결정질 필러사이에 발생하는 공간전하분극에 의하여 유전율이 증가하는데 rutile상과 anatase상을 혼합하여 사용하였을 때에는 유전율이 증가하는 현상을 보이지 않고, 모유리의 유전율과 비슷한 값을 나타내었다. 이는 유전율은 정전용량 C를 측정하여 ε(유전율), ε₀(진공유전율), S(전극의 면적), t(시편의 두께)에 의해 계산되어 지는데 정전용량은 밀도에 의해 변화하므로 rutile과 anatase의 밀도의 차이에 대한 현상이라고 사료되어진다.

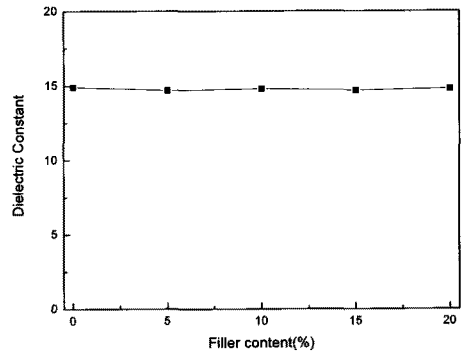


그림 5. 필러함량에 따른 유전 상수의 변화 (1 mhz).

Fig. 5. Dielectric constant of samples as a function of TiO₂ content (1 mhz).

4. 결론

Bi₂O₃-BaO-ZnO계 유리프리트에 TiO₂를 필러로 첨가한 백색유전체에서 모상 유리로 사용하고 TiO₂ rutile상과 anatase상을 혼합하여 필러로 첨가하여 백색유전체를 제조하였다. TiO₂ rutile 상 anatase 상을 75:25 (wt.%)의 비율로 혼합하여 15 % 첨가하였을 때, 가장 높은 반사율을 나타내었다. 유전을 측정결과, 필러함량을 증가시켜도 유전율 값에는 변화를 미치지 않음을 알 수 있었다. 혼합한 TiO₂를 15 %첨가하였을 때 열팽창계수 값이 85.6×10⁻⁷/K로 기관과 비슷한 열팽창계수를 가졌고, 필러함량이 15 % 이하일 경우 백색유전체와 기관과의 계면상태가 우수하였다.

참고 문헌

[1] R. Morena, "Phosphate glasses as alternatives to Pb-based sealing frit", J. Non-Crystall. Solids, Vol. 263&264, p. 382, 2000.
 [2] K. Morinaga and S. Fujino, "Preparation and properties of SnO-SnCl₂-P₂O₅ glass", J. Non-Crystall. Solids, Vol. 282, p. 118, 2004.
 [3] D. N. Kim, J. Y. Lee, J. S. Hub, and H. S. Kim, "Thermal and electrical properties of BaO-B₂O₃-ZnO glasses", J. Non-Crystall. Solids, Vol. 306, p. 70, 2002.

- [4] S. W. Lee, S. J. Hwang, M. L. Cha, H. W. Shin, and H. S. Kim, "Role of copper ion in preventing silver nanoparticles forming in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ glass", J. Physics and Chemistry of Solids, Vol. 69, p. 1498, 2008.
- [5] 최병현, "PDP용 소재 기술개발 동향", 정보디스플레이학회지, 8권, 1호, p. 10, 2007.
- [6] H. S. Kim and B. H. Jung, "Possible Glass Systems for Non-Pb Dielectric Layers, Barrier Rib and Sealant in PDP", The 3rd International Meeting on Information Display, p. 391, 2003.
- [7] 권순석, 류장렬, "높은 반사율과 저유전율이 요구되는 PDP의 후면 유전체 층의 전기적 특성", 전자공학회논문지, 43권, IE편, 4호, p. 222, 2006.
- [8] 허성철, 최덕균, 오영제, "PDP 무연 투명유전체 후막의 형성 및 특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 10호, p. 1107, 2004.