

Lead Borosilicate Glass Frit의 소결시 기공의 형성 기구

황건호 · 김용석

홍익대학교 신소재 화학 시스템 공학부

Formation of Pores during Sintering of Lead Borosilicate Glass Frits

Geon-Ho Hwang and Yong-Seog Kim

Department of Materials Science and Engineering Hongik University, Seoul, Korea

(Received 4 February 2001 ; Accepted form 8 February 2002)

Abstract Effects of chemical compositions on the sintering behavior of the lead borosilicate glass developed for barrier ribs of plasma display panels were investigated in this study. Formation of pores during sintering of the glass was noted and their formation mechanism was investigated using XPS, TG/DTA, and XRD. The results indicated that pores are formed by the oxygen released from Pb-oxides during sintering.

Keywords : IGC, Nanoparticles, Tin Oxide, Convection Gas

1. 서 론

납 보로실리케이트(lead borosilicate) 유리는 전자 및 광학적인 용도에 많이 사용되고 있는데, 그것은 이 재료가 연화점이 낮고, 높은 굴절률을 가지며 화학적 안정성이 우수하기 때문이다.¹⁻³⁾ 최근 이러한 유리 분말과 세라믹 분말을 유기 용매에 혼합한 페이스트(paste)가 플라즈마 디스플레이 패널(plasma display panels[PDP])용 격벽(barrier rib)의 제조에 사용되고 있다.⁴⁻⁸⁾ 일반적으로 사용되는 격벽의 높이와 폭은 약 120 μm 와 80 μm 정도인데, 이것은 유리 기판상에 페이스트를 이용하여 후막을 형성하고, 이를 샌드 블라스팅(sandblasting)하여 형성하게 된다. 이렇게 형성된 격벽은 560~590°C의 온도 범위에서 소결하여 치밀화 하는데, 기본 조성은 일반적으로 (60~75 wt.%) PbO-(2~25 wt.%) SiO₂-(2~20 wt.%) B₂O₃의 범위에 존재한다.⁹⁾ 이러한 기본 조성과 더불어 Al₂O₃, ZnO, TiO₂와 MgO 등이 열팽창 계수, 반사도, 유전상수 등의 물리적 특성을 조절하기 위해서 첨가되기도 한다. 또한 격벽의 소결 과정에서 무너지는 것을 방지하기 위하여 Al₂O₃, TiO₂와 quartz

분말이 유리 기지에 필러로서 첨가된다.

격벽 재료로서 납 보로실리케이트 유리가 사용되기 위해서는 PDP에서 격벽 재료에 요구되는 물리적 특성을 만족하여야 한다. 여러 물리적 특성중에서 가장 중요한 특성은 열팽창 계수이다. 즉 격벽 재료의 열팽창 계수가 PDP 기판 재료의 열팽창 계수(8.2~8.4 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)와 유사하여야 한다.¹⁰⁾ 대부분의 PDP 표시 소자가 42~75 인치의 대화면이기 때문에, 열팽창 계수의 차이에 의한 열응력이 기판을 휘게 하거나 파단을 시키게 되기 때문이다. 두번째로는 유리의 유전상수가 12 이하로 낮아야 한다. 대부분의 PDP 화소의 구동 속도가 40 kHz 이상으로 빠르기 때문에, 격벽의 유전 상수가 높게 되면 구동 신호에 대한 화소의 응답 속도가 저하될 우려가 있다. 마지막으로 기판 재료의 연화점보다 격벽 재료의 소결 온도가 낮아야 한다. 기판 재료로서는 고왜점 재료인 PD-200 재료(Asahi Glass Co., 일본)가 많이 사용되고 있으나, 소다 라임계 유리가 경제성에 있어서 많은 잇점이 있다. 그러나 이 소다 라임 유리의 경우에는 왜점이 낮기 때문에 570°C 정도에서 소결을 하는 경우에는 기판의 왜곡이 발생하는 것으로 알려져 있

다. 따라서 이들 격벽용 재료의 소결 온도가 현재보다 560~590°C 낮아져야 할 것이다.

납 보로실리케이트 유리 재료에서 소결 온도를 낮추기 위해서 일반적으로 사용하는 방법은 납 산화물(PbO)의 함량을 증가시키는 방법이다. 그러나 PbO 함량의 증가는 일반적으로 유전 상수 및 열팽창 계수의 증가를 유발하게 된다.¹¹⁾

또한 PbO의 함량이 70 wt.%를 초과하는 경우에는 PbO가 유리내에서 역할이 망목 수식제(network modifier)에서 망목 형성제(network former)로 바뀌는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 70 wt.% 이하에서는 Pb가 망목 수식제로서 역할을 하고, 그보다 높은 함량에서는 망목 형성제로서 역할을 수행하는 것이다. 현재 격벽 재료로서 사용되는 납 보로실리케이트 유리내의 PbO의 함량이 이러한 범주에 있기 때문에, 소결 온도를 저하시키기 위해서 PbO 함량을 증가시키는 것은 유리의 열역학적인 안정성에 영향을 미칠 것으로 예상된다. 따라서 이들 성분 영역에서 납 보로실리케이트 유리의 소결 거동, 유리 천이 온도, 열팽창 계수에 미치는 화학성분의 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

PbO(Kanto, Japan), SiO₂(Junsei, Japan), B₂O₃(High Purity Materials, Japan) 분말을 Spex mill/mixer(Model 8000, Spex Co. USA)를 이용하여 1시간 동안 균일하게 혼합하였다. PbO의 함량은 65~75 wt.%의 범위로 변화시켰다. SiO₂와 B₂O₃의 적정 함량 비율은 1:1 또는 5:1로 고정하였다. 이들 혼합물은 알루미늄 용기에 넣고, 대기 분위기에서 10°C/min의 승온 속도로 1000°C까지 가열하여, 1시간 동안 유지하였다. 이렇게 용융된 유리는 물속으로 급냉하여 유리 프리트를 제조하였다. 얻어진 프리트는 지르코니아 용기에서 24시간 불 밀링을 실시하였는데, 이때 불과 분말의 무게 비율은 5:1이었다. 이러한 방법으로 얻어진 분말의 평균 입도는 레이저 입도 측정법에 의하여 1.5 µm로 측정되었다.

이렇게 얻어진 유리 분말은 직경이 19 mm인 몰드 내에 넣고 100 MPa 압력으로 가압하여 성형하였다. 이렇게 얻어진 펠렛은 440에서 560°C의 온도 범위에서 소결 시험을 실시하였고, 시편의 밀도는 아르키

메데스 방법을 이용하여 측정하였다. 소결된 시료의 유리 천이 온도는 thermo-gravimetry/differential thermal analyzer(TG/DTA)(Mac Science, Model 2000, Japan)를 이용하여 측정하였고, 열팽창 계수는 dilatometer(Mac Science, Model 500, Japan)를 이용하여 측정하였다. 유리내의 Pb와 O의 결합 에너지는 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS, Perkin-Elmer PHI 560)를 이용하여 측정하였다.

한편 이렇게 얻어진 유리 분말과 quartz 필러(High Purity Chemicals, Japan) 혼합체의 소결 특성을 평가하였다. Quartz 분말의 평균 입도는 1.2 µm 이었고, 필러의 부피 분율은 0에서 30 vol.%까지 변화시켰다. 유리 분말과 필러 분말은 Spex mill/mixer를 이용하여 1시간 동안 혼합하였고, 100 MPa의 압력하에서 성형하여 펠렛으로 제조하였다. 소결된 시편의 미세 조직은 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유리 프리트의 화학성분이 물리적 성질에 미치는 영향

PbO의 함량이 유리 천이 온도 및 열팽창 계수에 미치는 영향을 그림 1에 나타내었다. 이때 SiO₂와 B₂O₃의 비율은 1:1로 고정하였다. PbO의 함량이 65에서 75 wt.%로 증가함에 따라, 유리 천이 온도는 443°C에서 383°C로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이와는 반대로 열팽창 계수는 7.39×10⁻⁶/°C에서 9.39×10⁻⁶/°C로 증가하였다.

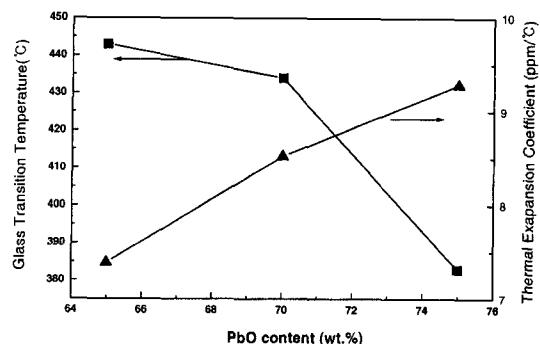


Fig. 1. Effect of PbO content on the glass transition temperature and thermal expansion coefficient of lead borosilicate glass.

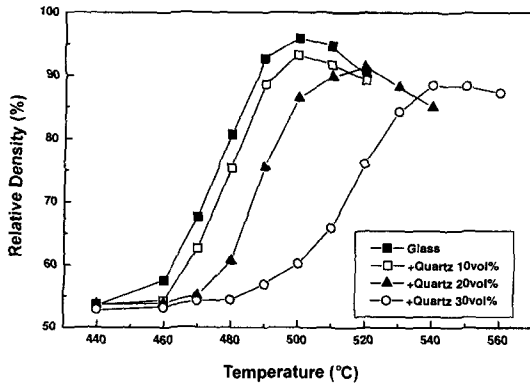


Fig. 2. Effect of sintering temperature and filler content on the sintered density of the samples. The glass composition was 70PbO-25SiO₂-5B₂O₃.

3.2. 소결 온도가 소결 밀도에 미치는 영향

기초 실험 결과로부터 납 보로실리케이트 유리의 적정 조성은 70PbO-25SiO₂-5B₂O₃로 결정하였다. 이 조성은 유리 천이 온도가 낮고, 열팽창 계수가 소다 라임 유리와 유사하기 때문이다. 이 조성은 앞서도 언급한 바와 같이 PbO의 함량이 임계 농도 부근에 존재하고 있다는 문제점이 있다. 그림 2는 납 보로실리케이트-필러 펠레트의 소결 밀도에 미치는 온도의 영향을 보여주고 있다. 각 펠레트는 각각의 온도에서 1시간 동안 소결 시험을 실시한 것이다. 그림에서 보면 유리만으로 이루어진 시편(필러의 농도=0)의 소결밀도는 소결 온도가 증가함에 따라 500°C까지는 증가하나, 그 이상의 온도에서는 소결 밀도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 필러가 첨가된 시료에 있어서도 이와 유사한 결과가 얻어지는 것을 볼 수 있다. 필러의 첨가는 대체적으로 최대 소결 밀도가 얻어지는 온도를 증가시키며, 최대 소결 밀도도 저하시키는 것을 볼 수 있다.

최대 소결 밀도가 얻어지는 온도 이상에서 소결된 시편을 SEM으로 관찰하면, 시료내에 구형의 기포들이 많이 생성되어 있는 것을 볼 수 있다. 그림 3은 필러의 함량이 20 vol.%인 시료를 540°C에서 소결한 시의 미세조직이다. 이 시료의 최대 밀도는 520°C에서 얻어졌다. 직경이 약 10 μm인 기공이 유리 기지 내에서 발생한 것을 볼 수 있다. 이와 같은 기공은 소결의 마지막 단계에서 관찰되는 기공의 조대화 현상과는 달리 기공의 크기와 개수가 소결 시간이 증

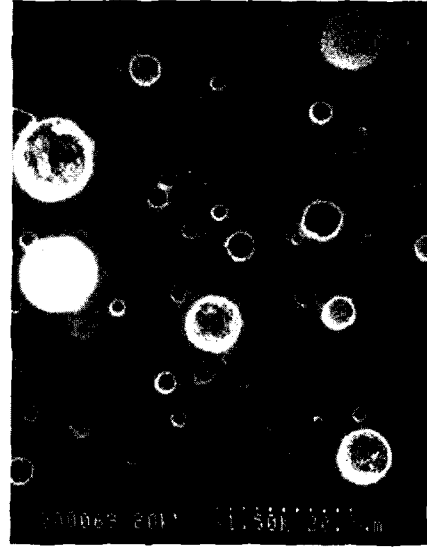


Fig. 3. SEM micrograph of pores formed in the glass+20 vol.% quartz powder sample. The sample was sintered at 520°C for 1 hour.

가함에 따라 증가하는 현상이 관찰되었다. 이러한 결과는 기공이 재료 내부의 가스 발생에 의하여 생성된다는 간접적인 증거가 된다.

납 보로실리케이트 유리는 산소를 포함하고 있기 때문에, 기공을 유발시키는 원소는 산소 가스일 확률이 매우 높다. 다른 원인으로서 유리 분말의 표면에 화학적, 물리적으로 흡착된 수분일 가능성도 존재한다. 이 가능성을 평가하기 위해서 유리 분말의 제조 과정에서 수분의 흡착을 방지하기 위해서 용융된 유리를 스테인레스 강판 표면에 급냉시키고, 분말의 고온 진공 건조등의 실험을 실시하였다. 그러나 이들 분말을 이용하여 소결시킨 시료에서도 그림 3과 같이 유사한 기공이 형성되는 것이 관찰되었다.

3.3. 납 보로실리케이트 유리에서의 Pb의 역할

유리내에서 Pb와 O원자의 결합 특성을 XPS를 이용하여 조사하였다. 그림 4는 납 보로실리케이트 유리를 540°C에서 1시간 동안 소결한 후 및 소결 전 시료의 XPS 결과이다. 소결후의 시편에서는 4f_{7/2} and 4f_{5/2} 결합 에너지가 많이 감소한 것을 볼 수 있다. 소결전의 시편에서는 이들 원소간의 결합 에너지는 망목 수식제의 결합 에너지와 유사한 값을 가진다.¹²⁾ 결국 재료내에서 Pb는 PbO 타입의 결합을

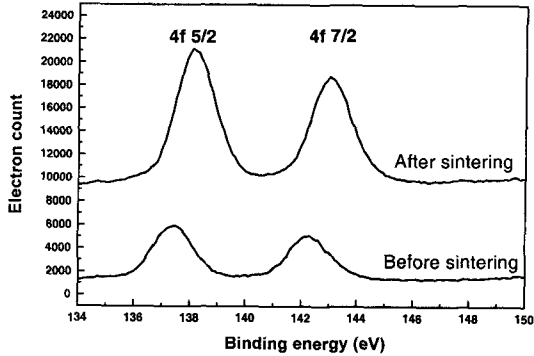


Fig. 4. XPS analyses of lead borosilicate glass prior to and after sintering at 540°C for 1 hour.

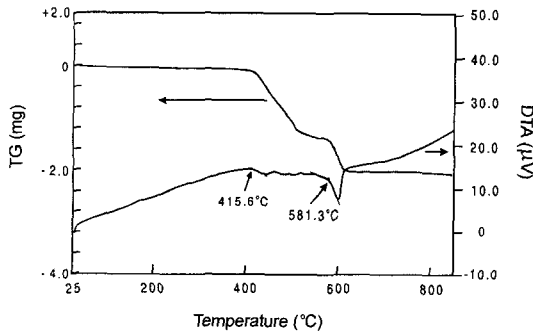


Fig. 5. TG/DTA curves of PbO_2 powder under air atmosphere. The heating rate was 5°C/min.

하는 것으로 판단된다. 이러한 결합에너지는 소결 후에는 망목 형성제와 유사한 것으로 변화하였다. 결국 소결 후에는 Pb의 결합 형태가 PbO_2 타입의 결합을 하는 것이다. 소결을 실시함에 따라서 Pb의 산화 상태가 변화한 것을 알 수 있다.

Pb를 기초로한 산화물의 열역학적 안정성을 살펴 보기 위해서 그림 5와 같이 PbO_2 산화물의 TG/DTA 분석을 실시하였다. 이 시료의 무게가 416°C와 581°C의 두 온도에서 감소가 발생하는 것을 볼 수 있다. 이들 단계에서 안정한 상을 결정하기 위해서 PbO_2 분말을 500°C와 600°C의 두 온도에서 2시간 동안 대기 중에서 가열하고, XRD 분석을 실시하였다. 그림 6에 나타난 바와 같이, 600°C에서 안정한 상은 PbO이고, 500°C에서 안정한 상은 Pb_3O_4 임을 알 수 있다. 즉 온도가 증가함에 따라 열역학적으로 안정한 상은 PbO_2 , Pb_3O_4 , PbO로 변화하는 것을 알 수 있다.

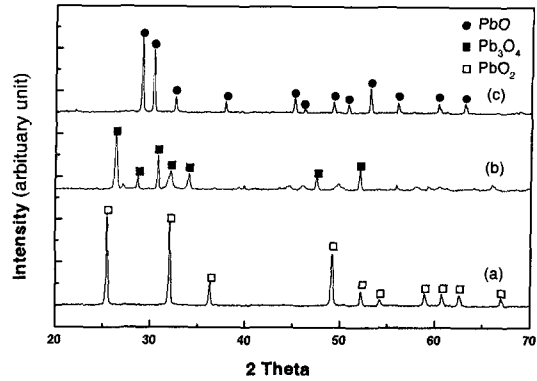
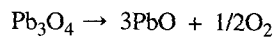
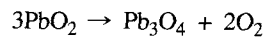


Fig. 6. XRD patterns of the PbO_2 powder heated in air atmosphere at 500°C (a) and at 600°C(b), respectively.

앞의 그림 6의 결과는 결정질의 PbO_2 분말을 이용하여 얻어진 결과이다. 따라서 이 결과를 납 보로실리케이트 유리 기지내의 납 산화물의 열역학적 안정성에 직접 확장하는 것은 무리가 있다. 그러나 이 재료에 있어서 납 산화물의 함량이 매우 높고(70 wt.%), 그림 4의 XPS 분석 결과에서 결합 에너지의 변화 등을 고려할 때, 소결과정에서 Pb의 산화 상태가 변화한 것은 분명한 것으로 판단된다. 그림 6과 같이 PbO_2 의 상변태가 발생하였다면, 기공을 형성하는 산소 가스는 다음의 화학 반응에 의하여 발생하였을 것으로 생각된다.



4. 결 론

본 연구에서는 납 보로실리케이트 유리에서 PbO의 함량이 유리의 물리적, 화학적 성질에 미치는 영향에 대하여 검토하였다. PbO의 함량이 증가함에 따라서 유리 천이 온도는 감소하고, 열팽창 계수는 증가하는 것이 관찰되었다. 그러나 PbO의 함량이 70 wt.% 이상이 되는 조성에서는 소결 시간이 증가함에 따라서 피크 소결 밀도에 도달한 후 감소하는 현상이 관찰되었다. 이러한 현상은 유리 기지내에 기공의 부피 분율이 증가하기 때문에 발생하는 것으로 관찰되었다. 소결된 시편을 XPS 분석을 실시하고, PbO_2 시료의 TG/DTA 분석을 실시한 결과, PbO의 산화 상

태의 변화가 기공의 형성에 직접적인 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

참고문헌

1. D. M. Mattox and J. H. Robinson: *Am. Ceram. Soc.*, **80** (1997) 1189.
2. J. -H. Jean, S. -C. Lin and S. -L. Yang: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, Part 2. (1995) L422.
3. N. Nair, A. Bhalla and R. Roy: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **75** (1996) 77.
4. M. Koichiro, K. Yashuhiro, M. Shigekazu, O. Haruhiko: Japanese Patent, application No. 09278920 (1997).
5. K. Masahisa, K. Osamu, and K. Hideaki: Japanese Patent, application No. 09243523 (1997).
6. K. Horiuchi, Y. Iguchi, T. Masaki and G. Moriya: US patent No. 6,043,604 (2000).
7. Y. Kenichi, K. Masafumi and S. Kiyohiro: Japanese Patent, application No. 09137132 (1997).
8. M. Asano, Y. Tsuruoka and H. Tanabe: US patent No. 6,008,582 (1999).
9. A. S. Shaikh, K. W. Allison and T. K. Williams: US patent No. 5,906,527 (1999).
10. Y. -K. Lee, C. -S. Kang, J. -K. Yoo, B. -G. Ryu and D. -H. Ahn: *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **36** (1998) 1692.
11. M. Cable: *Classical Glass Technology; Materials Science and Technology*, vol. 9 *Glass and Amorphous Materials*, Edited by R.W. Cahn, VCH, Cambridge, (1991) 31.
12. P. W. Wang and L. Zhang: *J. of Non-Crystalline Solids*, **194** (1996) 129.
13. R.H. Doremus: *Glass Science*, Wiley, John & Sons, New York (1994) 105 and 210.
14. M. Cable: *Classical Glass Technology; Materials Science and Technology*, vol. 9 *Glass and Amorphous Materials*, Edited by R. W. Cahn, VCH, Cambridge (1991) 20.