

기술 특 집

친환경 재료개발을 위한 PDP용 Pb-free 프리트 조성개발

정병해, 김형순 (순천대학교 신소재공학부)

I. 서 론

40인치급 이상의 대화면 평판디스플레이 시장에서는 PDP (plasma display panel)가 주종을 이룰 것으로 예상됨에 따라 국내·외적으로 PDP 소자에 대한 많은 관심이 집중되고 있다. 국내 업체의 빠른 양산체제 돌입, 폭발적인 수요를 충족하기 위한 라인확장 등 이러한 추세를 살펴볼 때 PDP 향후 대화면 벽걸이 TV로써의 자리매김을 할 것으로 확실시되고 있다^[1-3].

한편 이러한 차세대 평판디스플레이로서의 기대와 관심 그리고 제반의 기술투자의 배후에는 기술적인 측면에서 현재 PDP기술이 해결해야 할 과제들이 남아있다. 휘도향상, 소비전력 저감, 저가격화, 제조공정의 단순화 등을 들 수 있다. 아울러 친환경 재료개발 측면에서 볼 때, 기존의 60~80 wt%의 과량으로 사용되어 오던 PbO의 사용에 대한 규제는 당연히 예측된다. 최근, EU (European Union)의 주요 환경관련규제에 의하면, RoHS(전기전자 제품 내 유해물질 제한 지침: Reduction of hazardous substances)와 WEEE(전기전자 제품 폐기 지침, Waste in electrical and electronic equipment) 이 각각 2006, 2007년 발효된다 [Table 1 참조]. 전자는 납, 수은 등을 포함한 전기전자제품의 시판금지, 후자는 가전제품별로 50-80% 재활용 의무화가 유럽시장에 적용된다. 다행히 이 규제에서 전자세라믹 부품에서 Pb, 전구, CRT 형광 등의 유리에서 Pb가 고려되지 않았으나 잠정적인 유예기간으로 볼 수 있다.

PDP의 소재로 사용되는 프리트의 구성요소인 PbO는 자체 또는 프리트내에서는 대체적으로 안정한 물질이나, 이들 PbO 함유재료가 폐기될 시에는 폐수 중의 산 또는 알칼리 용액과 화학반응을 일으키게 되어 토양 및 수질 오염에 의한 환경오염을 유발시키는 문제점이 있다. 또한, 환경보전 상 피해를 미연에 방지하는 목적으로 각 나라는 PRTR(Pollutant release and transfer register, OECD에서 호칭. 그러나 미국에서는 TRI(Toxic Release Inventory라고 함) 제도, 즉 사람의 건강, 생태계에 유해한 화학물질의 환경위험을 줄이는 특정 화학물질의 환경으로 배출량의 파악

[Table 1] Prohibition by EU law (on waste matter)

Regulation	From	Contents
ELV ^a	2003. 7 2007	Prohibit to use of Pb, Hg in the parts(automobile) Recycling up to 85 wt %
ROHS ^b	2006. 7	Prohibit not to sell electric parts with Pb, Hg
WEEE ^c	2007	Recycling 50-80 % of home appliance

a : End of Life Vehicles Directive (ELV)

b : Reduction of Hazardous Substances (ROHS)

c : Waste in Electrical and Electronic Equipment (WEEE)

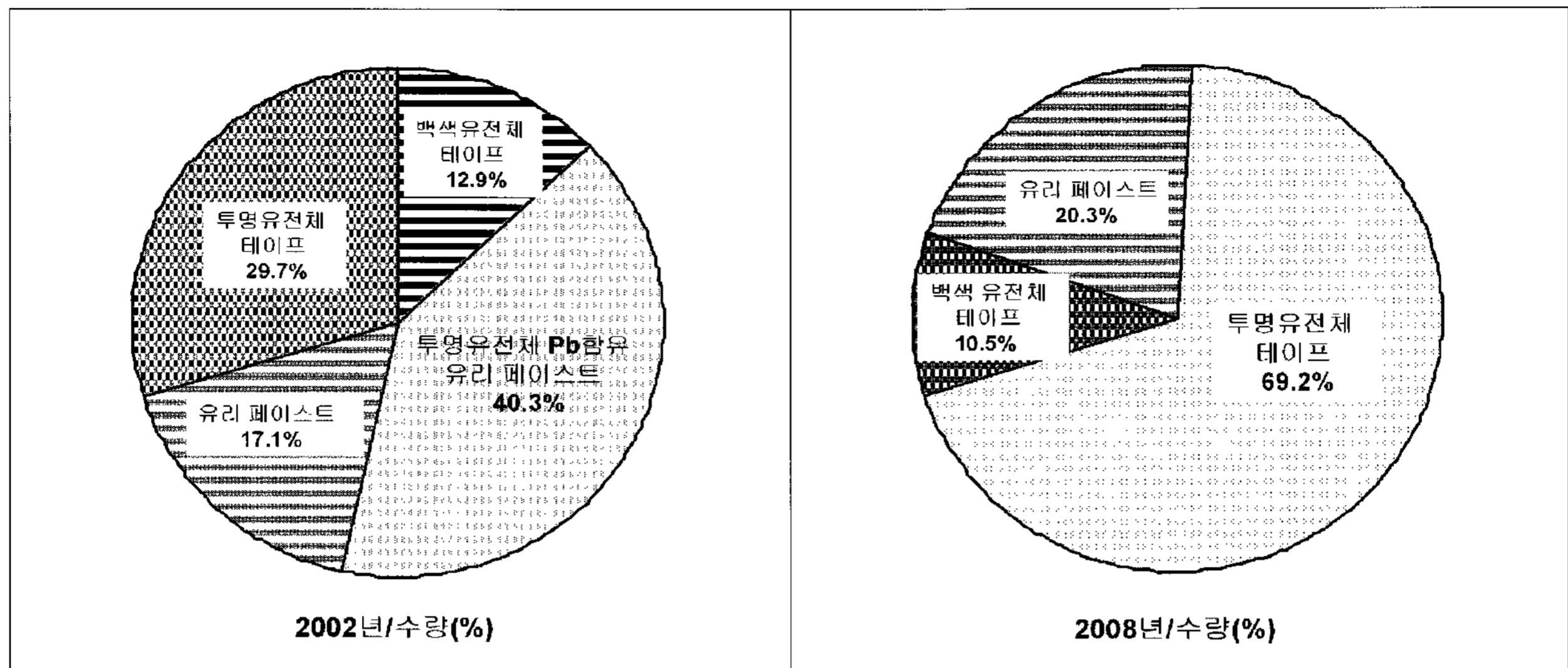
등 관리개선에 대한법률을 시행하고 있다. 이러한 분위기는 여러 나라에 영향을 줄 것으로 보이며 화학물질을 총체적으로 관리하는 새로운 정책들이 제안될 것으로 예측된다. 여기에는 유해의 정도에 따라 그룹별로 정리되어 있는데 제1종 지정화학물질의 목록(일본: 354개의 물질, 한국: 250개)에는 Cd, Cr, Pb, B,의 화합물 그리고 Ba 및 그 수용성 화합물 등이 관리의 대상물질이다.

본 호에서는 국내·외에서 연구되고 있는 PDP용 친환경 재료 개발 측면에서의 Pb-free 조성들의 연구동향 및 현재 개발진행중인 봉착용 재료, 투명유전체 재료 그리고 격벽용 재료로 나누어 고찰하였다.

II. 부품재료의 Pb-free화

1. 투명유전체용 Pb-free 프리트조성

기존의 Pb 함유 프리트조성이나 Pb-free 프리트조성을 이용한 투명유전체의 형성법은 동이 저용점 유리분말을 주성분으로 (70 wt% 정도)하는 페이스트를 유리면 전체에 균일하게 20-40 μm의 두께로 성막하게 된다. 기존의 스크린 인쇄법에서 dry film(전사필름, green sheet) 기법을 도입하면서 기존의 투명유전체가 가지고 있던 표면의 불균일성으로



〈Fig. 1〉 Present and prospect for materials type for transparent dielectric (amount base)

인한 휘도의 저하와 국부적인 기포발생을 억제할 수 있었다. 아울러 이는 국내 PDP 기업의 PDP 모듈의 대형화와 대량화의 추세에 기폭제가 되었다.

[Fig. 1]에서 처럼, 향후 dry film을 이용한 신공정 기술의 발전은 sheet 형성에 의존하므로 2008년도에는 전체 요구수량의 70%까지 sheet에 대한 수요가 전망되고 있다. 그러나 dry film이라는 신공정 기술의 도입은 기존의 스크린 인쇄와 비교할 때 페이스트내의 고분자 물질과 프린트의 비를 고려할 때 기존의 스크린인쇄법에서 보다 더 많은 고분자물질이 요구하게 된다. 또한, 프린트의 평균입경에 있어서도 dry film법에서는 분말입경 0.7-2.5 μm 범위에 있는 입자의 비율이 전체 중에 40 wt% 이상되어야 하고 최대입경이 10 μm 이하여야 한다^[5]. 이는 기존의 프린트를 제조하는 방법들 즉, 볼밀, 어트리션 밀(attrition mill)분쇄 법들에 있어서 한계를 나타내는 항목이라고 할 수 있다. 기존에 유리분말 분쇄법으로 널리 의존되었던 방법들은 투명 유전체용 프린트에 요구되는 평균입경 (d_{50})=0.5-2.5 μm 을 만들기는 부적절함을 시사하는 것이다. 그리고 기술적용의 문제점에 있어서 기존의 스크린 인쇄에서 행해졌던 squeeze를 통해 가해지던 압력을 더 이상 기대할 수 없게 되었다. 이로 인해 대면적의 표면의 평활성은 개선이 되었지만 전극과 맞닿는 부분에 있어서 약간의 간격 또는 전극들 사이로 시트가 불침입하는 문제점들이 지적되고 있다.

투명유전체에 요구되는 특성으로는 프린트의 열적, 전기적 특성, 표면조도 특성 그리고 광학적 특성으로 크게 나누어 볼 수 있다. 프린트의 열적특성에 관련되는 유리조성의 설계는 투명유전막의 소결특성에 따른 투과율과 연관이 있고 막 내부의 기포의 거동에도 깊은 연관이 있기 때문에 정확한 조성 설계가 필요하다. 현재 시판되고 있는 Pb계 투명유전체 프린트의 열적특성은 선팽창 계수(CTE)가 상온에서 300°C 까지 온도 범위에서 $73-80 \times 10^{-7}/\text{K}$ 가 되고, 유리전이점 (T_g)이 약 450-470°C 정도, 그리고 연화점(T_s =Littleton 연화점)이 약 560-570°C 정도로 요구되고 있다. 특히 프린트

의 점도가 $10^{7.6}$ dPas(즉 길이 26 cm, 두께 0.6 mm를 가진 유리섬유가 자중에 의해 1 mm/min 신장되는 점도)의 온도(연화점)는 기본적인 유리 입자소결이 이 온도 부근에서 이루어지기 때문에 아주 중요한 요소라 할 수 있다. 특히, 각 각의 투명 유전체에 적용 가능한 저융점 유리조성들의 T_s - T_g 의 값에 차이가 있음을 생각할 때 연화점의 측정과 이의 고려는 프린트 조성의 설계시에 참고자료가 된다. 전기적 특성으로는 3.5 kv 이상의 내전압특성, 투명유전체의 경우 되도록이면 10 이하의 유전율이 요구되고 있다. 유전 막의 표면 조도는 유전체층과 MgO 보호층과의 매칭성을 위해 일반적으로 0.3 μm 이하로 요구된다. 광 투과율의 경우 80% 이상의 특성이 요구된다^[3-4].

저융점 프린트를 위해 사용되어 오던 PbO의 대체물질로는 Pb 제조공정에서 부산물로 얻어질 수 있는 Bi_2O_3 계를 들 수 있다[Table 2]. Bi_2O_3 계 역시 기존의 PbO계가 나타내었던 유리전이 온도(450-470°C)를 10 mol% 이하의 알칼리 원소를 첨가함으로써 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다^[6-8]. 투명유전체에 응용하기 위한 다른 PbO 대체 조성으로는 B_2O_3 와 SiO_2 를 유리형성제로 도입하는 B_2O_3 -ZnO-SiO₂계를 들 수 있다. 이 유리조성은 B_2O_3 +SiO₂ 유리 형성제에 (~40 mol%) ZnO+BaO를 망목 수식제(~60 mol%)로 이루어진 조성의 경우, 유리 전이점이 500°C 이상이고 연화점이 620°C로써 상용 PbO계 보다 열적특성이 높게 분포함을 알 수 있다. 이는 소성 막의 높은 투과율을 기대하기 위해서는 상대적으로 높은 소성온도가(600°C 이상) 요구됨을 예측할 수 있다. 같은 B_2O_3 -ZnO-SiO₂계에서도 R₂O 즉 알칼리 원소를 10 mol% 가까이 도입하고 알칼리 원소를 10 mol% 정도 넣어서 이 유리계의 높은 열적 특성을 낮추는 시도를 몇몇 문헌에서 엿볼 수 있다^[6-7]. 그러나 이후 이들 투명 유전체조성으로써 알칼리 원소의 도입할 경우, 투명 유전체에서 종종 결함으로 발생하는 전극과의 반응성을 일으킬 수 있는 가능성을 배제할 수 없는 상황이다.

한편, PbO 대체 Pb-free 조성으로서, P_2O_5 를 유리 형성

[Table 2] Glass composition for transparent dielectric frit^[6-8]

Dielectric (mol %)	PbO system	PbO-free system						
	PbO-B ₂ O ₃ -SiO ₂ -ZnO계 (wt %)	BiO ₃ -B ₂ O ₃ -SiO ₂ -RO-R ₂ O				B ₂ O ₃ -ZnO-SiO ₂ -RO-R ₂ O		
PbO	50-60	-	-	-	-	-	-	-
Bi ₂ O ₃	20-30	15	14	8.4	12			
B ₂ O ₃		24	23	24.2	24	28.8	39.4	54.1
SiO ₂	0-10	13	10	10.5	11	9.1	9.3	9.5
P ₂ O ₅		-						
ZnO	10-15	32			48	41.4	36.4	23
SnO		1	1	1	1			
RO(Alkali)		8		4.2		20.7	0.3	0.6
R ₂ O(Alkali earth)		7	2	10.5	4		13.8	10.5
Al ₂ O ₃							0.8	2.1
ZrO ₂			2					
T _g	450-470	428	438	424	440	515	470-500	
T _s (°C)	550-560	536	543	535	554	620	575	565
CTE (×10 ⁻⁷ /°C)	75-80	97	78	95	80	82	83	83

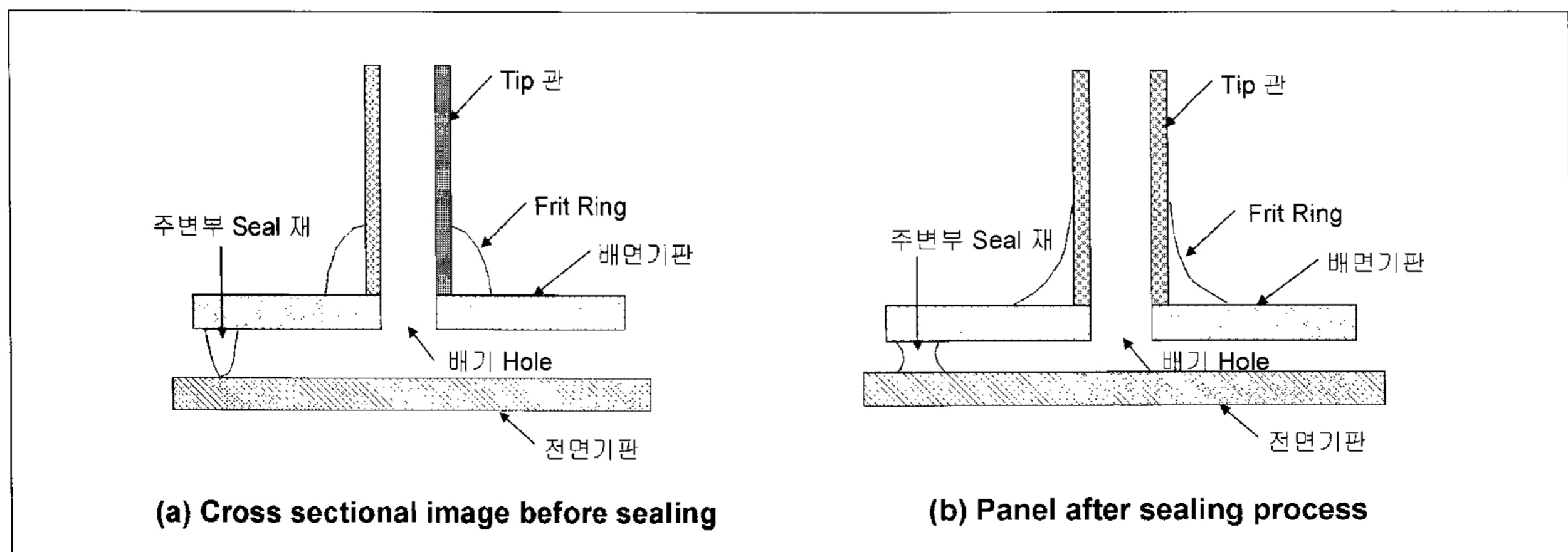
제로 하는 인산염 유리계 P₂O₅-ZnO-RO(RO: alkali-earth)계 그리고 내수성 향상을 위해 10mol% 이하의 첨가제를 도입한 조성을 생각할 수 있다. P₂O₅의 양이 40mol%로 고정되고 BaO의 첨가량이 3-15mol% 증가는 조성의 변화에서는 유리전이점 (T_g)은 450-470 °C로 증가하고 선팅창 계수도 70-85 × 10⁻⁷/K로 증가하였다. 반면 ZnO의 양이 42mol%를 고정되는 경우에도 비슷한 열적 특성을 나타내었다.

2. 봉착용 프리트

현재 PDP의 상·하판의 봉착에는 저 융점 조성의 프리트 (PbO-B₂O₃-(ZnO))이 사용되고 있다. 봉착 시에 기판유리와 내부 구성요소들의 열에 의한 변형이 생기지 않도록 저

융점 유리가 사용된다. [Fig. 2]에서 처럼 배면 기판과 전면기판의 사이에, 그리고 tip관(배기용 관)을 고정하기 위해 봉착용 유리를 스크린 인쇄법이나 dispenser법으로 형성시킨다.

봉착 프리트는 결정성 프리트와 비정질 프리트로 구분된다. 두 경우 모두, PbTiO₃나 β-eucryptite와 같은 filler 등을 사용하나 그 목적이 다르다. 비정질용 프리트는 재 열처리시 유동이 일어나므로, panel 배기공정에서 seal frit 재 유동의 위험은 결정화 frit을 요구한다. 처음에는 비정질이 프리트가 사용되었으나 최근에는 결정성 프리트가 사용된다. 결정성프리트는 점성유동 후 냉각과정에서 결정핵이 생성된 후 결정성장의 과정을 거치면서 유리질 내에 제2상을 형성시켜 강도를 증가시킨다. 이것의 특징은 1) 결정화 후 재차 당초의 결정화 온도까지 재 가열해도 연화변화가 일어나지 않음, 2) 결



<Fig. 2> Panel image after and before sealing

[Table 3] Glass composition of sealing frit

Composition (mol %)	P ₂ O ₅ -SnO-ZnO-SiO ₂ 계				P ₂ O ₅ -SnO-SiO ₂ -ZnO-B ₂ O ₃ 계	
	PbO	-	-	-	-	-
SnO	52.9	47.9	42.9	37.9	47.9	42.9
SiO ₂	7.0	8.0	6.0	5.8	6.0	6.0
P ₂ O ₅	35.2	35.2	37.2	35.4	33.2	30.2
ZnO	4.9	8.9	13.9	20.9	10.9	10.9
B ₂ O ₃	-	-	-	-	2.0	10.0
T _g	255	264	260	280	278	320
T _s (°C)	-	-	-	-	-	-
CTE (×10 ⁻⁷ /K)	127	123	117	105	120	103

정확에 의해 강도가 상승, 3) 봉착부가 봉착된 후 재차의 열 공정으로 봉착부의 변화에 무 영향 등이다. 이 방법은 안정되는 가열의 배기 하에 의해서 이루어짐으로 불순물 가스 제거 촉진과 강도 및 신뢰성면에서 우수하다. Filler의 사용에 있어서도 이의 복합형태의 사용 그리고 봉착재로 비정질과 결정성을 이중으로 사용하는 공정들이 소개되고 있다.

봉착용 Pb-free 프리트 조성은 요구되는 현저하게 낮은 열적특성으로 인해 현재 발표되는 유리조성은 지극히 제한적이다. [Table 3]에서 처럼 P₂O₅를 유리 형성제로 그리고 현저한 온도 저하를 위해 SnO가 도입된 P₂O₅-ZnO-SnO 계를 들 수 있다^[9]. 상용 PbO계 유리조성이 나타내었던 열적 특성으로는 소성온도 430°C를 목표로 하여 연화점 400°C 이하 선팅창계수 80-85×10⁻⁷/K이다. P₂O₅-ZnO-SnO계에서는 표에서도 알 수 있듯이 PbO 계보다 약간 높은 선팅창계수 값을 나타내고 있으며 250-280°C 정도의 유리전이점으로 예상하건데 소성온도에 있어서 430°C 이하의 온도의 소성이 가능할 것으로 사료된다.

향후 봉착 프리트는 Pb-free(환경친화적) 조성개발, 봉착온도의 저온화(400°C 이하), 다중구조(비정질과 결정성질

frit 혼합), hybrid 형태(filler 사용) 그리고 고급 vehicle 사용 등의 발전방향을 갖고 있다.

3. 격벽용 Pb-free 프리트

통상 사용되는 sand blast법으로 패널 1장을 만드는 경우, 수백 그램의 납유리와 baste 재료 된 혼합 폐기물이 배출되고, 본격적인 양산이 시작되면 년 간 수 톤의 양이 되기 때문에 격벽재료에 있어서의 Pb-free화는 어떤 재료보다 시급함을 알 수 있다. 격벽용 Pb-free 격벽 조성에 있어서는, 앞서 소개한 [Table 2] 투명유전체에 적용 가능한 B₂O₃-ZnO-SiO₂계와 Bi₂O₃가 도입된 Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂-ZnO 계가 주로 논의가 되고 있다. 격벽용 Pb-free 프리트 조성개발에 있어서는 투명유전체의 조성과의 큰 차별성을 찾기는 힘들다. 기본적으로 격벽용 프리트의 열적 성질에 있어서도 선팅창계수가 73-80×10⁻⁷/K 범위에 수렴하는 저 용점 유리 조성들을 개발하고 있고, 580°C 이하에서 세라믹 필러와 함께 치밀한 소결밀도를 얻을 수 있는 조성들을 찾고 있다.

그러나, 최근에 새롭게 대두되고 있는 기술변화에 있어서

[Table 4] Glass composition of barrier rib frit

Composition (wt %)	For low dielectric constant			For photosensitive Pb-free			
	PbO	25	20	23	-	-	-
B ₂ O ₃	37	30	40	32.4	31.4	32.1	43.7
SiO ₂	25	15	15	14.6	8.4	4.7	21.6
ZnO				19.6	36.3	42.3	1.2
SnO	10						
RO (BaO, MgO)		15	10	4.6	6.8	5.6	3.9
R2O (Na ₂ O, K ₂ O)				11.3	8.9	9	8.9
Al ₂ O ₃	3	20	12	17.5	8.2	6.3	20.7
T _g	480	498	475	479	483	478	479
T _s (°C)	570	615	580				
ε	10.2	9.5	9.8				
CTE (×10 ⁻⁷ /K)	73	68	72	75	76	75	73

는 다음 [Table 4]에 소개된 것처럼 기존의 프리트 조성 내에 상대적으로 PbO 함량을 20-25 wt %까지 감소시킴으로써 기존에 15 이상의 프리트 자체의 유전율을 10정도로 낮추는 시도가 행하여지고 있다^[10]. 이는 소비전력의 절감을 목적으로 시도되고 있는 것으로 알려지고 있다. 그리고 격벽 공정법에 있어서 변화를 예측할 수 있는 새로운 감광성 격벽 형성법을 도입을 앞두고 Pb-free 조성에 있어서 기본 B₂O₃-ZnO-SiO₂계에 10 wt % 정도의 알칼리 족(Na₂O, K₂O)의 원소를 허용하는 감광성 Pb-free 격벽조성개발과 관련된 기술이 소개되고 있다^[11].

III. 맺 음 말

친환경 재료에 대한 관심이 높아짐에 따라 PDP에 사용되는 프리트에 대해 기존의 PbO-B₂O₃-SiO₂계를 대체할 가능성이 있는 저 용점 프리트조성들에 대해 본 특집에서 다루었다. PbO와 비슷한 물리적, 열적특성을 보이는 Bi₂O₃계와 알칼리 원소가 첨가된 B₂O₃-ZnO-SiO₂계, P₂O₅-ZnO-RO(RO: alkali-earth)계, 그리고 봉착용 유리조성을 위한 P₂O₅-SnO-ZnO에 대한 PDP용 저 용점 Pb-free 프리트조성의 기존의 PbO계의 대체 가능성을 살펴 보았다. Pb-free 조성으로서 Bi₂O₃, ZnO, P₂O₅의 주성분계가 고려되고 있으나 Bi는 실제로 Pb의 생산공정에서 부산물로 제조되며 그 제조원가는 Pb의 약 6-7배 정도로 경제성이 문제된다. 또한 ZnO계는 높은 열팽창계수, P₂O₅계는 내수성문제등이 제기되고 있다. 그러나 선진국에서의 심한 Pb 규제, 날로 강화되는 환경보존관련 규제와 OECD에서 채택하고 있는 PRTR에 대

응하기 위하여 장기적인 계획으로 연구개발이 필요하다.

이 연구(논문)는 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업인 차세대정보디스플레이기술개발사업단의 연구비(M102KR010001-02K1801-02531)지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] J. H. Park, B. H. Jung, K. J. Hong, J. S. Huh and H. S. Kim, Korean Information Display Society (in Korean) 2 (2001) 36-42
- [2] B. H. Jung, D. K. Lee, S. H. Sohn and H. S. Kim, J. Am. Ceram. Soc. , 86[7] (2003) 1202-1204
- [3] S. M. Jang, G. B. Ryu, Korean Information Display Society 2 (2001) 19-29
- [4] 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, 3 (2003) 391-394
- [5] JP Patent, 특계평9-102273
- [6] JP Patent, 특계평9-278482
- [7] JP Patent, 특계2001-163635
- [8] JP Patent, 특계2003-128430
- [9] JP Patent, 특계2001-322832
- [10] JP Patent, 특계2003-73141
- [11] JP Patent, 특계평11-92168