

TiO₂ 함량에 따른 P₂O₅-ZnO계와 SiO₂-ZnO-B₂O₃계 유전체의 반사 및 유전특성

류부형[†] · 권순석

동국대학교 안전공학과

(2004. 11. 29. 접수 / 2005. 9. 29. 채택)

Reflecting and Dielectric Characteristics of P₂O₅-ZnO and SiO₂-ZnO-B₂O₃ Dielectric Systems due to the Contents of TiO₂

Boo-Hyung Ryu[†] · Soon-Suk Kwon

Department of Safety Engineering, Dongguk University

(Received November 29, 2004 / Accepted September 29, 2005)

Abstract : In this paper, reflectance and the dielectric characteristics for P₂O₅-ZnO-BaO system and SiO₂-ZnO-B₂O₃ system have been investigated as a function of contents of TiO₂. The reflectance was decreased with increasing the contents of TiO₂ and the reflectance of P₂O₅-ZnO-BaO system was lowered than that of SiO₂-ZnO-B₂O₃ system. The dielectric constant of P₂O₅-ZnO-BaO system was higher than SiO₂-ZnO-B₂O₃ system, and the dielectric constant in the both system was increased with increasing of TiO₂ contents. This can be explained as the space charge effects. These results are could be applied to the under plate dielectrics of PDP required high reflective ratio and breakdown strength.

Key Words : reflectance, dielectric characteristics, contents of TiO₂, PDP

1. 서 론

평판 디스플레이는 크게 발광형과 수광형(비자기 발광형)으로 분류된다. 평판 디스플레이의 대표적인 액정 디스플레이(LCD; liquid crystal display)는 수광형이며 발광형에는 플라즈마 디스플레이 패널(PDP; plasma display panel), 전계방출디스플레이(FED), 전계발광디스플레이(ELD), 발광 다이오드(LED), 형광 표시관(VFD) 등이 있다. PDP는 불활성 가스의 플라즈마 방전에 동반하는 가로, 세로로 배열된 매트릭스 전극 교점에서 발광을 이용한 디스플레이 장치이다. 이온화된 가스가 재결합(recombination)을 할 때, 발생하는 글로우 방전(glow discharge)을 기초로 한다. 원자로부터 전자가 제거되어 이온을 생성하며, 후에 이온과 재결합하면서 빛 형태의 에너지를 방출한다. 플라즈마 디스플레이는 자기발광형의 아름다운 화상 표시가 가능하고 대화면 표시가 용이하여 20"~70"

급의 대화면 표시소자로 각광받고 있다. 42"형을 시작으로 한 시장이 크게 확대 되고 있다. 현재 두께 10cm 수준의 대화면 와이드 PDP TV가 실용화되어 있으며, 벽걸이 TV가 가정에 널리 보급되고 있다.

차세대 전자 디스플레이로 기대되는 PDP는 두 장의 glass 기판 사이에서 방전가스(He+Xe, Ne+Xe)의 방전 시 발생하는 147nm의 진공 자외선이 형광체를 야기시켜서 가시광선을 발생시키는 원리를 이용한 기체방전 표시소자이다. PDP 표시소자는 넓은 시야각, 고 선명도, 비선형성, 기억기능, 장수명, 단순한 구조, 대형화(40" 이상)의 용이성 등의 장점을 갖고 있다. PDP는 전극층, 유전층, MgO층, 형광층, 격벽층 및 방전공간층으로 구성된다. 그 구성요소 중 유전체층은 높은 가시광선 반사율, 낮은 열팽창 계수, 낮은 소성온도와 높은 치밀도, 낮은 유전율 등의 특성이 요구되고 있다.

PbO의 함량이 60% 이상인 PbO-SiO₂-B₂O₃계 glass 분말에 TiO₂산화물 분말 충진제를 사용한 glass-ceramics의 유전체는 낮은 소결온도(560℃이하), 높은 굴절

[†] To whom correspondence should be addressed.
bhryu@dongguk.ac.kr

율(2.6), 높은 광 반사율의 장점과 유전율(1317)이 높은 단점을 갖고 있으며, 이 유전체는 유리상 중에 존재하는 Pb 이온 때문에 넓은 주파수 범위(10^4 - 10^9 Hz)에서 낮은 유전손실을 나타내고, 알카리 이온의 이동을 억제함으로써 높은 전기절연과 파괴강도와 확산방지 막으로서의 기능도 뛰어나다¹⁻³⁾. 그러나 유전체층 배치 후의 공정, 즉 인가전압에 의한 표시소자의 열 변형, 특성 열화(degradation) 및 형광층, 격벽 등의 배치과정에서의 열적 변형과 PbO의 사용에 의한 환경오염, 높은 Pb의 비중(11.3g/cm^3)에 의한 소자의 무게 증가 등의 문제점을 갖고 있으며, 전기적으로 유전체의 유전율이 높아서 addressing 속도저하 등의 문제⁴⁻⁷⁾를 일으킨다.

본 연구는 PDP에 사용되는 하판 유전체 유리에 대한 기초적인 연구를 위한 것으로서 주성분은 유리상 중에 존재하는 Pb 이온 때문에 넓은 주파수 범위(10^4 - 10^9 Hz)에서 낮은 유전손실을 나타내고, 알카리 이온의 이동을 억제함으로써 높은 전기절연과 파괴강도와 확산방지 막으로서의 기능이 뛰어난 SiO_2 - PbO - ZnO - B_2O_3 를 선택하여 그 특성을 측정하고 고찰하였다. 또한, 인가전압에 의한 표시소자의 열 변형, 특성 열화(degradation) 및 형광층, 격벽 등의 배치과정에서의 열적 변형과 PbO의 사용에 의한 환경오염, 높은 Pb의 비중(11.3g/cm^3)에 의한 소자의 무게 증가 등의 문제점과 고유전율에 의한 addressing 속도저하 등의 문제점을 해결하기 위하여 본 연구에서는 PbO 함량 20%이하의 유전체계(dielectric system)를 조성하고 그 유전체의 반사특성과 유전특성을 평가하여 고찰하고자 한다.

2. 시편제작 및 특성측정

2.1. 모상 유리분말의 제조

본 연구에서 사용한 모상 유리(parent glass)분말은 P_2O_5 - ZnO - BaO 계와 SiO_2 - ZnO - B_2O_3 계 유리로서 특급 사양인 원료(raw material)을 Table 1에 나타낸 조성비에 따라 칭량한 뒤 혼합기(tumbling mixer)에서 10시간 혼합한다. 이후 백금 도가니에 담아 전기 용융로를 이용하여 유리의 균질도를 유지하기 위해 stirring을 하면서 1100°C (heating rate : $10^\circ\text{C}/\text{min}$), 2시간동안 용융시킨 후 quenching roller에서 급냉시켜 glass cullet 상태로 만든다. 볼-밀법으로 시편에 따라 각각 약 16시간, 32시간동안 충분히 분쇄하여 170 mesh, 270 mesh를 통과시켜 얻은 분말을 사용하였다.

Table 1. Comparison of parent glass employed in this experiment

Sample	particle size	Composition (wt%)										
		SiO ₂	P ₂ O ₅	ZnO	B ₂ O ₃	BaO	K ₂ O	PbO	Na ₂ O	Li ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃
G1	7.3 μm	-	53	28	1	8	-	-	-	6	2	2
G2	6.9 μm	20	-	35	18	-	7	7	5	2	3	3

Table 2. Mixed ratio & composition of oxide filler used for glass-ceramics

Sample	M1-1	M1-2	M1-3	M 2-1	M 2-2	M 2-3	
Parent glass	G1			G2			
Filler (wt%)	TiO ₂	5	10	15	15	20	25

2.2. Glass-ceramics 분말의 제조

PDP용 하판 유전체 후막의 결정화에 의한 반사율과 열팽창계수를 조절하기 위한 glass-ceramics 제조용 산화물 충전제는 순도 99.99% 이상의 특급사약(Aldrich Co.)으로 평균 입자경 $1\mu\text{m}$ 이하의 TiO₂(rutile) 분말을 사용하며 Table 2의 조성비에 따라 미리 준비된 모상 유리분말과 섞은 후 tumbling mixer로 5시간 혼합한 후 건조기(150°C)에서 2시간 동안 건조하여 사용한다. Table 2는 G1(P_2O_5 - ZnO - BaO system)과 G2(SiO_2 - ZnO - B_2O_3 system)의 모상 분말(parent glass)과 glass-ceramics 제조용 산화물 충전제(TiO₂)와의 조성비를 나타낸 것이다. 조성비는 G1은 5~15 wt%, G2는 15~25wt%로 하였다.

2.3. Paste의 합성 및 인쇄

후막 형성용 paste는 유기용제인 vehicle의 점도, glass-ceramics 분말(모상 유리분말 + 충전제 분말)과 vehicle의 비율에 따라 rheology가 크게 변화하며 소결특성에 영향을 준다. 따라서 Table 3에 따라 vehicle을 합성한 후 건조된 glass-ceramics 분말과 일정 비율로 섞어 paste mixer(Tokushu Kikai Co., Model : CB-3M-5)를 이용하여 제조하였다.

이와 같이 제조된 점도 100,000 [cP]를 갖는 페이스트를 250mesh의 체판위에 일정량 올려놓고 인쇄한 후 150°C 의 dry oven에서 건조하여 $20\mu\text{m}$ 의 두께가 되도록 한다. 그리고 건조된 샘플은 광학현미경(100X)으로 표면상태를 확인 후 열효율이 우수한 적외선 lamp 가열방식의 belt type furnace (RTC Co., Model : S-610x)를 사용하여 도포층을 소성한다. 소성조건은 유기용제의 burn-out을 위한 산화분위기에서 가열속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 냉각속도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, belt 속

Table 3. Optimized condition for paste formation

composition ratio(vehicle)			mixed ratio (paste)		viscosity
BCA (butyl carbitol acetate)	BC (butyl carbitol)	EC (ethyl cellulose)	mixed powder	vehicle	
60%	28%	12%	70%	30%	100,000 [cP]

도 1.0cm/min로 조절하였고 peak 온도는 550℃에서 약 15분간 유지함으로써 고온에서의 유전체막 손상 및 soda-lime glass의 열 변형을 방지하도록 한다.

2.4. 특성측정

열처리된 모상 유리 및 유전체 후막의 표면조도 (surface roughness)는 접촉식 측정기(Sloan Co., Model : Dektaek II A)를 이용하여 100µm의 범위에서 측정하고 반사율은 spectro-photometer(Hitachi Co., Model : U-4001)를 이용, Al₂O₃ bulk 시편을 기준으로 380nm-780nm의 가시광선 영역의 범위에서 측정하였다. 7.5" 패널 상에 Ag 전극을 형성한 뒤 유전체를 도포, 소성하고 표면상태의 변화는 SOKKIA Co., Model : PCM-1300을 이용하여 측정하였다.

유전상수 측정용 시편은 mold에 20-30g을 채운 뒤 유압프레스(25ton)를 사용하여 성형한 후 산화분위기에서 약600℃의 온도로 소결한다. 이후 1cm × 1cm × 0.1t로 절단한 후 다시 3µm diamond slurry로 양면 polishing을 하고 Ag paste 전극으로 1cm²의 면적의 전극을 형성한 후 120℃ oven에서 1시간 동안 건조하여 사용한다. 측정은 impedance analyzer (Hewlett-Packard Co., Model : 4194A)를 이용, 커패시턴스(C)를 측정된 뒤 유전율 ε은 식 (1)에 의해서 계산하였다⁸⁾.

$$\epsilon = Cd/A \tag{1}$$

여기서, d는 유전층의 두께, A는 전극면적이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유전체 후막의 반사특성

Table 4는 400nm에서의 각 시편에 대한 반사율, 전이온도, 표면조도 등을 측정된 결과이다. 측정결과에서 알 수 있는 바와 같이 P₂O₅-ZnO-BaO계 모상 유리계의 유전율은 21로 높은 값을 보였으며, 반사율은 SiO₂-ZnO-B₂O₃계가 51로 가장 높은 값을 보였다.

Table 4. Properties of dielectric layer and reflection by specimens

sample	dielectric constants (1MHz)	transition temperature (T _g -℃)	surface roughness (Å)	reflectance (%-at 400nm)
G1	9.6	373	1722	17
G2	7.3	425	2614	22
M 1-1	10.24	365	2106	25
M 1-2	16.3	363	2063	36
M 1-3	21	364	2130	43
M 2-1	8.75	438	13873	50
M 2-2	10.01	436	12972	51
M 2-3	16.04	432	13116	49

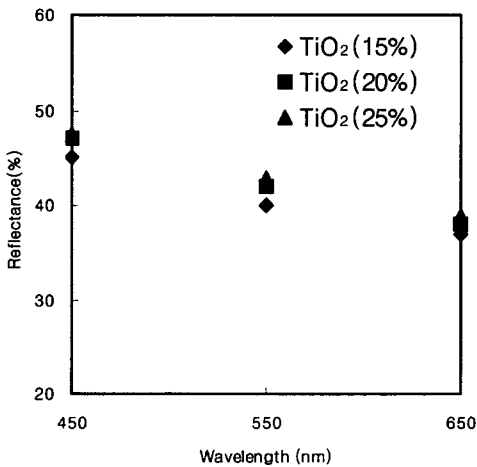
Fig. 1은 spectro-photometer를 이용하여 적색, 녹색, 청색 피크 파장 450, 550, 650nm에 대한 SiO₂-ZnO-B₂O₃계와 P₂O₅-ZnO-BaO계 유전체 후막의 가시광선 반사율을 측정된 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 반사율은 가시광선 영역에서 SiO₂-ZnO-B₂O₃계가 P₂O₅-ZnO-BaO계 모상 유리보다 높은 값을 보였다. 그리고 가시광의 파장이 450nm에서 650nm로 증가함에 따라 반사율은 두 계 모두 감소함을 나타냈으며, 특히 SiO₂-ZnO-B₂O₃계가 큰 변화를 보였다. 또한, 충전제인 TiO₂ 산화물을 첨가한 glass-ceramics의 경우 P₂O₅-ZnO-BaO계, SiO₂-ZnO-B₂O₃계 모두 반사율이 증가하는 경향을 보였고, P₂O₅-ZnO-BaO계가 TiO₂에 대한 의존성이 큰 것을 알 수 있다.

가시광선 영역에서 SiO₂-ZnO-B₂O₃계 모상 유리의 반사율이 높은 값을 보이는 이유는 굴절율의 차에 기인된 것으로 생각된다. 일반적으로 굴절율(n)이 크면 반사율(R)이 증가하는 것을 고려해 볼 때 주 원인이 두 모상 유리의 굴절율 차이(P₂O₅-ZnO-BaO계: 1.4-1.5, SiO₂-ZnO-B₂O₃계: 1.6-1.7)로부터 발생한 것으로 사료된다³⁾. 또한 TiO₂ 함량 변화에 따른 가시광 영역에서의 반사율의 변화는 다음과 같이 생각할 수 있다. 그림에서 충전제인 TiO₂ 산화물을 첨가한 glass-ceramics의 경우 P₂O₅-ZnO-BaO계, SiO₂-ZnO-B₂O₃계 모두 반사율이 증가하였는데 TiO₂의 높은 굴절율(n=2.55)과 모상 유리에 생성된 결정상들에 의한 영향으로 판단되며⁴⁾ 특히 P₂O₅-ZnO-BaO계 glass-ceramics 분말은 모상 유리분말에 대해 TiO₂첨가량을 5%, 10%, 15%로 증가시킴에 따라 450nm에서의 반사율은 각각 24%, 35%, 42%로 높아지는 반면, SiO₂-ZnO-B₂O₃계 분말은 TiO₂의 첨가량을 15%, 20%, 25%로 증가시켜도 반사율은 45%, 47%, 47%로 큰 변화를 나타내지 않았다. 이와 같은 경향은 표면조도의

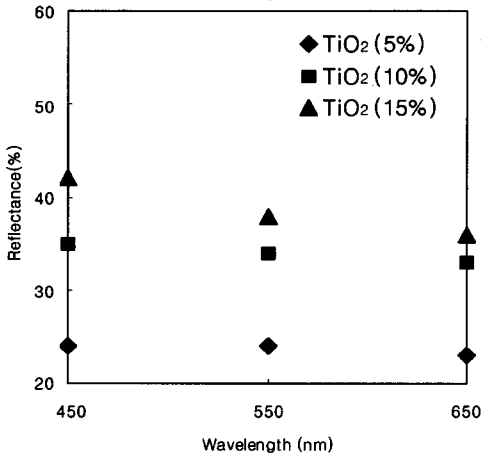
영향으로 생각할 수 있다. P_2O_5 -ZnO-BaO계는 TiO_2 의 첨가량이 증대함에 따라 표면조도가 약 2100Å의 일정한 값을 유지하면서 모상 유리내에 TiO_2 결정 및 Ti를 함유한 결정상의 크기 및 분율이 증가하고 있는 반면 SiO_2 -ZnO- B_2O_3 계는 표면조도가 약 13000Å으로 표면이 매우 거칠며 결정상의 크기 및 분포에서 큰 변화를 나타내고 있지 않는데 이러한 결정 분율과 표면조도에 의한 차이에 의해 상이한 반사율의 변화가 나타난 것⁷⁾으로 생각된다. Fig. 2는 PbO의 함량에 따른 반사율의 변화를 나타낸 것이다.

3.2. 유전체 후막의 유전특성

Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 모상 유리분말을 소결하여 유전율을 측정된 결과 P_2O_5 -ZnO-BaO계



(a) P_2O_5 -ZnO-BaO glass-ceramics



(b) SiO_2 -ZnO- B_2O_3 glass-ceramics

Fig. 1. Change of reflectance with TiO_2 content(%).

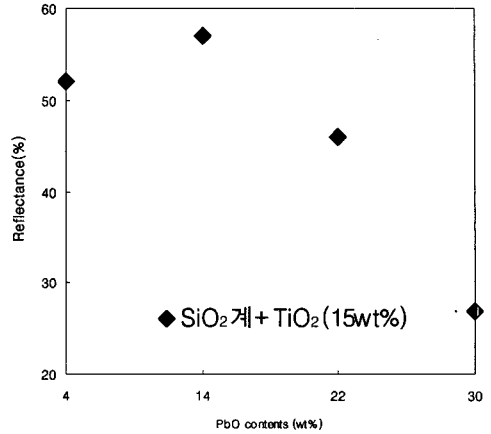


Fig. 2. Change of reflectance with PbO content(%).

시편이 SiO_2 -ZnO- B_2O_3 계 시편보다 높은 값을 보였고 TiO_2 량의 증가에 따라 유전상수도 비례하여 높아졌다. 또한 Fig. 3에서와 같이 PbO함량이 높고 입자크기가 작을수록 낮은 유전상수를 나타내었다. 이러한 결과는 glass-ceramics 분말의 소결 시 모상유리내에 비교적 높은 유전율(=31)을 갖고 있는 잔존 TiO_2 (anatase) 결정 및 Ti 원소를 함유한 결정의 분율이 TiO_2 첨가량의 증가와 함께 높아짐으로써 모상에 존재하는 결정상이 모상의 유전율보다 클 경우 적용되는 대수혼합법칙 및 서로 다른 유전율과 전기전도도를 가지고 있는 모상 및 결정상 간에 유전흡수와 분산에 의해 표면전하의 축적이 일어나고 이로 인해 모상과 결정상사이에 계면분극이 작용하여 형성되는 공간전하⁹⁾에 의해 나타난 것으로 이해할 수 있다.

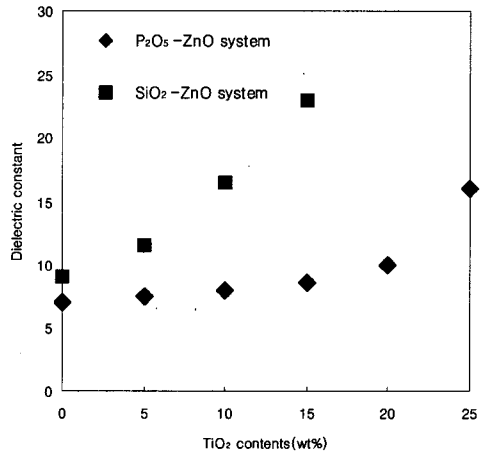


Fig. 3. Variation of dielectric constant as a function of TiO_2 content(%).

4. 결론

본 연구는 PDP용 하판 유전체 유리로서 적용할 수 있는 SiO₂-PbO-ZnO-B₂O₃와 PbO 함량 20%이하의 유전체계를 조성하고 그 유전체의 반사특성과 유전특성을 평가하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 유전체 후막의 가시광선 반사율 측정결과에서 P₂O₅-ZnO-BaO계 모상유리가 가시광 영역에서 SiO₂-ZnO-B₂O₃계에 비해 낮게 나타났다. 이는 일반적으로 굴절율(n)이 크면 반사율(R)이 증가하는 것을 고려할 때 주 원인은 두 모상 유리의 굴절율 차로부터 발생한 것으로 사료된다.

2) 충전제인 TiO₂산화물을 첨가한 glass-ceramics의 경우 P₂O₅-ZnO-BaO계, SiO₂-ZnO-B₂O₃계 모두 반사율이 증가하였는데 TiO₂의 높은 굴절율($n=2.55$)과 모상 유리에 생성된 결정상들에 의한 영향으로 판단된다. 그리고 P₂O₅-ZnO-BaO계 glass-ceramics 분말은 모상 유리분말에 대해 TiO₂첨가량이 증가할수록 반사율은 높아지는 반면, SiO₂-ZnO-B₂O₃계 분말은 TiO₂의 첨가량의 변화에 대하여 반사율의 변화가 나타나지 않았다.

3) 각각의 유전체 후막에 대한 특성치를 나타낸 결과에서 유전율은 모상 유리분말을 소결하여 측정된 결과 P₂O₅-ZnO-BaO계가 SiO₂-ZnO-B₂O₃계에 비해 높은 값을 보였고 TiO₂량의 증가에 따라 유전율도 비례하여 높아졌다. 또한 PbO함량이 높고 입자크기가 작을수록 낮은 유전율을 나타내었다. 이러한 결과는 모상 및 결정상 간에 발생하는 공간전하분극 현상에 의해 나타난 것으로 판단된다.

감사의 글 : 본 연구는 동국대학교 논문게재장려금 지원으로 이루어졌음.

참고문헌

- 1) J. Frenkel, "Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension", J. Phys., Vol. 9, pp. 385~391, 1945.
- 2) W.D. Kingery, M. Berg, "Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation and self-diffusion", J. Appl. Phys., Vol. 32, pp. 787~794, 1961.
- 3) D. R. Uhlmann, "Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses", J. Am. Ceram. Soc., 91, 1971.
- 4) D. R. Bridge, D. Holland and P. W. McMillan, Glass Technology, Vol. 26, pp. 286~293, 1985.
- 5) Y. S. Yoo, H. Kim and D. Y. Kim, J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 17, pp. 805~812, 1997.
- 6) K. Kata, Y. Shimada, NEC Res. & Develop., Vol. 33, pp. 130~136, 1992.
- 7) K. Kada, Y. Shimada, J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 100, pp. 570~577, 1992.
- 8) 犬石壽雄, 外, "誘電體 現象論", 電氣學會, pp. 83~85, 東京, 1985.
- 9) 犬石壽雄, 外, "誘電體 現象論", 電氣學會, pp. 143~146, 東京, 1985.