

SnO-(1-x)P₂O₅-xR₂O₃ 계 유리에서 R₂O₃ 치환 및 용융분위기의 영향

이영훈^{*,**}, 지미정^{*}, 이홍림^{**}

요업기술원^{*}, 연세대학교^{**}

Effects of the Melting atmospheres for the SnO₂-(1-x)P₂O₅-xR₂O₃ Glass System

Young-Hun Lee^{*,**}, Mi-Jung Ji,^{*} and Hong-Lim Lee^{**}

KICET^{*}, Yonsei Univ.^{**}

Abstract : Display 소재로서 유전체나 격벽재 실링재로 사용되고 있는 frit는 PbO를 주성분으로 갖는 유리가 사용되고 있다. PbO 성분이 함유된(50~85%) 구성소재는 최근 RoHS 나 WEEE 등의 환경규제 실행에 직면해 있으며, 대체재료의 개발을 위한 많은 연구가 진행되고 있다. PbO 성분을 대체할 성분으로는 Bi₂O₃ 계, BaO-ZnO 계, P₂O₅ 계 등의 성분이 주요성분으로 이루어져 있으며, PbO 성분을 함유한 유리의 저융점, 저유전율, 고 투과율, 내산성, 내전압, 팽창계수 matching 등의 특성들에 부합되는 재료를 개발하기 위해 많은 노력을 기울이고 있다. 본 연구에서는 SnO-P₂O₅ 계 유리 조성을 선택하여 R₂O₃의 치환 및 용융분위기의 조절에 따른 저융점 유리로서의 특성과 효과에 대하여 고찰하였다.

Key Words : Melting atmosphere, SnO, P₂O₅, Glass

1. 서 론

전자부품에 대한 유해성 물질에 대한 규제 조항으로 유럽연합에서의 지침 중 전기·전자장비 폐기물 관리를 담은 WEEE (waste electrical and electronic equipmen) 와 유해한 전자장비 부품사용을 금지한 ROHS (restricting the use of hazardous substances)는 이미 2000년 6월에 채택된 조항으로 2006년, 2007년에 발효될 예정이다. 이는 제조업자들로 하여금 리사이클링이 가능한 제품생산을 촉진하고, 유해성 물질의 사용을 금지하는데 초점을 맞춘 것이다.

전자부품으로 사용되는 유리 프리트는 열처리 공정을 통하여 유리화됨으로서 유전체, 실링제 및 봉착제 등으로 사용된다. 그 과정에서 타 부품의 손상을 막기 위해서는 낮은 열처리 온도를 갖는 유리가 필요하게 된다. 그러한 저융점을 돕는 재료가 바로 PbO 성분으로서 대부분의 저융점 유리는 PbO를 50~85% 정도 함유하고 있다.

그러한 대표적인 제품으로는 대형화 구현으로 발전을 거듭하고 있는 PDP를 예로 들 수 있다. PDP는 핵심적인 구성 요소의 많은 부분이 PbO를 함유한 유리로 이루어져 있다.

위와같은 문제를 해결하기 위하여 비스무스계, 인산계, 보론계 등의 대체 유리에 대한 연구가 진행되고 있지만 아직 납성분을 함유한 유리를 대체할만한 특성을 지닌 유리를 발견하지 못했다. 이에 본 연구에서는 인산계 유리를 선택하였다. 인산은 PO₄ 구조를 기본구조로 하여 하나의 비가교산소를 갖으면서쇄상구조를 이루게 되며, 이러한쇄상 구조는 다층의 형상을 이루게 된다.. 이와같은 구조를 이루게 됨으로서 SiO₂ 과 같은 유리화 비교하여 결합력이 약해지며, 융점이 낮아지게 된다.

또한 주석산화물은 인산계 유리에서 망목구조산화물로서 혹은 수석산화물로서 작용하여, 유리형성을 돕는다고 보고되어진다. 그리하여 본 연구에서는 인산 주석계 유리를 기본 성분으로 결합력의 향상과 기타 특성의 조율을 위하여 R₂O₃를 첨가하여 특성의 변화를 관찰하였으며, 용융분위기를 조절하여 용융분위기에 따른 유리의 특성변화를 고찰하였다.

2. 실험

2.1 유리제조

2.1.1 유리의 용융 및 시편제조

본 연구에서 제조되는 유리는 SnO₂-P₂O₅를 기본 조성으로 갖는다. 실제 유리 용융시 사용되는 원료는 SnO₂ (Junsei, 98%, Japan)와 H₃PO₃ (YAKURI, 98%, Japan)를 사용하였으며, H₃BO₃ (KANTO, 99%, Japan), Al₂O₃는 (Junsei, 99%, Japan), Bi₂O₃는 (Junsei, 99%, Japan)를 사용하였다. 위의 원료를 일정한 비율로 배합하여 batch를 만들어 균일한 용융을 위하여 혼합한 후, 성형하여 세가지 다른 방법으로 용융하였다. 첫 번째는 일반적인 대기중의 용융법으로 알루미늄나 도가니를 이용하였으며, 두 번째 방법은 분위기로 내에 질소를 흘려주면서 탄소도가니를 이용하였고, 마지막으로 세 번째 방법은 환원제를 첨가하여 알루미늄나 도가니를 이용하여 일정시간 유지한 뒤 급랭하여 bulk 유리를 얻을 수 있었다. 위와 같이 세가지 다른 방법으로 용융한 이유는 유리의 용융시에 용융분위기의 변화를 주기 위함이며, 산화분위기와 환원분위기를 조성하기 위함이다. 급랭하여 제조된 유리시편은 특성분석을 위하여 건식 분쇄과정을 거쳐10 μ m 이하의 분말을 준비하고, 각각 측정 용도에 맞는 크기로 샘플을 제

작하였다.

2.2 유리의 구조분석 및 특성평가

제조된 유리는 XRD pattern을 분석하여 유리상을 확인하였으며, TMA를 이용하여 전이온도와 연화온도를 측정할 수 있었으며, 열팽창계수 또한 얻을 수 있었다. 또한 glass frit의 밀도측정과 FT-IR, XPS 분석 등을 통하여 제조된 유리의 구조를 분석할 수 있었으며, 흡습성과 투과율 등의 기본적인 물성의 변화도 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

세가지 다른 방법에 의하여 인산주석계 유리를 용융하였다. 그림 1은 용융된 유리의 XRD pattern으로 산화분위기에서는 완전한 유리화가 진행되지 않았으며, 환원분위기에서는 비정질 피크를 얻을 수 있었다. 산화분위기에서 제조된 유리는 치환량이 증가할수록 SnP₂O₇ 결정상이 증가하였으며, 0.4mol 이후에는 SnO₂ 상을 관찰할 수 있었다. 또한 B₂O₃를 0.1mol 씩 치환해 주면서 측정된 전이온도와 연화온도, 열팽창 계수 값을 그림 2에 나타내었다.

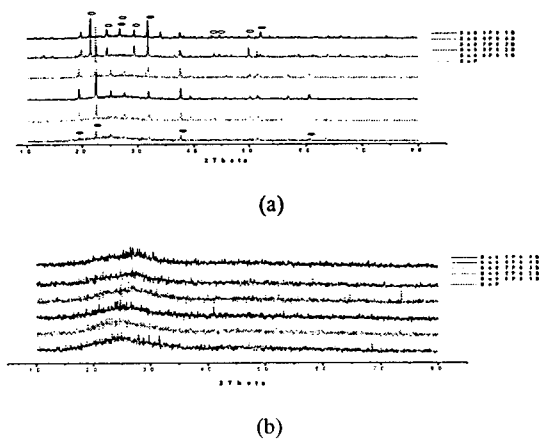


그림 1 XRD pattern (a) 산화분위기 (b) 환원분위기

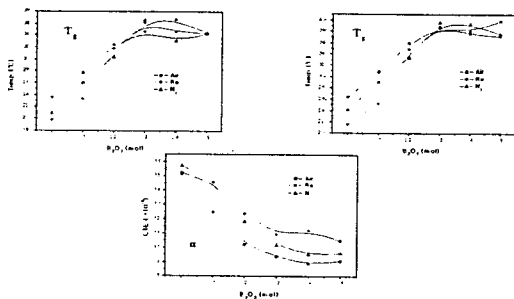


그림 2 B₂O₃ 치환 및 용융분위기에 따른 T_g, T_m, α 값

B₂O₃의 치환량이 많아질수록 전이온도와 연화온도는 높아지다가 0.3mol 이상이되면 더 이상 변화가 없으며, 팽창계수는 그 반대의 특성을 나타낸다. 또한, 산화분위기에서 제조된 유리보다 환원분위기에서 제조된 유리가 더

낮은 전이온도, 연화온도 값을 갖었으며, 팽창계수 또한 높게 나타났다. 이는 0.3mol 이상 치환시에는 큰 변화가 없었다. 그림 3에 나타난 값은 제조된 유리의 투과율에 대한 값이다. 380-770nm의 가시광선 영역의 값의 평균을 구해보면 4%에서 87%까지의 값을 얻을 수 있었다.

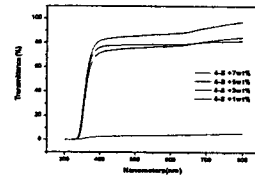


그림 3 환원 분위기의 증가에 따른 투과율 변화

제조된 유리에 대한 흡습성을 측정한 결과 상당히 60% 정도의 높은 값을 얻었으며, 치환량에 따라서 10% 정도까지 감소할 수 있었으며, Al₂O₃를 치환함으로써 0.1% 정도의 낮은 흡습성을 얻을 수 있었다.

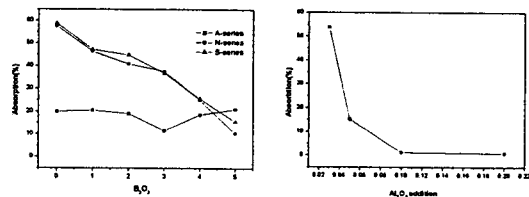


그림 4 분위기와 R₂O₃의 치환량에 따른 흡습성 변화

glass frit의 밀도와 FT-IR, XPS의 측정을 통하여 제조된 유리의 구조를 분석하였다.

4. 결론

인산 주석계 유리는 대기 분위기에서 용융시 보다 환원분위기에서 용융 시 더 낮은 전이온도와 연화온도를 나타내었으며, 이는 치환량의 증가에 따라 감소하다가 0.4mol 이상 치환 시 큰 변화가 없어진다. 또한 B₂O₃의 치환량이 증가(0.1-0.5mol)함에 따라 전이온도와 연화온도는 증가(약 200 -400℃)하다가 일정해지며, 팽창계수 값은 감소(15-8 × 10⁻⁷)하며, 흡습성은 60~10%로 감소하여 Al₂O₃를 치환했을 경우에는 0.1% 정도의 낮은 흡습성을 나타내었다.

환원분위기에서 용융된 유리는 투과율이 가시광선 영역대에서 87% 이상을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] R. Morena, J. of Non-Cry., 263&264, p. 382-387, 2000.
- [2] A.HAYSHI, M.NAKAI. J. Mat. Sci. 39. p. 5361-5364, 2004
- [3] Gan Fuxi. "Optical and Spectroscopic.", Springer-Verlag.